



HAL
open science

Développement de matériaux super-isolants thermiques à partir de nano-fibres de cellulose

Clara Jimenez Saelices

► **To cite this version:**

Clara Jimenez Saelices. Développement de matériaux super-isolants thermiques à partir de nano-fibres de cellulose. Matériaux. Université de Bretagne Sud, 2016. Français. NNT : 2016LORIS417 . tel-01498436

HAL Id: tel-01498436

<https://theses.hal.science/tel-01498436>

Submitted on 30 Mar 2017

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

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



THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE-SUD
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE-SUD

Mention : Sciences pour l'ingénieur
École doctorale SICMA

Présentée par

Clara JIMÉNEZ SAELICES

Préparée à l'unité FRE CNRS 3744
Université de Bretagne Sud
Institut de Recherche Dupuy de Lôme

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX SUPER- ISOLANTS THERMIQUES A PARTIR DE NANOFIBRES DE CELLULOSE

Thèse soutenue le 4 novembre 2016

devant le jury composé de :

Tatiana Budtova

Enseignant Chercheuse, HDR, CEMEF / *Rapporteuse*

Julien Bras

Enseignant Chercheur, HDR, INP-Pagora / *Rapporteur*

Hamid Kaddami

Professeur, Cadi Ayyad University / *Examineur*

Thomas Pierre

Maître de Conférence, Université de Bretagne Sud / *Examineur*

Virginie Le Rabalec

Ingénieure Service Bioressources chez ADEME / *Invitée*

Bastien Seantier

Maître de Conférence, Université de Bretagne Sud / *Encadrant de thèse*

Bernard Cathala

Directeur de Recherche à l'INRA de Nantes / *Co-directeur de thèse*

Yves Grohens

Professeur, Université de Bretagne Sud / *Co-directeur de thèse*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDL) en collaboration avec l'INRA de Nantes. Il a été financé par l'Agence de l'Environnement et la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) et la Région de Bretagne.

Je souhaiterais tout d'abord remercier chaleureusement mes directeurs de thèse. Yves Grohens, merci d'avoir répondu à ma candidature spontanée il y a trois ans et pour m'avoir proposé ce projet aussi passionnant. Bernard Cathala, merci pour ta disponibilité et pour tes précieux conseils qui m'ont permis d'améliorer la qualité de ce travail. Bastien Seantier, merci de ton écoute et pour tous les riches échanges que nous avons eus. À vous trois, merci pour votre confiance, vos encouragements et votre soutien.

Je remercie également Tatiana Budtova et Julien Bras d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse en tant que rapporteurs. Merci aussi à Hamid Kaddami et Thomas Pierre pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineurs, ainsi qu'à Alba Departe d'avoir évalué mon travail le long de ces trois dernières années.

À Maud, enseignante-chercheuse à l'INSA de Rennes et amie. Merci pour ta confiance ainsi que pour toutes nos discussions et délires scientifiques en journée et en fin de soirée. Merci de m'avoir encouragée à réaliser une thèse, c'est en partie grâce à toi que je suis toujours en Bretagne.

La recherche scientifique est un travail d'équipe. Pendant ces trois années, j'ai eu la chance de rencontrer nombreuses personnes qui ont contribué considérablement à l'avancement et à l'amélioration de mon travail. Merci à Super Hervé, pour toutes les réparations, la fabrication des moules, tes idées et conseils techniques et pour ta gentillesse. Merci à Anthony pour les images MEB et les réservations de dernière minute. Merci à Mickaël Castro pour la rhéologie et pour les moments de discussion partagés. Merci à Antoine K pour le temps de formation et ton aide quand « je ne sais pas pourquoi mais ça ne marche pas ». À Isa et Françoise, merci pour vos conseils et votre disponibilité. Je tiens aussi à remercier William et Joël pour votre aide, toujours dans la bonne humeur. À Patrick Carré, merci pour le temps très instructif que tu m'as consacré, pour la méthode flash et la plaque chaude gardée. Et je n'oublie pas le personnel administratif, Noluenn, Anita, Sylvie et Axelle, merci pour votre patience face à mes nombreuses questions.

J'adresse mes sincères remerciements à Thomas Pierre. Ce qui était une conversation sur le rayonnement thermique a fini par être une collaboration très intéressante. Merci pour l'envie que tu as apportée à notre travail, pour ton expertise et pour les moments que nous avons partagés.

Ces trois années ont été *magnifiques* grâce aussi à toutes les personnes avec lesquelles j'ai partagé mon quotidien. Je remercie en premier lieu Marie Aline, pour le temps dédié à m'accueillir au labo quand j'étais encore un p'tit poussin. Ensuite ma première collègue de bureau, Momo, pour les moments musicaux dans le « bocal », quel talent extraordinaire que le tien ! Je souhaiterais remercier Morgane, Clément et Aparna, mes compagnons durant ces trois années, ça a été un vrai plaisir de parcourir ce chemin avec vous. Et aussi aux « anciens doctorants » ; Anaëlle, Marine, Nico et Laetitia. À ceux qui sont arrivés après ; Antoine Jouin, Antoine Lemartinel, Justino, Mikael, Pierre, Camille, Samuel, Nico, David et Raj. Aux permanents et intermittents ; Mickaël Castro, Antoine Le Duigou, Alain, Guillaume, Christophe, J2F, Stéphane, Lysiane, Kevin, Yves Marie, Anaëlle, Clément D, Benjamin... Pour la bonne ambiance au laboratoire, pour les moments de partage lors des *magnifiques* journées de la science au Plateau, pour les discussions scientifiques ou pas, pour les moments de détente, pour les goûters, les apéros, les barbecues, le long côté, les soirées jeux, les soirées doctorantes, les repas au Tour du Monde, les diners à la Taverne et pour tous les bons souvenirs que vous m'avez offerts.

Un grand merci également à l'équipe BIA de l'INRA qui m'a toujours accueillie chaleureusement. Je remercie vivement Firas pour tous ses conseils, pour sa disponibilité et pour les bières au centre-ville.

Merci à Alexandra Elbakyan pour faire que la science devienne accessible à toutes et à tous.

A mi madre Juana, a mi padre José Luis, y a mi hermana Lidia; gracias por vuestra ayuda imprescindible y por apoyarme siempre, incluso en las decisiones más difíciles. Gracias también al resto de mi familia por vuestro cariño.

A mis amigas y amigos, lxs que están lejos y lxs que están cerca, porque todxs me han apoyado en este proyecto: Marichi, Cris, Silvi, Helen, lxs del barrio, Adrián, David, Juanπ, Cova, Matthieu, Marjo, Fred, Nanou, Florence, Oliv, Manu, Agnes, Karim, Marianne, Clara y todxs los demás.

A mis amigas de Villaent, por enseñarme tantas cosas, por alegrarnos en cada logro y llorarnos en cada pena. Gracias por seguir aprendiendo a cuidarnos, porque cada vez lo hacemos mejor.

A Ginés, gracias por acompañarme desde el principio en este proyecto. Gracias por creer en mí siempre y por quererme tan bien. ¡Me encanta nuestra vida y eso es porque somos el mejor equipo!

Sommaire

Sommaire

Abréviations	12
Articles et communications issus de ce travail	15
Introduction Générale	19
Chapitre I État de l'art	29
<i>Introduction</i>	31
1. <i>L'Isolation Thermique</i>	32
1.1. Généralités et super-isolation	32
1.2. Les transferts thermiques dans les milieux poreux	35
2. <i>Les aérogels</i>	41
2.1. Généralités	41
2.2. La préparation des aérogels	43
2.3. La microstructure des aérogels	51
2.4. Les familles d'aérogels	54
3. <i>Les bioaérogels à base de cellulose</i>	62
3.1. La cellulose	62
3.2. Les nanocelluloses	65
3.3. Les aérogels de cellulose	76
3.4. Les aérogels de Nanofibres de cellulose	80
<i>Conclusion</i>	82
<i>Bibliographie</i>	85
Chapitre II Matériels et Méthodes	101
<i>Introduction</i>	103
1. <i>Les Nanofibrilles de cellulose</i>	104
1.1. Extraction de NFC à partir d'une pâte de cellulose	104
1.2. Les Nanofibres de cellulose (NFC) commerciales	107
1.3. Caractérisation des NFCs	108
2. <i>Préparation des aérogels</i>	110
2.1. Principe général	110
2.2. Préparation des hydrogels	110

2.3. Séchage par lyophilisation	111
3. <i>Caractérisation des aérogels de NFC</i>	112
3.1. Caractérisation structurale des aérogels de NFC	112
3.2. Caractérisation mécanique des aérogels	117
3.3. Caractérisation thermique des aérogels	120
<i>Conclusion</i>	129
<i>Bibliographie</i>	130
Chapitre III Paramètres influençant la morphologie des aérogels	133
<i>Introduction</i>	135
1. <i>Paramètres influençant la morphologie et les propriétés des aérogels de NFC</i>	136
2. <i>Effet de la matière première</i>	136
2.1. Le type des fibres	136
2.2. Concentration des fibres	142
3. <i>Agrégation des NFC en fonction du pH et de la force ionique</i>	147
3.1. Étude de l'agrégation des NFC en fonction du pH et de la force ionique	148
3.2. Influence de l'agrégation des NFC sur la morphologie des aérogels	152
3.3. Influence de l'agrégation des NFC sur les propriétés thermiques des aérogels	154
4. <i>Effet du procédé de préparation des aérogels : la lyophilisation</i>	156
4.1. Température de congélation	156
4.2. Transfert thermique	161
4.3. Effet des gradients de température	163
<i>Conclusion</i>	179
<i>Bibliographie</i>	182
Chapitre IV Préparation d'aérogels super-isolants thermiques	187
<i>Introduction</i>	189
1. <i>Aérogels super-isolants thermiques</i>	190
1.1. Lyophilisation par pulvérisation : état de l'art	190
2. <i>Préparation des aérogels</i>	193
2.1. Conception des hydrogels	194
2.2. Séchage par lyophilisation	199
3. <i>Propriétés des bioaérogels</i>	200

3.1. Propriétés microstructurales des bioaerogels	200
3.2. Propriétés mécaniques des bioaérogels	211
3.3. Propriétés thermiques des bioaerogels	217
<i>Conclusion</i>	219
<i>Bibliographie</i>	221
Chapitre V Caractérisation des propriétés radiatives et conductives des bioaérogels	225
<i>Introduction</i>	227
1. <i>Le rayonnement thermique</i>	228
2. <i>Caractérisation des propriétés radiatives et conductives des aérogels</i>	229
3. <i>Technique transitoire impulsionnelle pour caractériser les propriétés radiatives et conductives des bioaérogels</i>	231
3.1. Description des paramètres	231
3.2. Développement théorique	233
3.3. Description du dispositif de mesure	237
3.4. Caractérisation des aérogels	240
<i>Conclusion</i>	251
<i>Bibliographie</i>	254
Conclusions et Perspectives	257

Abréviations

Paramètres expérimentaux

% m : pourcentage en masse

ρ_{app} (g/cm³) : densité apparente

ε (%) : porosité

S_{BET} (m²/g) : surface spécifique

D_{max} (nm) : diamètre maximal des pores

D_m (nm) : diamètre moyen des pores

G' (Pa) : module de conservation

G'' (Pa) : module de perte

E (MPa) : module de compression

σ_y (kPa) : limite d'élasticité

ε_y (%) : limite de déformation

$W_{40\%}$: énergie absorbée de 0 à 40% de déformation

K (W/K) : conductance thermique

λ_{eff} (W/(m·K)) : conductivité thermique effective

λ_{cond} (W/(m·K)) : conductivité thermique conductive

λ_{rad} (W/(m·K)) : conductivité thermique radiative

λ_{cs} (W/(m·K)) : conductivité thermique due à la conduction solide

λ_{cg} (W/(m·K)) : conductivité thermique due à la conduction gazeuse

c_p (J/(kg·K)) : capacité calorifique

a (m²/s) : diffusivité thermique

h (W/(m²K)) : coefficient d'échange thermique

β (m⁻¹) : coefficient d'extinction moyen

β_R (m⁻¹) : coefficient d'extinction de Rosseland

β_P (m⁻¹) : coefficient d'extinction de Planck

K_λ (m²/kg) : coefficient d'extinction spectrale spécifique

Matériels

TEMPO : radical 4-Acetamido-(2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy

HClO : hypochlorite de sodium

HClO₂ : chlorite de sodium,

NFC : nanofibres de cellulose

Techniques

LC : lyophilisation conventionnelle

LP : lyophilisation par pulvérisation

AFM : microscopie à force atomique

DLS : diffusion dynamique de la lumière

MEB : microscope électronique à balayage

BET : méthode Brunauer- Emmett- Teller pour la surface spécifique

BJH : méthode de Barrett, Joyner et Halenda pour la distribution de la taille de pores

Articles et communications issus de ce travail

Ce travail a conduit à deux articles actuellement en révision dans des revues internationales ainsi qu'à plusieurs communications (présentations orales et posters) lors des conférences nationales et internationales.

Articles

Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties, Clara Jiménez-Saelices, Bastien Seantier, Bernard Cathala, Yves Grohens, *Carbohydrate Polymers*, 157, 105-113.

Transient pulsed technique to characterize the radiative and conductive properties of bioaerogels, Thomas Pierre, Clara Jiménez-Saelices, Bastien Seantier, Yves Grohens, Soumis dans *International Journal of Thermal Sciences*.

Présentations orales

Jiménez-Saelices, C., Pierre T., Seantier B., Grohens Y., Radiative and conductive properties of bio-based aerogels measured by a transient pulsed technique, Thermophysical Properties Conference, Yokohama, Japan, 2 - 6 Octobre 2016

Jiménez-Saelices, C., Seantier B., Cathala B., Grohens Y., Nano fibrillated cellulose aerogels prepared by Spray Freeze-Drying, Seminar on Serogels: Synthesis, Properties and Applications, Sophia Antipolis, France, 22 - 23 Septembre 2016

Jiménez-Saelices, C., Seantier B., Cathala B., Grohens Y., Nano fibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties, Functional Polymers and Self-assembled systems, Strasbourg, France, 23 - 25 Mai 2016

Jiménez-Saelices, C., Seantier B., Cathala B., Grohens Y., Nanofibrillated cellulose aerogels for insulating applications, Biopolymers International Conference, Nantes, France, 14 - 16 Décembre 2015

Jiménez-Saelices, C., Seantier B., Cathala B., Grohens Y., Nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties, EPNOE International Polysaccharides Conference, Varsovie, Pologne, 19 - 22 Octobre 2015

Jiménez-Saelices, C., Seantier B., Cathala B., Grohens Y., Développement des matériaux super isolants thermiques biosourcés, GDR Synthons et Matériaux Biosourcés SYMBIOSE, Nantes, France, 8 - 10 Avril 2015

Affiches

Jiménez-Saelices, C., Seantier B., Cathala B., Grohens Y., Développement des matériaux super isolants à partir de biopolymères, Polymerix, Rennes, France, 28 et 29 Mai 2015

Jiménez-Saelices, C., Seantier B., Cathala B., Grohens Y., Développement des matériaux super isolants à partir de coproduits renouvelables, Groupement Français des Polymères Ouest, Brest, France, 4 et 5 Juin 2015

Introduction Générale

Depuis quelques années, la conscience collective des enjeux environnementaux a largement progressé, que ce soit dans les milieux politiques et institutionnels, au sein de la sphère productive ou au niveau de la société civile. La réduction de l'impact de l'humanité sur la Terre est par conséquent un des plus grands défis de ce siècle. Ce défi répond à plusieurs inquiétudes : l'augmentation de la consommation globale d'énergie, la diminution des ressources combustibles fossiles ou le réchauffement climatique résultat des émissions de gaz à effet de serre sont quelques exemples.

En 1987, madame Brundtland a défini le Développement Durable comme étant le développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. Un tel développement doit prendre en compte trois dimensions indissociables : la dimension économique, avec l'utilisation raisonnée de ressources ; la dimension sociale, avec la lutte contre l'exclusion et la réduction des inégalités ; et la dimension environnementale, avec la gestion durable des ressources naturelles ou le maintien des équilibres écologiques.

Dans le contexte actuel du développement durable, l'efficacité énergétique permet de réduire la consommation d'énergie et ainsi d'économiser les ressources. De tous les secteurs économiques, celui du bâtiment est le plus gros consommateur d'énergie en France (42,5 % de l'énergie finale totale) et génère 23 % des émissions de gaz à effet de serre (GES).¹ Par conséquent, une amélioration de l'efficacité énergétique des bâtiments existants s'impose pour économiser de l'énergie et réduire les émissions de CO₂ dans les prochaines décennies.

Pour aider au développement durable, plusieurs réglementations ont été produites. Un exemple est la Règlementation Thermique française datant de 2012 (RT 2012), qui a pour objectif la limitation de la consommation d'énergie primaire des bâtiments neufs à un maximum de $50 \text{ kWh EP/m}^2\text{an}$ en moyenne, tout en suscitant l'efficacité énergétique. Pour atteindre cet objectif, cette réglementation exige pour les bâtiments nouveaux une résistance thermique $R \geq 4 \text{ m}^2\text{K/W}$ pour les murs et les sols et $R \geq 8 \text{ m}^2\text{K/W}$ pour les plafonds. La résistance thermique est le rapport entre l'épaisseur de l'isolant et sa conductivité thermique et mesure la capacité d'un matériau pour s'opposer au flux de chaleur. Pour un matériau isolant conventionnel ($\lambda \approx 0.040 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$), l'épaisseur doit être supérieur à 16 cm afin de respecter la RT 2012. Afin de diminuer ces épaisseurs considérables, une des stratégies est

d'utiliser des matériaux haute performance permettant d'obtenir une super-isolation thermique. Un matériau est considéré comme étant super-isolant si sa conductivité thermique est inférieure à celle de l'air, sachant que celle-ci a une valeur de $\lambda_{air} = 0.025 W/(m \cdot K)$. L'utilisation de matériaux ayant des propriétés thermiques super-isolantes permet de réduire considérablement l'épaisseur minimale à utiliser (Figure 0-1) et ainsi de gagner de l'espace de vie à l'intérieur des bâtiments, ce qui implique également un gain économique.

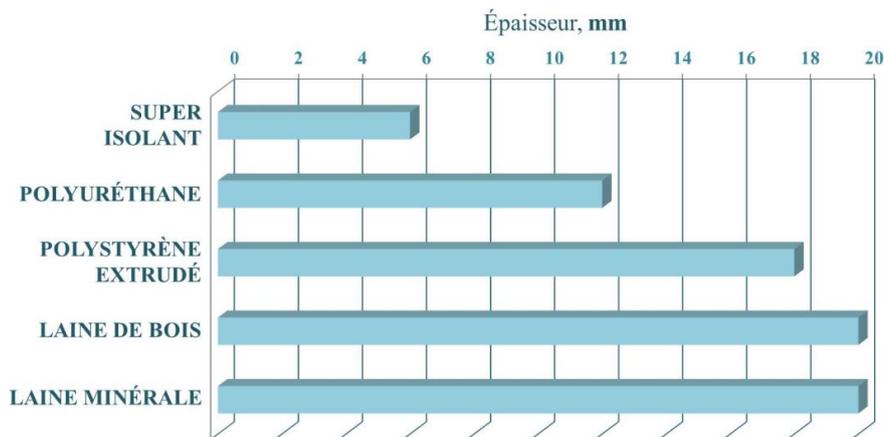


Figure 0-1: Épaisseur nécessaire en fonction du type d'isolant pour une résistance thermique de $4 m^2/kW$. Graphique réalisée à partir des données commerciales moyennes.

Les matériaux super-isolants thermiques peuvent être classés en deux catégories : les panneaux d'isolation sous vide (VIP), et les matériaux super-isolants à pression ambiante. Pour ces derniers, les propriétés d'isolation exceptionnelles proviennent de leur capacité à réduire de façon drastique la contribution de la conduction gazeuse au transfert thermique. Cette réduction est le résultat du confinement de l'air à l'intérieur de petits pores, un mécanisme physique connu sous le nom d'effet Knudsen.

Les aérogels sont des matériaux dérivés de gels pour lesquels la phase liquide a été remplacée par une phase gazeuse. Ce sont des matériaux très poreux et ultra légers, avec une taille de pores très petite et une grande surface spécifique. Ils ont une très faible conductivité thermique, généralement dans le domaine de la super-isolation. Cependant, les aérogels de silice ont des propriétés mécaniques médiocres et les aérogels organiques sont toxiques. Pour résoudre ces inconvénients, une nouvelle génération d'aérogels a été développée : les aérogels

à base de polymères naturels. Des efforts de recherche importants se sont, ainsi, attachés au développement de nouveaux aérogels à base de polysaccharides tels que la cellulose,² la pectine,³ l'amidon⁴ ou l'alginate⁵ entre autres.⁶

L'objectif de cette thèse est la préparation d'aérogels à base de nanofibres de cellulose avec des propriétés thermiques super-isolantes. Pour cela, nous avons choisi la lyophilisation comme technique de préparation. Malgré le fait que la lyophilisation est une technique qui produit des structures peu performantes, elle a l'avantage de ne pas utiliser de solvants organiques ni de procédés trop dangereux pour l'environnement. Nous nous sommes donc concentrés à l'amélioration de la procédure complète de préparation des aérogels. Par conséquent, nous avons analysé dans un premier temps, les différents paramètres jouant un rôle dans la préparation des aérogels afin de régler la morphologie des aérogels et d'obtenir des propriétés de matériaux super-isolants thermiques. Ensuite, nous avons approfondi dans la caractérisation des structures obtenues ainsi que des propriétés des aérogels, notamment dans la caractérisation de leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Ce travail a été réalisé en cotutelle d'une part à l'Institut de Recherche Dupuy de Lôme (IRDLD) à Lorient et, d'autre part, au sein de l'unité Biopolymères, Interactions et Assamblages (BIA) à l'INRA de Nantes. Le projet a été financé par la Région de Bretagne et l'Agence de l'Environnement et la Maîtrise de l'Énergie (ADEME).

Le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Chapitre I : État de l'art

Ce chapitre décrit en premier lieu les généralités sur l'isolation thermique et la notion de super-isolation thermique. Les différents modes de transfert thermique dans les matériaux poreux sont étudiés afin de définir la structure idéale de l'aérogel super-isolant à développer. Ensuite un état de l'art sur les aérogels est réalisé. Les principales méthodes de séchage sont décrites, leurs avantages et leurs limitations intrinsèques sont examinés et l'influence de la structure des aérogels sur leurs propriétés est évaluée. Trois familles d'aérogels sont présentées en détail : les aérogels de silice, les aérogels hybrides et les bioaérogels.

Finalement les polysaccharides sont décrits, notamment la cellulose. Les nanofibres de cellulose sont plus particulièrement détaillées ainsi que leurs méthodes d'obtention à partir des fibres de cellulose. Les aérogels de cellulose et les aérogels de nanofibres de cellulose sont les deux bioaérogels qui ont été étudiés plus particulièrement dans cette section.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Ce chapitre présente les matériaux, les procédures de préparation des aérogels de NFC et les méthodes de caractérisation utilisées lors de ce travail de thèse. Dans un premier temps, la procédure d'extraction des NFCs à partir d'une pâte de cellulose ainsi que les types de nanofibres de cellulose commerciales utilisées sont présentés. La morphologie des NFC est étudiée par microscopie à force atomique (AFM). La préparation des aérogels à base de nanofibres de cellulose est décrite par les deux principales étapes : la gélification et le séchage par lyophilisation. Les hydrogels des NFC sont les précurseurs des aérogels. L'agrégation des NFC en fonction de la force ionique ou du pH est étudiée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et la rhéologie est utilisée pour mieux comprendre la gélification des suspensions aqueuses. Les aérogels sont préparés par lyophilisation des hydrogels de NFC. Leur morphologie est évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'adsorption/désorption d'azote sert à mesurer leur surface spécifique et la distribution de la taille des pores. Les propriétés mécaniques sont analysées par compression uni-axiale et leur conductivité thermique effective est déterminée par la méthode du ruban chaud.

Chapitre III : Paramètres influençant la morphologie des aérogels

Dans ce chapitre, la procédure de préparation des aérogels est mise au point. Les propriétés des aérogels sont liées à leur morphologie et par conséquent, les paramètres jouant un rôle sur la structure des aérogels sont étudiés afin d'analyser l'influence de cette morphologie sur leurs propriétés physico-chimiques. Tout d'abord, l'effet de la matière première est étudié.

L'influence du type de fibre et de leur concentration sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels est analysée afin de choisir un type de NFC et d'optimiser leur concentration pour la suite de ce travail. Ensuite, une étude physico-chimique des suspensions de NFC est réalisée afin d'établir les régions de stabilité des dispersions et de déterminer le pH et la force ionique qui peuvent induire une agrégation partielle des NFC. L'influence de cette agrégation sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels sera analysée. Finalement, la lyophilisation est optimisée. Pour cela, la température de congélation, le transfert thermique et le gradient de température sont étudiés afin d'améliorer le processus. Les morphologies des aérogels obtenus sont comparées et les effets sur les propriétés mécaniques et thermiques des aérogels sont étudiés.

Chapitre IV : Préparation d'aérogels super-isolants thermiques

Le quatrième chapitre vise la préparation d'aérogels de NFC ayant des propriétés thermiques de matériaux super-isolants. Pour cela, une nouvelle technique de séchage dérivée de la lyophilisation est proposée : la lyophilisation par pulvérisation. Cette technique ainsi que ses précédents bibliographiques sont décrits en détail dans un premier temps. La lyophilisation conventionnelle et la lyophilisation par pulvérisation sont donc les techniques utilisées pour la préparation d'aérogels de NFC. La structure et les propriétés des aérogels sont étudiées et comparées selon la méthode de séchage. La morphologie des bioaérogels est observée au MEB et la surface spécifique et la distribution de la taille des pores sont étudiées par adsorption-désorption d'azote. Les propriétés mécaniques des aérogels de NFC sont analysées par compression uni-axiale et les paramètres comme le module de compression, la limite d'élasticité, la limite de déformation et l'énergie absorbée sont déterminés. Les relations entre la structure et les propriétés sont discutées. Finalement, la conductivité thermique effective des bioaérogels est mesurée et les améliorations de propriétés isolantes thermiques sont corrélées aux structures des aérogels.

Chapitre V : Caractérisation des propriétés radiatives et conductives des bioaérogels

Dans ce chapitre, nous proposons un dispositif développé pour la caractérisation thermique des aérogels. C'est un dispositif transitoire impulsif qui permet d'estimer simultanément la contribution de la conduction solide et gazeuse, l'effet radiatif et la diffusivité thermique grâce à un modèle théorique simple.

Dans un premier temps la notion de rayonnement thermique sera introduite en détail ainsi que le comportement de ce rayonnement lorsqu'il interagit avec un milieu. Une approche bibliographique sur la caractérisation des propriétés radiatives et conductives des aérogels mettra en évidence la problématique liée à la caractérisation des propriétés radiatives des aérogels.

Afin de faciliter la compréhension des résultats, une description des paramètres jouant un rôle dans les transferts thermiques au sein des aérogels sera tout d'abord réalisée. Ensuite le développement théorique réalisé sera expliqué et le dispositif de mesure sera décrit. Finalement, la conductivité thermique, la conductivité radiative et la diffusivité thermique des bioaérogels seront estimées par une mesure expérimentale avec le dispositif. Les paramètres estimés seront validés par des essais comparatifs avec d'autres dispositifs et par la mesure des coefficients d'extinction.

Conclusions et Perspectives

Enfin, une conclusion générale sur les principaux résultats obtenus dans cette thèse est réalisée, ainsi qu'une analyse des possibles perspectives sur le développement de ces matériaux innovants, les aérogels de NFC, et de leurs potentielles applications.

Bibliographie

- (1) Réglementation thermique, RT 2012. In.
- (2) Gavillon, R.; Budtova, T., Aerocellulose: New Highly Porous Cellulose Prepared from Cellulose–NaOH Aqueous Solutions. *Biomacromolecules* **2008**, 9, (1), 269-277.
- (3) White, R. J.; Budarin, V. L.; Clark, J. H., Pectin-Derived Porous Materials. *Chemistry–A European Journal* **2010**, 16, (4), 1326-1335.
- (4) Glenn, G. M.; Stern, D. J., *Starch-based microcellular foams*. Google Patents: 1999.
- (5) Alnaief, M.; Alzaitoun, M. A.; García-González, C. A.; Smirnova, I., Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 84, (3), 1011-1018.
- (6) García-González, C. A.; Alnaief, M.; Smirnova, I., Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 86, (4), 1425-1438.

Chapitre I État de l'art

Introduction

Ce chapitre bibliographique est organisé en trois parties. En premier lieu, les généralités sur l'isolation thermique seront développées et la notion de super-isolation thermique sera introduite. Ensuite, les différents modes de transfert thermique dans les matériaux poreux seront étudiés afin de définir la structure idéale du matériau super-isolant à développer : un aérogel.

La deuxième partie présente l'état de l'art sur les aérogels. Dans un premier temps, les principales méthodes de séchage seront décrites afin de comprendre leur effet sur la structure finale des aérogels. Leurs avantages et leurs limitations intrinsèques seront aussi examinés. L'influence de la structure des aérogels sur leurs propriétés sera évaluée dans le but de mettre en valeur l'importance de la caractérisation microstructurale de ces matériaux. Ensuite trois familles d'aérogels seront approfondies : les aérogels de silice, les aérogels hybrides et les bioaérogels. Nous reviendrons notamment sur leurs techniques de préparation, leurs principales caractéristiques et leurs applications.

Finalement les polysaccharides seront brièvement décrits. Une description de la cellulose montrera sa structure hiérarchique et sera suivie d'une présentation des nanoparticules cellulosiques. Les nanofibres de cellulose seront plus particulièrement détaillées ainsi que leurs méthodes d'obtention à partir des fibres de cellulose. Les aérogels de cellulose et les aérogels de nanofibres de cellulose sont des bioaérogels que nous étudierons plus particulièrement dans cette section. Les différences notables entre les techniques de préparation et les caractéristiques de ces deux types d'aérogels préparés à partir de la cellulose seront mises en évidence.

1. L'Isolation Thermique

1.1. Généralités et super-isolation

L'énergie est essentielle à la vie de tout organisme. Utilisée pour nous chauffer, pour nous éclairer ou pour nous déplacer, elle est devenue une ressource indispensable à l'activité humaine. Cependant, la production d'énergie mobilise une grande partie du secteur industriel et sa consommation croissante est étroitement liée à la croissance économique. Au cours des années 60, c'est le plein essor du pétrole. Il permet notamment de faire face au développement industriel. À partir des années 70, les chocs pétroliers, entraînant des hausses de prix considérables provoquent le développement du programme nucléaire. La production d'énergie nucléaire se développe donc fortement en France alors que l'extraction d'hydrocarbures poursuit son déclin et que celle du charbon s'arrête définitivement. Les énergies renouvelables ont longtemps attendu avant de connaître ces dernières années un développement significatif.¹ L'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'hydroélectricité, la géothermie ou la biomasse sont des sources d'énergie primaire plus durables et qui peuvent être utilisées en harmonie avec l'environnement. Néanmoins, les besoins énergétiques peinent à diminuer malgré les progrès technologiques. Pour réduire la consommation d'énergie, il devient nécessaire d'améliorer l'efficacité énergétique. Le secteur résidentiel est le plus gros consommateur d'énergie en France. Depuis la mise en place de la réglementation thermique de 1974, la consommation énergétique des constructions neuves a grandement diminué. Malgré tout, elle représente encore 46 % de la consommation d'énergie totale et génère 23 % des émissions de gaz à effet de serre.¹ C'est pour cette raison, que le Grenelle Environnement a mis en œuvre un programme de réduction des consommations énergétiques des bâtiments. La réglementation thermique de 2012 (RT 2012),² à travers différentes mesures incitatives, vise à diminuer la consommation énergétique du secteur résidentiel.

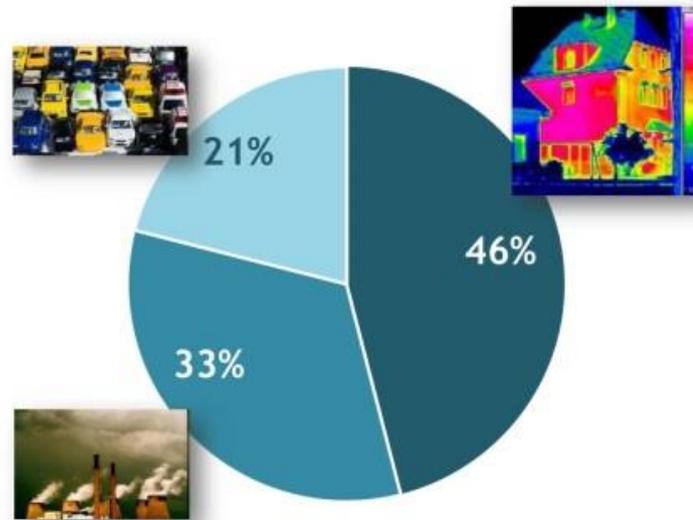


Figure I-1: Consommation globale d'énergie par secteur en 2013. Représentation réalisée à partir des données prises du Service de l'observation et des statistiques du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie.³

La RT 2012 a pour objectif de limiter la consommation d'énergie primaire des bâtiments neufs à un maximum de $50 \text{ kWh EP/m}^2\text{an}$ en moyenne, tout en suscitant l'efficacité énergétique. Pour atteindre cet objectif, la RT 2012 exige pour les bâtiments nouveaux une résistance thermique $R \geq 4 \text{ m}^2\text{K/W}$ pour les murs et les sols et $R \geq 8 \text{ m}^2\text{K/W}$ pour les plafonds. La résistance thermique est la capacité d'un matériau pour s'opposer au flux de chaleur en présence d'un écart de température (I.1) :

$$R = \frac{e}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

La résistance est fonction de l'épaisseur du matériau, e , et de sa conductivité thermique, λ . Pour diminuer le flux de chaleur à travers les murs d'un bâtiment, il est donc possible soit d'augmenter l'épaisseur d'un matériau isolant donné soit d'utiliser un matériau ayant une conductivité thermique faible. Pour un matériau isolant conventionnel ($\lambda \approx 0,040 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$), l'épaisseur doit être supérieure à 16 cm afin de respecter la réglementation thermique 2012. L'utilisation de matériaux ayant des propriétés isolantes plus performantes permet de réduire l'épaisseur minimale à utiliser (Figure I-2) et ainsi de gagner de l'espace de vie à l'intérieur des bâtiments, ce qui implique également un gain économique.

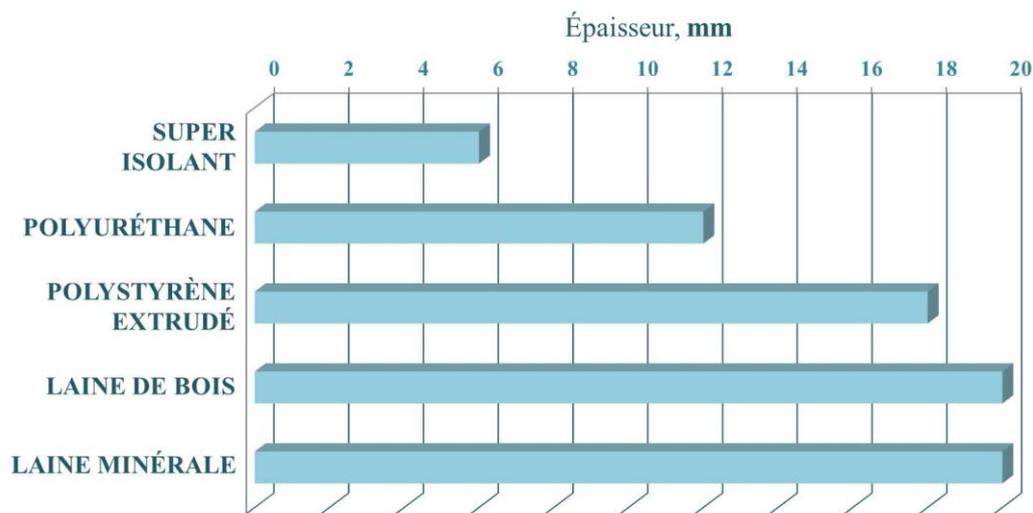


Figure I-2: Épaisseur nécessaire en fonction du type d'isolant pour une résistance thermique de $4 \text{ m}^2/\text{kW}$. Graphique réalisée à partir des données commerciales moyennes.

La conductivité thermique est une propriété physique intrinsèque de chaque matériau qui quantifie sa capacité de transférer la chaleur. Les matériaux dont la conductivité thermique est inférieure à $0,1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ sont qualifiés de matériaux isolants thermiques. La super-isolation est définie par une conductivité thermique inférieure à celle de l'air, c'est-à-dire, une conductivité thermique inférieure à $\lambda = 0,025 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Le développement de nouveaux matériaux isolants, de haute performance est crucial pour les besoins du secteur du bâtiment, d'un point de vue environnemental mais aussi d'un point de vue économique. Par conséquent, des efforts de recherche importants se sont attachés à développer de nouveaux matériaux super-isolants thermiques qui satisfont aux exigences du développement durable. Les premiers panneaux isolants sous vide commerciaux sont des super-isolants dont le pouvoir isolant est dû à l'extraction du gaz du cœur de leur structure. Ensuite, les aérogels ont été développés pour avoir des propriétés super-isolantes sans mise sous vide. Ces matériaux appartiennent à une famille de super-isolants ayant des perspectives très prometteuses. Leur pouvoir isolant est obtenu grâce à leur structure ultra-poreuse. Une description détaillée des propriétés physico-chimiques de ces matériaux sera menée plus tard dans ce premier chapitre.

1.2. Les transferts thermiques dans les milieux poreux

Le transfert de chaleur est un phénomène inévitable lors du contact entre deux milieux ayant des températures différentes. Dans les milieux poreux, tels que les aérogels, le transfert thermique est décrit par l'équation de la chaleur. Les mécanismes de transfert de chaleur concernés dans les aérogels sont illustrés schématiquement dans la Figure I-3. Généralement, l'équation de transfert de chaleur peut être exprimée comme suit:

$$\nabla \vec{q} + \phi = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (I.2)$$

L'équation (I.2) reflète la loi de conservation de l'énergie et de l'équilibre entre les flux de chaleur à travers un volume fini avec ρ sa densité apparente, c sa capacité calorifique et T la température locale.

La loi de Fourier (Équation (I.3)) rend compte des phénomènes de conduction de la chaleur. Cette loi indique que la densité de flux thermique \vec{q} est proportionnelle au gradient de température local et définit la conductivité thermique.

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T \quad (I.3)$$

La constante de proportionnalité λ est la conductivité thermique du matériau. Elle traduit la puissance thermique surfacique transmise par unité de longueur d'un matériau soumis à une différence de température d'un kelvin et s'exprime en $W/(m \cdot K)$. C'est une propriété qui dépend de la nature et de la structure du matériau et de la température.

Le terme ϕ représente une source de chaleur rayonnant un flux thermique. C'est un terme qui doit être considéré explicitement pour le traitement de transfert de chaleur dans les aérogels car ils sont optiquement semi-transparents. Par conséquent, les aérogels sont caractérisés par une conductivité thermique effective qui comprend les transferts thermiques par conduction et par radiation.⁴

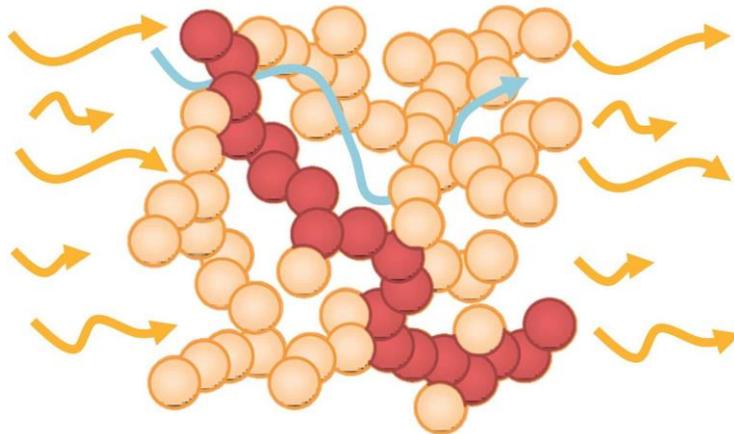


Figure I-3: Représentation schématique de la structure d'un aérogel et leurs mécanismes de transfert de chaleur. La chaleur est transmise par conduction par les particules primaires qui forment le squelette solide (particules rouges) et par les molécules gazeuses présentes à l'intérieur des pores de l'aérogel (flèche bleue) et par la radiation thermique (flèches jaunes). Représentation inspirée de celle de Ebert, 2011.⁵

Le transfert thermique dans les aérogels est constitué par trois contributions. Il y a tout d'abord le transfert thermique à travers le squelette solide, puis le transfert thermique à travers la phase gazeuse présente dans la structure poreuse et enfin le transfert thermique par radiation.⁵ La conductivité thermique effective λ_{eff} des aérogels peut être décrite par le modèle des flux parallèles⁵ et être calculée comme la somme de la contribution de chaque mécanisme (I.4).⁶

$$\lambda_{eff} = \lambda_{cs} + \lambda_{cg} + \lambda_{rad} \quad (W/(m \cdot K)) \quad (I.4)$$

Avec λ_{cs} , λ_{cg} , λ_{rad} , les conductivités thermiques dues à la conduction solide, la conduction gazeuse et la radiation respectivement. Dans les aérogels, la convection du gaz à travers les pores est négligeable.⁷

1.2.1. La conduction solide

Le transfert de chaleur par conduction est un processus de transfert d'énergie basé sur le contact direct entre deux particules sans échange de matière. Dans les solides, cet échange de chaleur est assuré par les électrons de conduction et les phonons de diffusion (vibrations du réseau cristallin). La conduction solide a un grand impact sur la conductivité thermique totale. Elle dépend fortement des propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés telles que la structure du matériau, l'ordre spatial de ses atomes et sa composition chimique. Pour un gradient de température donné à l'intérieur d'un aérogel, la chaleur est transférée par diffusion des phonons à travers le squelette qui forme la structure de l'aérogel. La conductivité thermique peut donc être décrite en termes de diffusion de phonons par le modèle de Debye (I.5) :⁵

$$\lambda_{cs} = \frac{1}{3} \cdot \rho_0 \cdot c_v \cdot v_0 \cdot l_{ph} \quad (\text{I.5})$$

avec ρ_0 la densité de la phase solide, c_v la capacité calorifique à volume constant, v_0 la vitesse moyenne des ondes élastiques à l'intérieur de la phase solide et l_{ph} le libre parcours moyen des phonons.

La densité des matériaux étudiés a une importance capitale sur la conduction solide. Si la densité diminue, la quantité de matière solide dans une section transversale du matériau diminue. Cela limite le transport de la chaleur dans le réseau solide et permet donc de réduire les phénomènes de conduction solide dans les matériaux poreux.

En fait, il a été démontré de façon empirique que pour des matériaux tels que les aérogels de silice, la conduction solide suit une loi puissance en fonction de la densité (I.6) :⁸

$$\lambda_{cs} = G \cdot \rho^\alpha \quad (\text{I.6})$$

où G est un facteur empirique qui tient compte des effets de la tortuosité de la structure ou des zones de liaison entre les particules à l'intérieur des chaînes.

1.2.2. La conduction gazeuse

Le transfert de chaleur dans la phase gazeuse se produit à travers des collisions élastiques entre les molécules gazeuses. Ainsi dans les matériaux poreux, si la taille des pores est suffisamment petite, la probabilité d'une molécule de gaz de rentrer en collision avec les parois des pores est plus grande que d'une collision avec une autre molécule de gaz. Ce phénomène s'appelle l'effet Knudsen.⁹ Les résultats ont permis d'établir l'évolution de la conductivité thermique due à la conduction gazeuse en fonction de la taille des pores (I.7) :

$$\lambda_{cg} = \frac{\lambda_{g0} \cdot \varepsilon}{1 + \alpha K_n} \quad (\text{I.7})$$

Avec λ_{g0} la conductivité thermique de l'air libre ($0,025 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$), ε la porosité, α un coefficient qui dépend des interactions entre les molécules de gaz et de la structure solide et K_n le nombre de Knudsen. Ce paramètre est le rapport entre le libre parcours moyen des molécules de gaz (l_g) et la taille des pores (d) (Équation (I.8)).

$$K_n = \frac{l_g}{d} \quad (\text{I.8})$$

Le libre parcours moyen est défini comme la distance moyenne parcourue par une particule se déplaçant entre deux collisions successives. Il est possible d'estimer la valeur de l_g grâce à la théorie cinétique des gaz (I.9). À température ambiante et pression atmosphérique, le libre parcours moyen pour des molécules d'air est autour de 70 nm.

$$l_g = \frac{K_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P_g} \quad (\text{I.9})$$

avec K_B la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) ; T la température (300K) ; d le diamètre des molécules de gaz ($3,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) et P_g la pression de l'air ($1 \text{ atm} = 101324,99 \text{ Nm}^{-2}$).

En principe, deux cas différents peuvent être distingués :

- Le transfert de chaleur moléculaire, $Kn \gg 1$: dans ce cas, la taille moyenne des pores est nettement inférieure à celle du libre parcours moyen des molécules de gaz. Les molécules de gaz sont donc confinées et entrent en collision avec la structure solide de l'aérogel. Cela diminue de manière significative la conduction gazeuse. Ce phénomène s'appelle l'effet Knudsen (Figure I-4).
- Le transfert de chaleur diffusif, $Kn \ll 1$: alors, le libre parcours moyen des molécules de gaz est inférieur à la taille moyenne des pores. Les molécules de gaz peuvent donc s'entrechoquer augmentant la contribution de la conduction gazeuse.

La taille des pores est en conséquence un facteur très important pour réduire la conduction thermique gazeuse.

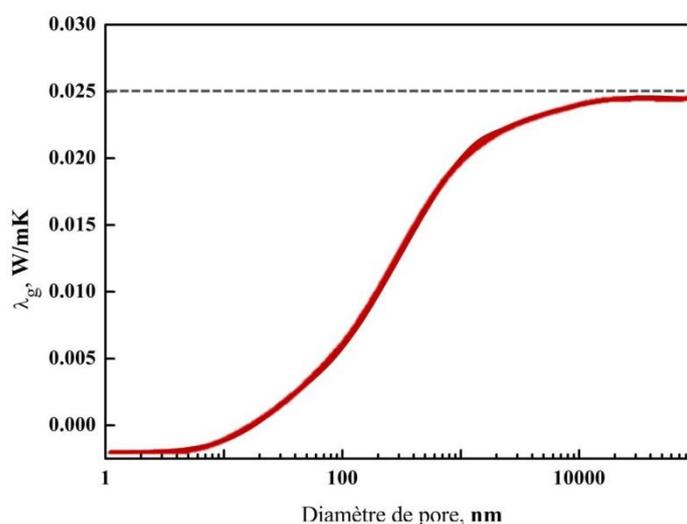


Figure I-4: Illustration de l'effet Knudsen. Évolution de la conductivité thermique de l'air à pression atmosphérique en fonction de la taille des pores d'un solide poreux. Schéma modifié d'après celui de Rudaz, 2013.¹⁰

1.2.3. Les effets radiatifs

Le transfert de chaleur par radiation fait intervenir l'énergie du champ électromagnétique dans le domaine des longueurs d'onde du rayonnement thermique (Figure I-5). Ce transfert

peut se produire entre deux corps qui ne sont pas en contact, même s'ils sont séparés par un milieu plus froid qu'eux.¹¹ C'est donc un échange thermique qui n'a pas besoin d'un milieu dense pour se produire. Il est d'ailleurs plus efficace dans le vide.

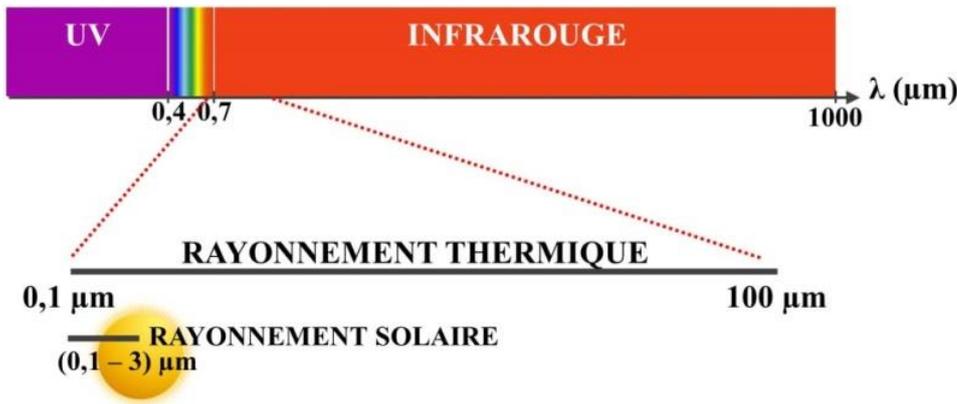


Figure I-5: Domaine des longueurs d'onde du rayonnement thermique.

La radiation électromagnétique qui arrive sur une surface peut être réfléchiée, absorbée ou transmise selon l'épaisseur optique du matériau.⁴ Le transfert de chaleur par radiation à travers un aérogel dépend donc de ce paramètre. L'épaisseur optique peut être définie comme le rapport entre l'épaisseur de l'aérogel (e) et le libre parcours moyen des photons (l_{ph}) (I.10) :

$$\tau = \frac{e}{l_{ph}} = \beta \cdot e \quad (\text{I.10})$$

avec e l'épaisseur de l'aérogel, l_{ph} le libre parcours moyen des photons et β le coefficient d'extinction (I.11) :

$$\beta = K_{\lambda} \cdot \rho \quad (\text{I.11})$$

avec ρ la densité de l'aérogel et K_{λ} le coefficient d'extinction spécifique. Le coefficient d'extinction spécifique K_{λ} mesure l'atténuation des ondes électromagnétiques par diffusion lors d'un processus d'absorption. C'est une propriété du matériau qui dépend de la composition chimique et de la structure.

L'épaisseur optique est une mesure statistique de la fréquence à laquelle un photon interagit avec un matériau à une distance donnée d . Un matériau est optiquement épais si $\tau \gg 1$, c'est-à-dire si l'épaisseur de l'isolant dépasse largement le libre parcours des photons. La plupart des aérogels sont optiquement épais car les photons interagissent sur de courtes distances par rapport aux dimensions macroscopiques des matériaux. Avec cette hypothèse, le transfert de chaleur radiatif peut être déterminé avec l'équation de diffusion des photons en considérant le processus de diffusion sur l'approximation de Rosseland (I.12) :¹²

$$\lambda_r^{th} = \frac{16}{3} n^2 \sigma \frac{T^3}{\beta} \quad (\text{I.12})$$

avec σ la constante de Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} K^{-4}$), T la température et β le coefficient d'extinction.

L'une des méthodes utilisées pour améliorer les propriétés d'isolation thermique des aérogels est l'intégration d'opacifiants infrarouges dans leur structure.¹³⁻¹⁵ L'objectif est d'intégrer des particules hautement absorbantes ou diffusantes en faible concentration dans l'aérogel afin d'obtenir une meilleure extinction de la radiation sans augmenter significativement la conductivité thermique solide.

2. Les aérogels

2.1. Généralités

Les aérogels sont des matériaux dérivés de gels pour lesquels la phase liquide a été remplacée par une phase gazeuse. Le gaz utilisé, généralement l'air, est introduit de manière à limiter au maximum les dégradations structurales.¹⁶ Ils ont une porosité très élevée ($> 90\%$), une faible densité apparente et une grande surface spécifique. Ils forment une classe de matériaux présentant un fort potentiel pour une large gamme d'applications en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, optiques et thermiques.

Le premier aérogel fut un aérogel de silice fabriqué par Kistler en 1931.¹⁷ Très léger, ce type d'aérogels est cependant très fragile. Toutefois, les aérogels n'ont pas suscité un grand

intérêt industriel en raison de leur coût élevé de fabrication et de leurs longues et fastidieuses procédures de synthèse. Pour pallier les problèmes de fragilité des aérogels de silice, les aérogels organiques ont été développés. L'utilisation de précurseurs organiques et de solvants organiques a été une grande innovation et a permis une préparation des aérogels beaucoup plus facile.¹⁸ Ils présentent également généralement une meilleure stabilité mécanique et chimique. Cependant, la recherche sur les aérogels a longtemps été limitée à la silice et aux compositions inorganiques. C'est à la fin des années 1980 qu'un nouveau type d'aérogel a été inventé grâce à l'utilisation de polymères organiques (résorcinol-formaldéhyde).¹⁹ Ces nouveaux précurseurs marquaient le début des aérogels organiques. Ces aérogels organiques peuvent être produits avec un très faible retrait dimensionnel au cours du séchage. Ils ont une conductivité thermique supérieure à celle des aérogels de silice, mais se sont révélés avoir un module de compression significativement meilleur que celui des aérogels inorganiques.²⁰ Ils peuvent également être convertis en aérogels de carbone par un traitement de pyrolyse.²¹ Ensuite, la composition chimique des aérogels organiques s'est progressivement diversifiée et la famille des aérogels organiques a grandi régulièrement. Les aérogels hybrides organiques-inorganiques, en particulier les aérogels organiques modifiés par des particules de silice, ont également été un type d'aérogel très étudié. Ils présentent le plus souvent de meilleures propriétés mécaniques et thermiques lorsque les charges inorganiques sont dispersées de manière homogène dans la matrice organique et lorsque les deux composants sont liés par des interactions fortes.²² Plus récemment, une nouvelle génération d'aérogels ultra poreux est apparue dans la communauté des aérogels. Ce sont des aérogels préparés à partir de particules telles que les nanotubes de carbone (CNT),^{23, 24} le graphène²⁵⁻²⁷ ou de polysaccharides comme les nanocristaux de cellulose.²⁸ Ces derniers, aussi appelés bioaérogels,²⁹⁻³⁴ présentent des propriétés structurales très intéressantes et similaires aux aérogels de silice, à savoir une faible densité, une haute porosité et une surface spécifique assez élevée. Depuis lors, ces différents types d'aérogels ont largement été étudiés (Figure I-6) et utilisés dans plusieurs domaines d'applications comme les matériaux d'isolation thermique,³⁵ les adsorbants chimiques,³⁶ les transporteurs de médicaments,^{37, 38} les purificateurs de gaz ou de liquides³⁹ ou même dans le secteur aérospatiale.⁴⁰

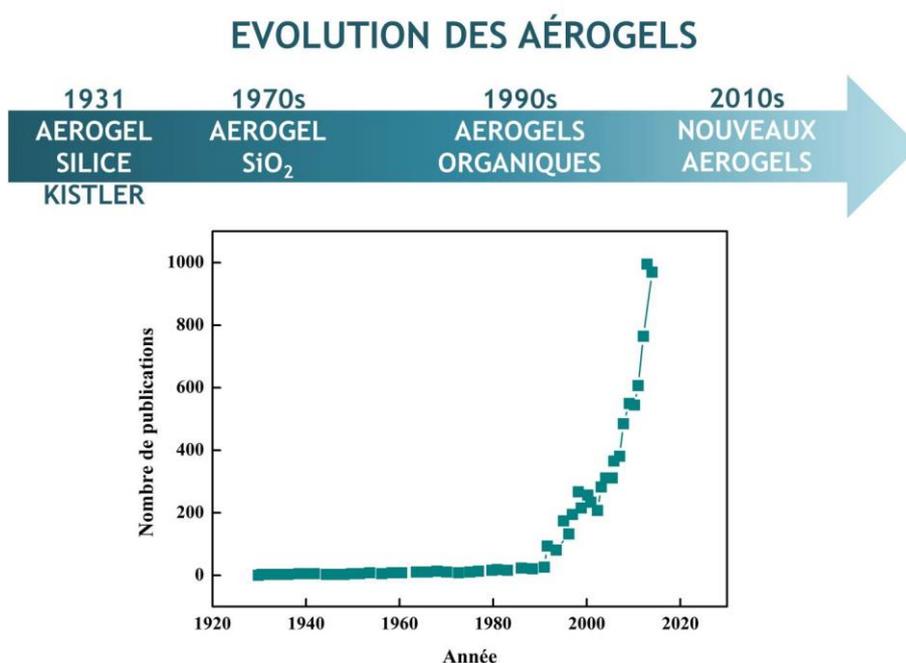


Figure I-6: Évolution des aérogels et nombre de publications par année pendant les dernières décades. Graphique réalisée à partir des données de Zuo et al., 2015.⁴¹

2.2. La préparation des aérogels

Les applications des aérogels sont basées sur leurs propriétés physico-chimiques, qui sont fortement dépendantes de leur microstructure. Par conséquent, il est très important de contrôler et préserver la microstructure des aérogels au cours du processus de préparation. En général, le procédé de préparation des aérogels comprend deux étapes principales : la gélification et le séchage.

La gélification est un processus pendant lequel les particules ou polymères dispersées dans un liquide s'auto-organisent pour former un réseau tridimensionnel continu qui s'étend dans tout le liquide. Le processus de gélification peut avoir lieu en suivant deux grands types de réactions : soit par des processus d'agrégation dues aux forces physiques (cas des gels physiques), soit par des réactions de réticulation chimique (cas des gels chimiques obtenus par des réactions d'hydrolyse ou polycondensation catalysées par un agent réticulant).

Vient ensuite le séchage qui est l'étape pendant laquelle le solvant présent à l'intérieur du réseau tridimensionnel est remplacé par un gaz. Cette étape est d'une importance essentielle dans la production des aérogels car il faut qu'elle soit réalisée sans endommager la microstructure des gels. Il existe différentes méthodes pour éliminer le solvant telles que le séchage supercritique ou la lyophilisation.

Ces deux étapes, et plus particulièrement le séchage, permettent de contrôler la microstructure des aérogels. Cela influence les propriétés physico-chimiques des matériaux produits et permet d'optimiser les microstructures pour les applications visées. Nous allons maintenant revenir sur les méthodes de séchage plus en détail.

2.2.1. Les méthodes de séchage

Il existe plusieurs méthodes de séchage des gels. Dans cette partie, nous allons décrire plus précisément les avantages et les inconvénients des trois principales techniques de séchage couramment utilisées dans la littérature pour former des aérogels.

2.2.1.1. L'évaporation

L'une des premières techniques utilisées pour éliminer le solvant d'un gel est l'évaporation. Pendant ce processus, le solvant liquide, qui est contenu à l'intérieur des pores, commence à s'évaporer. Les forces intermoléculaires cohésives au sein du liquide deviennent inférieures aux forces intermoléculaires d'adhérence entre le liquide et les parois solides des pores. Cette différence d'énergie spécifique entre l'interface liquide-vapeur et l'interface solide-liquide crée un ménisque concave à l'intérieur des pores. Cela génère des forces capillaires, qui peuvent être décrites par l'équation de Young-Laplace (I.13) :

$$P_c = \frac{2\gamma\cos\theta}{R} \quad (\text{I.13})$$

avec P_c la pression capillaire, γ la tension superficielle entre le liquide et le gaz, θ l'angle formant le ménisque, c'est-à-dire l'angle de contact entre le solide et le liquide et R le rayon des pores.

Les forces capillaires augmentent en fonction de l'évaporation du liquide car la courbure du ménisque augmente. La pression capillaire peut devenir suffisamment élevée pour fissurer la paroi des pores, provoquant de fortes contractions dans la structure, voire même l'effondrement du réseau tridimensionnel. En général, les matériaux obtenus par évaporation à pression ambiante sont appelés xérogels et ils ont des densités élevées et une faible porosité.

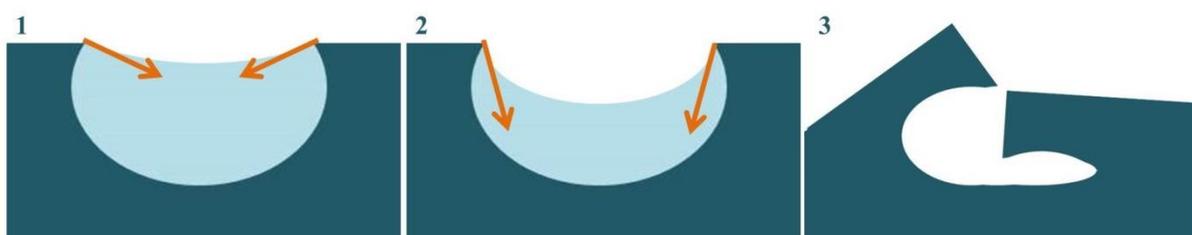


Figure I-7: Illustration des forces capillaires pendant l'évaporation. 1 : Formation du ménisque concave à l'intérieur de pores. 2 : Augmentation des forces capillaires lors de l'évaporation. 3 : Collapse des pores.

2.2.1.2. *Le séchage supercritique*

Le séchage supercritique fut la première méthode employée pour préparer un aérogel et reste, aujourd'hui, la procédure la plus utilisée pour leur fabrication. Le séchage supercritique d'un gel consiste à le mettre dans des conditions de pression et de température permettant au liquide piégé dans les pores de passer dans un état supercritique. Un fluide supercritique possède des propriétés à mi-chemin entre un liquide et un gaz : il a la densité d'un liquide, mais se dilate comme un gaz. Par conséquent, la phase liquide et la phase vapeur deviennent indiscernables. En utilisant ce procédé, la pression capillaire entre les interfaces liquide-vapeur et liquide-solide est éliminée ce qui empêche la formation du ménisque à l'intérieur des pores.⁴²

La Figure I-8 montre à titre d'exemple le diagramme de phases du CO_2 . Dans la première étape du séchage supercritique, le gel est immergé dans un excès du même solvant présent

dans les pores afin d'éviter un séchage partiel. Ensuite, il est placé dans une autoclave, mis sous pression et rincé avec du CO₂ liquide jusqu'à remplacer complètement le solvant initial. Ensuite, il est doucement chauffé au-dessus du point critique du solvant ($P_c = 72,8 \text{ bar}$ et $T_c = 31,1 \text{ °C}$ pour le CO₂). Enfin la pression est lentement relâchée de manière isotherme. Lorsque la dépressurisation est complète, l'échantillon est laissé à refroidir à l'intérieur de l'autoclave jusqu'à température ambiante. Ce schéma est également valable si un solvant autre que le CO₂ est utilisé. Cependant, selon la température du point critique du fluide à éliminer, il faut faire la distinction entre séchage supercritique à basse température ou à haute température, comme par exemple l'éthanol ($T_c = 216 \text{ °C}$).

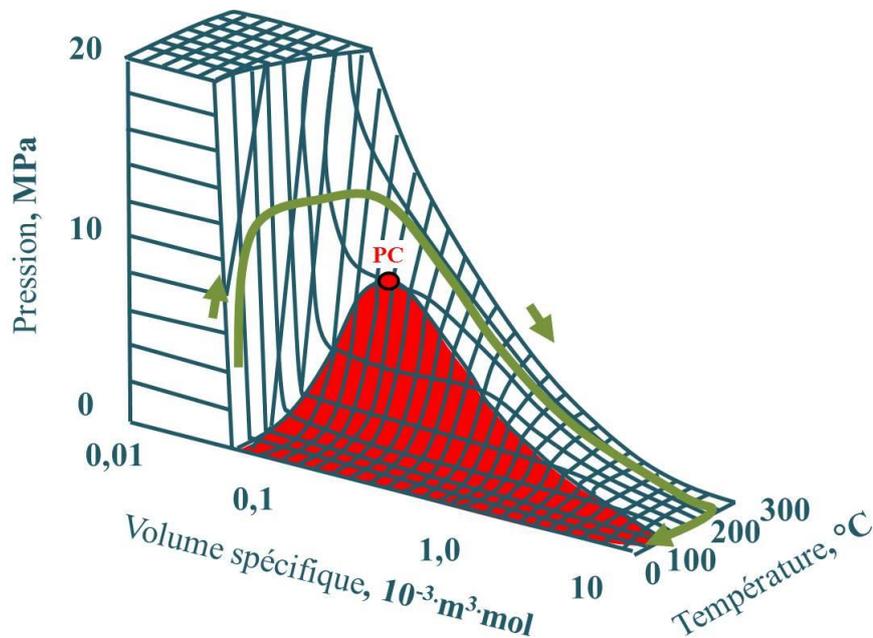


Figure I-8: Diagramme de phases du CO₂; le point critique est désigné par CP. La zone rouge marque le domaine où la phase liquide et la phase gazeuse peuvent coexister. La ligne et les flèches verts indiquent le chemin parcouru lors du séchage supercritique.

L'inconvénient principal de cette méthode est que c'est une procédure longue. Pour éviter des problèmes de miscibilité du solvant du gel avec le fluide supercritique et avoir un séchage le plus efficace possible, une étape de changement de solvant chronophage est nécessaire. Cependant, le séchage supercritique est le procédé le plus efficace pour empêcher la contraction de la structure ou le collapse des pores car en théorie, il permet de supprimer la

pression capillaire. Dans la pratique, une contraction de la structure autour de 10 à 15 % est détectée dans les aérogels préparés par cette méthode.⁴³

2.2.1.3. La lyophilisation

La lyophilisation est un procédé pendant lequel le solvant présent dans les pores du réseau tridimensionnel du gel est d'abord congelé, puis séché par sublimation sous vide.⁴⁴ C'est une méthode largement utilisée pour la préparation de mousses notamment quand les gels précurseurs sont de gels aqueux.^{6, 45, 46}

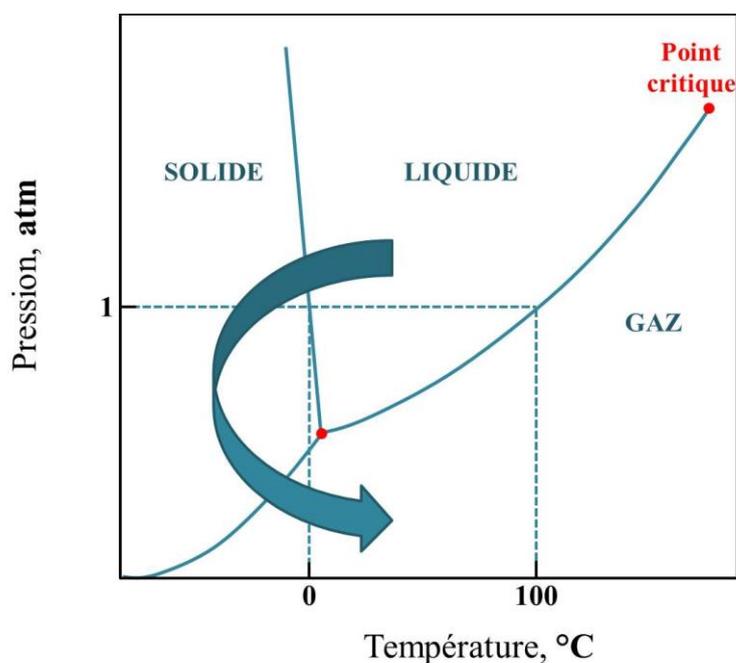


Figure I-9: Diagramme de phases de l'eau. La flèche bleue indique le chemin parcouru lors du processus de lyophilisation.

Le processus peut être divisé en trois étapes : la congélation du gel, le séchage primaire (qui correspond à la sublimation de la glace formée) et le séchage secondaire (qui correspond à la désorption de l'eau non congelée).⁴⁷ La performance de l'ensemble du processus de lyophilisation dépend de manière significative de l'étape de congélation. La distribution de la taille des pores, leur forme et la connectivité du réseau poreux résultent de la forme des

cristaux de glace qui se sont constitués durant l'étape de congélation.⁴⁸ La formation des cristaux de glace est un processus en deux étapes : nucléation primaire et nucléation secondaire ou croissance. La nucléation primaire est une étape hétérogène dans laquelle les premiers cristaux de glace se forment. Avant le début de la cristallisation, l'eau subit une surfusion car l'enthalpie de fusion libérée ne compense pas l'énergie de l'interface solide-liquide. Le liquide continue donc à se refroidir sans se solidifier. Lorsque le gain d'énergie est suffisant pour compenser la création de l'interface solide-liquide, les premières cristallisations se produisent et la chaleur libérée fait remonter la température. Le taux de nucléation dépend du degré de surfusion du solvant et de la barrière énergétique qu'il faut passer pour former les premiers cristaux.^{49, 50} La nucléation secondaire qui suit est caractérisée par une croissance graduelle des cristaux de glace dans la direction du gradient de température. Pendant cette cristallisation, les particules solides sont expulsées en dehors des cristaux de glace en croissance. Par conséquent, les particules en solution sont confinées entre les cristaux de glace. Les interactions entre ces particules permettent alors de former un réseau tridimensionnel solide autour des cristaux de glace.

Lors de la phase du séchage primaire, l'eau congelée est éliminée par sublimation du gel pour former un cryogel. En baissant suffisamment la pression et la température ($0,02 \text{ mbar}$ et $-55 \pm 2 \text{ °C}$ respectivement, voir Figure I-9), l'eau passe de l'état solide à l'état gazeux. La vapeur d'eau produite lors de la sublimation des cristaux de glace est transportée par diffusion et convection à l'extérieur de la structure poreuse⁵¹ dans la chambre de séchage du lyophilisateur puis condensée dans un piège. Par ce biais, il est possible de réduire au maximum la pression capillaire⁵² puisqu'on élimine la tension superficielle gaz-liquide et ainsi le ménisque qui en résulte. À la fin de cette étape, seule la structure solide tridimensionnelle restera et les pores seront formés.

L'étape de séchage secondaire permet l'élimination des traces d'humidité encore piégée dans le cryogel. Cette humidité est due à l'eau non congelée dans le gel initial. Il s'agit soit d'eau absorbée à la surface des particules, soit d'eau faisant partie de la structure cristalline du squelette solide formé lors de l'étape de congélation par ségrégation des particules solubles. Lors du procédé de lyophilisation, l'étape de séchage secondaire démarre lorsque toute la

glace a été éliminée (fin de l'étape de séchage primaire). Par conséquent, il n'y a pas une interface de sublimation séparant les parties séchées des parties congelées.⁵³

Il est possible d'optimiser le procédé de lyophilisation en jouant sur les paramètres de chaque étape du processus. Pour l'étape de congélation, les paramètres tels que la température ou la vitesse de congélation sont clés pour obtenir des aérogels sans retrait, avec une distribution étroite de la taille des pores et donc une surface spécifique élevée.

En ce qui concerne la température de congélation, il faut plus précisément savoir si elle est proche ou non de la température de fusion du solvant du gel considéré. Plus la température est proche du point de fusion, plus la nucléation est lente et moins il y a de noyaux cristallins formés. Lors de l'étape de croissance cristalline ultérieure, la totalité de l'eau formant le gel doit congeler à partir de cette petite quantité de noyaux cristallins. Les cristaux vont donc grandir librement à travers la structure de l'aérogel. Leur croissance s'arrêtera lorsque les cristaux se rencontreront et que l'eau manquera (Figure I-10a). A l'inverse, une température de congélation basse permet la formation d'un plus grand nombre de noyaux cristallins. La structure finale de l'aérogel sera donc caractérisée par des pores plus petits avec des orientations aléatoires en raison de l'énorme quantité de cristaux de glace nucléés (Figure I-10b).⁵⁴

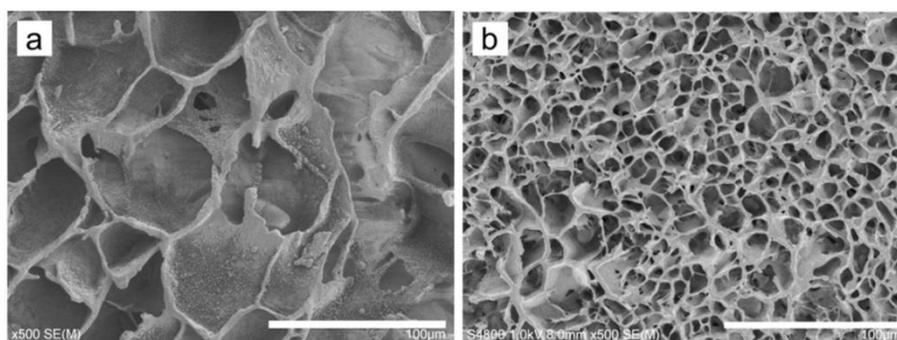


Figure I-10: Images MEB de deux aérogels préparés à partir de la même concentration de NFC et congelés à (a) -27 °C (a) et (b) -196 °C. Image provenant de (Svagan, 2010), droit d'auteur (2010), avec l'autorisation de The Royal Society of Chemistry.⁴⁶

Par ailleurs, la vitesse de refroidissement est un facteur important dans ce processus. Une faible vitesse de refroidissement peut se traduire par une croissance cristalline qui peut

modifier fortement, ou même détruire la structure de l'aérogel.⁵⁵ Pour éviter ces problèmes, la vitesse de congélation peut être contrôlée par différents moyens comme la congélation par immersion liquide, la congélation assistée par ultrasons, la congélation sous pression ou l'ajout de produits activateurs de la nucléation (Figure I-11).

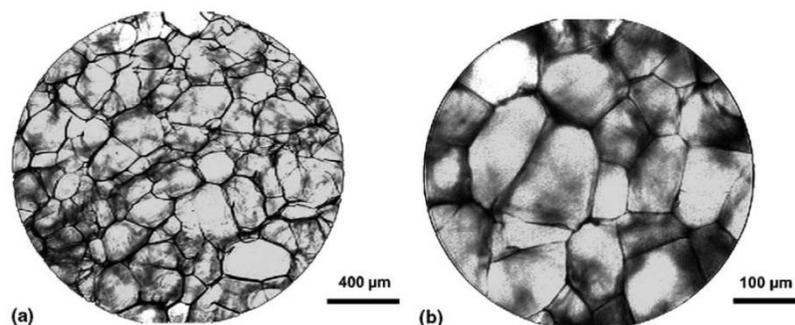


Figure I-11: Micrographies de deux gels de gélatine congelés à -20 °C par (a) congélation conventionnel à l'air (Diamètre de pores 145 µm) et (b) immersion dans un liquide (glycol/eau) (Diamètre de pores 84 µm). Image provenant de (Zhu, 2005), droit d'auteur (2005), avec l'autorisation d'Elsevier.⁵⁶

Il est également possible que la structure solide du gel soit modifiée à cause du changement de volume du solvant présent dans les pores lors de la congélation. C'est en particulier le cas de l'eau. En effet, le changement de phase de l'eau de l'état liquide à l'état solide entraîne un changement de la densité et par conséquent une expansion d'environ 10 % de son volume après congélation (pente négative de la transition solide-liquide du diagramme de phase Figure I-9). Cette expansion peut provoquer des dommages dans la structure des gels et donc des aérogels ayant une faible surface spécifique.⁴³ Pour éviter ce problème, il est possible d'échanger le solvant afin de fournir un faible coefficient de dilatation et une pression de vapeur élevée.⁸

Après avoir optimisé l'étape de congélation, il est important de réaliser le séchage du gel dans des conditions optimales. Pour cela, la sublimation doit se faire à une température appropriée. Les gels congelés sont introduits dans la chambre de séchage du lyophilisateur. Pendant le séchage, le refroidissement de l'échantillon est associé à l'enthalpie de sublimation et dépend de la pression et de la température de la chambre.⁵⁷ Une pression élevée conduit à

une augmentation de la température du gel, ce qui provoque la fonte de la glace et de ce fait des changements dans la structure du gel lors du séchage. Les parois des pores étant déstructurées, les aérogels résultants ont en général des tailles de pores plus grandes. Cependant, en diminuant la pression de la chambre, la température de l'échantillon est plus faible. Cela peut engendrer des changements de phase dans les cristaux d'eau, une variation des volumes et ainsi le changement de la structure (Figure I-12).⁴⁵

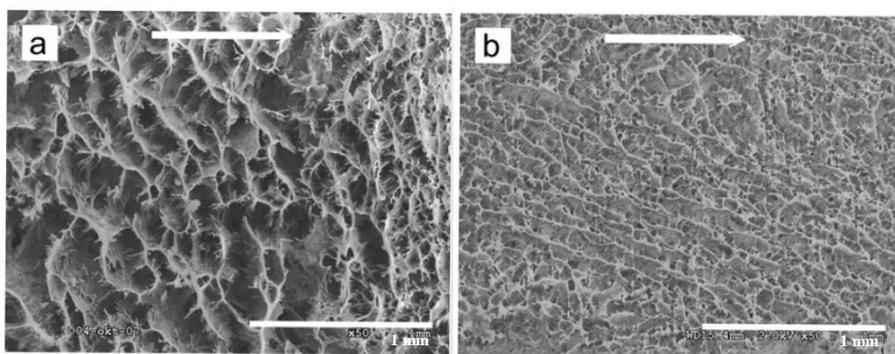


Figure I-12: Images MEB de deux aérogels d'amidon préparés à partir de la même composition, congelées à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et séchées à une pression dans la chambre (a) de 0,19 mbar, et (b) 0,008 mbar. Image provenant de (Svagan, 2010), droit d'auteur (2010), avec l'autorisation de The Royal Society of Chemistry.⁴⁶

Nous avons vu dans cette partie que plusieurs méthodes de formation des aérogels sont possibles. Chacune a des avantages et des inconvénients. Nous avons choisi la lyophilisation car cette méthode limite l'utilisation de solvants organiques tout en limitant au maximum les déformations de la structure du gel. Nous avons également vu qu'un grand nombre de paramètres pouvait influencer la structure des aérogels lors de la lyophilisation. Nous allons maintenant décrire comment vérifier l'évolution de la structure poreuse des aérogels formés et les techniques de caractérisation de la porosité des aérogels.

2.3.La microstructure des aérogels

Les propriétés uniques des aérogels sont une conséquence de la distribution des deux phases qui les constituent, à savoir leur squelette solide et leur phase gazeuse. Les principales

grandeurs caractérisant le réseau poreux des aérogels sont la distribution de la taille des pores, leur forme et la connectivité des pores ainsi que les propriétés physico-chimiques de l'interface solide-gaz. Par ailleurs, la phase solide a également un impact sur les propriétés de l'aérogel en raison de sa composition, sa connectivité et/ou de la taille des segments qui forment le squelette solide.⁴³ Par conséquent, il est très important d'établir de manière précise la caractérisation microstructurale des aérogels. Avec leur porosité élevée et leurs petites tailles de pores, la caractérisation de la porosité des aérogels par des techniques classiques devient très difficile.

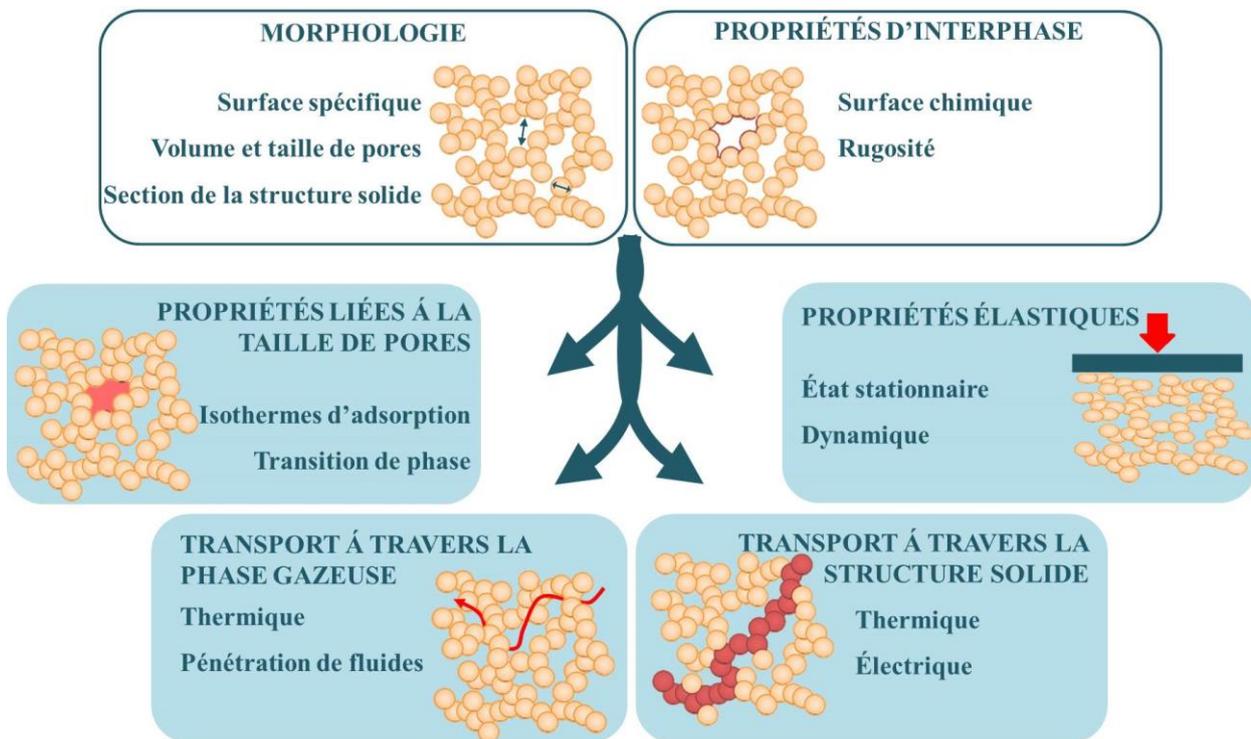


Figure I-13: La morphologie des phases solides et gazeuses des aérogels, ainsi que les caractéristiques de leurs interfaces déterminent leurs propriétés finales. Schéma inspiré de celui de Reichenauer, 2000.⁴³

Selon la classification faite par l'IUPAC⁵⁸ pour les matériaux poreux, on appelle les matériaux :

- Microporeux : les matériaux dont la taille des pores est inférieure à 2 nm de diamètre ;

- Mésoporeux : les matériaux dont les pores ont des diamètres compris entre 2 et 50 nm ;
- Macroporeux : les matériaux qui ont des pores de plus de 50 nm de diamètre.

Les aérogels possèdent des pores dont le diamètre appartient à ces trois domaines. Cependant, la majorité des pores appartiennent au domaine mésoporeux, avec une quantité relativement petite de micropores.⁵⁹ En général, la taille des pores va de 5 à 100 nm, avec un diamètre moyen de pores compris entre 20 et 40 nm.⁶⁰

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) sont des techniques qui peuvent fournir de précieuses informations sur la microstructure des aérogels.⁶¹ Ces méthodes permettent un examen direct de la structure de l'aérogel pour obtenir une estimation approximative de la taille des particules et de la taille des pores. Cependant, ces techniques présentent quelques inconvénients, principalement liées à la préparation des échantillons. En outre, la déduction d'informations sur un objet en trois dimensions à partir d'une image en deux dimensions est spéculative, en particulier pour les matériaux poreux.

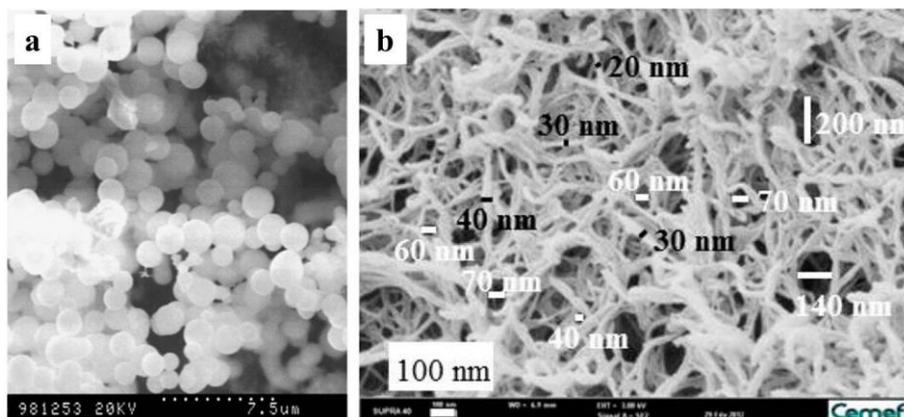


Figure I-14:(a) Images MEB de la microstructure d'un aérogel de silice, image provenant de (Moner-Girona, 2003), droit d'auteur (2003), avec l'autorisation de Springer.⁶² (b) Images MEB de la microstructure d'un aérogel de pectine, image provenant de (Rudaz, 2014), droit d'auteur (2014) avec l'autorisation de American Chemical Society.⁶³

La porosimétrie à mercure est une technique bien établie utilisée pour la caractérisation de matériaux dont les pores sont ouverts et les tailles vont de quelques nanomètres à 300 μm .^{31, 64} La technique consiste à injecter du mercure dans la structure. Le mercure étant très peu mouillant pour la plupart des solides, il pourra s'introduire assez facilement dans tous les pores ouverts. Pour forcer le mercure à rentrer à l'intérieur des pores, il faut une pression externe, qui est inversement proportionnelle à la taille des pores. Par conséquent, les aérogels de faible densité sont comprimés et peuvent être largement déformés avant même que le mercure ne pénètre réellement le réseau poreux.⁶⁵ Cette technique engendrera ainsi une estimation erronée de la taille des pores pour les matériaux peu denses alors qu'elle est très précise pour les matériaux plus denses.

La méthode la plus largement utilisée pour la détermination de la porosité des aérogels est la méthode d'adsorption/désorption d'azote. Un traitement mathématique des données, ou méthode BET, permettra de déterminer dans certaines conditions la surface spécifique du matériau.⁶⁶⁻⁶⁸ Cette technique permet aussi de déterminer grossièrement différentes formes de pores grâce à la forme des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote.⁶⁹ En plus, cette technique permet de déterminer la distribution de la taille de pores dans les domaines micro et mésoporeux grâce au traitement de donnée BJH.⁷⁰ Cependant, ce procédé mesure une fraction très limitée du volume de pores et plus la densité de l'aérogel est petite, plus cette fraction est petite.

Ce n'est que la combinaison des résultats des différentes techniques qui permet d'avoir une estimation approximative de la taille des pores présents dans un matériau. Nous allons maintenant nous attacher à décrire la structure des différents aérogels connus ainsi que les techniques de caractérisation de leurs propriétés physico-chimique.

2.4. Les familles d'aérogels

2.4.1. Les aérogels de silice

Les aérogels de silice restent encore les aérogels les plus étudiés. Ils sont synthétisés en suivant trois étapes : la préparation d'un gel par une procédure sol-gel en partant d'un

précurseur de silice et d'un catalyseur ; le vieillissement du gel dans sa solution mère afin de renforcer la structure du gel ; et finalement l'élimination du solvant qui est réalisée par séchage supercritique dans la plupart des cas.

La procédure sol-gel consiste en la création de ponts de siloxane entre des atomes de Si qui sont présents dans les molécules de précurseurs. Les précurseurs de Si les plus fréquemment utilisés sont des alcoolates tels que le tétraéthylorthosilicate (TEOS) dans un solvant organique (le plus souvent l'éthanol).⁷¹ La polymérisation commence par l'hydrolyse du silane, qui peut être réalisée dans des conditions acides ou basiques (Figure I-15a). L'espèce hydrolysée subit ensuite une polycondensation suivant deux mécanismes simultanés : la condensation de deux silanols (Si-OH) qui est appelé oxolation (Figure I-15b), et la condensation d'un silanol et un siloxane (Si-OR) appelée celle-ci alcoxolation (Figure I-15c).

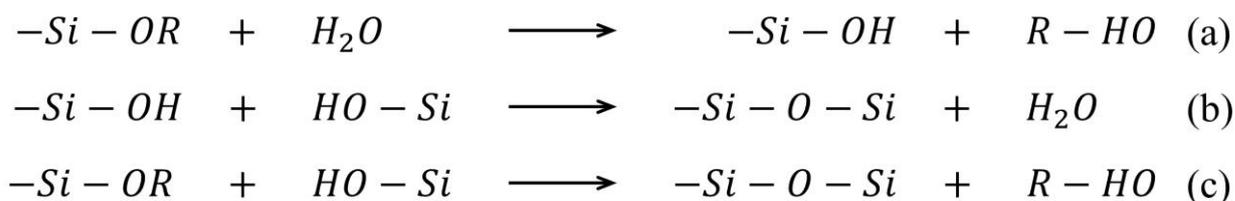


Figure I-15: Synthèses des chaînes de polymère de silice. (a) Hydrolyses du silane ; (b) Réaction de condensation de deux silanols ; (c) Réaction de condensation entre un silanol et un siloxane.

Avec une catalyse acide, la cinétique d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation. Cela conduit à des structures faiblement ramifiées. Pour la catalyse basique, la cinétique de condensation est plus élevée que celle de l'hydrolyse. Le gel obtenu est ainsi constitué de clusters de nanoparticules colloïdales. La porosité est principalement due à l'espacement entre les particules. Par conséquent, les tailles moyennes de pores sont généralement plus élevées par catalyse basique que par catalyse acide.⁴³ La texture finale de l'aérogel peut beaucoup varier en fonction des différents paramètres de synthèse, tels que la nature des précurseurs, le pH, les concentrations du réactif,^{37, 72, 73} la température,⁷⁴ le rapport molaire eau-alcoolate ou la présence d'autres réactifs chimiques.⁷⁵

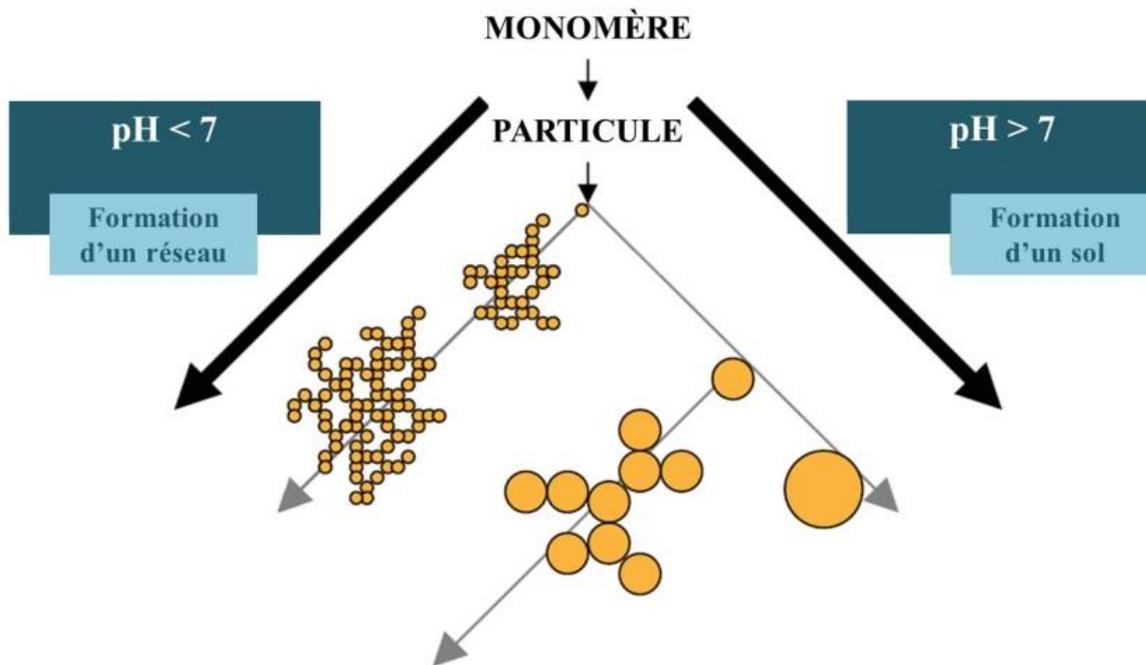


Figure I-16: Impact du pH sur la croissance des particules sol et sur la formation d'un réseau lors de la polymérisation de la silice. Schéma adapté de Reichenauer, 2000.⁴³

Les aérogels de silice ont des propriétés structurales très intéressantes.⁷¹ Ils présentent une densité du squelette silicé d'environ 2 g/cm^3 , ce qui est très proche de la densité de la silice amorphe. Ils sont ultra poreux, c'est-à-dire qu'ils ont une porosité supérieure à 90 %. Ils sont donc très légers et ont une densité apparente de 0,003 à $0,35 \text{ g/cm}^3$.^{60, 76} Leur surface spécifique est supérieure à $600 \text{ cm}^2/\text{g}$ et elle peut atteindre des valeurs supérieures à $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$.⁷⁷ La plupart des aérogels de silice sont des matériaux mésoporeux, avec une taille de pores de 5 à 100 nm et un diamètre moyen de pores compris entre 20 et 40 nm (Figure I-17).

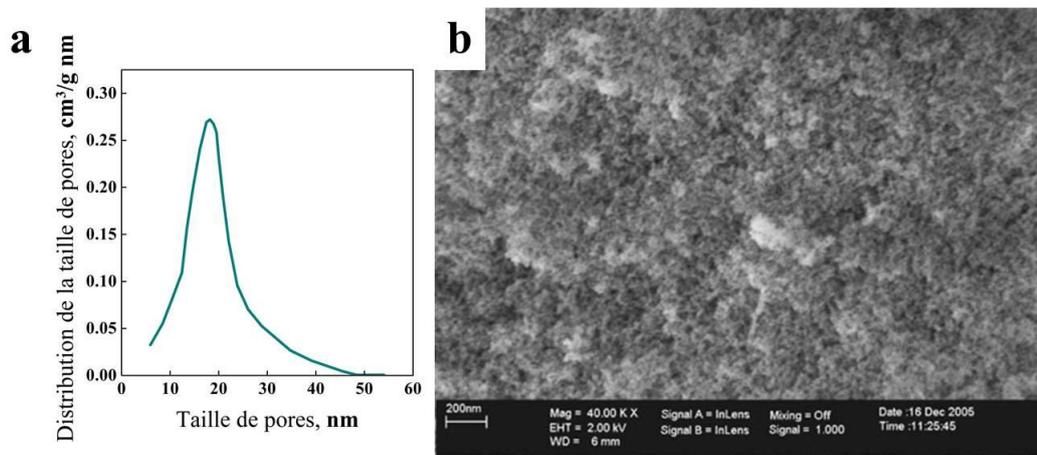


Figure I-17: (a) Distribution de la taille des pores d'un aérogel de silice de densité apparente $0,15 \text{ g/cm}^3$ et déterminée par porosimétrie à mercure. Image provenant de (Pierre, 2011), droit d'auteur (2011), avec l'autorisation de Springer.⁷¹ (b) Image MEB d'un aérogel de silice de densité apparente $0,18 \text{ g/cm}^3$. Image provenant de (Koebel, 2012), droit d'auteur (2012), avec l'autorisation de Springer.⁷⁸

Les propriétés mécaniques des aérogels de silice purs sont connues pour être mauvaises : ils sont très fragiles et se fissurent facilement. Leur résistance à la compression, à la traction et leur module d'élasticité sont faibles et fortement dépendants de la densité de l'aérogel.⁷⁹ En règle générale, les modules élastiques de compression E des aérogels présentent une loi de puissance avec leurs densités, $E \sim \rho^m$ avec $2,5 < m < 4$.

En raison de leur nanostructure, les aérogels de silice présentent des propriétés physiques uniques qui les rendent idéaux pour une large gamme d'applications. Ils sont bien connus pour leur très faible conductivité thermique ($0,015 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) et de ce fait ils sont l'un des meilleurs isolants thermiques connus. De plus, les aérogels de silice peuvent être optiquement transparents et donc présenter un intérêt potentiel en tant qu'isolants thermiques transparents, par exemple pour être destinés aux fenêtres.⁸⁰⁻⁸² Par ailleurs, ils sont utilisés dans différents autres domaines d'application tels que la purification de gaz ou de liquides,^{81, 83} en tant que systèmes délivrant de médicaments,³⁸ comme catalyseurs,^{84, 85} pour stocker l'énergie,⁸⁶ en tant que capteurs⁸⁷ ou biocapteurs,⁸⁸ dans des applications aérospatiales^{40, 89} ou même comme insecticides.⁹⁰

2.4.2. Les aérogels hybrides

Dans l'histoire des aérogels, beaucoup d'efforts ont été réalisés pour améliorer les faibles propriétés mécaniques des aérogels inorganiques. L'hybridation organique-inorganique est une des voies les plus étudiées. Les propriétés des aérogels inorganiques peuvent être modifiées et améliorées par l'incorporation de petites quantités de polymères organiques dans leur structure. Plus précisément, les polymères organiques ont tendance à renforcer le réseau inorganique, à diminuer l'hydrophilie et à améliorer la transparence optique des aérogels inorganiques.⁹¹ En plus, leur résistance à la compression et leur ténacité peuvent aussi être améliorées par la réticulation *in situ* de polymères organiques. Mackenzie et al.⁹² ont été les premiers à développer des aérogels hybrides organiques-inorganiques. Ils ont renforcé la matrice de silice des aérogels inorganiques par incorporation de macromolécules de silicone. Les propriétés mécaniques ont été améliorées, notamment la flexibilité des aérogels. Cependant, les aérogels hybrides obtenus ont des densités importantes et par conséquent des propriétés thermiques relativement faibles.⁹³ Un autre moyen de préparer des aérogels hybrides est la réticulation de polymères organiques sur la structure inorganique en utilisant des groupes réactifs telles que les di-isocyanates,⁹⁴ les époxydes⁹⁵ ou les styrenes.⁹³ Tous ces efforts fonctionnent bien pour améliorer les propriétés mécaniques des aérogels inorganiques. Cependant, les polymères déposés sur les squelettes de silice peuvent remplir partiellement les pores des aérogels et diminuer leur porosité. Par conséquent, d'autres propriétés liées à la structure des aérogels, telles que les propriétés thermiques, peuvent s'effondrer. De nouvelles stratégies ont donc été développées. Elles consistent à ajouter des charges inorganiques dans les réseaux d'aérogels organiques. Ainsi de nombreux articles traitent de la modification de la surface des fibres de cellulose avec de la silice.⁹⁶ Par exemple, des bioaérogels de cellulose ont été modifiés en ajoutant des nanoparticules telles que les nanotubes de carbone⁹⁷ ou les nanozéolites.³⁴ Certaines propriétés telles que les propriétés mécaniques et/ou thermiques ont été améliorées en suivant ces protocoles.

2.4.3. Les bioaérogels

Les aérogels à base de polysaccharides sont appelés bioaérogels ou aéro-polysaccharides. Ils constituent une nouvelle génération d'aérogels ayant des propriétés structurales et mécaniques comparables à celles des aérogels préparés à partir de polymères synthétiques. Cependant, ils ont l'avantage majeur d'être biosourcés et d'avoir un processus de préparation qui nécessite l'utilisation de moins, voire pas, de produits toxiques. Les polysaccharides sont des molécules largement utilisées pour la conception de produits biosourcés, dans l'industrie agro-alimentaire,⁹⁸ les cosmétiques,⁹⁹ les dispositifs médicaux,¹⁰⁰ la pharmacie¹⁰¹ ou le développement de nouveaux matériaux.^{102, 103} L'utilisation de ces polymères naturels est particulièrement attrayante en raison de leur stabilité, leur disponibilité, leur biodégradabilité et leur biocompatibilité. Ils ont aussi la particularité d'avoir une grande variété de fonctionnalités chimiques permettant une large gamme de fonctionnalisation chimique.^{104, 105} Dans cette section, les aérogels d'amidon, d'alginate et de pectine sont présentés brièvement afin d'illustrer la diversité de morphologies et les différents mécanismes impliqués dans leur préparation. Il faut par contre savoir que les polysaccharides utilisés pour préparer des aérogels sont encore plus nombreux ; les polysaccharides tels que le chitosan, l'agar-agar ou le carraghénane ne seront pas décrits dans ce travail malgré le fait qu'ils soient aussi utilisés pour l'élaboration d'aérogels.¹⁰⁶ Les aérogels de cellulose ainsi que la cellulose elle-même seront présentés en détail dans la section suivante.

L'amidon est le polysaccharide de réserve des végétaux. Il se compose d'amylose et d'amylopectine. Le rapport entre ces deux composants dépend fortement des sources d'amidon et a une forte influence sur la cristallinité du polysaccharide.^{107, 108} Les aérogels d'amidon sont préparés par gélification et séchage. Tout d'abord, l'amidon subit une gélification en trois étapes : dans la première étape, les granules d'amidon hydrophile gonflent par adsorption d'eau chaude.¹⁰⁹ Ensuite, la gélatinisation est observée ce qui conduit à la lixiviation des molécules d'amylose et à la destruction de la structure granulaire. La dernière étape consiste en la rétrogradation de l'amidon, c'est-à-dire, la séparation des phases due à l'incompatibilité entre amylose et amylopectine. La structure de l'hydrogel d'amidon est formée lors du refroidissement et du vieillissement.¹⁰⁶ La gélification est principalement influencée par la teneur en amylose et la température de gélatinisation.^{110, 111} Après la préparation du gel vient

l'étape de séchage. Les aérogels d'amidon sont obtenus par séchage supercritique de l'amidon coagulé.^{32, 112} Ils présentent une structure mésoporeuse avec une densité entre 0,25 et 0,46 g/cm^3 selon la source d'amidon.^{32, 112} Les surfaces spécifiques des aérogels d'amidon varient entre 50 et 180 m^2/g dépendant du type d'amidon ainsi que des conditions de gélification.^{32, 112} En particulier, la température de gélification a une influence notable : une température élevée entraîne une destruction de la structure granulaire plus importante et une augmentation de la concentration d'amylose libre en solution. La structure granulaire devient une structure en forme de réseau, ce qui provoque une augmentation de la surface spécifique.³² Les aérogels d'amidon ont des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes. Leur conductivité thermique est comprise entre 0,024 et 0,036 $W/(m \cdot K)$ et leur module de compression va de 5 à 30 MPa selon la source d'amidon.¹¹²

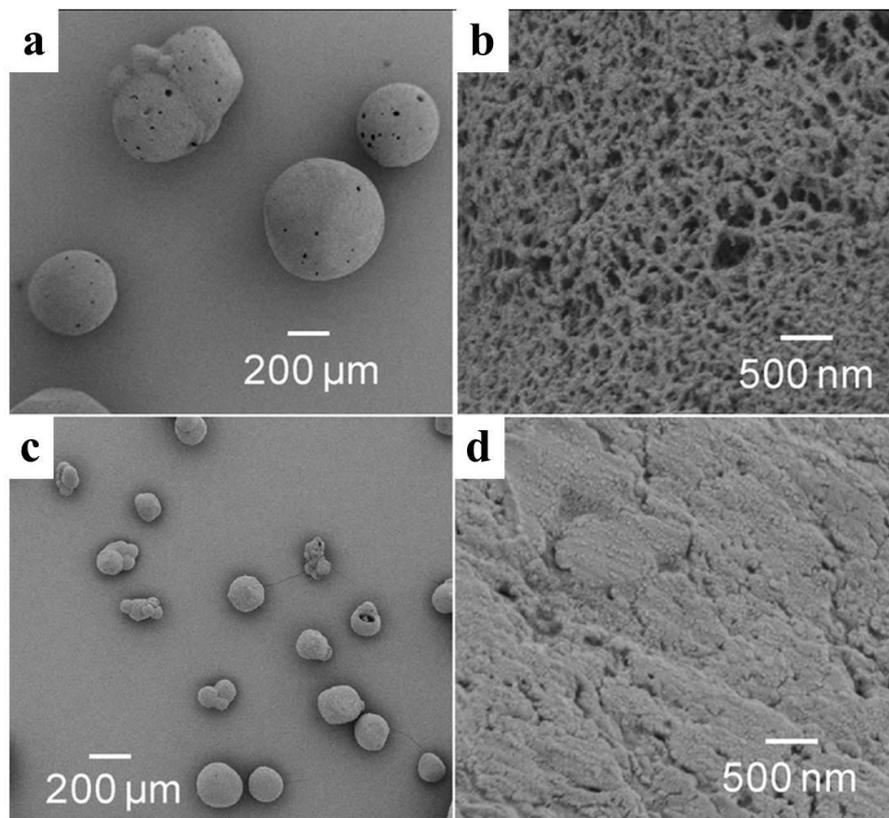


Figure I-18: Influence de la température de congélation sur la morphologie des aérogels d'amidon : (a et b) $T = 120$ °C, (c et d) $T = 140$ °C. Image provenant de (García-González et al, 2011), droit d'auteur (2011), avec l'autorisation d'Elsevier.¹⁰⁶

L'alginate est un polysaccharide produit par les algues brunes. Il se compose de copolymères 1,4- β -D-mannuronique et d'acide α -L-guluronique en diverses compositions.¹¹³⁻¹¹⁵ La gélification implique la réticulation de l'alginate par l'ajout de cations bivalents (habituellement Ca^{2+}) selon le mécanisme de gélification «boîte à œufs».^{116, 117} Les aérogels d'alginate ont été préparés par séchage supercritique.^{29, 32, 33, 118, 119} Les caractéristiques structurales des aérogels d'alginate sont aussi très prometteuses. Ils ont des densités relativement faibles ($0,13 - 1,20 \text{ g/cm}^3$),^{32, 120} leurs surfaces spécifiques sont comprises entre $150 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ^{118, 121, 122} et la distribution de la taille de leurs pores est centrée autour de 40 nm.¹¹⁸ A notre connaissance, aucune étude approfondie n'a été réalisée sur les propriétés mécaniques ou thermiques des aérogels d'alginate. Cependant, ils sont utilisés dans différents autres domaines d'application tels que la purification de liquides,¹²² en tant que systèmes délivrant de médicaments,³² comme catalyseurs³³ ou ils peuvent être carbonisés pour des applications électrochimiques.¹²⁰

Les pectines sont présentes dans les parois des cellules primaires des plantes. Ces sont des polysaccharides linéaires composés par des unités d'acide α - (1-4) D-galacturonique répétées. Les pectines peuvent subir une gélification par traitement thermique ou acide. Après l'échange de solvant, les aéropectines sont préparés par séchage supercritique. Deux morphologies différentes peuvent être obtenues selon le mécanisme de gélification : une poudre par traitement thermique ou un aérogel monolithique par gélification acide.¹²³ Les aéropectines monolithiques ont une structure mésoporeuse avec des surfaces spécifiques élevées.¹²⁴ Un des exemples les plus intéressants d'aéropectines est celui de Rudaz et al.⁶³ L'équipe a préparé des aérogels de pectine mésoporeux avec une densité comprise entre 0,05 et $0,128 \text{ g/cm}^3$ et une surface spécifique autour de $230 - 270 \text{ m}^2/\text{g}$. Les modules de compression obtenus sont dans l'intervalle de 4 à 18 MPa et leurs propriétés thermiques les placent comme les premiers bioaérogels super-isolants thermiques. Ils atteignent des valeurs de conductivité thermique entre $0,016 - 0,020 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$.⁶³

Après avoir décrit les grandes familles d'aérogels et quelques bioaérogels, nous allons revenir sur la famille d'aérogels que nous avons choisi de développer au sein du laboratoire : les aérogels de nanofibres de cellulose. Après avoir décrit la cellulose et ces dérivés, nous décrirons les propriétés des aérogels formés.

3. Les bioaérogels à base de cellulose

3.1. La cellulose

3.1.1. Structure chimique et organisation

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur la terre. Elle est présente chez les végétaux supérieurs, certains animaux et elle peut aussi être produite par des bactéries. La pâte de cellulose commerciale provient principalement du bois. La teneur en cellulose des fibres végétales varie en fonction de la source. Elle constitue un élément essentiel des parois des cellules végétales car elle est le composant structurel responsable de leur résistance mécanique.

Source de cellulose	Teneur en cellulose, % m
Bagasse	35-45
Bambou	40-50
Paille	45-50
Lin	70-80
Chanvre	75-80
Jute	60-65
Ramie	70-75
Cotton	95

Table I-1: Teneur en cellulose des différentes fibres végétales. Table réalisée à partir des données de Klemm, 1998.¹²⁵

En tant que composant structural dans tous les végétaux, la cellulose possède une structure hiérarchique. L'architecture de la cellulose est représentée dans la Figure I-19. Une fibre végétale de cellulose est formée par des faisceaux de macrofibres. Les macrofibres de cellulose ont une longueur de 1-2 mm et un diamètre de 60-360 μm . Elles constituent les

unités structurales principales des parois cellulaires végétales.¹²⁶ Elles sont constituées de microfibrilles de cellulose qui présentent un diamètre autour de 10-30 nm en fonction de la source de cellulose.¹²⁷ Ces microfibrilles sont à leur tour faites de fibrilles élémentaires, qui sont considérés comme les plus petites unités morphologiques dans la fibre.¹²⁸ Le diamètre des fibrilles élémentaires varie typiquement entre 1,5 et 3,5 nm.^{127, 129}

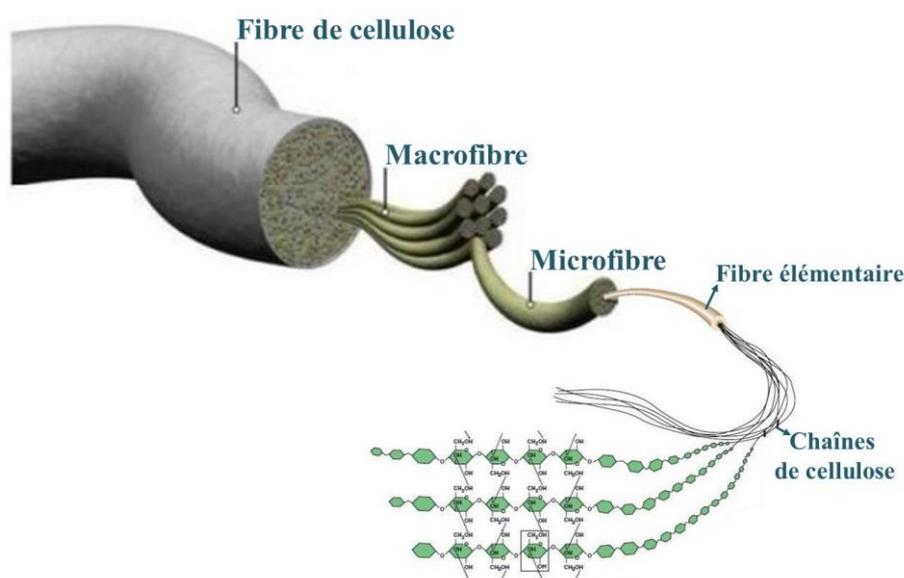


Figure I-19: Structure hiérarchique des fibres de cellulose. Image modifiée de celle de (Zhu et al, 2013), droit d'auteur (2013), avec l'autorisation de American Chemical Society.¹³⁰

La cellulose est un polysaccharide linéaire constituée par des unités d'anhydroglucopyranoses (AGU) reliées par une liaison osidique β -1,4. Deux molécules d'anhydroglucopyranoses forment le cellobiose, l'unité de répétition structurale de la cellulose (Figure I-20). La masse molaire d'une unité d'anhydroglucopyranoses est 162 g/mol. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose, calculé à partir du nombre d'unités d'anhydroglucopyranose de la chaîne peut varier de 100 à plusieurs milliers dépendant de la source de cellulose.

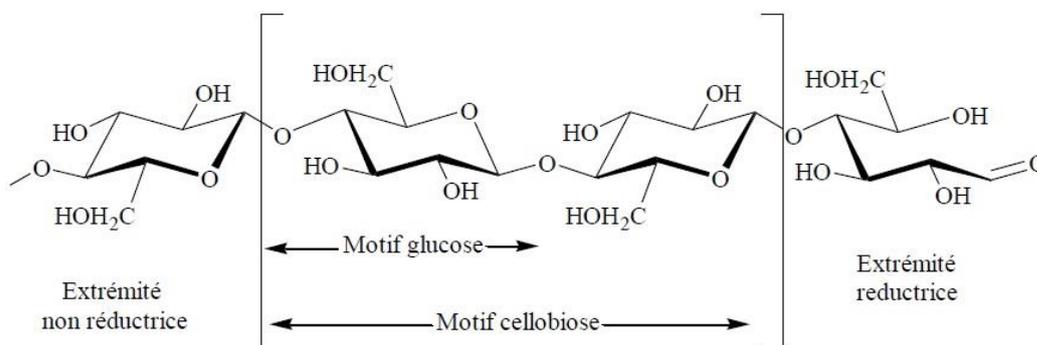


Figure I-20: Structure moléculaire de la cellulose.

Leurs nombreux groupes hydroxyle rendent la cellulose hydrophile. L'eau interagit avec la cellulose à travers des liaisons hydrogène qui se forment entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyle. Les groupes hydroxyles de la cellulose favorisent la formation de liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose. Le réseau de liaisons hydrogène inter et intra moléculaires formé donne une grande stabilité à la forme solide de la cellulose, ce qui rend sa dissolution difficile dans les solvants les plus courants, y compris l'eau. Seulement quelques solvants (NMMO, DMAc-LiCl, LiOH) sont capables de dissocier les fortes liaisons hydrogène entre les chaînes de cellulose et par conséquent, de la dissoudre. En outre, les liaisons hydrogène intra et inter moléculaires jouent un rôle très important dans le comportement élastique de la cellulose et sont responsables de ses excellentes propriétés mécaniques.¹³¹

La structure supramoléculaire des fibres de cellulose n'est pas uniforme : des régions amorphes ou désordonnées coexistent avec des régions cristallines ou ordonnées. Le degré de cristallinité de la cellulose varie entre 40 et 70 % dépendant de la source et de la méthode d'extraction.¹³² La structure cristalline de la cellulose montre six polymorphes différents.¹³³ La cellulose I est la forme native trouvée dans la nature, comprenant elle-même deux allomorphes : la cellulose I α (cellule unitaire triclinique) et I β (cellule unitaire monoclinique).¹³⁴ Le rapport des allomorphes varie selon l'origine de la cellulose. La cellulose produite par des organismes primitifs a une présence de I α dominante tandis que celle produite par les plantes supérieures a une plus grande proportion de cellulose I β .¹³³

3.2. Les nanocelluloses

Les particules de cellulose ayant au moins une de leurs dimensions à l'échelle nanométrique (1 à 100 nm) sont appelées nanocelluloses. Selon les conditions de production, qui influencent les dimensions, la composition et les propriétés, les nanocelluloses peuvent être divisées en deux catégories principales. Les nanocristaux de cellulose (NCC) ou whiskers de cellulose et les nanofibres de cellulose (NFC), également connues comme celluloses nanofibrillées (CNF), celluloses microfibrillées ou microfibrilles de cellulose (MFC). En raison de divers termes utilisés pour décrire les nanomatériaux de cellulose, plusieurs comités et organismes techniques (ISO TC 6 et TC 229; TAPPI et CSA Z5100-14) ont initié une normalisation des différents types de nanocelluloses.¹³² Les termes généralement utilisés sont illustrés dans la Figure I-21. Afin d'être la plus claire possible dans la suite de cette thèse, revenons sur la définition de ces termes. Les « nanocristaux » désignent des nanoparticules cristallines allongées en forme de bâtonnet, alors que la désignation de « nanofibre » doit être utilisée pour désigner des nanoparticules longues et flexibles composées des domaines cristallins mais aussi de domaines amorphes.¹²⁷ Les nanocristaux et les nanofibres de cellulose ont donc des formes et des rapports de forme différents et cela est dû aux différentes méthodes utilisées pour leur production. Ces nanoparticules cellulosiques vont être décrites plus en détail dans cette section.

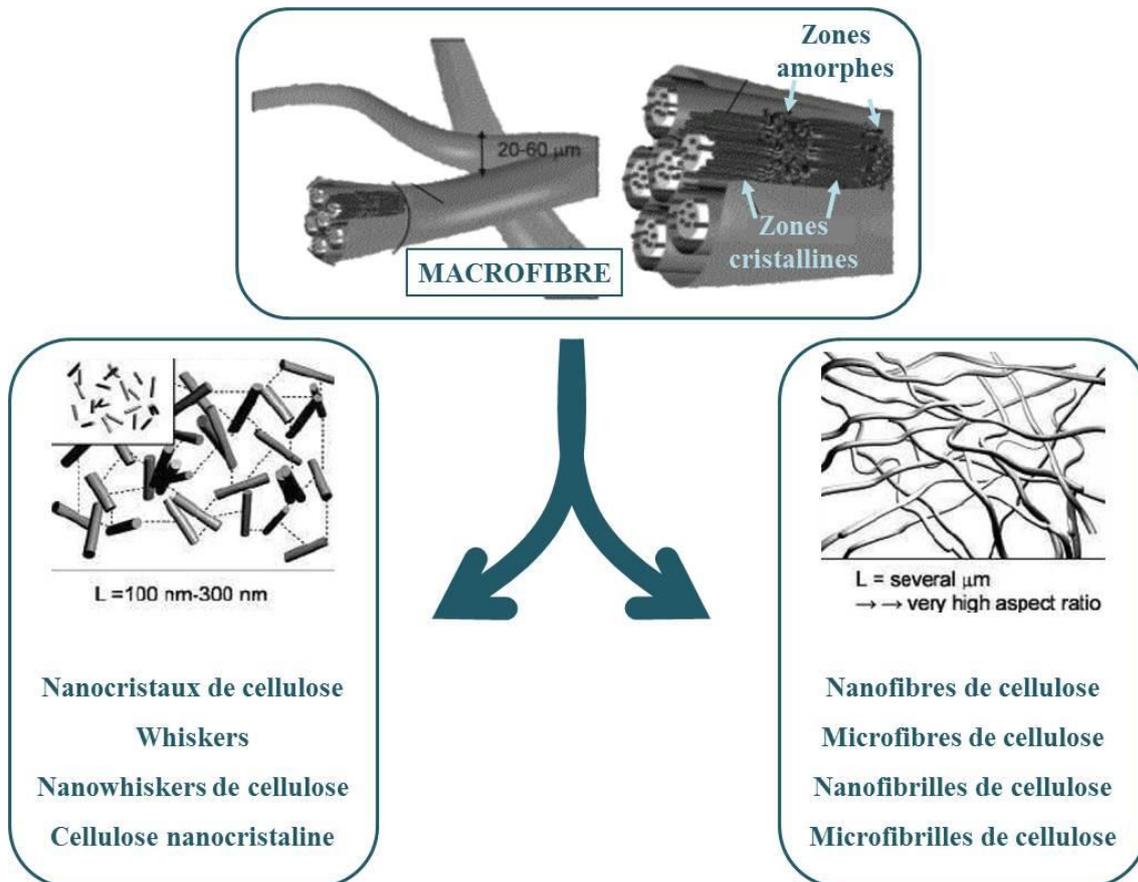


Figure I-21: Nanoparticules cellulosiques avec leur terminologie. Modifié d'après Guezennec 2012.¹³⁵

3.2.1. Les nanocristaux de cellulose

Comme il a été indiqué précédemment dans la section 3.1, les fibres et les microfibrilles de cellulose sont semi cristallines. Cela signifie qu'en dehors des domaines cristallins, la cellulose a également des régions amorphes. Les régions amorphes sont sensibles aux attaques acides et, dans des conditions contrôlées, elles peuvent être hydrolysées tout en laissant les régions cristallines intactes par l'action d'acides forts.¹³⁶ Pendant le processus d'hydrolyse acide, les ions hydroniums peuvent pénétrer dans les domaines amorphes des chaînes de cellulose et provoquer le clivage hydrolytique des liaisons glycosidiques, libérant ainsi les cristallites individuelles. La différence de réactivité est attribuée à la cinétique d'hydrolyse plus rapide des domaines amorphes par rapport aux domaines cristallins en raison de la diffusion facilitée des ions.¹³⁷

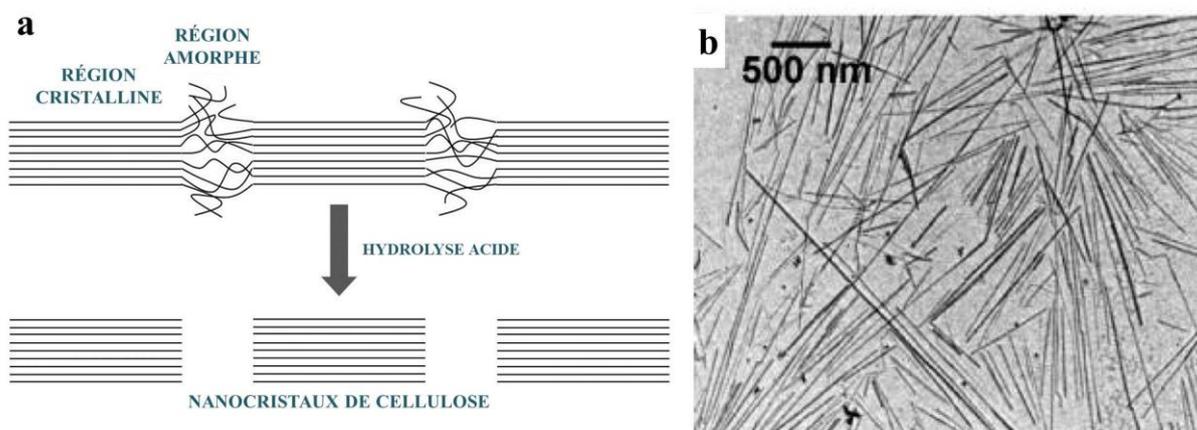


Figure I-22: (a) Hydrolyses acide de la cellulose.¹³⁵ (b) Image TEM de nanocristaux de cellulose tunicier. Image provenant de (Azizi, 2005), droit d'auteur (2005), avec l'autorisation de American Chemical Society.¹³⁸

L'hydrolyse acide dépend essentiellement de l'acide utilisé, de sa concentration, de la durée et la température de la réaction. Les nanocristaux de cellulose sont majoritairement obtenus avec l'acide sulfurique.¹³⁹ Il permet le greffage des groupes sulfate ce qui induit la formation de charges de surface négatives recouvrant les microfibrilles.¹⁴⁰⁻¹⁴⁷ Des traitements tels que la dispersion mécanique ou les ultrasons, permettent la dispersion des agrégats et la production des suspensions colloïdales. Les suspensions colloïdales de nanocristaux de cellulose peuvent également être obtenues en utilisant d'autres acides tels que l'acide chlorhydrique.¹⁴⁸ Cependant, les NCC préparés avec H_2SO_4 présentent une densité de charge de surface importante, tandis qu'avec l' HCl , la charge de surface des NCC est très faible. Par conséquent, l'utilisation de l'acide sulfurique pour la préparation des NCC conduit à des suspensions aqueuses de NCC stables durant des mois qui présentent des propriétés plus intéressantes que celles préparées en utilisant l'acide chlorhydrique qui s'agrègent et précipitent après fabrication.¹⁴⁹

Les caractéristiques géométriques des NCC ainsi que leurs propriétés dépendent de l'origine des fibres de cellulose et des conditions expérimentales utilisées lors du procédé d'hydrolyse acide, tels que le temps, la température ou la pureté des matériaux. Leur longueur moyenne est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, et leur dimension latérale est entre 3 et 35 nm.¹³² Cela leur confère un facteur de forme compris entre 10 et 30.^{150, 151} Leurs

caractéristiques structurelles donnent aux nanocristaux un fort potentiel pour des applications dans l'industrie pharmaceutique¹⁵² ou alimentaire,¹⁵³ la fabrication des composites¹⁵⁴ ou la préparation de bioaérogels.²⁸

3.2.2. Les nanofibres de cellulose

Les nanofibres de cellulose (NFC) ont été introduites au début des années 1980 par Turbak¹⁵⁵ et Herrick.¹⁵⁶ Ils ont produit des fibres de cellulose avec des dimensions latérales de l'ordre du nanomètre en traitant une pâte à papier par un procédé d'homogénéisation à haute pression. Au cours de ce traitement, des réseaux de nanofibres de cellulose agrégées ayant des domaines cristallins et amorphes, sont produits en raison des forces de cisaillement élevées. En fonction des conditions de traitement, les fibres de cellulose peuvent être désintégrées en fibrilles élémentaires avec des dimensions latérales autour de 5 nm. Elles peuvent aussi se décomposer en nanofibres individuelles ou faisceaux de fibrilles avec des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres. Typiquement, les NFC ont un diamètre de 5 à 50 nm et une longueur de quelques micromètres.¹³² Dans tous les cas, les NFC possèdent un rapport de forme très élevé qui leur confère des propriétés mécaniques remarquables. Expérimentalement, le module de Young des NFCs est autour de 140 GPa.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Cette valeur, aussi élevée, résulte des domaines cristallins des NFCs. En raison de ces propriétés particulières, les NFCs ont trouvé des applications dans une large gamme de secteurs d'activité tels que les matériaux optiquement transparents,^{160, 161} en tant que renforts pour les nanocomposites,^{162, 163} en tant que fibres multifonctionnels à haute performance,¹⁶⁴ en tant que matériaux mésoporeux nématiques chiraux¹⁶⁵ ou en tant que matériaux conducteurs.¹⁶⁶ Elles ont aussi suscité un fort intérêt comme unités de construction pour la préparation d'aérogels.^{68, 167}

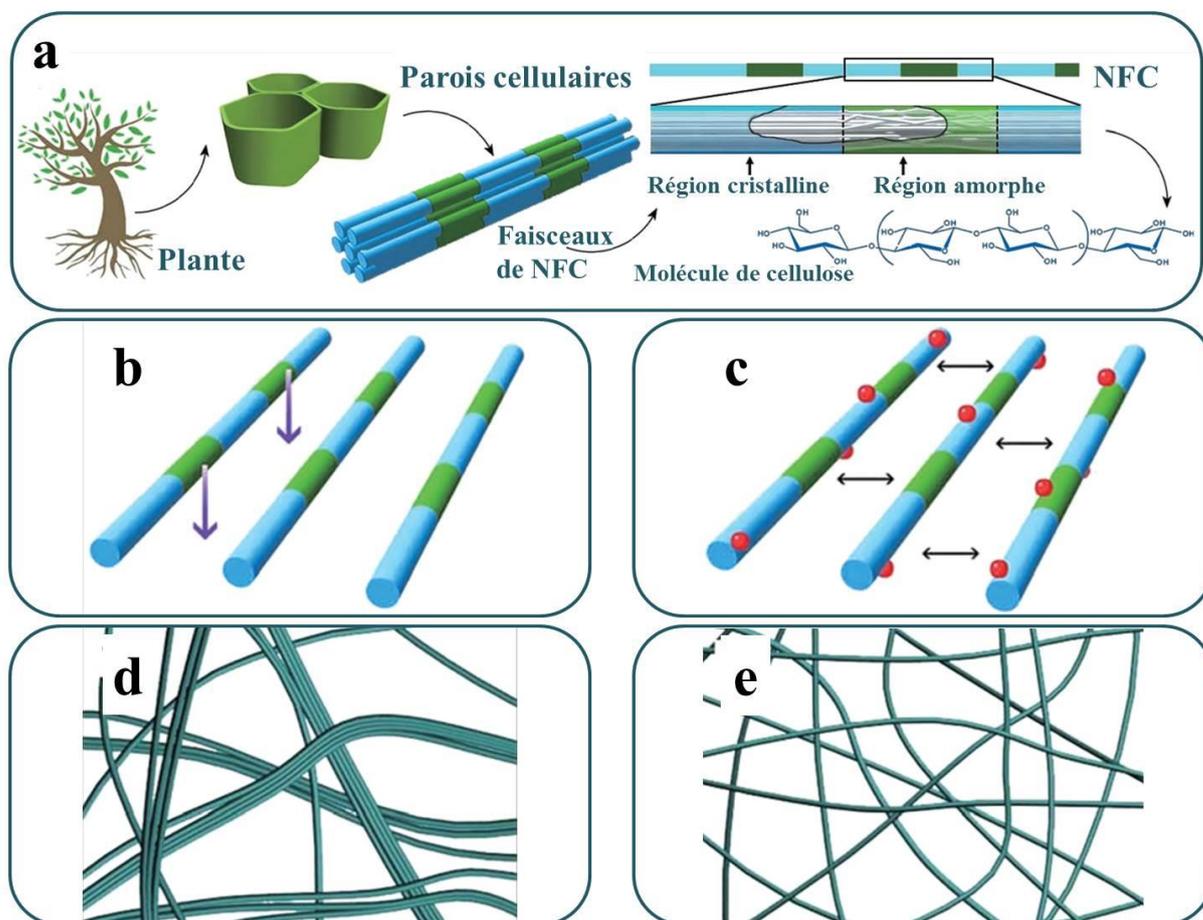


Figure I-23: Illustration schématique de (a) la structure hiérarchique des cellules végétales, (b et c) deux méthodes d'obtention de NFC et (d et e) les NFC obtenues correspondantes. Plus spécifiquement : (b et d) ultrasonication haute intensité et (c et e) oxydation assistée par TEMPO. Image modifiée de celle de (Chen, 2014), droit d'auteur (2014), avec l'autorisation de John Wiley and Sons.¹⁵⁹

Les processus de production des NFC sont une combinaison de différentes opérations qui dictent la morphologie (particulièrement les dimensions et par conséquent le rapport de forme), la cristallinité, la chimie de surface ou la structure cristalline des nanofibres résultantes (Figure I-23).^{132, 168} Les principales méthodes de production de nanofibres de cellulose sont détaillées dans la section suivante.

3.2.3. Les méthodes de production de NFC

3.2.3.1. Désintégration mécanique

La pâte de cellulose peut être désintégrée en petits fragments à l'aide de procédés mécaniques. Cependant, ce processus conduit à la formation de morceaux de fibres plutôt que des fibres élémentaires complètement délaminées. Par conséquent, les NFC obtenues ont un degré de polymérisation, une cristallinité et un rapport de forme très faibles. Afin de délaminer les nanofibres plutôt que de les couper, l'énergie appliquée doit être suffisante pour casser les liaisons hydrogène inter fibrillaires. Les méthodes les plus efficaces pour le délaminage de la paroi cellulaire des fibres et l'isolation des NFC sont l'homogénéisation et le broyage. Ces techniques sont aussi appropriées pour la production de NFC à plus grande échelle, ainsi elles sont utilisées aujourd'hui pour la production industrielle des NFC.¹³²

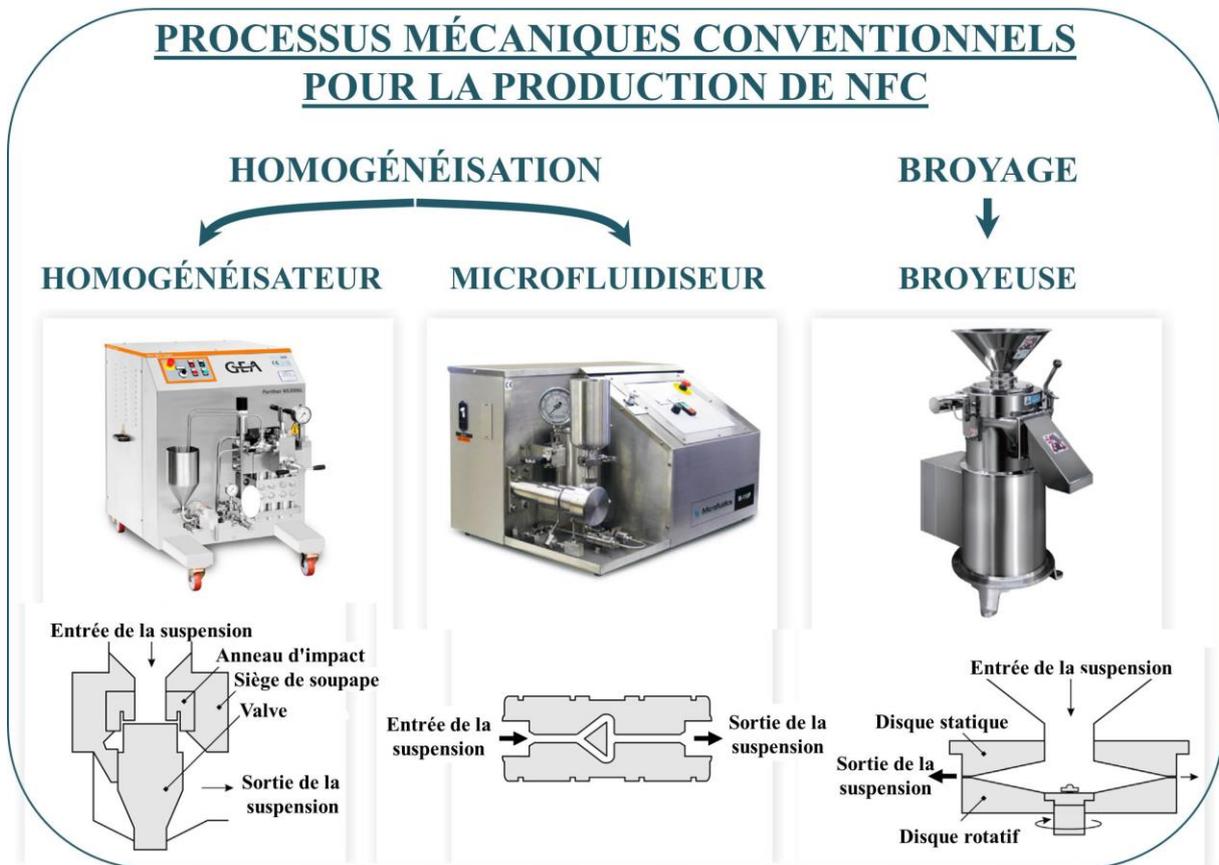


Figure I-24: Processus mécaniques conventionnels pour la production de NFC. Image modifiée de celle de (Nechporchuk 2016), droit d'auteur (2016), avec l'autorisation d'Elsevier.¹³²

L'homogénéisation à haute pression peut être réalisée par deux types d'équipements ; les homogénéisateurs ou les microfluidiseurs (Figure I-24). Les premières suspensions de NFC ont été produites par Turbak¹⁵⁵ et Herrick¹⁵⁶ par une méthode qui consistait à faire passer une suspension aqueuse de pâte de bois préalablement traitée par raffinage dans un homogénéisateur mécanique. Au cours du processus d'homogénéisation, les suspensions de fibres cellulosiques sont poussées à haute pression à travers un petit espace présent entre une valve d'homogénéisation et un anneau d'impact. Ce processus soumet les fibres à des forces d'impact et de cisaillement telles qu'elles assurent la défibrillation de la cellulose. À la fin du processus, des nanofibres dont le diamètre est inférieur à 100 nm ont été obtenues. Les homogénéisateurs ont été largement utilisés dans le domaine de la recherche pour l'obtention de NFC, à partir de fibres brutes¹⁶⁹⁻¹⁷² mais aussi à partir de suspensions de cellulose préalablement traitées par des traitements enzymatiques ou chimiques.¹⁷³⁻¹⁷⁵

Zimmermann et al.¹⁷⁶ ont utilisé un microfluidiseur comme alternative à l'homogénéisateur (Figure I-24). Le principe de cette technique consiste à faire passer la suspension de cellulose à travers d'un canal étroit avec une géométrie spécifique, par exemple, en forme de Y. Les impacts de la suspension contre les parois du canal ainsi que les forces de cisaillement provoquées par la pression élevée, permettent d'engendrer la défibrillation de la cellulose. Par conséquent, des NFC avec un diamètre entre 20 et 100 nm et plusieurs dizaines de micromètres de longueur ont été obtenues (Figure I-25). Les microfluidiseurs ont aussi été très utilisés pour l'individualisation des nanofibres de cellulose à partir de la pâte de cellulose sans traitement préalable,¹⁷⁷ et à partir de cellulose ayant subi un traitement chimique ou enzymatique.¹⁷⁸⁻¹⁸¹

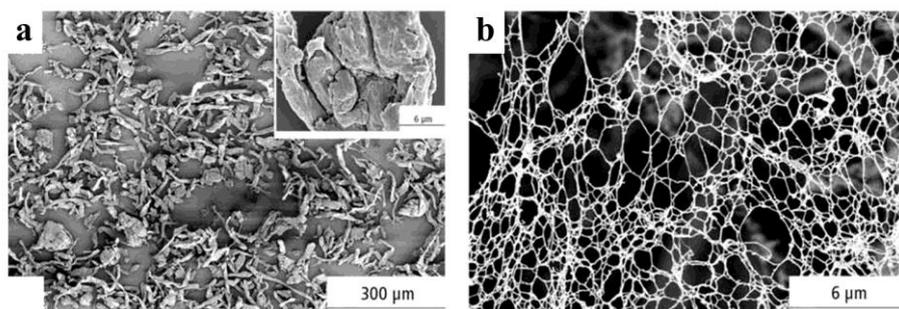


Figure I-25: Images MEB de (a) cellulose commerciale raffinée à partir de la pâte de paille, (b) NFC obtenues après traitement mécanique. Image provenant de (Zimmermann et al, 2010), droit d'auteur (2010), avec l'autorisation d'Elsevier.¹⁸²

Une autre technique largement utilisée pour la production de NFC est le broyage.¹⁸³⁻¹⁸⁷ Taniguchi et Okamura¹⁸⁸ ont décrit la production de NFC en faisant passer des suspensions de fibres naturelles provenant de sources différentes à travers d'une broyeuse. Le diamètre des NFC obtenues varie dans la gamme de 20 à 90 nm. Dans ce procédé, la pâte de cellulose est passée entre un disque statique et un disque rotatif (Figure I-24). La paroi cellulaire est délamainée grâce aux forces de cisaillement générées entre les disques et les nanofibres sont individualisées.

D'autres méthodes moins conventionnelles ont été développées afin d'essayer d'améliorer la production des NFC. L'extrusion, le raffinage ou l'ultra sonication en sont des exemples. Cependant nous n'allons pas rentrer dans le détail dans ce travail.

La production de NFC en utilisant une désintégration mécanique seule nécessite d'une forte consommation d'énergie ce qui implique un coût de production et un coût environnemental très élevés.^{184, 189} C'est ce qui a conduit, au fil des années, à la recherche intensive de méthodes de délamainage des fibres moins coûteuses et moins énergivores.¹⁹⁰ Dans ce contexte, des solutions impliquant divers prétraitements des fibres cellulosiques ont été proposées : les prétraitements chimiques et les prétraitements enzymatiques.

3.2.3.2. Les prétraitements chimiques

Une autre voie plus prometteuse pour la préparation de suspensions de NFC repose sur des traitements chimiques impliquant l'introduction d'espèces chimiques chargées à la surface des microfibrilles. L'introduction de groupes chargés sur les fibres cellulosiques facilite le délaminage des nanofibres grâce à la répulsion électrostatique entre les NFC.¹⁹¹

Une des procédures utilisée pour l'obtention de NFC est celle décrite par Wagberg et al,¹⁹² qui comporte une étape de carboxyméthylation suivie d'une homogénéisation. La carboxyméthylation consiste en un greffage de groupements carboxyméthyle sur les groupes hydroxyle (CH_2COOH). Cette méthode produit une matière fortement chargée qui rend la défibrillation beaucoup plus facile. Par cette méthode, il est possible de produire une suspension de NFC très uniforme. La carboxyméthylation suivie d'une homogénéisation, d'un traitement aux ultrasons et d'une centrifugation a donné lieu à une dispersion limpide de NFC avec des nanofibres qui sont effectivement séparées les unes des autres (Figure I-26). Les NFC obtenues par cette méthode ont une section transversale comprise entre 5 et 15 nm et une longueur qui peut être supérieure à 1 μm .¹⁹³

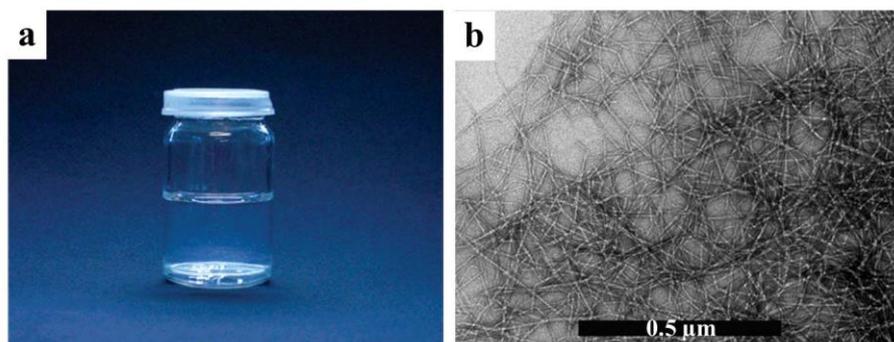


Figure I-26: (a) Dispersion aqueuse de NFC à 1.9 g/l obtenue par carboxyméthylation suivie d'homogénéisation, d'un traitement aux ultrasons et d'une centrifugation. (b) Image TEM des NFC. Image provenant de (Wagberg, 2008), droit d'auteur (2008), avec l'autorisation de American Chemical Society.¹⁹³

Saito et al.¹⁹⁴ ont travaillé sur l'efficacité d'une oxydation des fibres cellulosiques médiée par le radical 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) avant le traitement mécanique. Le TEMPO est un radical qui catalyse l'oxydation des groupes alcool primaires en groupes

carboxylate anioniques en milieux aqueux.^{195, 196, 197} Les fibres oxydées sont ensuite soumises à un traitement d'homogénéisation par sonication pendant lequel les nanofibres de cellulose se dispersent facilement pour former des suspensions translucides. Finalement, les particules qui ne sont pas complètement défibrillées sont séparées par centrifugation. Dans les suspensions obtenues, le diamètre des microfibrilles est de l'ordre de quelques nanomètres et aucune agrégation latérale n'est observée (Figure I-27).¹⁹⁴ Ainsi, une oxydation médiée par le radical TEMPO aide clairement le processus de défibrillation. La répulsion électrostatique provoquée par les charges négatives à la surface des nanofibres de cellulose oxydée diminue le nombre de liaisons d'hydrogène présents dans les parois cellulaires et diminue l'adhérence entre microfibrilles.

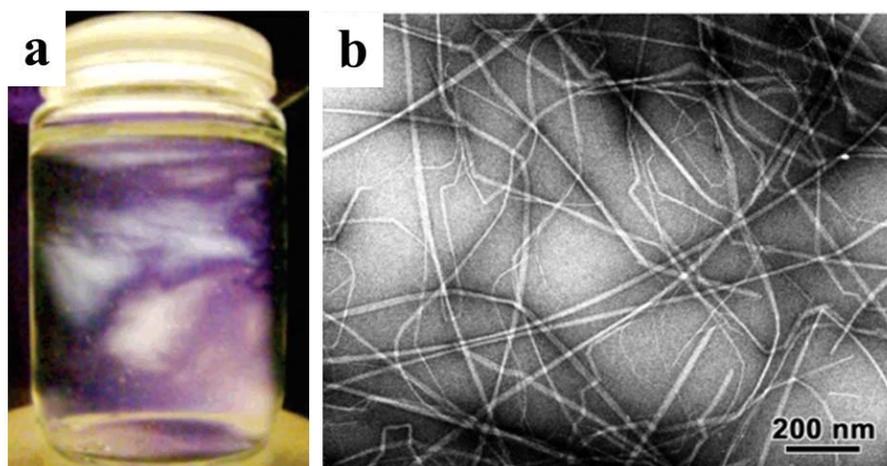


Figure I-27: (a) Dispersion aqueuse de NFC TEMPO. (b) Image TEM des NFC TEMPO. Image provenant de (Saito, 2006), droit d'auteur (2006), avec l'autorisation de American Chemical Society.¹⁹⁴

3.2.3.3. Les prétraitements enzymatiques

L'utilisation d'enzymes pour le traitement des pâtes à papier a été largement étudiée dans l'industrie papetière depuis que Bolaski et al.¹⁹⁸ ont breveté l'emploi de cellulases en 1962. Les enzymes ont servi à modifier spécifiquement les fibres cellulosiques, principalement pour les dégrader ou pour modifier les hémicelluloses et la lignine, tout en conservant la partie cellulosique.¹⁹⁹ Cependant, l'objectif des prétraitements enzymatiques dans le cas de la production des NFC est de fragiliser la fibre cellulosique au niveau microfibrillaire afin de

faciliter la délamination. Pour cela, les enzymes utilisées sont les cellulases car elles catalysent l'hydrolyse de la cellulose et peuvent améliorer sa défibrillation.

Les champignons sont les principaux microorganismes qui produisent des cellulases, bien que certaines bactéries sont également capables de produire ces enzymes.²⁰⁰ En général, les cellulases peuvent être divisées en trois classes :¹³²

- Les endoglucanases (endocellulases) : elles hydrolysent les régions amorphes de la cellulose.
- Les exoglucanases ou cellobiohydrolases : elles clivent progressivement les extrémités des régions amorphes et cristallines des chaînes de cellulose et libèrent disaccharides (cellobiose) ou tétrasaccharides.
- Les β -glucosidases : elles hydrolysent les di et tétrasaccharides en glucose.

Pääkkö et al.¹⁷⁸ ont proposé une méthode pour la production de NFC qui consiste en la réalisation d'une hydrolyse enzymatique avec des endoglucanases sur les fibres de cellulose. Ce traitement enzymatique facilite le délaminage des fibres lors du traitement d'homogénéisation postérieur. Avec cette méthode, des NFC avec des diamètres de quelques nanomètres et un rapport de forme élevé ont été produites.¹⁷⁸

Henriksson et al.¹⁷³ ont proposé un procédé similaire, en appliquant différentes concentrations d'enzyme avant l'étape d'homogénéisation. Après l'hydrolyse enzymatique, une diminution du degré de polymérisation de la cellulose ainsi qu'une augmentation de l'indice de cristallinité ont été généralement observées.^{173, 201}

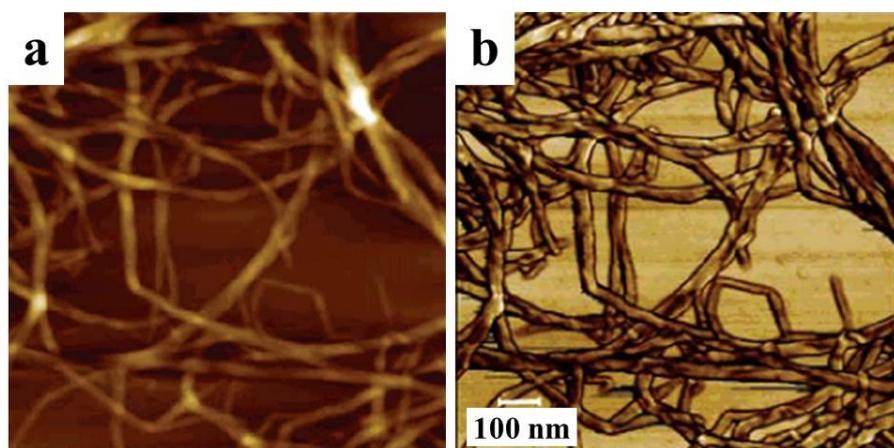


Figure I-28: Images AFM des NFC obtenues par un prétraitement enzymatique avec endoglucanasas suivi d'un traitement mécanique d'homogénéisation. a) Image en topographie et b) Image en phase. Image provenant de (Pääkkö, 2007), droit d'auteur (2007), avec l'autorisation de American Chemical Society.²⁰²

L'utilisation des prétraitements enzymatiques présente des avantages du point de vue environnemental par rapport aux méthodes mécaniques ou chimiques car les dépenses énergétiques sont réduites tout en limitant l'utilisation de produits toxiques. C'est pour cela que cette méthode de préparation de NFC a été largement étudiée et devient un prétraitement énormément utilisé.^{173, 199, 203}

3.3. Les aérogels de cellulose

Le procédé de préparation des aérogels à base de cellulose, souvent appelés « Aérocellulose »,²⁰⁴ est décrit dans la Figure I-29 et comprend les étapes suivantes :

- La préparation d'une solution de cellulose dans un solvant approprié,
- La coagulation de la cellulose dans un non-solvant, normalement de l'eau ou un alcool,
- L'élimination du solvant par séchage supercritique ou, plus rarement, par lyophilisation.

Les aérocelluloses ont été synthétisées à partir d'une grande variété de solvants : le N-méthylmorpholine N-oxide (NMMO) monohydraté,^{204, 205} le LiCl/diméthylacetamide (DMAc),²⁰⁶ des solutions aqueuses de NaOH ou LiOH,^{31, 207} ou encore des liquides ioniques.²⁰⁸⁻²¹⁰ Les aérocelluloses peuvent avoir deux types de morphologies : une morphologie en forme de réseau tridimensionnel fibreux ou une morphologie globulaire. La morphologie fibrillaire est observée pour les solutions de cellulose gélifiée et la morphologie globulaire est obtenue lorsque les solutions sont coagulées directement depuis l'état liquide. La nature du solvant a une forte influence sur la morphologie finale des aérogels. Cela peut s'expliquer par l'état des solutions de cellulose avant l'étape de coagulation.²⁰⁸ Par exemple, pour des solvants tels que le NaOH ou le LiOH, les solutions de cellulose sont gélifiées et ensuite coagulées. La gélification est provoquée par le temps ou par une augmentation de la température. C'est une gélification spontanée résultat de l'instabilité thermodynamique des solutions. Le phénomène de séparation de microphases provoque une réorganisation et un enchevêtrement des chaînes de cellulose. Par conséquent, la morphologie finale de l'aérogel est constituée par un réseau tridimensionnel fibreux.³¹ Lorsque le NMMO ou un liquide ionique sont les solvants, la cellulose est dissoute de manière homogène. Les solutions ne subissent pas de gélification spontanée et la coagulation dans un non solvant est réalisée directement depuis l'état liquide. La séparation de phases induite, provoque la formation de perles sphériques.²¹¹ Comme résultat, les aérogels ont une morphologie globulaire.

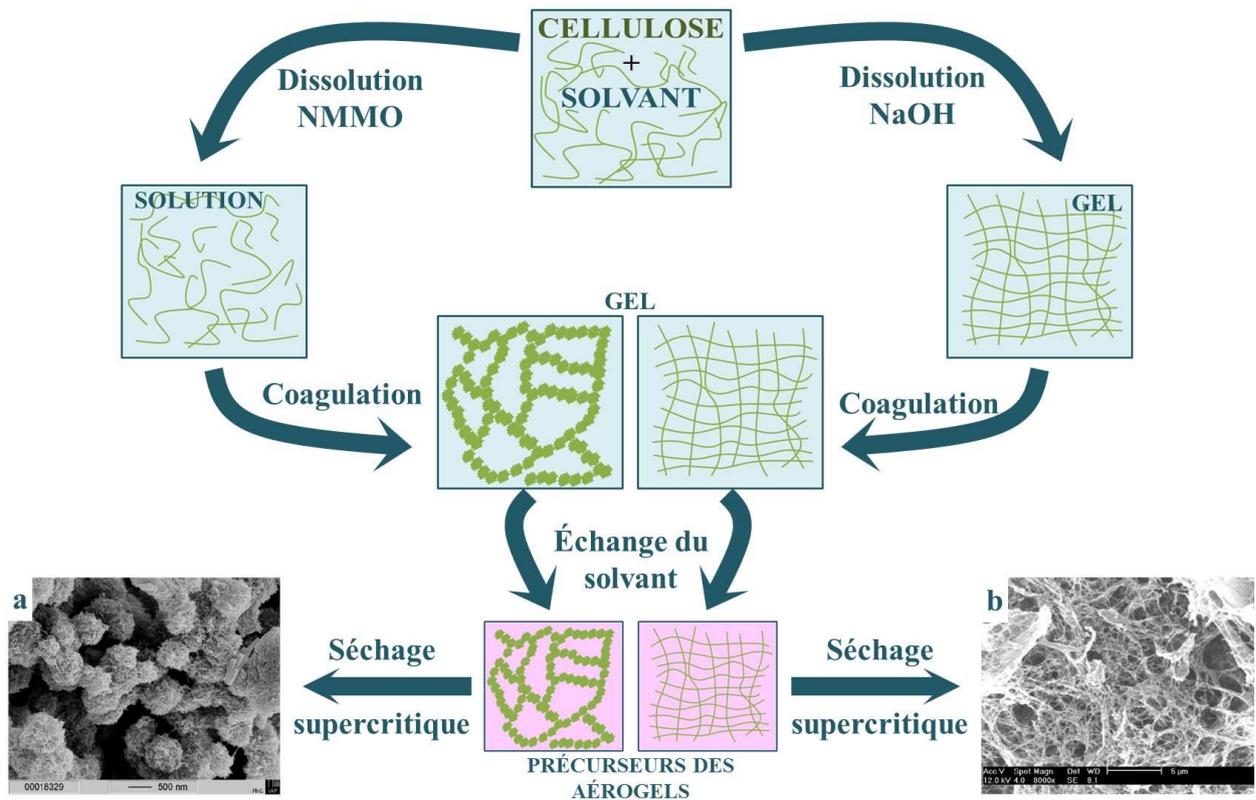


Figure I-29: Procédé de préparation des aérogels de cellulose qui montre deux mécanismes possibles : (a) Aérogel de cellulose de structure globulaire préparé par dissolution dans NMMO puis coagulation dans l'eau. Image provenant de (Gavillon, 2008), droit d'auteur (2008), avec l'autorisation de American Chemical Society.³¹ (b) Aérogel de cellulose de structure fibrillaire préparé par dissolution de la cellulose dans NaOH/eau puis coagulation du gel formé dans l'eau. Image provenant de (Gavillon, 2008), droit d'auteur (2008), avec l'autorisation de American Chemical Society.³¹

La concentration de cellulose dans la solution de départ permet aussi de contrôler la structure et la densité apparente des aérogels de cellulose. En fait, la densité est directement proportionnelle à la concentration de départ quel que soit le solvant utilisé.^{204, 208, 212, 213} Des aérogels avec une concentration en cellulose de départ comprise entre 0,5 et 15 % en masse donnent des densités d'environ 0,03-0,4 g / cm^3 , qu'ils soient préparés par lyophilisation²⁰⁶ ou par séchage supercritique.^{31, 95, 98, 214}

Un autre moyen d'obtenir des aérogels de cellulose est de réticuler des dérivés cellulosiques. L'acétate de cellulose, notamment, peut réagir avec des isocyanates dans l'acétone en présence d'un catalyseur comme la pyridine ou le dilaurate de dibutylétain pour

former un réseau tridimensionnel.³⁰ Une réticulation directe de la cellulose est également possible, par exemple en utilisant de l'épichlorhydrine (ECH).¹⁰ La structure des aérogels peut être contrôlée en variant la quantité d'agent de réticulation. Cependant les agents de réticulation tels que l'isocyanate ou l'épichlorhydrine sont des composés très toxiques, voire cancérigènes.

La méthode de séchage aussi influence la morphologie des aérogels de cellulose. La lyophilisation conduit à la création d'aérogels de cellulose dont la taille des pores est élevée et la surface spécifique faible. Pour les aérogels obtenus par séchage supercritique, la surface spécifique est beaucoup plus élevée et de l'ordre de 100 à 400 m^2/g .^{31, 204, 207} Néanmoins, la gélification et l'étape d'échange de solvant, nécessaires pour le séchage supercritique, sont des processus très lents qui durent habituellement plusieurs jours. Par ailleurs, il a été démontré que, pendant la coagulation et le séchage supercritique, les aérogels de cellulose ont tendance à se contracter. Cette contraction provoque une diminution de 30 à 40 %²⁰⁴ du volume final, diminuant ainsi la porosité et augmentant la densité. Malgré tout, les valeurs de surface spécifique restent hautes et la distribution de la taille des pores est homogène.¹⁶⁷ Ce sont les raisons pour lesquelles la plupart des aérocelluloses sont encore principalement obtenues par séchage supercritique.

Les propriétés mécaniques des aérogels de cellulose sont meilleures que celles des aérogels de silice. Il a notamment été démontré que leur module élastique E évoluait aussi avec un comportement de loi puissance en fonction de leur densité, $E \sim \rho^m$, mais les valeurs de l'exposant m sont cette fois-ci comprises entre 2,5 et 3 (pour rappel, $2,5 < m < 4$ pour les aérogels de silice).^{10, 31, 208} Ces aérogels atteignent des valeurs de E entre 10 et 15 MPa^{10, 31, 208} pour des densités autour de 0,2 g/cm^3 . Dans le cas des aérogels de cellulose réticulée, le module E peut augmenter d'environ 50 %.¹⁰ Les aérogels de cellulose sont aussi pressentis pour avoir un grand potentiel en tant qu'isolants thermiques : ils ont des pores dont la taille est proche de celle des aérogels de silice (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres) mais une meilleure résistance mécanique. Cependant, les conductivités thermiques les plus faibles obtenues dans la littérature (autour de 0,026 - 0,030 $W/m K$) restent encore supérieures aux valeurs trouvées pour les aérogels de silice.^{10, 36, 96, 215} C'est la raison pour laquelle, un grand nombre d'équipes travaillent sur ce sujet.

3.4. Les aérogels de Nanofibres de cellulose

Les NFC ont récemment suscité l'intérêt en tant qu'unités de construction pour la préparation de bioaérogels.^{159, 167, 216-219} Les nanofibres dispersées dans l'eau, longues et flexibles, peuvent facilement s'enchevêtrer les unes avec les autres et ainsi créer un réseau tridimensionnel de manière spontanée. Par conséquent, la formation d'aérogels de NFC ne nécessite pas d'étape de dissolution ou de coagulation contrairement aux méthodes précédentes. Par ailleurs, les agents de réticulation ne sont pas nécessaires dans le processus car les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires et les enchevêtrements de nanofibres agissent comme tels.¹⁶⁷ En résumé, la préparation des aérogels de NFC commence par la gélification spontanée d'une dispersion aqueuse de NFC par concentration, suivie du séchage du gel formé qui peut être réalisé par lyophilisation ou par séchage supercritique (Figure I-30).

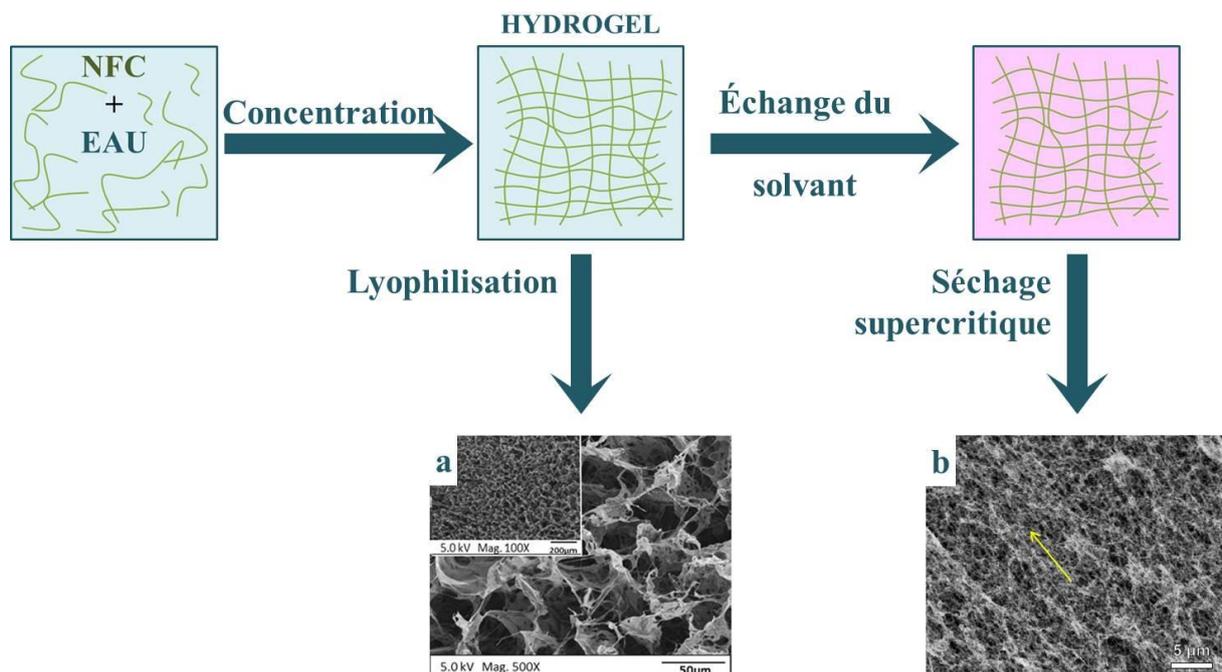


Figure I-30: Procédé de préparation des aérogels de NFC qui montre deux chemins possibles selon la technique de séchage : (a) Aérogels de NFC présentant une morphologie voilée préparés par lyophilisation, image provenant de (Silva, 2012), droit d'auteur (2012), avec l'autorisation de Springer.²²⁰ (b) Aérogels de NFC de morphologie fibrillaire préparés par séchage supercritique, image provenant de (Kobayashi, 2014), droit d'auteur (2014), avec l'autorisation de John Wiley and Sons.⁶⁸

Les aérogels de NFC font parti des matériaux poreux les plus légers du moment : ils atteignent des densités entre 0,004 et 0,02 g / cm^3 .^{68, 167} Ces densités sont beaucoup plus faibles que pour les aérogels de cellulose parce que la gélification peut se produire à de très faibles concentrations de NFC. De plus, les nanofibres engendrent une structure suffisamment résistante pour s'opposer à l'effondrement souvent observé au cours du séchage.¹⁶⁷

Le séchage supercritique reste dans ce cas aussi le séchage qui préserve plus la structure tridimensionnelle formée lors de la gélification. Les aérogels préparés par cette méthode ont une morphologie fibrillaire, avec une taille de pores très petite et une surface spécifique très élevée (autour de 400 - 600 m^2/g).⁶⁸ Pour les aérogels préparés par lyophilisation, une morphologie de type film est obtenue à partir d'une concentration de NFC de 0,5 % en masse. Ces aérogels sont constitués de macropores et ont une surface spécifique très faible ($\sim 40^2 / g$).^{45, 159, 221-223} Ce problème peut être évité en jouant sur les paramètres de lyophilisation (voir partie 2.2.1.3). Alors, des surfaces spécifiques plus élevées peuvent être atteintes, de 70 m^2 / g ¹⁶⁷ à 250 - 280 m^2 / g .²²⁴

Les propriétés mécaniques des aérogels de NFC sont comparables à celles des aérogels de cellulose. Étant donné que la préparation de ce type d'aérogel est possible à des concentrations inférieures à celles utilisées pour les aérogels de cellulose et que le module d'élasticité est fonction de la densité, il est prévisible de trouver des modules plus faibles.^{45, 68} En ce qui concerne les propriétés thermiques, les NFC permettent la création d'un réseau fibrillaire mésoporeux qui conduit à de faibles valeurs de conductivité thermique. Par exemple, Kobayashi et al.⁶⁸ ont préparé un aérogel de NFC par séchage supercritique avec une conductivité thermique autour de 0,018 $W/m K$. Par conséquent, les aérogels de NFC peuvent avoir des propriétés thermiques super-isolantes.

Conclusion

Ce chapitre d'état de l'art a plusieurs objectifs. Tout d'abord, nous avons présenté brièvement l'isolation thermique ainsi que les mécanismes de transfert thermique dans les matériaux poreux tels que les aérogels. Puis la structure et les propriétés physico-chimiques des aérogels de silice, des aérogels hybrides et des bioaérogels. Enfin, nous avons décrit la structure, les propriétés et les moyens de production de fibres de cellulose et des nanoparticules cellulosiques ainsi que les aérogels préparés avec.

Les nouvelles réglementations thermiques exigent des améliorations dans l'isolation thermique des bâtiments afin de réduire les dépenses énergétiques. Il est notamment demandé d'augmenter la résistance thermique des matériaux utilisés pour l'isolation des bâtiments. La résistance thermique est la capacité d'un matériau à s'opposer à un flux de chaleur et elle est fonction de l'épaisseur et de la conductivité thermique. Les matériaux dont la conductivité thermique est inférieure à $0,025 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ sont qualifiés de super-isolants thermiques et ils présentent un fort potentiel pour le marché de l'isolation. En effet, ils permettent une isolation performante avec des épaisseurs d'isolation beaucoup plus faibles. Cela vient du fait qu'une structure optimisée est utilisée pour limiter la conduction thermique au sein du matériau. Trois mécanismes de transfert thermique au sein des matériaux isolants poreux existent. Ils ont été décrits et il s'agit de la conduction solide, de la conduction gazeuse et de la radiation. Dans les aérogels la contribution de la conduction solide est réduite grâce à leur faible densité et leur nanostructuration conduit à une diminution de la conduction gazeuse (effet Knudsen).

Les aérogels sont des matériaux dérivés d'un gel dont la phase liquide a été remplacée par une phase gazeuse sans dégradation de la structure. Ils ont une porosité très élevée ($> 90 \%$), une faible densité apparente et une grande surface spécifique. Le séchage supercritique et la lyophilisation sont les deux principales méthodes de préparation d'aérogels qui permettent d'obtenir des matériaux dont la structure est suffisamment homogène et organisée pour atteindre nos objectifs. Elles ont été exposées, leurs avantages et limitations ont été analysés. Le séchage supercritique est la méthode la plus utilisée pour la préparation des aérogels mesoporeux malgré le fait que ce soit un processus plus long et plus compliqué que la lyophilisation.

Les aérogels de silice ont été présentés brièvement. Ce sont les premiers aérogels à avoir été développés et depuis lors ils ont été largement étudiés. Leurs propriétés physico-chimiques les rendent idéaux pour une large gamme d'applications. Ils sont bien connus pour leur très faible conductivité thermique ($0,015 \text{ W/m K}$) et par conséquent ils font parti des meilleurs isolants thermiques connus actuellement. De plus, ils peuvent aussi être utilisés pour la purification de gaz et liquides, en tant que systèmes de délivrance de médicaments, comme catalyseurs, pour stocker l'énergie, en tant que capteurs, pour des applications aérospatiales ou même comme insecticides.

Les aérogels hybrides organiques-inorganiques sont un type d'aérogel. Aérogels de silice renforcés par des polymères ou réseau tridimensionnel organique fonctionnalisé par des particules de silice, les aérogels hybrides ont été conçus pour améliorer les propriétés mécaniques des aérogels de silice tout en profitant de leurs caractéristiques thermiques plus avantageuses. Ensuite une nouvelle génération d'aérogels biosourcés a été introduite : les bioaérogels et plus spécifiquement les aérogels d'amidon, d'alginate et de pectine. Les différents mécanismes de préparation ainsi que la diversité de morphologies selon le polysaccharide utilisé ont été illustrés. Leurs propriétés physico-chimiques sont comparables à celles des aérogels de silice et leurs propriétés mécaniques ont été améliorées. Ils peuvent donc servir pour les mêmes applications que les aérogels inorganiques avec l'avantage d'avoir aussi des caractéristiques biodégradables et biocompatibles.

La dernière partie de ce chapitre a fait l'état de l'art sur les aérogels de cellulose. La cellulose est un homopolysaccharide formé par des unités de glucose unis par des liaisons β -osidiques. Elle a de nombreux groupes hydroxyle qui forment un système complexe de liaisons hydrogène. Cela engendre une structure caractéristique qui est constituée par une succession de régions cristallines et de régions amorphes. Les nanoparticules de cellulose sont obtenues à partir des fibres de cellulose par traitement mécanique précédé ou non par un prétraitement. Les méthodes de prétraitement mécanique, chimique et enzymatique pour l'obtention de ces nanoparticules à partir de la pâte de cellulose ont été exposées. Les NCC sont des nanoparticules cristallines allongées en forme de bâtonnet, alors que les NFC sont des nanoparticules longues et flexibles composées de domaines cristallins mais aussi de domaines amorphes. Ces dernières ont donc un rapport de forme très élevé et des propriétés

physico-chimiques très attractives pour lesquelles elles ont été largement étudiées ainsi qu'utilisées pour de nombreuses applications dont la préparation d'aérogels.

Les aérogels préparés à partir de cellulose et à partir de NFC ont été présentés. Les différents mécanismes impliqués dans leur préparation ont été analysés ainsi que les caractéristiques structurales de ces deux types d'aérogels. Leurs propriétés mécaniques améliorées, leur caractère naturel et non dangereux pour l'environnement ainsi que leur disponibilité donnent aux bioaérogels des avantages par rapport aux aérogels de silice. Néanmoins, les propriétés thermiques des aérogels de cellulose n'atteignent pas les performances de ceux de silice. Malgré tout, la possibilité de préparer des aérogels avec les NFC a été démontrée. En conduisant à des aérogels dont les propriétés mécaniques sont supérieures à celles des aérogels de silice tout en ayant des propriétés thermiques similaires ($0,018 \text{ W/m K}$), ce type d'aérogels a un avenir très prometteur. C'est ce qui nous a conduits à choisir les aérogels de NFC comme élément d'étude au cours de cette thèse.

En utilisant des aérogels de NFC préparés par lyophilisation, une méthode simple et rapide qui n'entraîne pas l'utilisation de solvants toxiques et/ou dangereux pour l'environnement, l'objectif de cette thèse est d'optimiser le processus de préparation des matériaux afin d'obtenir des aérogels de NFC de basse densité, avec une petite taille de pores et une surface spécifique élevée. Ces caractéristiques structurales détermineront les propriétés physico-chimiques finales des aérogels afin de développer des super-isolants thermiques biosourcés.

Bibliographie

- (1) *L'environnement en France - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer; Service de l'observation et des statistiques, Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie: 2014, 2014.*
- (2) Réglementation thermique, RT 2012. In.
- (3) Service de l'observation et des, s. *Bilan énergétique de la France pour 2012*; Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie: France, 2013 Juillet, 2013.
- (4) Incropera, F. P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons: 2011; p 2249.
- (5) Ebert, H.-P., Thermal Properties of Aerogels. In *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebel, M. M., Eds. Springer New York: 2011; pp 537-564.
- (6) Fricke, J., *Aerogels*. Springer Proceedings in Physics: 1986; Vol. 6, p 210.
- (7) Harnett, J. P.; Irvine, T. F., *ADVANCES IN HEAT TRANSFER*. Academic Press: 1973; p 450.
- (8) Fricke, J.; Emmerling, A., Aerogels—Preparation, properties, applications. In *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, Springer: 1992; pp 37-87.
- (9) Kaganer, M. G., Thermal Insulation in Cryogenic Engineering. *Israel Program for Scientific Translations (1969) Jerusalem 1969*.
- (10) Rudaz, C. Cellulose and Pectin Aerogels : Towards their nano-structuration. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- (11) Incropera, F. P.; DeWitt, D. P.; Bergman, T. L.; Lavine, A. S., *Introduction to Heat Transfer*. 5 edition ed.; Wiley: Hobokenm NJ, 2006; p 912.
- (12) Özişik, M. N., *Radiative transfer and interactions with conduction and convection*. Werbel & Peck: 1973.
- (13) Lee, D.; Stevens, P. C.; Zeng, S. Q.; Hunt, A. J., Thermal characterization of carbon-opacified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 186, 285-290.
- (14) Feng, J.; Chen, D.; Ni, W.; Yang, S.; Hu, Z., Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356, (9–10), 480-483.
- (15) Vazquez, C.; Vazquez, C.; Vazquez, C.; Carrillo, R.; Rodriguez, A.; Molina, R.; Gamboa, S. Paint Which Can Absorb Infrared Rays Through a Film of Nanoparticles. WO2013115633 (A1), 2013/08/08/, 2013.
- (16) Kocon, L.; Phalippou, J., *Aérogels. Aspect matériau*. Ed. Techniques Ingénieur: 2005; p 21.
- (17) Kistler, S. S., Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature* **1931**, 127, (3211), 741-741.

- (18) Tewari, P. H.; Hunt, A. J.; Lofftus, K. D., Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels. *Materials Letters* **1985**, 3, (9), 363-367.
- (19) Pekala, R. W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* **1989**, 24, (9), 3221-3227.
- (20) Meador, M. A. B.; Malow, E. J.; Silva, R.; Wright, S.; Quade, D.; Vivod, S. L.; Guo, H.; Guo, J.; Cakmak, M., Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, (2), 536-544.
- (21) Pekala, R. W.; Farmer, J. C.; Alviso, C. T.; Tran, T. D.; Mayer, S. T.; Miller, J. M.; Dunn, B., Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of non-crystalline solids* **1998**, 225, 74-80.
- (22) Kanamori, K.; Aizawa, M.; Nakanishi, K.; Hanada, T., Elastic organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels. *J Sol-Gel Sci Technol* **2008**, 48, (1-2), 172-181.
- (23) Aliev, A. E.; Mayo, N. K.; Baughman, R. H.; Avirovik, D.; Priya, S.; Zarnetske, M. R.; Blottman, J. B., Thermal management of thermoacoustic sound projectors using a free-standing carbon nanotube aerogel sheet as a heat source. *Nanotechnology* **2014**, 25, (40), 405704.
- (24) Kabiri, S.; Tran, D. N. H.; Altalhi, T.; Losic, D., Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal. *Carbon* **2014**, 80, 523-533.
- (25) Xu, Y.; Sheng, K.; Li, C.; Shi, G., Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano* **2010**, 4, (7), 4324-4330.
- (26) Guo, K.; Hu, Z.; Song, H.; Du, X.; Zhong, L.; Chen, X., Low-density graphene/carbon composite aerogels prepared at ambient pressure with high mechanical strength and low thermal conductivity. *RSC Adv.* **2014**, 5, (7), 5197-5204.
- (27) Chen, L.; Feng, M.; Zhan, H., Fundamental electrochemistry of three-dimensional graphene aerogels. *RSC Adv.* **2014**, 4, (58), 30689-30696.
- (28) Heath, L.; Thielemans, W., Cellulose nanowhisker aerogels. *Green Chemistry* **2010**, 12, (8), 1448-1453.
- (29) Alnaief, M.; Alzaitoun, M. A.; García-González, C. A.; Smirnova, I., Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 84, (3), 1011-1018.
- (30) Fischer, F.; Rigacci, A.; Pirard, R.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P., Cellulose-based aerogels. *Polymer* **2006**, 47, (22), 7636-7645.
- (31) Gavillon, R.; Budtova, T., Aerocellulose: New Highly Porous Cellulose Prepared from Cellulose-NaOH Aqueous Solutions. *Biomacromolecules* **2008**, 9, (1), 269-277.
- (32) Mehling, T.; Smirnova, I.; Guenther, U.; Neubert, R. H. H., Polysaccharide-based aerogels as drug carriers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, 355, (50), 2472-2479.

- (33) Quignard, F.; Valentin, R.; Di Renzo, F., Aerogel materials from marine polysaccharides. *New journal of chemistry* **2008**, 32, (8), 1300-1310.
- (34) Bendahou, D.; Bendahou, A.; Seantier, B.; Grohens, Y.; Kaddami, H., Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. *Industrial Crops and Products* **2015**, 65, 374-382.
- (35) Fricke, J., Aerogels — highly tenuous solids with fascinating properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, (1–3), 169-173.
- (36) Nguyen, S. T.; Feng, J.; Ng, S. K.; Wong, J. P. W.; Tan, V. B. C.; Duong, H. M., Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 445, 128-134.
- (37) Pierre, A. C.; Pajonk, G. M., Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews* **2002**, 102, (11), 4243-4266.
- (38) Alnaief, M.; Antonyuk, S.; Hentzschel, C. M.; Leopold, C. S.; Heinrich, S.; Smirnova, I., A novel process for coating of silica aerogel microspheres for controlled drug release applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 160, 167-173.
- (39) Swimm, K.; Reichenauer, G.; Vidi, S.; Ebert, H. P., Gas Pressure Dependence of the Heat Transport in Porous Solids with Pores Smaller than 10 μm . *Int J Thermophys* **2009**, 30, (4), 1329-1342.
- (40) Jones, S. M., Aerogel: Space exploration applications. *J Sol-Gel Sci Technol* **2006**, 40, (2-3), 351-357.
- (41) Zuo, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Miao, Y.-E.; Fan, W.; Liu, T., Polymer/Carbon-Based Hybrid Aerogels: Preparation, Properties and Applications. *Materials* **2015**, 8, (10), 6806-6848.
- (42) Wang, B.; Huang, L. X.; Mujumdar, A. S., Drying of nanosize products. In *Handbook of industrial drying*, 3rd edn ed.; CRC Press: New York, 2007; pp 713-727.
- (43) Reichenauer, G., Aerogels. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2000.
- (44) Pajonk, G. M.; Repellin-Lacroix, M.; Abouarnadasse, S.; Chaouki, J.; Klavana, D., Proceedings of the Fifth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels From sol-gel to aerogels and cryogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 121, (1), 66-67.
- (45) Svagan, A. J.; Samir, M. A.; Berglund, L. A.; others, Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. *ADVANCED MATERIALS-DEERFIELD BEACH THEN WEINHEIM-* **2008**, 20, (7), 1263.
- (46) Svagan, A. J.; Jensen, P.; Dvinskikh, S. V.; Furó, I.; Berglund, L. A., Towards tailored hierarchical structures in cellulose nanocomposite biofoams prepared by freezing/freeze-drying. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, (32), 6646.

- (47) Abdelwahed, W.; Degobert, G.; Stainmesse, S.; Fessi, H., Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, 58, (15), 1688-1713.
- (48) Liapis, A. I.; Pim, M. L.; Bruttini, R., Research and development needs and opportunities in freeze drying. *Drying technology* **1996**, 14, (6), 1265-1300.
- (49) Fisher, K.; Kurz, W., Fundamentals of solidification. *Trans Tech Publications* **1986**.
- (50) Scherer, G. W., Freezing gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 155, (1), 1-25.
- (51) Liapis, A. I.; Bruttini, R., A theory for the primary and secondary drying stages of the freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes: comparison between experimental data and theory. *Separations Technology* **1994**, 4, (3), 144-155.
- (52) Pelton, R., A model of the external surface of wood pulp fibers. *Nordic Pulp and Paper Research Journal (Sweden)* **1993**.
- (53) Millman, M. J.; Liapis, A. I.; Marchello, J. M., An analysis of the lyophilization process using a sorption-sublimation model and various operational policies. *AIChE Journal* **1985**, 31, (10), 1594-1604.
- (54) Flauder, S.; Heinze, T.; Müller, F. A., Cellulose scaffolds with an aligned and open porosity fabricated via ice-templating. *Cellulose* **2014**, 21, (1), 97-103.
- (55) Kocklenberg, R.; Mathieu, B.; Blacher, S.; Pirard, R.; Pirard, J. P.; Sobry, R.; Van den Bossche, G., Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 225, 8-13.
- (56) Zhu, S.; Ramaswamy, H. S.; Le Bail, A., Ice-crystal formation in gelatin gel during pressure shift versus conventional freezing. *Journal of Food Engineering* **2005**, 66, (1), 69-76.
- (57) Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T., Interaction between water and hydrophilic polymers. *Thermochimica Acta* **1998**, 308, (1), 3-22.
- (58) McCusker, L. B., IUPAC Nomenclature for Ordered Microporous and Mesoporous Materials and its Application to Non-zeolite Microporous Mineral Phases. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2005**, 57, (1), 1-16.
- (59) Hüsing, N.; Schubert, U., Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, (1-2), 22-45.
- (60) Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M. H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology* **2008**, 199, (1-3), 10-26.
- (61) Moner-Girona, M.; Roig, A.; Molins, E.; Martinez, E.; Esteve, J., Micromechanical properties of silica aerogels. *Applied physics letters* **1999**, 75, (5), 653-655.
- (62) Moner-Girona, M.; Roig, A.; Molins, E.; Llibre, J., Sol-gel route to direct formation of silica aerogel microparticles using supercritical solvents. *J Sol-Gel Sci Technol* **2003**, 26, (1-3), 645-649.

- (63) Rudaz, C.; Courson, R.; Bonnet, L.; Calas-Etienne, S.; Sallée, H.; Budtova, T., Aeropectin: Fully Biomass-Based Mechanically Strong and Thermal Superinsulating Aerogel. *Biomacromolecules* **2014**, 15, (6), 2188-2195.
- (64) Pirard, R.; Blacher, S.; Brouers, F.; Pirard, J. p., Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels. *Journal of Materials Research* **1995**, 10, (08), 2114-2119.
- (65) Pirard, R.; Alié, C.; Pirard, J.-P., Characterization of porous texture of hyperporous materials by mercury porosimetry using densification equation. *Powder Technology* **2002**, 128, (2-3), 242-247.
- (66) Shi, F.; Wang, L.; Liu, J., Synthesis and characterization of silica aerogels by a novel fast ambient pressure drying process. *Materials letters* **2006**, 60, (29), 3718-3722.
- (67) Kim, G. S.; Hyun, S. H., Synthesis and characterization of silica aerogel films for inter-metal dielectrics via ambient drying. *Thin Solid Films* **2004**, 460, (1), 190-200.
- (68) Kobayashi, Y.; Saito, T.; Isogai, A., Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, (39), 10394-10397.
- (69) Sing, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* **1985**, 57, (4), 603-619.
- (70) Reichenauer, G.; Scherer, G. W., Nitrogen sorption in aerogels. *Journal of non-crystalline solids* **2001**, 285, (1), 167-174.
- (71) Pierre, A. C.; Rigacci, A., SiO₂ Aerogels. In *Aerogels Handbook*, Aegerter, M. A.; Leventis, N.; Koebel, M. M., Eds. Springer New York: 2011; pp 21-45.
- (72) Wagh, P. B.; Begag, R.; Pajonk, G. M.; Rao, A. V.; Haranath, D., Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors. *Materials chemistry and physics* **1999**, 57, (3), 214-218.
- (73) Rao, A. V.; Kulkarni, M. M.; Amalnerkar, D. P.; Seth, T., Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes. *Applied surface science* **2003**, 206, (1), 262-270.
- (74) Colby, M. W.; Osaka, A.; Mackenzie, J. D., Effects of temperature on formation of silica gel. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 82, (1), 37-41.
- (75) Sinkó, K., Influence of chemical conditions on the nanoporous structure of silicate aerogels. *Materials* **2010**, 3, (1), 704-740.
- (76) Wong, J. C. H.; Kaymak, H.; Brunner, S.; Koebel, M. M., Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 183, 23-29.

- (77) Zhou, B.; Shen, J.; Wu, Y.; Wu, G.; Ni, X., Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, 27, (5), 1291-1294.
- (78) Koebel, M.; Rigacci, A.; Achard, P., Aerogel-based thermal superinsulation: an overview. *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, 63, (3), 315-339.
- (79) Ma, H.-S.; Roberts, A. P.; Prévost, J.-H.; Jullien, R.; Scherer, G. W., Mechanical structure–property relationship of aerogels. *Journal of non-crystalline solids* **2000**, 277, (2), 127-141.
- (80) Danilyuk, A. F.; Kravchenko, E. A.; Okunev, A. G.; Onuchin, A. P.; Shaurman, S. A., Synthesis of aerogel tiles with high light scattering length. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1999**, 433, (1), 406-407.
- (81) Buzykaev, A. R.; Danilyuk, A. F.; Ganzhur, S. F.; Kravchenko, E. A.; Onuchin, A. P., Measurement of optical parameters of aerogel. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1999**, 433, (1), 396-400.
- (82) Jensen, K. I.; Schultz, J. M.; Kristiansen, F. H., Development of windows based on highly insulating aerogel glazings. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 350, 351-357.
- (83) Emmerling, A.; Gross, J.; Gerlach, R.; Goswin, R.; Reichenauer, G.; Fricke, J.; Haubold, H. G., Isothermal sintering of SiO₂-aerogels. *Journal of non-crystalline solids* **1990**, 125, (3), 230-243.
- (84) Pajonk, G. M.; Manzalji, T., Synthesis of acrylonitrile from propylene and nitric oxide mixtures on PbO₂-ZrO₂ aerogel catalysts. *Catalysis letters* **1993**, 21, (3-4), 361-369.
- (85) Rousset, J. L.; Boukenter, A.; Champagnon, B.; Dumas, J.; Duval, E.; Quinson, J. F.; Serughetti, J., Granular structure and fractal domains of silica aerogels. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1990**, 2, (42), 8445.
- (86) Gesser, H. D.; Goswami, P. C., Aerogels and related porous materials. *Chemical Reviews* **1989**, 89, (4), 765-788.
- (87) Wang, C.-T.; Wu, C.-L.; Chen, I. C.; Huang, Y.-H., Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, 107, (1), 402-410.
- (88) Li, Y. K.; Yang, D.-K.; Chen, Y.-C.; Su, H.-J.; Wu, J.-C.; Chen-Yang, Y. W., A novel three-dimensional aerogel biochip for molecular recognition of nucleotide acids. *Acta Biomaterialia* **2010**, 6, (4), 1462-1470.
- (89) Nuckols, M. L.; Chao, J. C.; Swiergosz, M. J. *Manned evaluation of a prototype composite cold water diving garment using liquids and superinsulation aerogel materials*; DTIC Document: 2005, 2005.
- (90) Loschiavo, S. R., Availability of food as a factor in effectiveness of a silica aerogel against the merchant grain beetle (Coleoptera: Cucujidae). *Journal of economic entomology* **1988**, 81, (4), 1237-1240.

- (91) Novak, B. M.; Auerbach, D.; Verrier, C., Low-density, mutually interpenetrating organic-inorganic composite materials via supercritical drying techniques. *Chemistry of materials* **1994**, 6, (3), 282-286.
- (92) Esquivias, L.; Mackenzie, J. D.; Chung, Y. J.; Hu, Y., Rubbery ormosils and their applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 147, 271-279.
- (93) Kanamori, K., Organic-inorganic hybrid aerogels with high mechanical properties via organotrialkoxysilane-derived sol-gel process. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2011**, 119, (1385), 16-22.
- (94) Leventis, N.; Sotiriou-Leventis, C.; Zhang, G.; Rawashdeh, A.-M. M., Nanoengineering strong silica aerogels. *Nano Lett.* **2002**, 2, (9), 957-960.
- (95) Meador, M. A. B.; Fabrizio, E. F.; Ilhan, F.; Dass, A.; Zhang, G.; Vassilaras, P.; Johnston, J. C.; Leventis, N., Cross-linking amine-modified silica aerogels with epoxies: mechanically strong lightweight porous materials. *Chemistry of materials* **2005**, 17, (5), 1085-1098.
- (96) Demilecamps, A. Synthesis and characterization of polysaccharide-silica composite aerogels for thermal superinsulation. phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- (97) Koga, H.; Saito, T.; Kitaoka, T.; Nogi, M.; Suganuma, K.; Isogai, A., Transparent, Conductive, and Printable Composites Consisting of TEMPO-Oxidized Nanocellulose and Carbon Nanotube. *Biomacromolecules* **2013**, 14, (4), 1160-1165.
- (98) Mikkonen, K. S.; Parikka, K.; Ghafar, A.; Tenkanen, M., Prospects of polysaccharide aerogels as modern advanced food materials. *Trends in Food Science & Technology*.
- (99) Crosslinked polysaccharide gel compositions for medical and cosmetic applications.
- (100) Wang, W.; Wang, S.-X.; Guan, H.-S., The antiviral activities and mechanisms of marine polysaccharides: an overview. *Marine drugs* **2012**, 10, (12), 2795-2816.
- (101) Jagur-Grodzinski, J., Polymeric gels and hydrogels for biomedical and pharmaceutical applications. *Polymers for Advanced Technologies* **2010**, 21, (1), 27-47.
- (102) Cirillo, G.; Spizzirri, U. G.; Iemma, F., *Functional Polymers in Food Science: From Technology to Biology, Volume 1: Food Packaging*. John Wiley & Sons: 2015; p 452.
- (103) Salarbashi, D.; Tajik, S.; Shojaee-Aliabadi, S.; Ghasemlou, M.; Moayyed, H.; Khaksar, R.; Noghabi, M. S., Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporated Zataria multiflora Boiss and Mentha pulegium essential oils. *Food Chemistry* **2014**, 146, 614-622.
- (104) Malafaya, P. B.; Silva, G. A.; Reis, R. L., Natural-origin polymers as carriers and scaffolds for biomolecules and cell delivery in tissue engineering applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2007**, 59, (4), 207-233.
- (105) Huang, H.-J.; Yuan, W.-K.; Chen, X. D., Microencapsulation Based on Emulsification for Producing Pharmaceutical Products: A Literature Review. *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* **2006**, 14, (3-4), 515-544.

- (106) García-González, C. A.; Alnaief, M.; Smirnova, I., Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 86, (4), 1425-1438.
- (107) Ellis, R. P.; Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanston, J. S.; Tiller, S. A., Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1998**, 77, (3), 289-311.
- (108) Jenkins, P. J.; Donald, A. M., The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules* **1995**, 17, (6), 315-321.
- (109) Wootton, M.; Bamunuarachchi, A., Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. II. Effect of heating rate and moisture level. *Starch-Stärke* **1979**, 31, (8), 262-264.
- (110) Barker, E. D., *Starch-based hydrogel for biomedical applications*. Google Patents: 2009.
- (111) White, R. J.; Budarin, V. L.; Clark, J. H., Tuneable Mesoporous Materials from α -D-Polysaccharides. *ChemSusChem* **2008**, 1, (5), 408-411.
- (112) Glenn, G. M.; Stern, D. J., *Starch-based microcellular foams*. Google Patents: 1999.
- (113) Domb, A. J.; Kost, J.; Wiseman, D., *Handbook of biodegradable polymers*. CRC press: 1998; Vol. 7.
- (114) Dumitriu, S., *Polysaccharides: structural diversity and functional versatility*. CRC press: 2004.
- (115) Walter, R. H.; others, *Polysaccharide association structures in food*. M. Dekker: 1998.
- (116) Grant, G. T.; Morris, E. R.; Rees, D. A.; Smith, P. J. C.; Thom, D., Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS letters* **1973**, 32, (1), 195-198.
- (117) Phillips, G. O.; Williams, P. A., *Handbook of hydrocolloids*. Elsevier: 2009.
- (118) Robitzer, M.; David, L.; Rochas, C.; Renzo, F. D.; Quignard, F., Nanostructure of calcium alginate aerogels obtained from multistep solvent exchange route. *Langmuir* **2008**, 24, (21), 12547-12552.
- (119) Robitzer, M.; Di Renzo, F.; Quignard, F., Natural materials with high surface area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 140, (1), 9-16.
- (120) White, R. J.; Antonio, C.; Budarin, V. L.; Bergström, E.; Thomas-Oates, J.; Clark, J. H., Polysaccharide-Derived Carbons for Polar Analyte Separations. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, (11), 1834-1841.
- (121) Valentin, R.; Horga, R.; Bonelli, B.; Garrone, E.; Di Renzo, F.; Quignard, F. In *Acidity of alginate aerogels studied by FTIR spectroscopy of probe molecules*, 2005, 2005; Wiley Online Library: 2005; pp 71-77.

- (122) Deze, E. G.; Papageorgiou, S. K.; Favvas, E. P.; Katsaros, F. K., Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: effect of porosity in Cu²⁺ and Cd²⁺ ion sorption. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 209, 537-546.
- (123) Sriamornsak, P., Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A review. *Silpakorn University International Journal* **2003**, 3, (1-2), 206-228.
- (124) White, R. J.; Budarin, V. L.; Clark, J. H., Pectin-Derived Porous Materials. *Chemistry—A European Journal* **2010**, 16, (4), 1326-1335.
- (125) Klemm, D., *Comprehensive cellulose chemistry. Vol. 2, Vol. 2*. Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- (126) Lerouxel, O.; Cavalier, D. M.; Liepman, A. H.; Keegstra, K., Biosynthesis of plant cell wall polysaccharides—a complex process. *Current opinion in plant biology* **2006**, 9, (6), 621-630.
- (127) Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (22), 3358-3393.
- (128) Frey-Wyssling, V. A.; Mühlethaler, K., Die elementarfibrillen der cellulose. *Makromol. Chem.* **1963**, 62, (1), 25-30.
- (129) Fernandes, A. N.; Thomas, L. H.; Altaner, C. M.; Callow, P.; Forsyth, V. T.; Apperley, D. C.; Kennedy, C. J.; Jarvis, M. C., Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *PNAS* **2011**, 108, (47), E1195-E1203.
- (130) Zhu, H.; Jia, Z.; Chen, Y.; Weadock, N.; Wan, J.; Vaaland, O.; Han, X.; Li, T.; Hu, L., Tin Anode for Sodium-Ion Batteries Using Natural Wood Fiber as a Mechanical Buffer and Electrolyte Reservoir. *Nano Lett.* **2013**, 13, (7), 3093-3100.
- (131) Tashiro, K.; Kobayashi, M., Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. *Polymer* **1991**, 32, (8), 1516-1526.
- (132) Nechyporchuk, O.; Belgacem, M. N.; Bras, J., Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* **2016**.
- (133) O'Sullivan, A. C., Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* **1997**, 4, (3), 173-207.
- (134) Atalla, R. H.; Vanderhart, D. L., Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science* **1984**, 223, (4633), 283-285.
- (135) Guezennec, C. Développement de nouveaux matériaux d'emballage à partir de micro-et nanofibrilles de cellulose. Université de Grenoble, 2012.
- (136) Battista, O. A.; Coppick, S.; Howsmon, J. A.; Morehead, F. F.; Sisson, W. A., Level-Off Degree of Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry* **1956**, 48, (2), 333-335.
- (137) de Souza Lima, M. M.; Borsali, R., Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, (7), 771-787.
- (138) Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules* **2005**, 6, (2), 612-626.

- (139) Rånby, B. G.; Banderet, A.; Sillén, L. G., Aqueous Colloidal Solutions of Cellulose Micelles. *Acta Chemica Scandinavica* **1949**, 3, 649-650.
- (140) L.e, W.; M, M.; A.a, D. A., A CHLORITE HOLOCELLULOSE, ITS FRACTIONATION AND BEARING ON SUMMATIVE WOOD ANALYSIS AND STUDIES ON THE HEMICELLULOSES. **1946**, 122, (2), 35-43.
- (141) Rånby, B. G., Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, (0), 158-164.
- (142) Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Koch, M. J., Some hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape. *Journal of Colloid Science* **1961**, 16, (4), 327-344.
- (143) Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Walter, N. M., Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. **1959**.
- (144) Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault, R. H.; Gray, D. G., Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules* **1992**, 14, (3), 170-172.
- (145) Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaille, J. Y., Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers. *Macromolecules* **1995**, 28, (18), 6365-6367.
- (146) Dong, X. M.; Revol, J.-F.; Gray, D. G., Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose* **1998**, 5, (1), 19-32.
- (147) de Souza Lima, M. M.; Borsali, R., Static and Dynamic Light Scattering from Polyelectrolyte Microcrystal Cellulose. *Langmuir* **2002**, 18, (4), 992-996.
- (148) Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T., Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 142, (1), 75-82.
- (149) Dong, X. M.; Kimura, T.; Revol, J.-F.; Gray, D. G., Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir* **1996**, 12, (8), 2076-2082.
- (150) Dufresne, A., Nanoparticules cellulosiques: propriétés et applications à l'emballage. In 2013.
- (151) Eichhorn, S. J.; Baillie, C. A.; Zafeiropoulos, N.; Mwaikambo, L. Y.; Ansell, M. P.; Dufresne, A.; Entwistle, K. M.; Herrera-Franco, P. J.; Escamilla, G. C.; Groom, L.; Hughes, M.; Hill, C.; Rials, T. G.; Wild, P. M., Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science* **2001**, 36, (9), 2107-2131.
- (152) Ye, L. J.; Wang, H. Q.; Yao, Z., Effect of surface modification with silane coupling agent on enhancing pzc value and enzyme loading capacity of mesoporous TiO₂ whiskers. *CIESC J* **2013**, 64, 2160-2168.

- (153) Li, Q.; Zhou, J.; Zhang, L., Structure and properties of the nanocomposite films of chitosan reinforced with cellulose whiskers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2009**, 47, (11), 1069-1077.
- (154) Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A., Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules* **2009**, 10, (2), 425-432.
- (155) Turbak, A. F.; Snyder, F. W.; Sandberg, K. R. In *Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential*, 1983, 1983; ITT Rayonier Inc., Shelton, WA: 1983.
- (156) Herrick, F. W.; Casebier, R. L.; Hamilton, J. K.; Sandberg, K. R. In *Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility*, 1983, 1983; ITT Rayonier Inc., Shelton, WA: 1983.
- (157) Yano, H.; Sugiyama, J.; Nakagaito, A. N.; Nogi, M.; Matsuura, T.; Hikita, M.; Handa, K., Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers. *Advanced Materials* **2005**, 17, (2), 153-155.
- (158) Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T., Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules* **2009**, 10, (9), 2571-2576.
- (159) Chen, W.; Li, Q.; Wang, Y.; Yi, X.; Zeng, J.; Yu, H.; Liu, Y.; Li, J., Comparative Study of Aerogels Obtained from Differently Prepared Nanocellulose Fibers. *ChemSusChem* **2014**, 7, (1), 154-161.
- (160) Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H., Optically transparent nanofiber paper. *Advanced materials* **2009**, 21, (16), 1595-1598.
- (161) Nogi, M.; Yano, H., Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. *Advanced Materials* **2008**, 20, (10), 1849-1852.
- (162) Capadona, J. R.; Shanmuganathan, K.; Tyler, D. J.; Rowan, S. J.; Weder, C., Stimuli-responsive polymer nanocomposites inspired by the sea cucumber dermis. *Science* **2008**, 319, (5868), 1370-1374.
- (163) Capadona, J. R.; Van Den Berg, O.; Capadona, L. A.; Schroeter, M.; Rowan, S. J.; Tyler, D. J.; Weder, C., A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, (12), 765-769.
- (164) Walther, A.; Timonen, J. V. I.; Díez, I.; Laukkanen, A.; Ikkala, O., Multifunctional high-performance biofibers based on wet-extrusion of renewable native cellulose nanofibrils. *Advanced Materials* **2011**, 23, (26), 2924-2928.
- (165) Shopsowitz, K. E.; Qi, H.; Hamad, W. Y.; MacLachlan, M. J., Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures. *Nature* **2010**, 468, (7322), 422-425.
- (166) Hu, X. J.; Prasher, R.; Lofgreen, K., Ultralow thermal conductivity of nanoparticle packed bed. *Applied Physics Letters* **2007**, 91, (20), 203113.

- (167) Pääkkö, M.; Vapaavuori, J.; Silvennoinen, R.; Kosonen, H.; Ankerfors, M.; Lindström, T.; Berglund, L. A.; Ikkala, O., Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter* **2008**, 4, (12), 2492-2499.
- (168) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, (7), 3941-3994.
- (169) Dufresne, A.; Dupeyre, D.; Vignon, M. R., Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 76, (14), 2080-2092.
- (170) Nakagaito, A. N.; Yano, H., The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A* **2004**, 78, (4), 547-552.
- (171) Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H.; Nogi, M., Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. *Applied Physics A* **2005**, 81, (6), 1109-1112.
- (172) Wang, B.; Sain, M., Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Composites Science and Technology* **2007**, 67, (11–12), 2521-2527.
- (173) Henriksson, M.; Henriksson, G.; Berglund, L. A.; Lindström, T., An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal* **2007**, 43, (8), 3434-3441.
- (174) Besbes, I.; Alila, S.; Boufi, S., Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 84, (3), 975-983.
- (175) Liimatainen, H.; Visanko, M.; Sirviö, J. A.; Hormi, O. E. O.; Niinimäki, J., Enhancement of the Nanofibrillation of Wood Cellulose through Sequential Periodate–Chlorite Oxidation. *Biomacromolecules* **2012**, 13, (5), 1592-1597.
- (176) Zimmermann, T.; Pöhler, E.; Geiger, T., Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6, (9), 754-761.
- (177) Taipale, T.; Österberg, M.; Nykänen, A.; Ruokolainen, J.; Laine, J., Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* **2010**, 17, (5), 1005-1020.
- (178) Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; Lindström, T., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* **2007**, 8, (6), 1934-1941.
- (179) Siqueira, G.; Tapin-Lingua, S.; Bras, J.; Perez, D. d. S.; Dufresne, A., Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose* **2010**, 17, (6), 1147-1158.

- (180) Aulin, C.; Johansson, E.; Wågberg, L.; Lindström, T., Self-Organized Films from Cellulose I Nanofibrils Using the Layer-by-Layer Technique. *Biomacromolecules* **2010**, 11, (4), 872-882.
- (181) Eyholzer, C.; Lopez-Suevos, F.; Tingaut, P.; Zimmermann, T.; Oksman, K., Reinforcing effect of carboxymethylated nanofibrillated cellulose powder on hydroxypropyl. *Cellulose* **2010**, 17, (4), 793-802.
- (182) Zimmermann, T.; Bordeanu, N.; Strub, E., Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers* **2010**, 79, (4), 1086-1093.
- (183) Iwamoto, S.; Nakagaito, A. N.; Yano, H., Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics A* **2007**, 89, (2), 461-466.
- (184) Spence, K. L.; Venditti, R. A.; Rojas, O. J.; Habibi, Y.; Pawlak, J. J., A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose* **2011**, 18, (4), 1097-1111.
- (185) Bulota, M.; Kreitsmann, K.; Hughes, M.; Paltakari, J., Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 126, (S1), E449-E458.
- (186) Jonoobi, M.; Mathew, A. P.; Oksman, K., Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products* **2012**, 40, 232-238.
- (187) Nechyporchuk, O.; Pignon, F.; Belgacem, M. N., Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process. *Journal of Materials Science* **2014**, 50, (2), 531-541.
- (188) Taniguchi, T.; Okamura, K., New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International* **1998**, 47, (3), 291-294.
- (189) Tejado, A.; Alam, M. N.; Antal, M.; Yang, H.; van de Ven, T. G. M., Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose* **2012**, 19, (3), 831-842.
- (190) Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A., Nanocellulosen: eine neue Familie naturbasierter Materialien. *Angewandte Chemie* **2011**, 123, (24), 5550-5580.
- (191) Bäckström, M.; Bolivar, S.; Paltakari, J., Effect of ionic form on fibrillation and the development of the fibre network strength during the refining of the kraft pulps. *O Papel: revista mensal de tecnologia em celulose e papel* **2012**, 73, (7), 57-65.
- (192) Wågberg, L.; Winter, L.; Ödberg, L.; Lindström, T., On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials. *Colloids and Surfaces* **1987**, 27, (1), 163-173.
- (193) Wågberg, L.; Decher, G.; Norgren, M.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Axnäs, K., The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* **2008**, 24, (3), 784-795.

- (194) Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Vignon, M.; Isogai, A., Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, 7, (6), 1687-1691.
- (195) De Nooy, A. E. J.; Besemer, A. C.; van Bekkum, H., Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydrate research* **1995**, 269, (1), 89-98.
- (196) Isogai, A.; Kato, Y., Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-mediated Oxidation. *Cellulose* **1998**, 5, (3), 153-164.
- (197) Saito, T.; Isogai, A., Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 289, (1), 219-225.
- (198) Bolaski, W., Gallatin, A., Gallatin, J.C. Enzymatic conversion of cellulosic fibers. 1962.
- (199) Janardhnan, S.; Sain, M. M., Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach. *Bioresources* **2007**, 1, (2), 176-188.
- (200) Jayant, M.; Rashmi, J.; Shailendra, M.; Deepesh, Y., Production of cellulase by different co-culture of *Aspergillus niger* and *Penicillium chrysogenum* from waste paper, cotton waste and baggase. *Journal of Yeast and Fungal Research* **2011**, 2, (2), 24-27.
- (201) Qing, Y.; Sabo, R.; Zhu, J. Y.; Agarwal, U.; Cai, Z.; Wu, Y., A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate Polymers* **2013**, 97, (1), 226-234.
- (202) Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; others, Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **2007**, 8, (6), 1934-1941.
- (203) Liu, H.; Fu, S.; Zhu, J. Y.; Li, H.; Zhan, H., Visualization of enzymatic hydrolysis of cellulose using AFM phase imaging. *Enzyme and Microbial Technology* **2009**, 45, (4), 274-281.
- (204) Innerlohinger, J.; Weber, H. K.; Kraft, G., Aerocellulose: Aerogels and Aerogel-like Materials made from Cellulose. *Macromolecular Symposia* **2006**, 244, (1), 126-135.
- (205) Liebner, F.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Haimer, E.; Wendland, M., Cellulose aerogels: highly porous, ultra-lightweight materials. *Holzforchung* **2008**, 62, (2), 129-135.
- (206) Duchemin, B. J. C.; Staiger, M. P.; Tucker, N.; Newman, R. H., Aerocellulose based on all-cellulose composites. *Journal of applied polymer science* **2010**, 115, (1), 216-221.
- (207) Cai, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S.; Zhang, L., Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution. *ChemSusChem* **2008**, 1, (1-2), 149-154.
- (208) Sescousse, R.; Gavillon, R.; Budtova, T., Aerocellulose from cellulose-ionic liquid solutions: Preparation, properties and comparison with cellulose-NaOH and cellulose-NMMO routes. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 83, (4), 1766-1774.

- (209) Tsiptsias, C.; Stefopoulos, A.; Kokkinomalis, I.; Papadopoulou, L.; Panayiotou, C., Development of micro-and nano-porous composite materials by processing cellulose with ionic liquids and supercritical CO₂. *Green Chemistry* **2008**, 10, (9), 965-971.
- (210) Deng, M.; Zhou, Q.; Du, A.; van Kasteren, J.; Wang, Y., Preparation of nanoporous cellulose foams from cellulose-ionic liquid solutions. *Materials Letters* **2009**, 63, (21), 1851-1854.
- (211) Biganska, O.; Navard, P., Morphology of cellulose objects regenerated from cellulose-N-methylmorpholine N-oxide-water solutions. *Cellulose* **2009**, 16, (2), 179-188.
- (212) Hoepfner, S.; Ratke, L.; Milow, B., Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. *Cellulose* **2008**, 15, (1), 121-129.
- (213) Liebner, F.; Haimer, E.; Potthast, A.; Loidl, D.; Tschegg, S.; Neouze, M.-A.; Wendland, M.; Rosenau, T., Cellulosic aerogels as ultra-lightweight materials. Part 2: Synthesis and properties 2nd ICC 2007, Tokyo, Japan, October 25-29, 2007. *Holzforschung* **2009**, 63, (1), 3-11.
- (214) Sescousse, R.; Gavillon, R.; Budtova, T., Wet and dry highly porous cellulose beads from cellulose-NaOH-water solutions: influence of the preparation conditions on beads shape and encapsulation of inorganic particles. *Journal of Materials Science* **2010**, 46, (3), 759-765.
- (215) Shi, J.; Lu, L.; Guo, W.; Sun, Y.; Cao, Y., An environment-friendly thermal insulation material from cellulose and plasma modification. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, (5), 3652-3658.
- (216) Olsson, R. T.; Samir, M. A. S. A.; Salazar-Alvarez, G.; Belova, L.; Ström, V.; Berglund, L. A.; Ikkala, O.; Nogues, J.; Gedde, U. W., Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nature nanotechnology* **2010**, 5, (8), 584-588.
- (217) Wang, M.; Anoshkin, I. V.; Nasibulin, A. G.; Korhonen, J. T.; Seitsonen, J.; Pere, J.; Kauppinen, E. I.; Ras, R. H. A.; Ikkala, O., Modifying Native Nanocellulose Aerogels with Carbon Nanotubes for Mechanoresponsive Conductivity and Pressure Sensing. *Advanced Materials* **2013**, 25, (17), 2428-2432.
- (218) Hamedi, M.; Karabulut, E.; Marais, A.; Herland, A.; Nyström, G.; Wågberg, L., Nanocellulose Aerogels Functionalized by Rapid Layer-by-Layer Assembly for High Charge Storage and Beyond. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, (46), 12038-12042.
- (219) Sehaqui, H.; Allais, M.; Zhou, Q.; Berglund, L. A., Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology* **2011**, 71, (3), 382-387.
- (220) Silva, T. C. F.; Habibi, Y.; Colodette, J. L.; Elder, T.; Lucia, L. A., A fundamental investigation of the microarchitecture and mechanical properties of tempo-oxidized nanofibrillated cellulose (NFC)-based aerogels. *Cellulose* **2012**, 19, (6), 1945-1956.
- (221) Aulin, C.; Netrval, J.; Wågberg, L.; Lindström, T., Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter* **2010**, 6, (14), 3298-3305.

- (222) Sehaqui, H.; Salajková, M.; Zhou, Q.; Berglund, L. A., Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions. *Soft Matter* **2010**, 6, (8), 1824-1832.
- (223) Jennings, T. A., *Lyophilization: Introduction and Basic Principles*. CRC Press: 1999.
- (224) Sehaqui, H.; Zhou, Q.; Berglund, L. A., High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology* **2011**, 71, (13), 1593-1599.

Chapitre II Matériels et Méthodes

Introduction

Ce chapitre présente les matériaux, les procédures de préparation des aérogels de NFC et les méthodes de caractérisation utilisées lors de ce travail de thèse.

Dans un premier temps, la procédure d'extraction des NFCs à partir d'une pâte de cellulose ainsi que les types de nanofibres de cellulose commerciales utilisées seront présentés. Les différents réactifs nécessaires à la réalisation de ces protocoles seront également décrits. Les NFC seront imagées par microscopie à force atomique afin d'étudier leur morphologie. La conductimétrie sera utilisée pour déterminer la charge des NFC formées.

La préparation des aérogels à base de nanofibres de cellulose sera décrite par les deux principales étapes : gélification et séchage par lyophilisation.

Les hydrogels formés à partir des NFCs et précurseurs des aérogels seront caractérisés par deux techniques. L'agrégation des NFC en fonction de la force ionique ou du pH sera étudiée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). La rhéologie sera utilisée pour mieux comprendre la gélification des suspensions aqueuses.

Les hydrogels de NFC seront séchés par lyophilisation pour l'obtention des aérogels. Les aérogels préparés seront ensuite caractérisés. Leur morphologie sera évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'adsorption/désorption d'azote servira à mesurer leur surface spécifique et la distribution de la taille des pores. Les propriétés mécaniques seront analysées par compression uni-axiale et déterminées par le module de compression, la limite d'élasticité, la limite de déformation et l'énergie absorbée au cours de la déformation. Enfin, la conductivité thermique effective sera déterminée par la méthode du ruban chaud. Le dispositif sera décrit et mis au point à travers un étalonnage robuste.

1. Les Nanofibrilles de cellulose

1.1.Extraction de NFC à partir d'une pâte de cellulose

1.1.1. Matière première

1.1.1.1. Pâte de cellulose

Une pâte commerciale kraft blanchie de résineux a été fournie par Zellstof Stendal GmbH (Arneburg, Allemagne) sous la forme de fibres humides avec un teneur en eau de 70 %. La pâte a été purifiée avec du NaClO_2 à 0,3 % en masse dans une solution tampon d'acétate de sodium à pH 4,8 et à 60 °C pendant 2 heures. La pâte, qui est devenue complètement blanche lors du traitement de purification, a été ensuite lavée à l'eau par filtration et stocké à 4 °C.

1.1.1.2. Réactifs

Pour réaliser le protocole d'extraction des NFCs à partir de la pâte de cellulose, plusieurs réactifs sont nécessaires. Tout d'abord, le radical 4-Acétamido-(2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy a été acheté avec une pureté supérieure à 97 %.

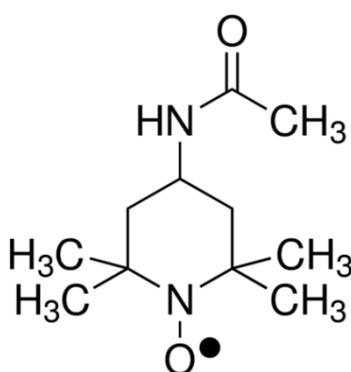


Figure II-1: Radical 4-acétamido-TEMPO

Il est également nécessaire d'avoir de l'hypochlorite de sodium HClO . Sa densité est de 1,206 g/mL à 25 °C. Ensuite, il faut du chlorite de sodium, HClO_2 dont la pureté est de 80

%. Enfin, il sera nécessaire d'utiliser une solution tampon d'acétate de sodium à pH 4,8. Elle a été préparée à partir de 100 mL d'acide acétique 0,2 N, 150 mL d'acétate de sodium 0,2 N et 250 mL d'eau milliQ™. Toutes ces molécules et solutions ont été achetées chez Sigma-Aldrich et utilisées sans purification supplémentaire.

1.1.2. Procédure

Les nanofibres de cellulose ont été préparées suivant le protocole décrit par Saito et al.¹ avec quelques modifications mineures. La pâte de cellulose émiétée (10 g) a été mise en suspension dans une solution tampon d'acétate de sodium 0.1M (500 ml, pH 4,8). Le ballon tricol contenant ce mélange a été introduit dans un bain d'éthylène glycol à 41 °C. Le radical TEMPO (1,08 g, 5 mmol) et le chlorite de sodium (80 %, 56,53 g, 0,5 mol) ont été dissouts dans la solution tampon utilisée en tant que milieu d'oxydation, puis versés dans le ballon. Ensuite, la solution d'hypochlorite de sodium 1,7 M (30 mL, 50 mmol) a été ajoutée au mélange qui est resté sous agitation à 500 rpm et à 41 °C pendant 48 h. La Figure II-2 montre le mécanisme de la réaction d'oxydation.

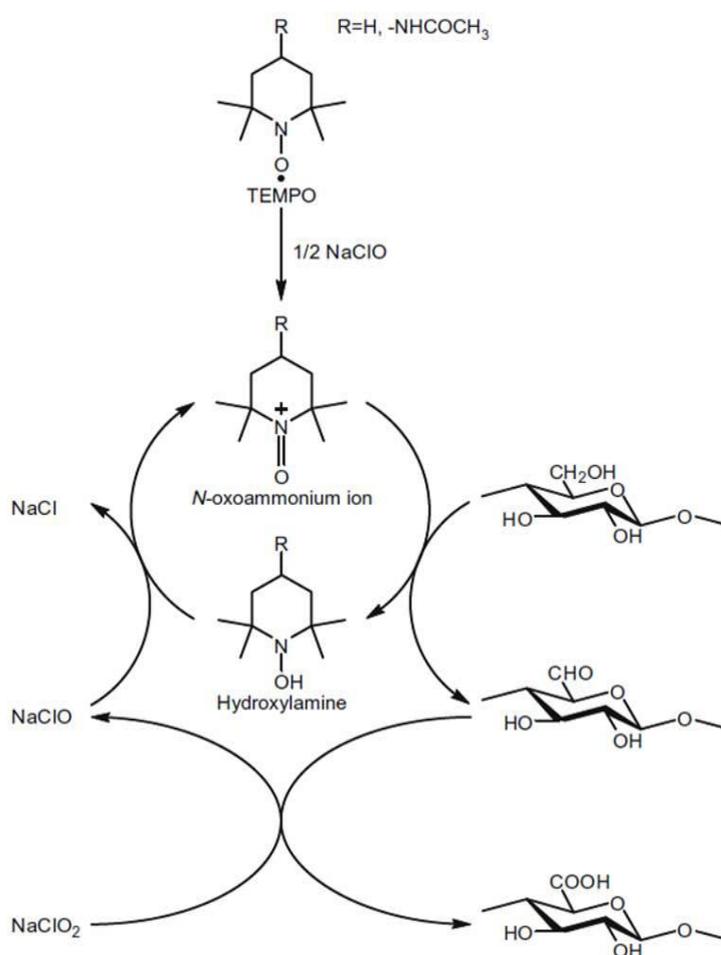


Figure II-2: Mécanisme de la réaction d'oxydation assistée par TEMPO. Image provenant de (Hirota, 2009), droit d'auteur (2009), avec l'autorisation d'Elsevier.²

Après refroidissement de la suspension à température ambiante, la pâte oxydée a été lavée soigneusement avec de l'eau milliQ™ par filtration. Une fois lavée, elle a été mise en suspension à nouveau dans l'eau milliQ™ et traitée mécaniquement avec un mixeur (Waring Blender commercial) pendant 10 min à 12 000 tours par minute. Une homogénéisation par lots de 100 ml a été ensuite réalisée avec un ULTRA-TURRAX® (Hudolph Instruments, Allemagne) pendant deux cycles de 4 minutes à 20 000 rpm. À la fin de cette étape, la solution a été sonicuée par lots de 250 mL pendant 4 min, en utilisant un homogénéisateur à ultrasons (Qsonica sonicateur, Delta Labo, Avignon, France) avec une puissance de sortie de 300 W (diamètre de la pointe de la sonde : 12,7 mm). L'amplitude du sonicateur a été fixée à

20 % et l'énergie délivrée au bout de 4 minutes était d'environ 8000 J. Finalement, la suspension a été centrifugée pendant 30 min à 14000 rpm et 4 °C afin de récupérer le surnageant. La suspension de NFC obtenue a été introduite dans un boudin de dialyse Espectra/Por[®] avec un seuil de 12 à 14 KDa et immergée dans un volume d'eau milliQ[™] dix fois plus grand. L'eau a été changée deux fois par jour pendant 10 jours. L'objectif de cette dialyse était la purification de la suspension.

Les suspensions de NFC obtenues au laboratoire ont une concentration moyenne de $1,69 \pm 0,05$ g/l. Leur teneur en carboxylate a été mesurée par conductimétrie et vaut 1,34 mmol/g.

1.2. Les Nanofibres de cellulose (NFC) commerciales

1.2.1. NFC TEMPO

Des nanofibres de cellulose, NFC TEMPO, ont été achetées à l'EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology) en Suisse. Elles ont été produites par un pré traitement d'oxydation spécifique assistée par le radical TEMPO suivi d'un traitement mécanique. Leur teneur en carboxylate est de $1,12$ mmol/g d'après les indications du fournisseur. Elles sont fournies sous la forme de suspension aqueuse à 1 % en masse.

1.2.2. NFC Enzymatiques

Les NFC produites par un pré traitement enzymatique suivi d'un traitement mécanique ont été achetées au CTP (Centre Technique du Papier) à Grenoble. Elles ont été produites à partir d'une pâte à papier commerciale blanchie qui a été mise en suspension dans l'eau avec un système d'agitation. Ensuite, cette pâte est soumise à un traitement mécaniquement avec un raffineur afin d'ouvrir la structure des fibres. Puis, la suspension a subi un traitement enzymatique d'une heure avec une solution de cellulases. Finalement, quatre passages par un traitement mécanique de raffinage à 1500 bars ont été réalisés suivis d'une étape d'homogénéisation. Les nanofibres sont obtenues sous la forme d'une suspension aqueuse à 2

% en masse et elles ont une longueur moyenne inférieure à 300 μm d'après les informations données par le fournisseur. Ces fibres seront appelées « NFC Enzymatiques » dans ce qui suit.

1.3. Caractérisation des NFCs

1.3.1. Microscopie à force atomique

La morphologie des NFC a été caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). Après le collage d'un substrat de mica préalablement clivé sur un disque métallique, une goutte de la dispersion de NFC a été déposée dessus. Les NFC ont été ensuite imagées par AFM avec un appareil multimode équipé du Nanoscope III-A (Bruckernano, Santa Barbara, États-Unis). Les images ont été réalisées en mode contact. Les pointes (DNP-10, Bruckernano) fabriquées en Si_3N_4 ont une constante de raideur de 0,24 N/m. La vitesse de formation d'image a été comprise entre 1 et 2 Hz en fonction de la surface. Les images obtenues ont été traitées avec les logiciels Nanoscope version 6,13 R1 et Gwyddion v 2.29.

1.3.2. Conductimétrie

La teneur en carboxylate a été mesurée par titrage conductimétrique (SCAN-CM65: 02, 2002). Un volume de 15 mL de suspension de NFC a été mise en suspension avec 15 mL de solution d'acide chlorhydrique 0,01M jusqu'à l'obtention d'une solution stable et acide. Le mélange a ensuite été titré avec un volume de solution d'hydroxyde de sodium 0,01 M. La Figure I.3 montre la conductivité corrigée en fonction de la quantité de NaOH ajoutée. La conductivité corrigée est calculée à partir de la conductivité mesurée par l'équation (II.1).

$$\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma_{\text{mesurée}} \cdot \frac{V_i + V_{\text{NaOH}}}{V_i} \quad (\text{II.1})$$

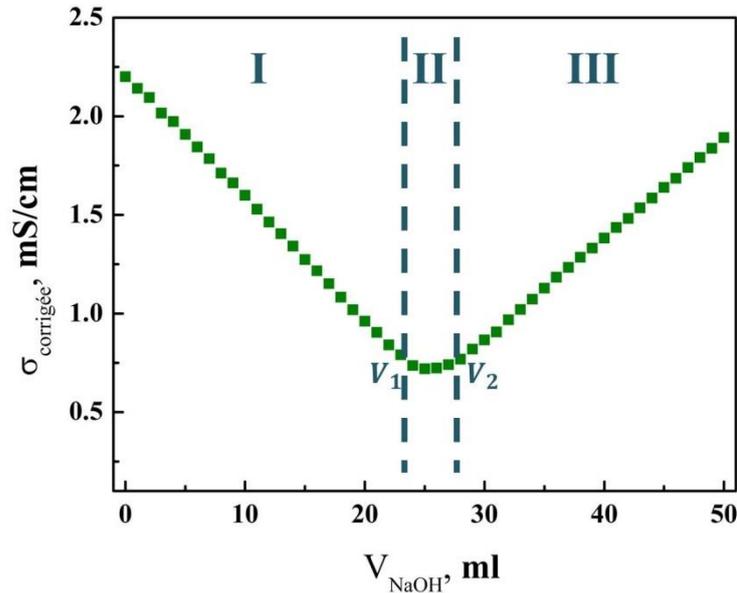


Figure II-3: Courbe de titration des nanofibres de cellulose oxydée TEMPO permettant le calcul de la teneur en groupes carboxylate.

La courbe de titration est caractérisée par trois domaines différents. Dans le premier domaine (Figure I.3, I), la conductivité de la solution diminue lorsque la quantité de base augmente en raison de la neutralisation des groupes acides forts présents. Quand tous les protons acides ont réagi avec les ions hydroxyle et comme l'addition de base forte continue, une neutralisation des groupes carboxyliques se produit. Cette neutralisation, au cours de laquelle la conductivité reste presque constante, constitue le deuxième domaine (Figure I.3, II). Finalement, le troisième domaine est caractérisé par une augmentation de la conductivité, résultat d'une accumulation des ions hydroxyle en excès.

La quantité totale de groupes carboxylate peut être déterminée à partir du volume initial et du volume final du deuxième domaine de la courbe à travers de l'équation (II.3).³

$$C_{COOH} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{NaOH}}{m} \quad (\text{II.2})$$

Avec V_1 et V_2 les volumes initial et final du deuxième domaine de la courbe, C_{NaOH} la concentration de base forte et m la masse sèche de NFC caractérisées.

2. Préparation des aérogels

2.1.Principe général

La préparation des aérogels de NFC suit deux étapes principales : la préparation des hydrogels de NFC et le séchage par lyophilisation (Figure II-4).



Figure II-4: Procédure générale de préparation des aérogels de NFC.

2.2.Préparation des hydrogels

Les hydrogels sont formés par concentration des suspensions de NFC réalisée par déshydratation osmotique. Pour cela, les suspensions aqueuses de NFC ont été introduites dans des boudins de dialyses Spectra/Por® avec un seuil de 12 à 14 KDa et ces boudins ont été immergés dans une solution de dextran à 10 %. Le dextran, qui a une masse molaire de 100 000 *g/mol* a été acheté chez Sigma-Aldrich. À la fin du processus le dextran est récupéré et reconditionné pour une utilisation ultérieure en deux étapes. Une première étape de concentration au rota-vapeur suivie d'une lyophilisation.

2.2.1. Caractérisation des hydrogels de NFC

2.2.1.1. Caractérisation diffusion dynamique de la lumière (DDL ou DLS)

L'agréation des NFC en fonction de la force ionique ou du pH a été étudiée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les expériences DLS ont été effectuées avec un instrument Malvern NanoZS. Toutes les mesures ont été effectuées à une température de 25 °C, avec un angle de détection de 173°. Le diamètre hydrodynamique a été obtenu à partir de l'analyse de la fonction de corrélation en utilisant le logiciel Malvern DTS.

2.2.1.2. Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéologiques ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Physica MCR 301 (Anton Paar GmbH, Stuttgart, Allemagne) équipé d'une géométrie plan/plan de 25 mm de diamètre (PP25). Les mesures sont effectuées à température ambiante. Les données ont été enregistrées avec le logiciel RheoPlus, version 3.62 (Anton Paar Germany GmbH). Les essais rhéologiques permettent de déterminer le module de conservation G' et le module de perte G'' des hydrogels de NFC en fonction de la fréquence d'oscillation à une déformation constante, choisie dans le domaine linéaire préalablement déterminé.

2.3. Séchage par lyophilisation

La lyophilisation est une technique de séchage qui entraîne deux étapes : la congélation et la sublimation de l'eau congelée à basse pression. Les hydrogels obtenus lors de la concentration par osmose ont été versés à l'intérieur de moules puis congelés. Trois températures de congélation ont été utilisées : -20 °C , -80 °C et -196 °C .

Pour congeler à -20 °C un congélateur Liebherr a été utilisé alors qu'un congélateur à ultra basse température MDF-C8V1 a été utilisé pour la congélation à -80 °C . Finalement la température de -196 °C a été atteinte par immersion des échantillons dans l'azote liquide pendant 20 minutes.

Les échantillons congelés ont été ensuite placés dans un lyophilisateur Christ Alpha 1-2 LD Plus. Pendant la lyophilisation, le vide à l'intérieur de la chambre de séchage était inférieur à 0,1 mbar. La température du condenseur, qui sert à piéger la vapeur d'eau sublimée, était inférieure à -50 °C . Le temps de lyophilisation diffère selon la taille des échantillons et a toujours été supérieur à 48 heures.



Figure II-5 : Lyophilisateur

3. Caractérisation des aérogels de NFC

3.1. Caractérisation structurale des aérogels de NFC

3.1.1. Caractérisation morphologique des aérogels

La morphologie des aérogels a été caractérisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Jeol JSM 6460LV fonctionnant à 20 kV. Les échantillons ont été préparés pour l'observation par fracture obtenue après les avoir plongés dans de l'azote liquide. Ils ont ensuite été revêtus d'une couche mince d'or déposée par pulvérisation cathodique. L'objectif de cette métallisation était de rendre la surface des aérogels conductrice afin d'obtenir un signal d'électrons secondaires suffisant et d'éviter l'accumulation de charges électrostatiques à la surface.



Figure II-6 : Microscope électronique à balayage Jeol JSM 6460LV

3.1.2. Caractérisation de la porosité des aérogels par adsorption désorption d'azote

3.1.2.1. Principe

La technique d'adsorption désorption d'azote est utilisée pour déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores des aérogels. L'adsorption d'un gaz est l'accumulation d'un gaz adsorbable (adsorbat) sur la surface d'un solide ou à l'interface gaz-solide (adsorbant). Nous pouvons distinguer deux cas : la chimisorption, où les molécules de gaz forment des liaisons covalentes avec l'adsorbant, et la physisorption, où le gaz est relié à l'adsorbant par des interactions physiques plus faibles telles que les forces de Van der Waals.

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité d'azote adsorbé par gramme d'adsorbat en fonction de la pression relative d'équilibre à température constante. En fait, la quantité adsorbée augmente avec la température. Mais si la température est constante, les isothermes d'adsorption présentent des formes différentes. Le phénomène inverse est la désorption. L'adsorption est réversible parce que les interactions physiques entre le gaz adsorbé et le solide sont faibles. Les isothermes peuvent être classées d'après leurs formes en six types selon la classification de l'IUPAC et sont caractéristiques de la microstructure des matériaux étudiés.⁴

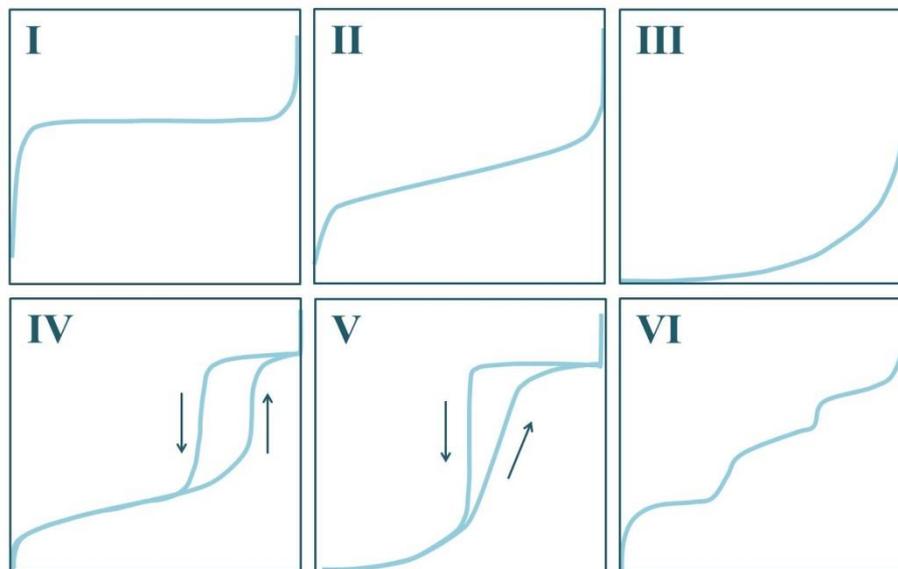


Figure II-7 : Isothermes de physisorption.

- Isotherme de type I : l'isotherme présente un plateau horizontal en raison de la saturation de l'adsorbant, même avec une augmentation de la pression. Elle est typique des solides microporeux avec de petite surface spécifique.
- Isotherme de type II : l'isotherme présente une augmentation progressive de la quantité d'azote adsorbée avec la pression. L'épaisseur de la couche adsorbée augmente progressivement, ce qui est caractéristique d'une adsorption multicouche. Elle est spécifique des solides macroporeux ou non poreux.
- Isotherme de type IV : l'isotherme est similaire à celle de type II pour des pressions relatives basses. Cependant, un plateau de saturation est retrouvé à pression plus élevée. Lors de la désorption une boucle d'hystérésis est observée en raison de la condensation capillaire. Ce type d'isotherme est caractéristique des solides mésoporeux.
- Isotherme de type III et V : Ceux sont des isothermes peu communes qui ont une forme convexe due aux faibles interactions entre adsorbat et adsorbant. Elles sont typiques de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe.

- Isotherme de type VI : cette isotherme a été observée quand l'adsorption est réalisée sur des surfaces avec une énergie homogène sur laquelle les couches de gaz sont adsorbées successivement.

3.1.2.2. Méthode BET pour le calcul de la surface spécifique

La surface spécifique est la surface ouverte totale de pores par gramme de matière et est une caractéristique importante permettant de caractériser des matériaux poreux. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller ont suggéré un modèle pour déterminer les surfaces spécifiques des solides poreux.⁵ Le modèle BET est basé sur un mécanisme d'adsorption en multicouches en supposant une absence d'interaction entre les couches d'adsorption et un nombre de couches adsorbées infini. Par conséquent, la théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche. Pour des pressions relatives entre 0,05 et 0,3, l'isotherme d'adsorption est linéaire et suit l'équation (II.3).

$$\frac{P/P_0}{q_{ads}(1 - P/P_0)} = \frac{(C - 1)P/P_0}{q_m C} + \frac{1}{q_m C} \quad (\text{II.3})$$

Avec q_{ads} la quantité de gaz adsorbée, P/P_0 la pression relative (P est la pression du gaz à l'équilibre et P_0 est la pression de vapeur de l'azote), q_m la quantité de gaz nécessaire pour remplir une couche d'adsorption et C la constante BET.

Quand la surface de pores est complètement couverte par les molécules adsorbées, la surface spécifique peut être déterminée à travers de l'équation (II.4).

$$S_{BET} = \left(\frac{q_{ads}}{m_s} \right) N_A \sigma_m \quad (\text{II.4})$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$), σ_m la section transversale couverte par chaque molécule d'azote et m_s la masse d'adsorbant.

Comme l'analyseur mesure le volume du gaz adsorbé V_{ads} , la quantité du gaz absorbée est obtenue grâce à l'équation (II.5).

$$q_{ads} = \frac{V_{ads}}{V_l} \quad (\text{II.5})$$

Avec V_l le volume molaire d'un gaz parfait ($V_l = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Par conséquent, l'équation pour le calcul de S_{BET} est :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma_m}{m_s V_l} \quad (\text{II.6})$$

3.1.2.3. Méthode BJH pour le calcul de la distribution de la taille de pores

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) permet le calcul de la distribution de la taille des pores pour les solides mésoporeux. C'est une méthode basée sur la condensation capillaire de l'azote à l'intérieur des pores qui suit la loi de Kelvin classique (Équation (II.7)).

$$\ln(P/P_0) = \frac{-2\gamma V_l}{r_m RT} \quad (\text{II.7})$$

Avec γ la tension de surface, V_l le volume molaire de gaz absorbé à la température T et r_m le rayon du ménisque formé par le liquide dans les pores. Pour l'azote, la loi de Kelvin est :

$$r_k = -0.415(P/P_0) \quad (\text{II.8})$$

3.1.2.4. Mesures BET et BJH

Les caractérisations par adsorption/désorption d'azote des aérogels ont été réalisées en prestation à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux de Montpellier. Les expériences ont été effectuées à la température d'ébullition de l'azote (196 °C) et à pression atmosphérique à l'aide d'un analyseur Micromeritics Tristar 3000. Les échantillons ont été dégazés à 100 °C pendant 24 heures avant l'analyse.

3.2. Caractérisation mécanique des aérogels

Les propriétés mécaniques des aérogels de NFC ont été caractérisées par des expériences de compression uni-axiale. Les tests ont été réalisés dans une machine d'essais mécaniques Instron 5566A. Les échantillons ont été placés entre deux plaques parallèles et la planéité et le parallélisme ont été vérifiées avec un capteur micrométrique. Deux cellules de charge différentes ont été utilisées, comme il a été suggéré dans la littérature.⁶

- Une cellule de 100 N pour une mesure précise du module de compression dans le domaine linéaire,
- Une cellule de 1 kN pour l'obtention de la courbe complète contrainte déformation.

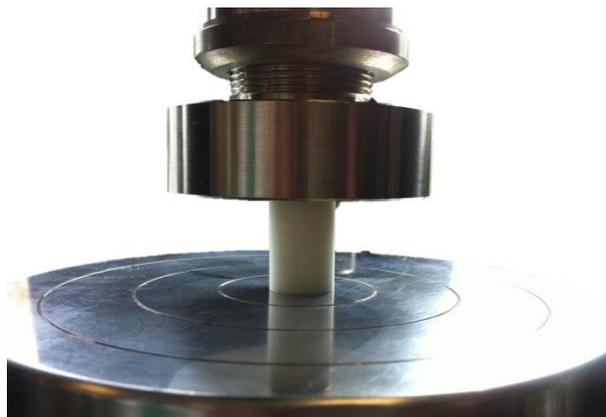


Figure II-8 : Dispositif d'essai de compression uni-axiale.

Les essais ont été réalisés sous atmosphère contrôlée : à pression atmosphérique, 21-22 °C de température et 50 % d'humidité relative. La vitesse de déplacement est de 1 *mm/min* et les tests ont été effectués jusqu'à 70 % de déformation. Deux types d'aérogels ont été caractérisés : des échantillons cylindriques avec un rapport longueur/diamètre de 2/3 et des échantillons carrés de différentes dimensions selon la norme ISO. Au moins trois échantillons par formulation ont été testés pour assurer la reproductibilité des paramètres calculés. Les erreurs expérimentales ont été déterminées par la détermination de l'écart-type.

La compression des aérogels de NFC est uniforme et la surface de la section transversale des échantillons ne change pas au cours des essais, ce qui avait déjà été observé.^{7, 8} Par conséquent, la contrainte $\sigma(t)$ est liée directement au rapport entre la force appliquée $F(t)$ et la section transversale initiale A_0 (Équation (II.9)).

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{A_0} \quad (\text{II.9})$$

La déformation est définie par l'équation (II.10).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{II.10})$$

Avec ΔL l'allongement et L_0 la longueur initiale de l'aérogel.

Un exemple d'une courbe contrainte-déformation pour un aérogel de NFC est présenté dans la Figure II-9.

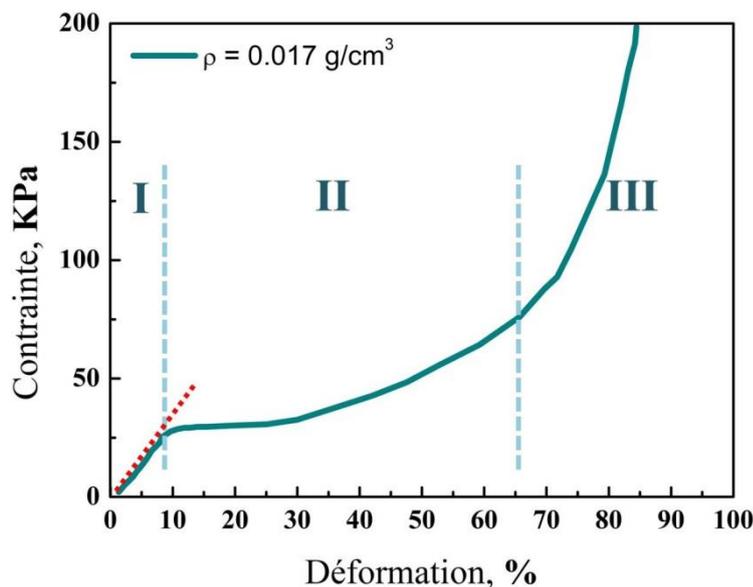


Figure II-9 : Exemple d'une courbe contrainte-déformation obtenue pour un aérogel de NFC préparé par séchage supercritique. Image provenant de (Kobayashi, 2014), droit d'auteur (2014), avec l'autorisation de John Wiley and Sons.⁸

La courbe contrainte-déformation montre trois domaines différents :

Un premier domaine élastique qui correspond à une déformation réversible du matériau (Figure II-10a). Les parois cellulaires sont déformées sous l'action de la contrainte, mais elles peuvent récupérer leur forme lorsque la contrainte est relâchée. Dans ce domaine, la contrainte est directement proportionnelle à la déformation, et le coefficient de proportionnalité est le module de compression E qui peut être déterminée par la pente de la courbe.

Ensuite, nous trouvons le domaine de plasticité (Figure II-10b). Les parois cellulaires commencent à s'effondrer de manière irréversible par flambage sous la pression croissante. Le plateau observé dans la courbe contrainte-déformation est appelé plateau de plasticité. Le début du domaine de plasticité est défini par la limite d'élasticité σ_y et la limite de déformation ε_y . Au cours des contraintes ayant lieu dans les domaines élastique et plastique, le matériau absorbe une énergie W pour se déformer. Cette énergie est définie comme l'aire sous la courbe (Équation (II.11)) de 0 à ε_d . Dans la littérature sur les aérogels, l'énergie absorbée est également calculée de 0 à 40 % de déformation, $W_{40\%}$.^{6,9} Ce paramètre permet une comparaison plus facile des propriétés mécaniques des aérogels.

$$W_{\varepsilon\%} = \int_0^{\varepsilon\%} \sigma(x) dx \quad (\text{II.11})$$

Le troisième domaine de la courbe contrainte-déformation est le domaine de densification (Figure II-10c). Les parois cellulaires commencent à se toucher entre elles, conduisant à l'effondrement des pores, ce qui provoque une augmentation très rapide de la contrainte.

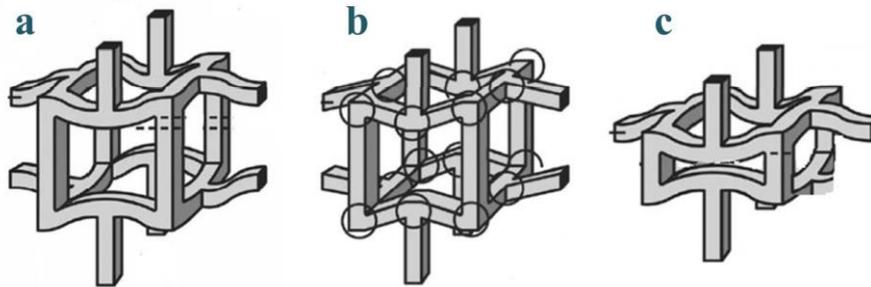


Figure II-10 : Schéma de la déformation des parois cellulaires dans les mousses et les aérogels selon le modèle de Gibson et Ashby.¹⁰ (a) Domaine élastique, (b) domaine plastique, (c) densification.

3.3.Caractérisation thermique des aérogels

3.3.1. Mesure de la conductivité thermique effective par la technique du ruban chaud

3.3.1.1. Principe

La méthode du ruban chaud, utilisée dans ce travail, est une méthode utilisée en régime stationnaire qui a été développée pour la caractérisation thermique de matériaux poreux et de poudres.¹¹ C'est une technique rapide et précise qui permet de caractériser des aérogels de petites dimensions à température ambiante et pression atmosphérique. Le dispositif de mesure est décrit dans la section suivante. L'échantillon à caractériser est mis en contact avec un élément chauffant constitué d'un micro-ruban en alliage de Nickel-Chrome qui est chauffé grâce à un courant électrique. La mesure consiste à déterminer la conductance thermique K entre le ruban chauffant et le boîtier qui constitue le dispositif à partir de la relation (II.12) :

$$K = \frac{Q}{\Delta T} \quad (\text{II.12})$$

Avec ΔT l'écart de température entre le ruban chaud et un point du boîtier situé en face arrière de l'aérogel. Q est la puissance électrique dissipée lors du chauffage du ruban et elle peut être calculée avec l'équation (II.13).

$$Q = V \cdot I = V \cdot \frac{U}{R} \quad (\text{II.13})$$

Avec V la différence de potentiel circulant à travers le ruban chaud et I l'intensité du courant. Cette intensité est déduite par la mesure de la différence de potentiel obtenue entre les deux bornes d'une résistance étalonnée de 50Ω (Figure II-11).

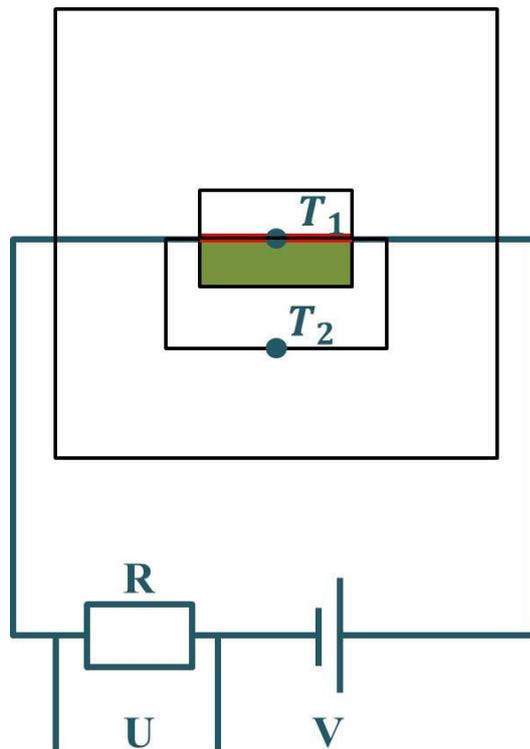


Figure II-11 : Schéma du montage électrique du dispositif

La conductivité thermique effective est obtenue grâce à une relation existant entre la conductance et la conductivité thermique effective, qui est caractéristique du dispositif. Cette relation est obtenue grâce à un étalonnage préalable. L'étalonnage consiste à mesurer la conductance d'une série d'échantillons dont la conductivité thermique a été déterminée par d'autres méthodes. Par conception du dispositif, la fonction conductance-conductivité est une droite dans le domaine de conductivité $0,01 - 0,2 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$.¹² La précision sur la mesure de la conductivité thermique est de l'ordre de 5 à 10 %.

3.3.1.2. Description du dispositif de mesure

Le dispositif de mesure est constitué par un boîtier isotherme en aluminium (Figure II-12a [4]) avec deux cavités, l'une contenant l'échantillon à caractériser (Figure II-12a [1]) et l'autre une mousse de polyuréthane (Figure II-12a [2]). Ces deux cavités sont positionnées symétriquement par rapport à un ruban (Figure II-12a [3]) qui est isolé électriquement du boîtier (Figure II-12a [5]). L'élément chauffant est fait d'un ruban constitué d'un alliage nickel-chrome et il a une surface de $(20 \times 5) \text{ mm}^2$ et une épaisseur de $5 \text{ }\mu\text{m}$. Ce ruban chaud est soudé à deux électrodes en cuivre grâce à une soudure inox qui permet de stabiliser la mesure et d'assurer la corrélation entre λ et K . L'alimentation électrique s'effectue à travers ces deux électrodes (Figure II-12a [6]) et deux thermocouples permettent de mesurer la température du ruban et du boîtier (Figure II-12a [7]). La température du boîtier est maintenue constante grâce à un circuit de refroidissement.

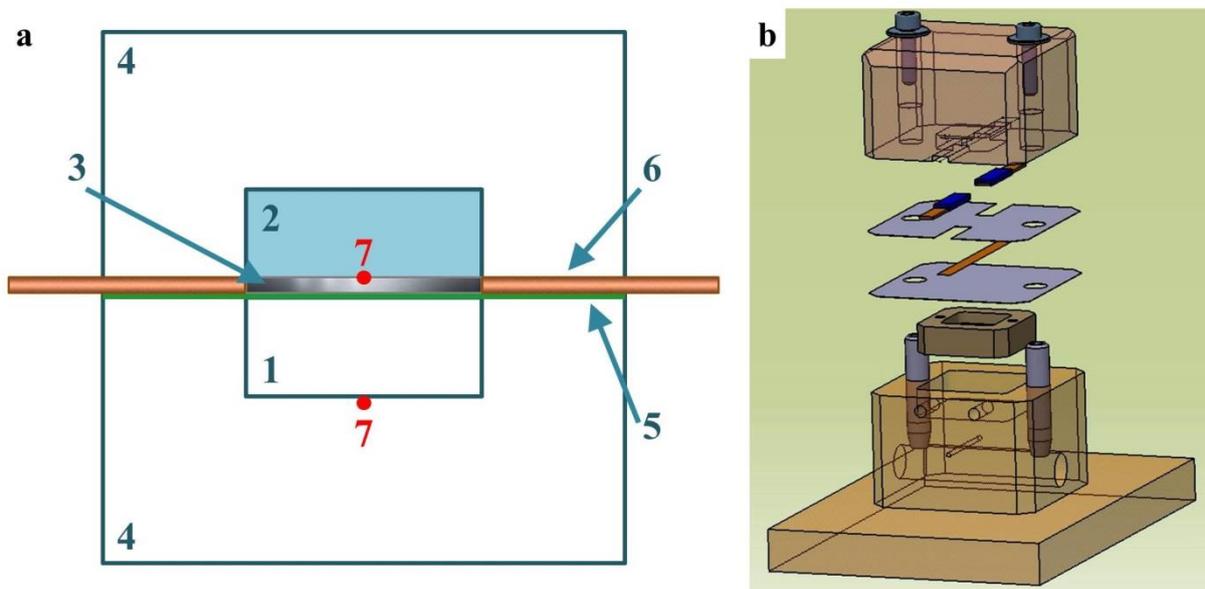


Figure II-12: (a) Schéma du dispositif de mesure : [1] Échantillon à caractériser. [2] Mousse en Polyuréthane. [3] Ruban chauffant de NiCr. [4] Boîtier isotherme en aluminium. [5] Isolant électrique. [6] Électrodes de cuivre. [7] Thermocouples. (b) Vue éclatée du dispositif de mesure

La cavité contenant l'échantillon est une pièce en aluminium avec une cavité qui sert de porte échantillon (Figure II-13). L'hydrogel de NFC peut être versé à l'intérieur de cette pièce et ensuite congelé. Après la lyophilisation, l'aérogel final respecte les contraintes

morphologiques exigées par le dispositif et la mesure est faite sans aucune déformation, ce qui n'aurait pas été forcément le cas si l'aérogel avait été coupé.

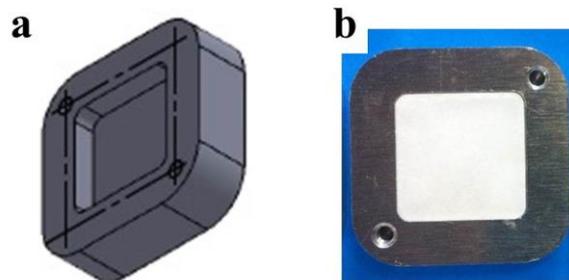


Figure II-13 : (a) Dessin de la pièce porte échantillon. (b) Image de la pièce contenant un aérogel après lyophilisation.

En résumé, la caractérisation thermique des aérogels par la méthode du ruban chaud est réalisée comme suit. Les aérogels préparés à l'intérieur du porte échantillon sont introduits dans le dispositif pour réaliser la mesure. Une différence de potentiel d'environ 10 V est établie afin de chauffer le ruban. Après un temps d'environ dix minutes, les températures mesurées par les thermocouples et la puissance électrique sont stabilisées. Les valeurs de T_1 , T_2 , U et V sont alors relevées à l'aide d'un multimètre de précision et d'un lecteur de températures. Ces paramètres sont utilisés pour estimer la conductance thermique K à travers de l'équation (II.12). La conductivité thermique effective λ_{eff} est calculée grâce à la relation linéaire obtenue lors de l'étalonnage du dispositif. Cet étalonnage est décrit en détail dans la section suivante.

3.3.1.3. *Étalonnage du dispositif*

Comme il a été décrit ci-dessus, la conductivité thermique effective λ_{eff} de l'échantillon est obtenue à travers la mesure, en régime stationnaire, de la conductance thermique K entre le ruban chauffant et le boîtier d'aluminium.

La conductance thermique K , rapport entre la puissance électrique dissipée par le ruban et la différence de température entre le ruban et le boîtier en aluminium, est liée à la conductivité thermique λ_{eff} de l'aérogel par une loi linéaire :

$$K = A + B \cdot \lambda_{eff} \quad (\text{II.14})$$

Où A et B sont des constantes déterminées lors d'un étalonnage qui comprend la mesure d'une série de matériaux dont la conductivité thermique est connue. Au regard du principe de mesure de ce dispositif, l'étalonnage est un processus très important pour avoir une détermination de λ_{eff} fiable et répétable.

La mesure de la conductivité thermique des matériaux isolants est une question très délicate. L'étalonnage du dispositif doit donc être effectué sur des matériaux super-isolants standards ou sur des mousses de faible conductivité thermique. Cependant, il doit aussi être réalisée sur des matériaux dont la conductivité thermique est supérieure, autour de $0,2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, afin de couvrir l'ensemble du domaine linéaire de corrélation conductance-conductivité ($0,01 - 0,2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$).¹² Par conséquent, les matériaux utilisés pour étalonner le dispositif ont été les suivants : le polycarbonate, le bois, le liège et 4 mousses de polyuréthane différentes. Tous ces matériaux sont des matériaux commerciaux et industriels dont la conductivité thermique est connue. C'est notamment le cas pour les mousses de polyuréthane utilisées car elles sont commercialisées pour l'isolation thermique. Cependant, afin de vérifier les données constructeur, une caractérisation complète de ces matériaux a été réalisée. Cela a également permis d'avoir un étalonnage plus robuste sur le dispositif de caractérisation des aérogels.

En premier lieu, la conductivité thermique des matériaux a été mesurée avec le dispositif des plaques chaudes gardées, selon la norme ISO 5085-1. La conductivité thermique λ_{eff} est

calculée quand la densité de flux thermique délivrée par l'élément chauffant, Φ , et les deux températures chaudes et froides sont constantes, c'est-à-dire, à l'état d'équilibre.

Par ailleurs, la diffusivité thermique, a , a été mesurée grâce à un système MicroFlash NETZSCH modèle LFA 457 équipé d'un laser Nd: YAG et d'un détecteur infrarouge InSb refroidi à l'azote liquide. La mesure de la diffusivité thermique, a , permet la détermination directe de la conductivité thermique grâce à l'équation (II.15).

$$\lambda = \rho c_p a \quad (\text{II.15})$$

Avec ρ la densité apparente des matériaux et c_p leur capacité calorifique à pression constante. La capacité calorifique à pression constante, c_p , des matériaux a été mesurée avec un microcalorimètre (Setaram μ DSC3 evo) pour des températures entre 0 °C et 40 °C. Une valeur moyenne est déduite à 20 °C par intégration de la courbe obtenue. La densité apparente des matériaux de référence a été déterminée avec une balance analytique Mettler Toledo XS. Cependant, la méthode Flash n'est pas adaptée pour la détermination des propriétés thermiques des matériaux isolants légers et poreux. La mesure de la diffusivité thermique des mousses de polyuréthane n'a donné aucun résultat répétable pour les types de mousse étudiés. Par conséquent, elles n'ont été caractérisées que par la méthode de la plaque chaude gardée.

Toutes ces caractérisations ont servi à confirmer les valeurs de conductivité thermique effective, λ_{eff} , des matériaux de référence. Leurs valeurs de λ_{eff} et leurs écar-types sont collectés dans le Table II-1.

	Plaque chaude gardée $\lambda_{eff}, mW/(m \cdot K)$	Détermination directe $\lambda_{eff}, mW/(m \cdot K)$	Flash $a, mm^2/s$	Calorimétrie $c_p, J/(Kg \cdot K)$	Balance $\rho, Kg/m^3$
<i>PU vert</i>	29.04 ± 0.52				
<i>PU bleu</i>	40.92 ± 0.63				
<i>PU orange</i>	32.89 ± 0.32				
<i>PU jaune</i>	26.72 ± 0.27				
<i>Liège</i>	45.27 ± 0.11	47.01 ± 3.39	0.125 ± 0.001	1616 ± 100	232.74 ± 0.53
<i>Bois</i>	101.73 ± 1.12	104.11 ± 8.71	0.161 ± 0.001	1310 ± 100	496.73 ± 0.96
<i>PCIII</i>	194.08 ± 1.72	192.74 ± 17.43	0.132 ± 0.001	1213 ± 100	1203.76 ± 0.12

Table II-1 : Propriétés thermiques des matériaux de référence.

Les matériaux de référence ont été ensuite caractérisés par le dispositif du ruban chaud. Cinq mesures différentes de la conductance thermique, K , ont été réalisées pour chaque échantillon. Les valeurs de conductivité thermique effective, λ_{eff} , théoriques ont servi à estimer les valeurs de conductance thermique, K , théoriques par la méthode des moindres carrés. Les valeurs estimées ont été comparées avec les valeurs de conductance thermique, K , expérimentales afin de calculer les limites de confiance et les limites de probabilité de l'étalonnage. La Figure II-14 montre la régression linéaire obtenue après le traitement statistique.

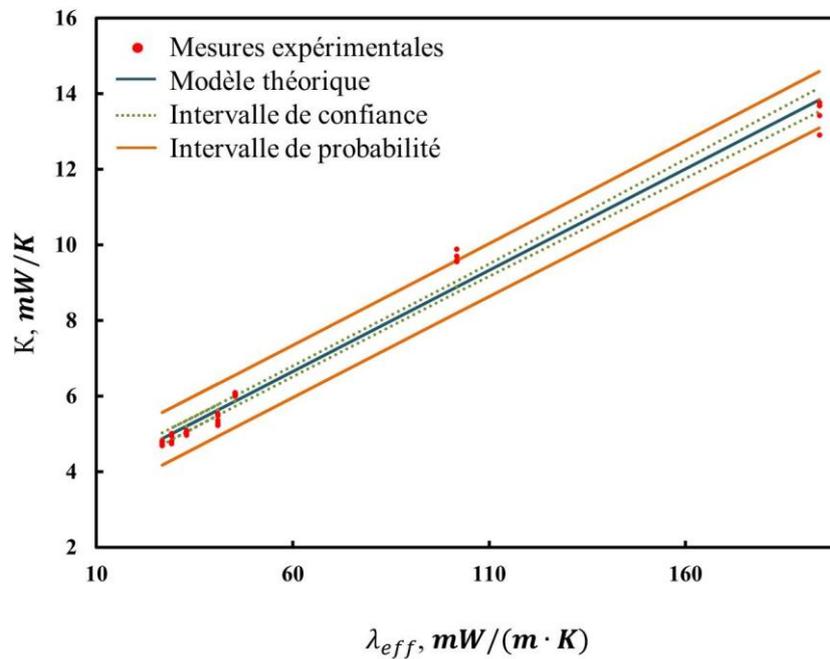


Figure II-14 : Régression linéaire de la conductance thermique K en fonction de la conductivité thermique effective λ_{eff} des matériaux de référence ($R^2 = 0.985$).

À partir du modèle obtenu, les paramètres A et B , nécessaires pour l'estimation de la conductivité thermique expérimentale, ont pu être calculés. Ainsi, le calcul de λ_{eff} à partir de la mesure de la conductance thermique K est possible grâce à l'équation (II.16).

$$\lambda_{eff} = \frac{K_{mesuré} - 3.442}{5.358 \cdot 10^{-3}} \quad (\text{II.16})$$

L'étalonnage du dispositif a été réalisé avant chaque nouvelle caractérisation d'aérogels afin de confirmer que la fonction linéaire utilisée ne changeait pas. Par ailleurs, la quantité de points dans un intervalle de mesure optimale pour la caractérisation des aérogels, fait que cet étalonnage est robuste pour la bonne estimation des propriétés thermiques des aérogels.

Le dispositif du ruban chaud constitue une méthode simple pour la caractérisation thermique des aérogels. C'est une méthode qui a été déjà utilisée dans d'autres travaux pour la caractérisation des isolants thermiques légers.^{11, 13, 14} Cependant, la fiabilité de cette méthode dépend de l'étalonnage du dispositif. C'est pour cela que nous avons réalisé une

caractérisation thermique complète d'une série de matériaux de référence et un traitement statistique de la fonction de régression. Après cet étalonnage, la caractérisation des échantillons par le dispositif du ruban chaud s'est démontrée être répétable au court du temps. Par ailleurs, des mesures ont été réalisées tout le long de ce travail avec les autres techniques telles que la plaque chaude gardée ou le dispositif impulsionnel décrit dans la suite qui a été développé au cours de cette thèse. Ces mesures ont confirmé la bonne estimation de la conductivité thermique des aérogels.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons examiné la préparation des aérogels de nanofibres de cellulose ainsi que les méthodes de caractérisation de leur structure, leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés thermiques.

En premier lieu les types de NFC utilisées dans ce travail ont été présentés ainsi que la procédure utilisée pour extraire des NFC à partir de la pâte de cellulose. Ensuite le protocole général de préparation des aérogels a été décrit ; la gélification est réalisée par concentration des suspensions aqueuses de NFC et la lyophilisation est la méthode de séchage.

Les techniques de caractérisation ont été ensuite présentées. Les NFC ont été étudiées par AFM et leur agrégation en fonction du pH ou de la force ionique a été analysée par DLS.

La microstructure des aérogels de NFC a été caractérisée grâce à plusieurs techniques. La morphologie a été observée au MEB, la surface spécifique a été calculée grâce aux isothermes d'adsorption d'azote en utilisant la théorie BET. Finalement, la distribution de la taille de pores a été déterminée par la désorption d'azote et le modèle BJH.

Les propriétés mécaniques ont été étudiées par tests de compression uni-axiale et des paramètres caractéristiques tels que le module de compression E , la limite d'élasticité σ_y , la limite de déformation ε_y et l'énergie absorbée $W_{40\%}$ ont été calculés à partir des courbes contrainte-déformation obtenues.

Finalement, les propriétés thermiques des aérogels ont été analysées par la technique du ruban chaud. Ce dispositif sert à mesurer la conductivité thermique effective des aérogels. Afin d'avoir une bonne estimation de ce paramètre et une bonne répétabilité, un étalonnage robuste a été réalisé avec sept matériaux de référence et plusieurs techniques de caractérisation.

Bibliographie

- (1) Saito, T.; Isogai, A., Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 289, (1), 219-225.
- (2) Masayuki Hirota, N. T., Oxidation of regenerated cellulose with NaClO₂ catalyzed by TEMPO and NaClO under acid-neutral conditions. *Carbohydrate Polymers - CARBOHYD POLYM* **2009**, 78, (2), 330-335.
- (3) Besbes, I.; Alila, S.; Boufi, S., Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 84, (3), 975-983.
- (4) Sing, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* **1985**, 57, (4), 603-619.
- (5) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, (2), 309-319.
- (6) Rudaz, C.; Courson, R.; Bonnet, L.; Calas-Etienne, S.; Sallée, H.; Budtova, T., Aeropectin: Fully Biomass-Based Mechanically Strong and Thermal Superinsulating Aerogel. *Biomacromolecules* **2014**, 15, (6), 2188-2195.
- (7) Sescousse, R.; Gavillon, R.; Budtova, T., Aerocellulose from cellulose-ionic liquid solutions: Preparation, properties and comparison with cellulose-NaOH and cellulose-NMMO routes. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 83, (4), 1766-1774.
- (8) Kobayashi, Y.; Saito, T.; Isogai, A., Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, (39), 10394-10397.
- (9) Gavillon, R.; Budtova, T., Aerocellulose: New Highly Porous Cellulose Prepared from Cellulose-NaOH Aqueous Solutions. *Biomacromolecules* **2008**, 9, (1), 269-277.
- (10) Gibson, L. J.; Ashby, M. E., *Cellular Solids. Structure and Properties*. 2nd ed.; Cambridge Solid Press: 1999.
- (11) Belmoujahid, Y. Matériaux Mésoporeux Organisés de type SBA-15 pour l'Isolation Thermique. Université de Haute Alsace, Haute Alsace, 2014.
- (12) Gustafsson, S. E.; Karawacki, E.; Khan, M. N., Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1979**, 12, (9), 1411.
- (13) Bendahou, D.; Bendahou, A.; Seantier, B.; Grohens, Y.; Kaddami, H., Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. *Industrial Crops and Products* **2015**, 65, 374-382.

- (14) Belmoujahid, Y.; Bonne, M.; Schleich, D.; Grohens, Y.; Scudeller, Y.; Lebeau, B., Conductivité thermique d'assemblages de particules de silice mésoporeuse organisée de type SBA-15.

Chapitre III Paramètres influençant la morphologie des aérogels

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons mettre au point la procédure de préparation des aérogels. Nous cherchons à obtenir des aérogels de NFC super-isolants thermiques. Sachant que les propriétés des aérogels sont liées à leur morphologie, nous allons tout d'abord étudier les paramètres jouant un rôle sur la structure des aérogels. Ensuite, nous verrons quelle est l'influence de cette morphologie sur leurs propriétés physico-chimiques, notamment thermiques.

L'effet de la matière première sera étudié en premier lieu. Nous avons vu précédemment dans la partie consacrée à l'état de l'art que les NFC ont des morphologies et propriétés différentes en fonction de la méthode utilisée pour les produire. L'influence du type de nanofibre et de leur concentration sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels va être analysée. Cela nous permettra de choisir un type de NFC et d'optimiser leur concentration pour la suite de ce travail.

Dans un second temps, une étude physico-chimique des suspensions de NFC sera réalisée afin d'établir les régions de stabilité des dispersions et de déterminer le pH et la force ionique qui peuvent induire une agrégation partielle des NFC. Une fois la concentration en sel et le pH déterminés, une analyse de l'influence de cette agrégation sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels sera réalisée.

Finalement, le procédé de préparation des aérogels sera optimisé. Nous avons choisi la lyophilisation comme technique de séchage des hydrogels de NFC. Par conséquent, les paramètres tels que la température de congélation, le transfert thermique ou le gradient de température seront étudiés afin d'améliorer le processus. Les morphologies des aérogels obtenus seront comparées et leur effet sur les propriétés mécaniques et thermiques des aérogels sera analysé.

1. Paramètres influençant la morphologie et les propriétés des aérogels de NFC

Le but de cette thèse est la préparation d'aérogels de NFC ayant des propriétés thermiques super-isolantes par lyophilisation. Les propriétés des aérogels sont une conséquence directe de la structure des squelettes solides et notamment de leurs morphologies. Plusieurs aérogels de NFC ont été préparés par lyophilisation en variant les paramètres d'étude. La morphologie des aérogels résultants a été observée par MEB et leurs propriétés thermiques ont été caractérisées par la technique du ruban chaud.

2. Effet de la matière première

Dans le chapitre I nous avons montré que le processus d'obtention des NFC dicte la morphologie, le rapport de forme, la cristallinité, la charge surfacique et la structure cristalline des nanofibres résultantes.¹ Comme les NFC constituent les unités de construction des aérogels, elles vont déterminer leur structure et par conséquent, les propriétés finales des aérogels.

Dans cette section, nous allons présenter les différents types de NFC utilisées pour la préparation d'aérogels et analyser leur effet sur la structure et les propriétés des aérogels résultants. De même, l'effet de la concentration des NFC sera étudié.

2.1. Le type des fibres

Deux types de NFC ont été utilisés dans ce travail : une suspension de NFC obtenue après un prétraitement TEMPO et une suspension de NFC obtenue après un prétraitement enzymatique. Les deux types de fibres ont été caractérisés morphologiquement par AFM.

2.1.1. Caractérisation morphologique des NFC par AFM

Afin de connaître de manière qualitative la taille des NFC, une caractérisation morphologique par AFM a été réalisée. Nous avons utilisé une suspension avec une concentration de NFC de 0,05 % en masse pour imager suffisamment de nanofibres sans qu'elles soient complètement agrégées. Cette suspension a servi pour préparer des dépôts par « spin-coating » sur un substrat de mica préalablement clivé. Les dépôts ont été ensuite séchés pendant une heure à 55 °C.

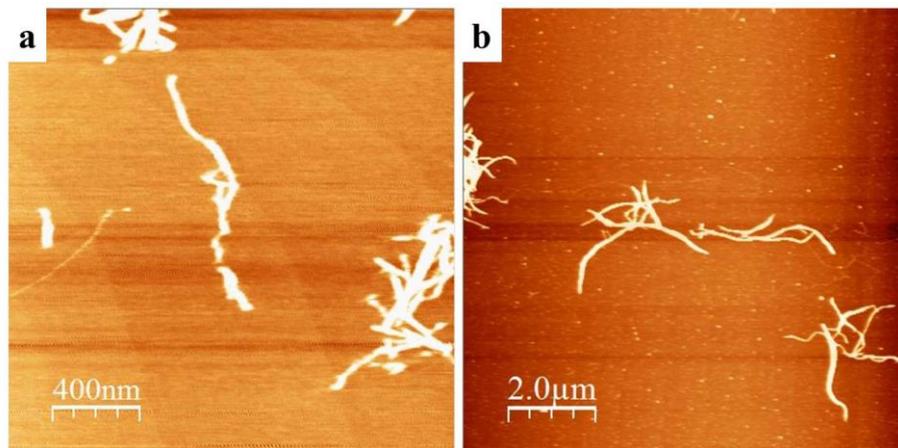


Figure III-1: Images AFM des NFC (a) prétraitées par oxydation TEMPO et (b) prétraitées par action enzymatique.

L'analyse topographique des surfaces a été réalisée en mode contact. De nombreuses images ont été obtenues et les fibres ont été ensuite mesurées sur les images de hauteur avec le logiciel NanoScope 6.13R1[®]. La distribution des hauteurs de NFC obtenue lors de la mesure de plus de cent fibres est représentée sur la Figure III-2.

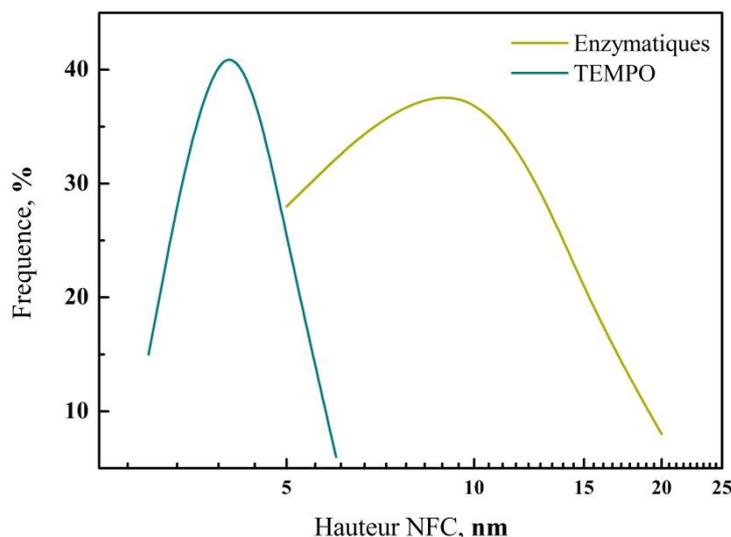


Figure III-2: Distribution des hauteurs des NFC TEMPO et enzymatiques mesurées par AFM.

La distribution des hauteurs de NFC va de 3 à 6 nm pour les NFC TEMPO avec une valeur la plus probable d'environ 4 nm tandis que les fibres enzymatiques ont des diamètres entre 5 et 20 nm, avec un diamètre le plus probable autour de 10 nm.

Les prétraitements d'hydrolyses enzymatiques ou d'oxydation TEMPO précédant les traitements mécaniques permettent l'obtention de suspensions de NFC dont la taille latérale de nanofibres est de l'ordre de quelques nanomètres.^{2, 3} Ici, les NFC enzymatiques ont une taille moyenne 2,5 fois plus grande que les fibres TEMPO. Ce résultat peut être expliqué par le niveau de dispersion de suspensions de NFC. La réaction d'oxydation TEMPO provoque la substitution des groupes hydroxyle par des groupes carboxylate anioniques.^{3, 4} Le contenu en carboxylate des NFC TEMPO caractérisées est de 1,12 mmol/g. Les NFC en suspension aqueuse ont, par conséquent, des charges négatives à leur surface, ce qui provoque une répulsion électrostatique entre les fibres qui résulte en une meilleure dispersion. Au contraire, les traitements enzymatiques produisent des suspensions de NFC neutres. Par conséquent, il n'y a pas de forces de répulsion entre les fibres et la désagrégation mécanique postérieure est moins efficace. Par conséquent, les suspensions de NFC obtenues sont moins bien dispersées ce qui résulte en une taille de fibre plus grande que les NFC TEMPO.

Dans la section suivante, nous avons préparé des aérogels à partir ces deux types de NFC afin d'observer l'effet du type de fibre sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels.

2.1.2. Influence du type de fibre sur la morphologie des aérogels

Les suspensions de NFC TEMPO et enzymatiques ont été utilisés comme précurseurs des aérogels. Elles ont été introduites dans des moules en aluminium, congelées à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis séchées par lyophilisation. D'un point de vue macroscopique, tous les bioaérogels obtenus à partir des NFC TEMPO (Figure III-3a) sont monolithiques et ont un aspect homogène. Cependant, les aérogels préparés à partir des NFC enzymatiques (Figure III-3b et c) présentent de nombreux défauts et un aspect hétérogène et duveteux qui résulte en la perte de particules sous forme de poussière. Par ailleurs, les aérogels ont subi une réduction de volume par rapport au moule à cause du rétrécissement du réseau de fibres pendant le séchage.

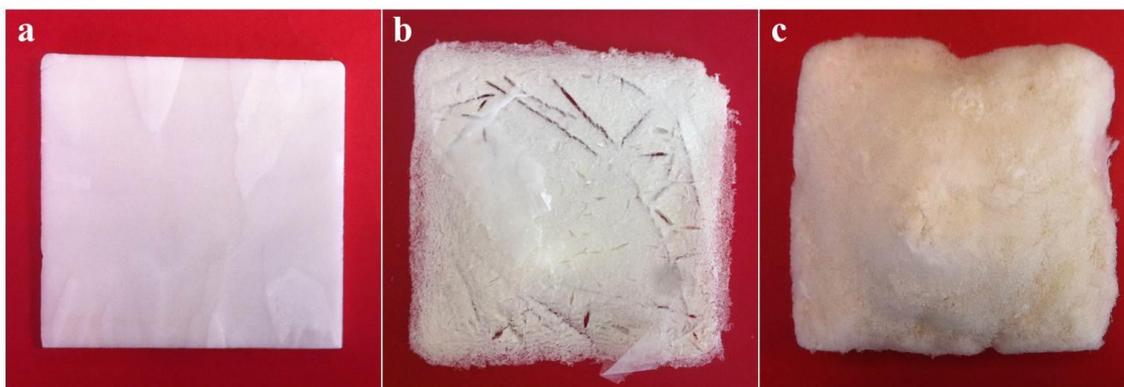


Figure III-3: Effet du type de fibre sur la texture de l'aérogel. Aérogels préparés à partir de (a) NFC TEMPO 1 % en masse, (b) de NFC enzymatiques 1 % en masse et (c) de NFC enzymatiques 2 % en masse.

En ce qui concerne la réduction du volume lors du séchage, c'est un problème commun lors la préparation des aérogels qui a été abordé dans le Chapitre I. Lors du séchage, les hydrogels sont tout d'abord congelés. Dans cette étape, les NFC sont séparées des cristaux de glace qui grandissent entre les fibres. Le changement de phase de l'eau de l'état liquide à

l'état solide entraîne une dilatation d'environ 10 % de son volume qui peut modifier la structure de l'hydrogel. Le réseau de NFC se maintient ensuite grâce aux cristaux de glace qui agissent comme des échafaudages. Pendant l'étape de sublimation, les cristaux d'eau sont enlevés et la structure peut se contracter, ce qui résulte en une diminution du volume. Cet effet augmente quand la densité est plus faible parce que les cristaux d'eau peuvent atteindre des tailles plus grandes alors que la matière solide qui forme le réseau est minoritaire (Figure III-3b). Par conséquent, après la sublimation de l'eau, la structure peut subir un effondrement important. Dans ce travail, nous avons trouvé une réduction du volume très importante pour les aérogels préparés à partir de NFC enzymatiques ayant une concentration de 1 % en masse. Cependant, il a été possible de préparer de meilleurs aérogels à partir de la même concentration de NFC TEMPO et ce sans observer d'effets de contraction. En fait, les NFC TEMPO ont une charge de surface négative qui permet une meilleure dispersion des fibres dans l'eau. Cette dispersion induit la formation d'un réseau plus homogène qui fournit une force suffisante pour s'opposer à la tendance d'effondrement observée au cours de l'extraction de l'eau. L'absence de charges de surface dans les NFC enzymatiques résulte en une suspension aqueuse moins dispersée et, par conséquent en la formation d'un réseau moins résistant. Ce réseau peut ensuite subir un effondrement important lors du séchage qui résulte en une réduction du volume. Par ailleurs, lors de l'étape de congélation, la croissance des cristaux peut aussi provoquer la séparation de domaines du réseau dont les forces d'attraction sont plus faibles. Après le séchage, les morceaux qui ne sont pas liés à la structure de l'aérogel, se détachent de la structure monolithique. Cet effet peut expliquer l'aspect duveteux et la perte de particules sous forme de poussière des aérogels enzymatiques.

La morphologie interne des aérogels a ensuite été caractérisée par MEB. La Figure III-4 montre la structure de la section de deux aérogels préparés à partir des deux types de NFC. Dans les deux cas, une morphologie bidimensionnelle de type film est observée. Cette morphologie est typique dans les bioaérogels préparés par lyophilisation lorsque la concentration des NFC est supérieure à 0,5 % en masse.⁵⁻⁸ Cependant, malgré le fait que les deux types d'aérogel possèdent le même type de morphologie, il existe une différence importante entre les deux. Pour les aérogels enzymatiques, les fibres composant les films sont beaucoup plus visibles et donnent un aspect rugueux et hétérogène alors que ce n'est pas le cas pour les aérogels TEMPO dont les films sont lisses et homogènes. En raison de l'absence

de charges, les NFC enzymatiques ont une plus forte tendance à s'agréger en faisceaux de fibres. Ces faisceaux de fibres ont une taille latérale beaucoup plus grande que les fibres individuelles et par conséquent leur agrégation résulte en cette structure rugueuse et hétérogène.

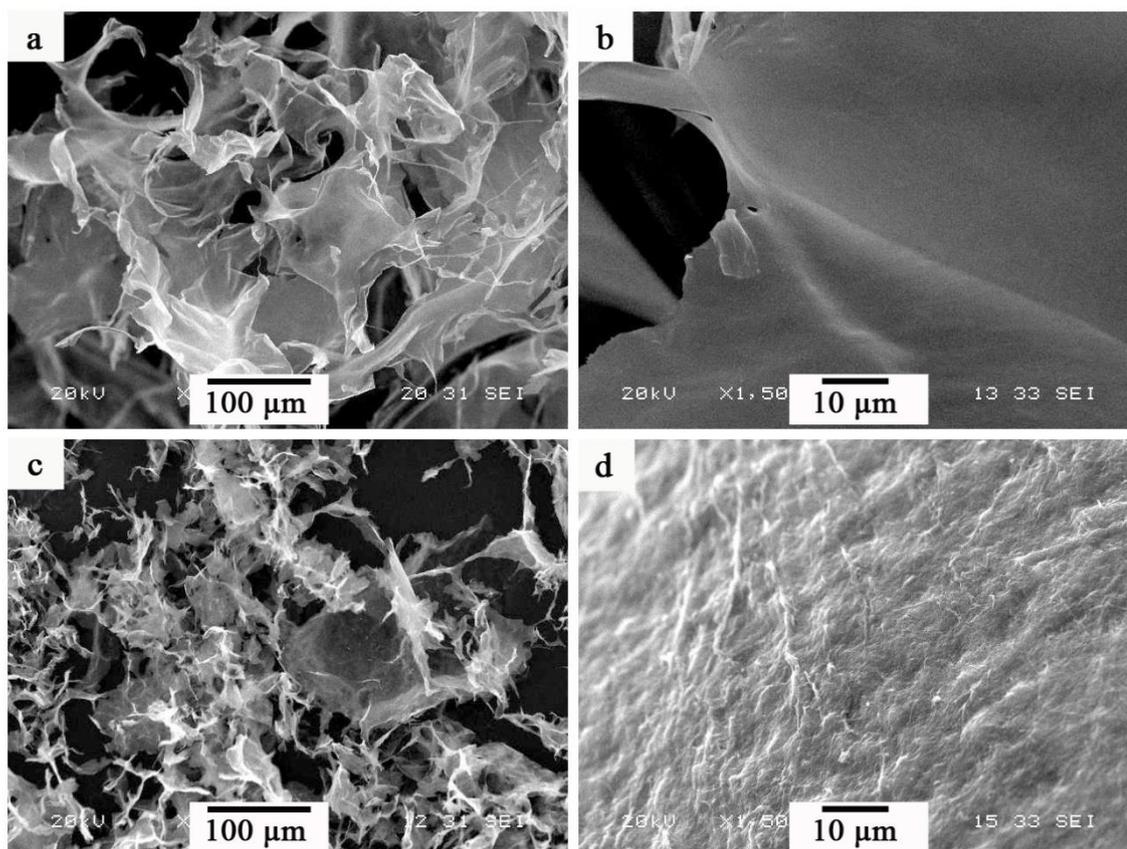


Figure III-4: Effet du type de fibre sur la morphologie de l'aérogel. Images MEB des aérogels fabriqués à partir d'une concentration de 1 % en masse de (a et b) NFC TEMPO et de (c et d) NFC enzymatiques.

2.1.3. Influence du type de fibre sur les propriétés thermiques des aérogels

En raison du retrait dans les moules lors du séchage des aérogels préparés à partir des NFC enzymatiques, leurs propriétés thermiques n'ont pas pu être mesurées et comparées avec celles des aérogels préparés à partir de NFC TEMPO. La Figure III-5 montre l'effet du rétrécissement du réseau microscopique de NFC enzymatiques sur le volume occupé dans le moule. Pour chaque solution, le même volume était occupé par l'hydrogel avant le séchage.

Ce retrait rend les échantillons trop petits pour pouvoir mesurer les propriétés thermiques dans le dispositif du ruban chaud utilisé.

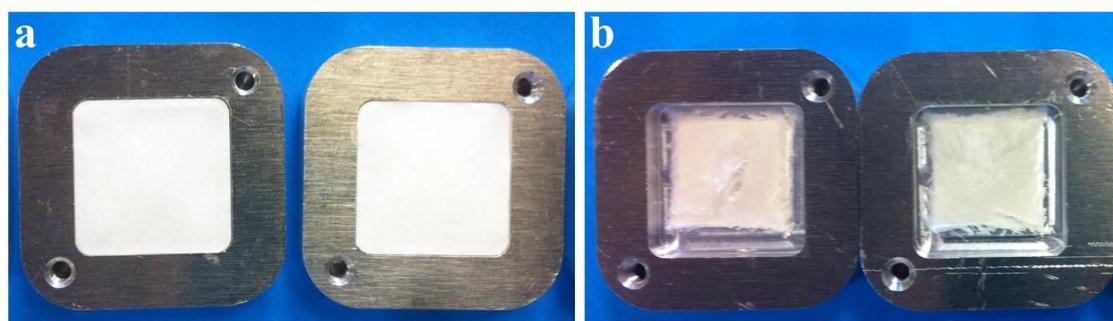


Figure III-5: Images des aérogels préparés par lyophilisation à partir des NFC (a) TEMPO et des NFC (b) enzymatiques. Pour les deux types d'aérogels, une suspension de NFC de 1,5 % en masse a été congelée à l'intérieur du moule puis séchée par sublimation de l'eau congelée.

Dans la littérature, il y a de nombreux exemples d'aérogels préparés avec succès à partir de plusieurs types de NFC, y compris à partir de NFC enzymatiques.⁹⁻¹⁴ Cependant, dans cette étude, les aérogels préparés à partir de NFC TEMPO ont été sélectionnés pour la suite des études car ils ont une meilleure apparence au niveau macroscopique et une morphologie au niveau microscopique qui semble plus intéressante pour les applications visées. La morphologie et les propriétés thermiques des matériaux formés seront étudiées en fonction de différents paramètres dans les sections suivantes.

2.2. Concentration des fibres

Les structures des aérogels sont influencées par le type de NFC mais aussi par la concentration des suspensions de départ. Dans cette partie, nous avons utilisé des suspensions de NFC à différentes concentrations comme précurseurs d'aérogels. Ces suspensions ont été congelées à -80 °C puis séchées par lyophilisation. L'effet de la concentration des NFC TEMPO sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels obtenus a été étudié.

2.2.1. Influence de la concentration de NFC sur la morphologie des aérogels

D'un point de vue macroscopique, les aérogels préparés à partir d'une faible concentration de NFCs subissent une réduction de volume très marquée lors du séchage. Par contre, une augmentation de la concentration résulte en une réduction de cet effet (Figure III-6). Par ailleurs, dans chaque cas, les aérogels sont monolithiques et ont un aspect homogène.

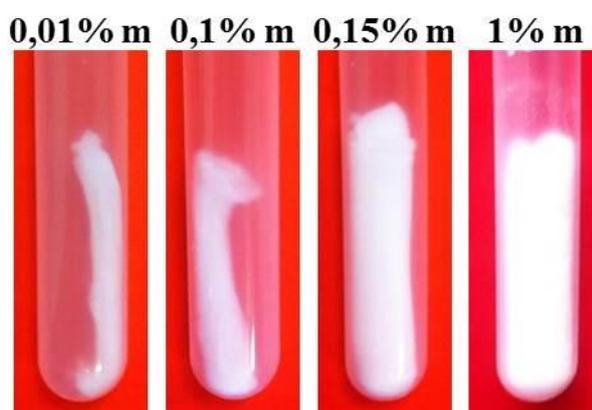


Figure III-6: Effet de la concentration des NFC sur la texture des aérogels.

La Figure III-7 montre la structure interne d'une section des aérogels obtenus à partir des suspensions de NFC à 0,15 % et 1 % en masse. Les images MEB présentent une structure poreuse ouverte et une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire pour les aérogels de faible concentration de NFC. Lorsque la teneur en NFC est supérieure à 0,5 % en masse, la morphologie bidimensionnelle de type film a été retrouvée.

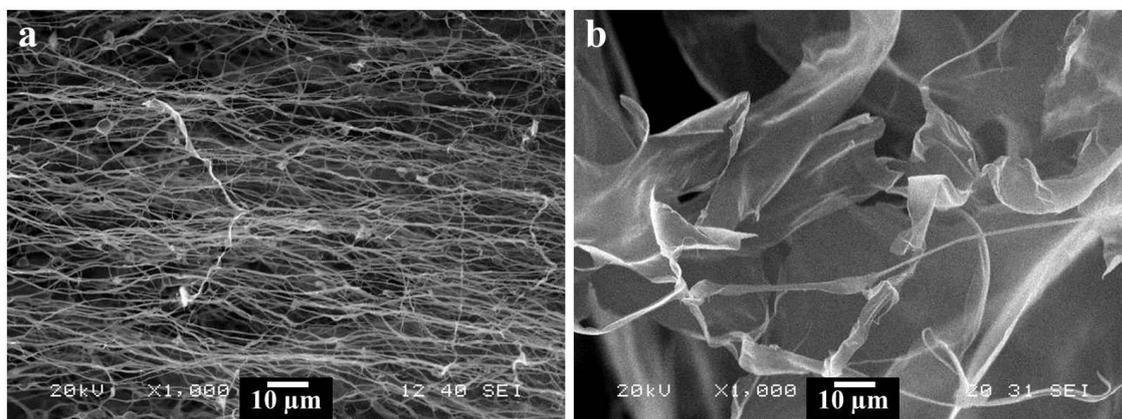


Figure III-7: Effet de la concentration des NFC sur la morphologie des aérogels. Aérogels préparés à partir d'une suspension de NFC de concentration (a) 0,15 % en masse et (b) 1 % en masse.

Le mécanisme de formation des deux types de morphologie est représenté dans la Figure III-8. Dans les suspensions, les NFC sont dispersées dans l'eau et constituent les unités de construction des aérogels. Quand la quantité de NFC est inférieure à 0,2 %, la distance entre les unités de construction, séparées par de grandes quantités d'eau, empêche leur interaction. Pendant la lyophilisation, des nombreuses liaisons hydrogène sont formées entre les groupes hydroxyle de la surface des NFC. Ainsi, lors de l'élimination complète de l'eau, les NFC ont formé un réseau tridimensionnel de type squelette fibrillaire, résultat de l'enchevêtrement des NFC proches liées par liaisons hydrogène. En revanche, lorsque la concentration en NFC est supérieure à 0,5 % en masse, l'espace disponible pour la dispersion des NFC est restreinte. Lors de l'étape de congélation, la formation des cristaux de glace produit une concentration des NFC qui résulte en une agrégation des NFC adjacentes. Ainsi, une morphologie bidimensionnelle de type film est obtenue à la fin du processus.

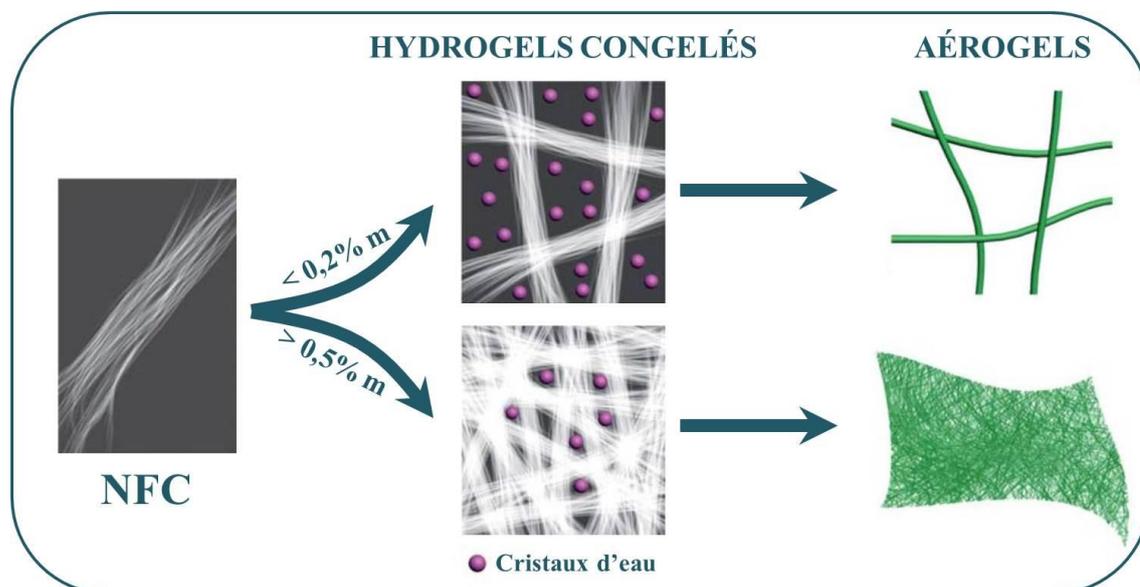


Figure III-8: Mécanisme de formation des deux types de morphologies en fonction de la concentration de NFC. Image provenant de (Chen et al, 2011), droit d'auteur (2011), avec l'autorisation de Royal Society of Chemistry.⁹

La morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire est une morphologie qui est communément retrouvée pour les aérogels préparés par séchage supercritique même quand la concentration de matière solide est 10 fois plus grande que celle utilisée dans le travail présenté ici.¹⁵⁻¹⁸ Dans ce travail, cette morphologie a été obtenue pour des aérogels d'extrêmement faible densité, ce qui implique une perte de volume très marquée (Figure III-8). En outre, la faible quantité de matière solide résulte en une porosité ouverte dont la taille des pores est de quelques micromètres (Figure III-7), ce qui ne devrait pas entraîner une amélioration significative des propriétés thermiques. L'influence de la concentration des NFC sur les propriétés thermiques des bioaérogels a été analysée dans la section suivante.

2.2.2. Influence de la concentration de NFC sur les propriétés thermiques des aérogels

La conductivité thermique effective, λ_{eff} , des bioaérogels a été mesurée par la technique du ruban chaud pour différentes concentrations de NFC. Les résultats sont représentés dans la Figure III-9.

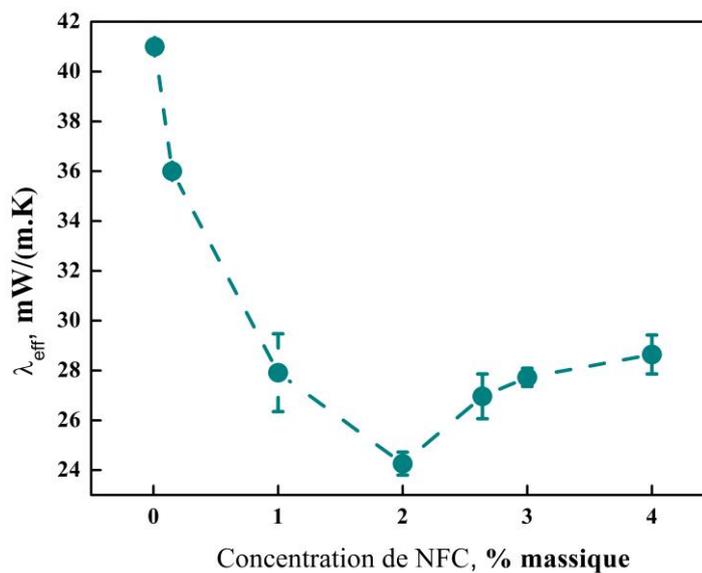


Figure III-9: Conductivité thermique totale des aérogels en fonction de la concentration de NFC en % massique.

La Figure III-9 montre que la conductivité thermique effective diminue avec l'augmentation de la densité dans un premier temps jusqu'à atteindre une valeur minimale, après quoi elle augmente. Ce comportement a déjà été décrit dans la littérature et s'explique de la manière suivante.^{15, 19} Selon l'équation (I.4) (Chapitre I), la conductivité thermique effective, λ_{eff} , est la somme de trois contributions : la conduction solide, la conduction gazeuse et la radiation. Les aérogels de faible densité ont une contribution de la conduction solide petite car celle-ci suit une loi puissance en fonction de la densité. Cependant, ils peuvent avoir une contribution de la conduction gazeuse et radiative élevées en raison de leur faible quantité de matière et de la présence d'un plus grand nombre de macropores (Figure

III-10a). L'augmentation de la densité implique une réduction de la taille des pores ce qui induit une diminution de la conduction gazeuse par effet Knudsen (Figure III-10b). Cependant, une petite taille de pores suppose une plus grande épaisseur des parois des pores. Par conséquent, une densification trop élevée provoque une augmentation de la conduction solide (Figure III-10c).

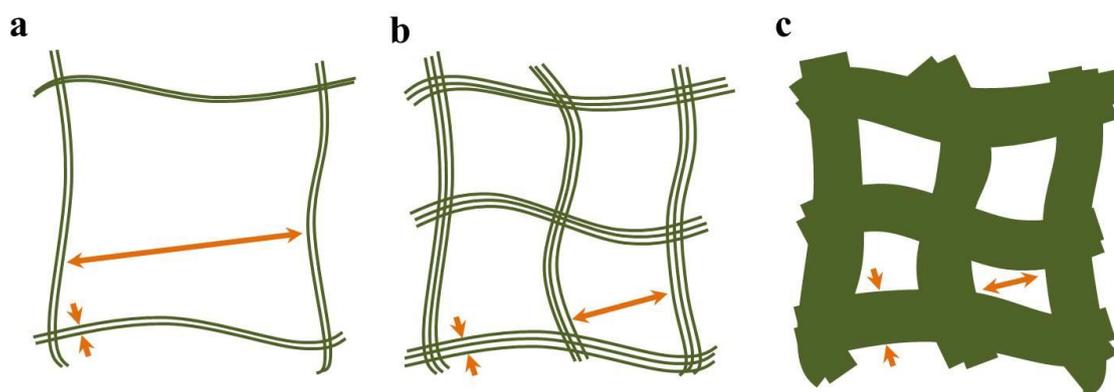


Figure III-10: Représentation simplifiée de la microstructure des bioaérogels (a) de faible densité à (c) haute densité. Les flèches orange représentent les diamètres de pores et l'épaisseur des parois de pores.

En résumé, il est important de trouver le meilleur compromis entre les contributions de la conduction gazeuse et la conduction solide afin de minimiser les deux au maximum. Dans ce travail, les propriétés thermiques les plus intéressantes sont atteintes pour une concentration de NFC autour de 2 % en masse. Dans les sections suivantes, une étude physico-chimique des NFC a été réalisée ainsi qu'une optimisation de la technique de séchage.

3. Agrégation des NFC en fonction du pH et de la force ionique

Comme décrit précédemment, la réaction d'oxydation TEMPO engendre de nombreuses charges de surface négatives pour les NFC préparées à partir de fibres de cellulose de bois.^{3, 4} Un des avantages des fibres TEMPO est leur bonne dispersion dans l'eau.²⁰ Dans les dispersions de faible concentration, au sein desquelles un enchevêtrement peut être négligé, l'agrégation des fibres est empêchée par la répulsion électrostatique provenant des groupes

carboxyle déprotonés. La stabilité colloïdale des NFC dans l'eau a été étudiée dans la littérature en termes de répulsion électrostatique entre les groupes chargés avec la théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).²¹⁻²³ Les résultats du modèle affirment que le pH et la force ionique ont une influence importante sur l'agrégation des fibres.

Dans cette section, une étude physico-chimique des suspensions de faibles concentrations de NFC a été réalisée. L'objectif était tout d'abord d'établir les régions de stabilité des dispersions et de déterminer le pH ou la concentration de sel qui conduit à une agrégation partielle des NFC. Pour cela, l'agrégation des NFC a été mesurée en fonction du pH et de la concentration de NaCl en utilisant la technique de Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) et la microscopie à force atomique (AFM). La DLS mesure le coefficient de diffusion des particules qui est ensuite transformé en un diamètre hydrodynamique (D_h) grâce à l'équation de Stokes-Einstein.²⁴ La valeur du diamètre obtenue par cette technique est équivalente au diamètre d'une sphère ayant le même coefficient de diffusion que les NFC caractérisées. En premier lieu, le diamètre hydrodynamique initial, D_h^0 , de la suspension avant modification a été mesuré pour chaque suspension. Le pH ou la force ionique des suspensions a ensuite été modifié par l'ajout de HCl ou de NaCl et le diamètre hydrodynamique correspondant, D_h^i , a été alors mesuré. La détermination du diamètre hydrodynamique réel des NFC est difficile à obtenir en raison de leur rapport de forme élevé. Cependant, le rapport D_h^i/D_h^0 permet d'obtenir une estimation qualitative de l'évolution du diamètre hydrodynamique observé lors de l'agrégation. Nous avons considéré, comme cela l'a déjà été fait, que l'agrégation était caractérisée par la condition suivante : $D_h^i/D_h^0 \geq 2$.²⁵ L'effet de l'agrégation des fibres sur l'architecture des aérogels a ensuite été étudié.

3.1. Étude de l'agrégation des NFC en fonction du pH et de la force ionique

Le degré d'agrégation des NFC en fonction du pH et de la force ionique a été mesuré qualitativement pour quatre suspensions de NFC à différentes concentrations : 0,1, 0,5, 1 et

1,5 g/L. Le pH a été modifié par l'ajout de HCl et la force ionique par l'addition de NaCl. Le rapport D_h^i/D_h^0 en fonction du pH et de la force ionique est représenté sur la Figure III-11.

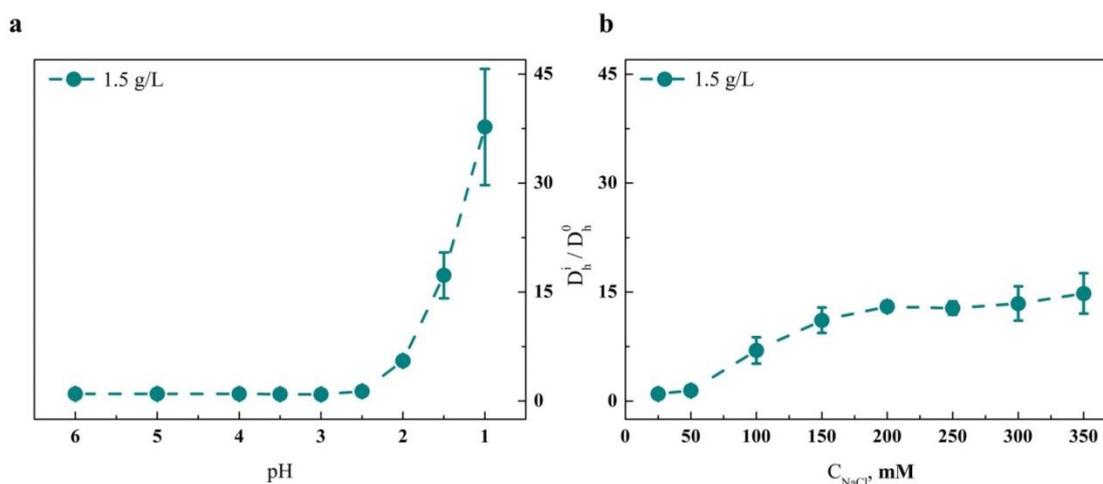
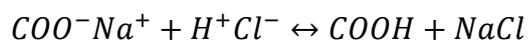


Figure III-11: Variation du rapport D_h^i/D_h^0 pour une suspension de NFC de 1,5 g/L en fonction (a) du pH et (b) de la concentration de NaCl.

Les résultats obtenus sont très cohérents. Les paramètres pH et force ionique conduisent au même effet ; une modulation de la répulsion entre les NFC et un contrôle de l'agrégation. Cependant, le mécanisme pour lequel l'agrégation se produit est différent. Lorsque le pH diminue, la concentration en protons augmente. Cela conduit à la réaction acide-base suivante :



La protonation commence à un pH autour de 3 parce que le groupe carboxyle a un $pK_a \approx 3$. Par conséquent, pour des valeurs de pH inférieures à 3, les NFC se comportent comme particules neutres. Lorsque le sel est ajouté, la concentration en contre-ions positifs Na^+ près de la surface des nanofibres augmente. En raison de la haute concentration de contre-ions chargés, les forces de répulsions sont éliminées par neutralisation des charges.

En somme, la diminution du pH et l'augmentation de la force ionique éliminent les forces de répulsion entre les fibres. Sans forces de répulsion, les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène sont capables de provoquer l'agrégation des NFC. Selon nos résultats,

l'état d'agrégation des suspensions de NFC peut être modifié en abaissant le pH en dessous de 3,5 ou en ajoutant au minimum 100 mM de NaCl (Figure III-11).

Les suspensions de NFC aux différents niveaux d'agrégation ont servi à préparer des couches minces par « spin-coating ». Ces couches minces ont été imagées par AFM pour établir l'influence de l'agrégation sur l'état de surface des couches minces. Les images obtenues pour les suspensions dont l'agrégation est provoquée par une variation du pH sont représentées dans la Figure III-12.

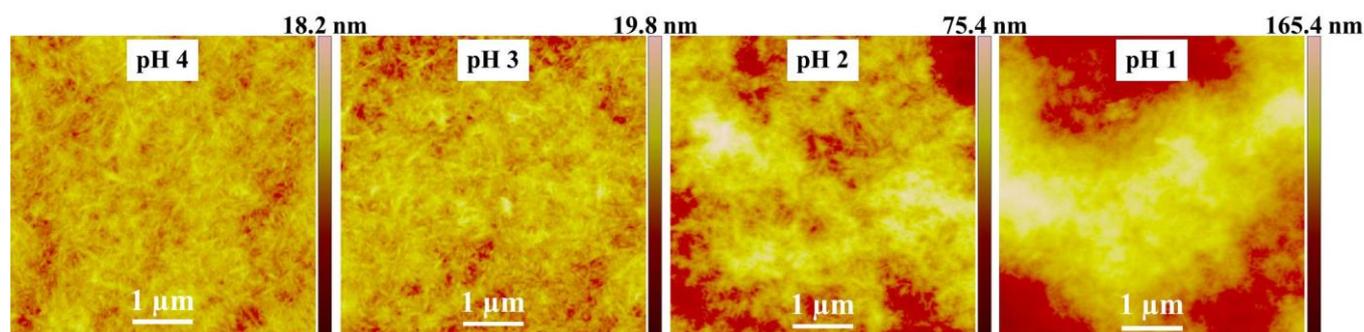


Figure III-12: Images AFM en mode contact des couches minces préparées à partir d'une suspension de NFC de concentration 1,5 g/L à différents pH.

La rugosité R_a a été mesurée pour estimer la rugosité de surface moyenne de chaque échantillon et elle est représentée en fonction du pH dans la Figure III-13. La variation de la rugosité peut être expliquée par l'agrégation des NFC. Les suspensions dont le pH est supérieur à 3 ont une rugosité d'environ quelques nanomètres, ce qui est une valeur proche de la largeur des NFC. Cette valeur est le résultat d'une formation de couches minces à partir d'une suspension dont les NFC sont bien dispersées. Cependant, la rugosité augmente à partir d'un $pH \approx 3$. La raison de cette augmentation est justement liée à la formation des agrégats de NFC qui forment de gros objets lors de la formation des couches minces.

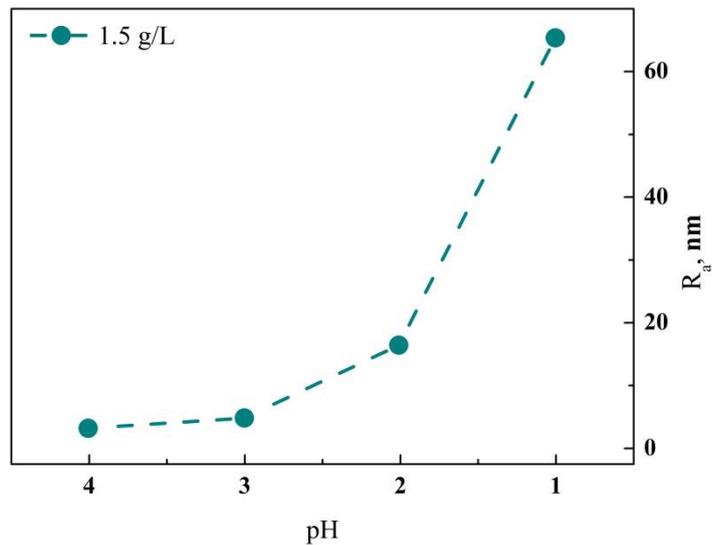


Figure III-13: Rugosité des couches minces formées à partir d'une suspension de NFC à 1,5 g/L en fonction du pH.

Les images AFM obtenues pour les suspensions dont l'agrégation est provoquée par l'addition de NaCl sont représentées dans la Figure III-14. La présence de cristaux de sel ne permet pas la visualisation des NFC. Par conséquent, la rugosité des couches minces n'a pas été caractérisée.

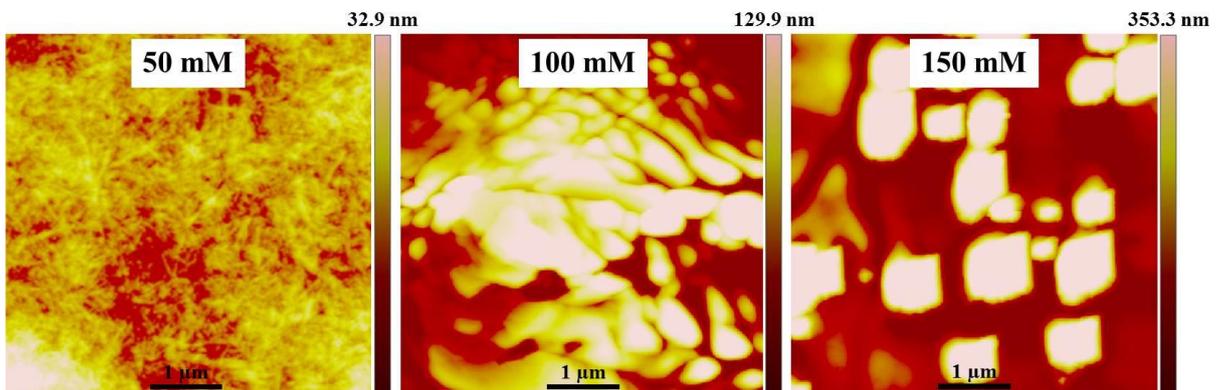


Figure III-14: Images AFM en mode contact des couches minces préparées à partir d'une suspension de NFC de concentration 1,5 g/L avec différentes concentrations de NaCl.

3.2. Influence de l'agrégation des NFC sur la morphologie des aérogels

Les suspensions de NFC avec différents niveaux d'agrégation ont été utilisées pour la préparation d'aérogels afin d'étudier l'effet de l'agrégation des fibres sur la morphologie et les propriétés thermiques des matériaux formés. Les suspensions ont été congelées à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis lyophilisées. La Figure III-15 montre la texture et la morphologie des aérogels en fonction du pH pour une suspension de NFC à 0,15 % en masse.

L'agrégation des NFC se produit à un pH inférieur à 3. Par conséquent, les aérogels préparés à partir de suspensions de $\text{pH} \geq 3$ ont une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire qui correspond à la faible concentration des suspensions et qui a été déjà observée dans la section précédente. A $\text{pH} < 3$, un grand nombre de groupes carboxyle sont protonés, ce qui réduit la répulsion électrostatique entre les NFC et provoque leur agrégation. Lors de l'étape de congélation, les agrégats de fibres se concentrent à cause de la formation et de la croissance des cristaux de glace et une réticulation physique se produit entre les NFC adjacentes. Ainsi, les aérogels à $\text{pH} = 2$ ont une morphologie bidimensionnelle de type film propre aux aérogels dont la teneur en NFC est supérieure à 0,5 % en masse. Cependant, à $\text{pH} = 1$ la concentration globale de protons est très élevée et les agrégats de NFC deviennent très grands (Figure III-11). Les gros agrégats se concentrent et forment des paquets des fibres lors de l'étape de congélation et par conséquent la formation d'aérogels n'a pas été possible à ce pH.

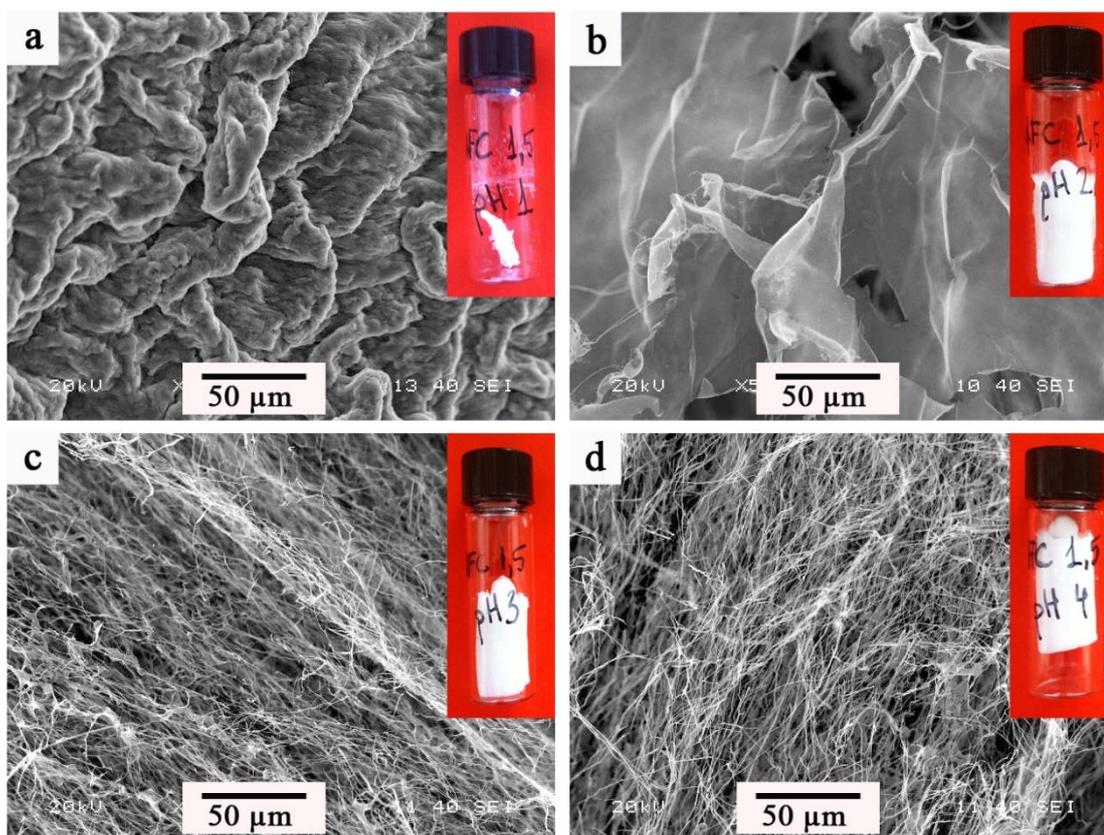


Figure III-15: Effet du pH sur la texture et la morphologie des aérogels. Aérogels préparés à partir d'une suspension de NFC à 0,15 % massique et (a) pH = 1, (b) pH = 2, (c) pH = 3 et (d) pH = 4.

La texture et la morphologie des aérogels préparés avec une concentration de NaCl de 100 mM sont montrées sur la Figure III-16. Une morphologie bidimensionnelle de type film est observée et les cristaux de NaCl sont visibles sur les films (Figure III-16).

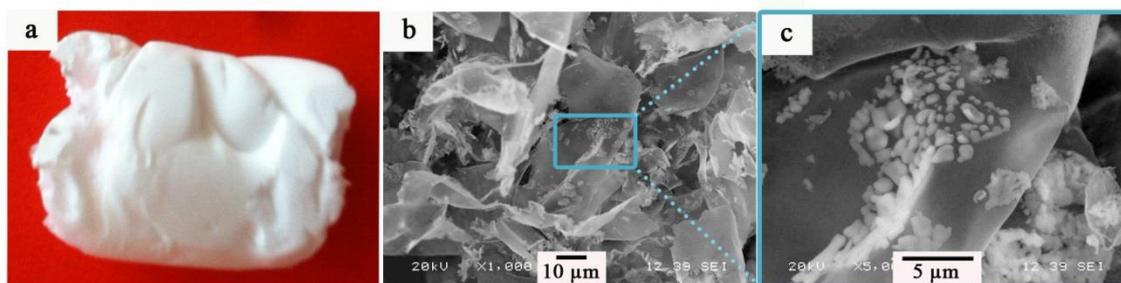


Figure III-16: Effet de l'ajout d'un sel sur la texture et la morphologie des aérogels. (a) Aérogel préparé à partir d'une suspension de NFC à 0,15 % en masse et avec une concentration en NaCl de 100 mM ; (b), (c) images MEB du même aérogel.

Compte tenu des résultats, la préparation d'aérogels à pH acide ou avec la présence d'un sel ne semble pas intéressante. Cependant, les propriétés thermiques des aérogels ont été déterminées afin de vérifier l'influence des structures formées sur celles-ci.

3.3. Influence de l'agrégation des NFC sur les propriétés thermiques des aérogels

La conductivité thermique effective, λ_{eff} , des bioaérogels en fonction du pH et de la concentration de sel a été mesurée par la technique du ruban chaud. L'objectif était d'analyser le possible effet de l'agrégation des NFC sur les propriétés thermiques des aérogels. Les résultats en fonction du pH et de la concentration de NaCl sont représentés dans la Figure III-17.

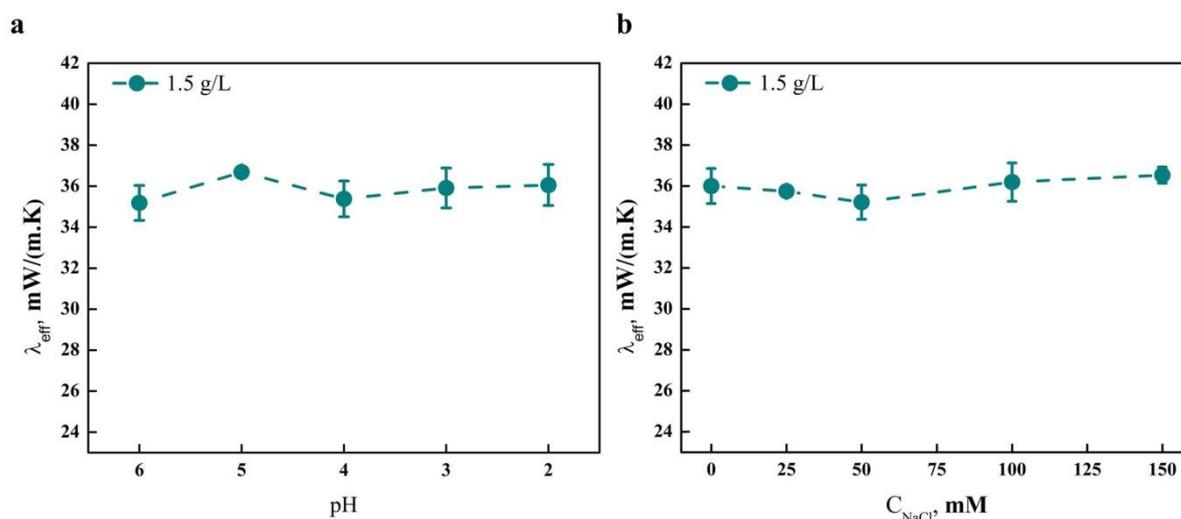


Figure III-17: Conductivité thermique effective des aérogels en fonction (a) du pH et (b) de la concentration en NaCl.

Au regard des résultats obtenus, l'agrégation des NFC n'a pas un effet significatif sur les propriétés thermiques des aérogels. La conductivité thermique globale reste constante avec les variations de pH et avec l'augmentation de la concentration en NaCl. La faible densité des aérogels peut expliquer cette conductivité thermique constante. En fait, les aérogels ont été préparés à partir d'une suspension de NFC 0,15 % en masse. Comme cela a déjà été démontré dans la section 2.2, les aérogels de faible densité ont une contribution de la conduction gazeuse et radiative élevées en raison de la présence d'un plus grand nombre de macropores et de leur faible quantité de matière. Bien que l'agrégation des NFC puisse modifier la morphologie des aérogels, leur faible densité est plus importante. Par conséquent, la valeur élevée de la conductivité thermique effective est sans doute le résultat des effets des contributions de la conduction gazeuse et des radiations.

L'agrégation des NFC à des concentrations plus hautes implique l'addition de quantités plus élevées d'acide ou de sel. Cependant, cette approche n'a pas été poursuivie car les premiers essais n'ont pas été concluants et nous avons préféré utiliser d'autres stratégies pour améliorer les propriétés thermiques des aérogels. Les choix d'optimisation se sont portés sur les méthodes de mise en œuvre et c'est ce que nous verrons dans la section suivante avec l'optimisation du procédé de préparation des aérogels.

4. Effet du procédé de préparation des aérogels : la lyophilisation

Dans le Chapitre I, nous avons décrit la lyophilisation comme méthode de séchage et nous avons vu l'impact significatif de l'étape de congélation. En fait, le réseau poreux résulte de la formation de cristaux de glace durant cette étape. Comme il a été discuté précédemment, la congélation est un processus en deux étapes composée tout d'abord de la nucléation primaire et puis de la croissance des cristaux de glace. Les premiers noyaux de glace se forment pendant la nucléation primaire et leurs taille et quantité dépendent de la température de congélation.²⁶ La croissance graduelle des cristaux de glace qui suit la nucléation primaire se fait dans la direction du gradient de température. Le réseau poreux peut donc être modifié en fonction du transfert thermique à l'intérieur du gel congelé.

Dans cette section, des paramètres tels que la température de congélation ou le transfert thermique ont été étudiés, ainsi que leur effet sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels.

4.1. Température de congélation

4.1.1. Influence de la température de congélation sur la morphologie des aérogels

Dans un premier temps, deux températures de congélation ont été utilisées pour préparer des aérogels à partir d'une concentration de NFC de 0,15 % massique : -80 °C et -20 °C. Dans la section 2.2.1, il a été démontré que les aérogels préparés à partir d'une suspension de NFC de concentration inférieure à 0,5 % en masse et une température de congélation de -80 °C engendrent une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire. Cependant, quand les hydrogels ont été congelés à -20 °C la morphologie bidimensionnelle de type film, typique d'une teneur en NFC supérieure à 0,5 % massique, a été retrouvée (Figure III-18).

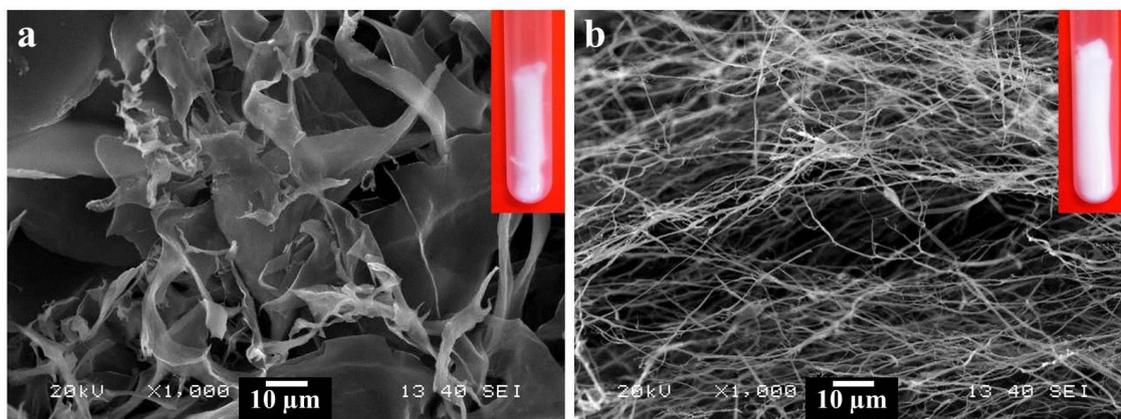


Figure III-18: Effet de la température de congélation sur la texture et la morphologie des aérogels. Aérogels préparés à partir d'une suspension de NFC à 0,15 % en masse congelée à (a) -20 °C et (b) -80 °C.

La température de -20 °C est très proche du point de fusion de l'eau (0 °C), ce qui provoque la formation de très peu de noyaux cristallins lors de la nucléation primaire. Une petite quantité de noyaux cristallins résulte en une congélation globale plus lente de cristaux plus grands. La formation de cristaux plus grands implique une plus grande concentration de NFC entre les cristaux de glace et réduit l'espace pour la dispersion des faisceaux de fibres. Une réticulation physique se produit entre les NFC adjacentes et une morphologie bidimensionnelle de type film est obtenue à la fin du processus. C'est le même effet qui avait été observé lorsque la concentration en NFC était supérieure à 0,5 % en masse. Cependant, comme la concentration en NFC est beaucoup plus faible ici, on observe une perte de volume très importante (Figure III-18). Cette perte de volume est provoquée lors de l'étape de séchage : les cristaux d'eau ont atteint une taille très élevée due à la faible quantité de NFC. Par conséquent, après la sublimation de l'eau, la structure subit un effondrement important qui résulte en une perte de volume.

Les suspensions dont la concentration en NFC est supérieure à 0,5 % massique ont été congelées à trois températures différentes, -20 °C , -80 °C et -196 °C . La Figure III-19 montre l'aspect macroscopique des aérogels ainsi que leur morphologie en fonction de la température. Au niveau macroscopique, il y a des différences importantes. Les aérogels qui ont été congelés à -80 °C ou -196 °C ont un aspect très homogène, sans défaut de surface et ils n'ont

pas subi de perte de volume perceptible lors du séchage. Au contraire, les aérogels préparés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ montrent des défauts de surface importants, résultats de la formation de gros cristaux d'eau pendant la congélation. Ces gros cristaux d'eau ont aussi provoqué un certain effondrement de la structure lors du séchage qui résulte en une petite perte de volume.

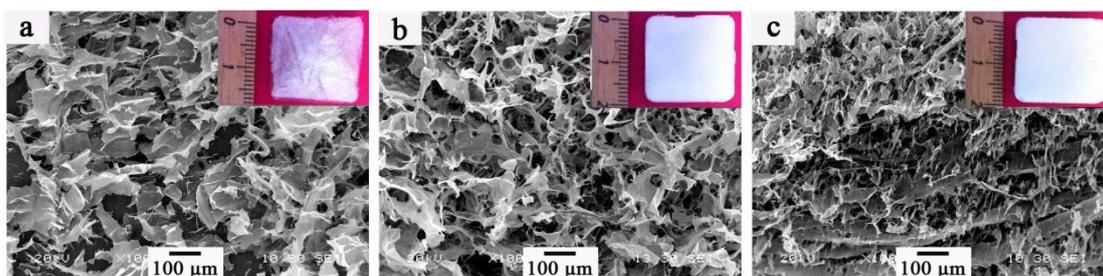


Figure III-19: Effet de la température de congélation sur la texture et la morphologie des aérogels. Aérogels préparés à partir d'une suspension de NFC à 2 % massique congelée à (a) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (b) $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et (c) $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La morphologie bidimensionnelle de type film a été retrouvée pour toutes les températures de congélation étudiées. C'est une morphologie, qui est le résultat des interactions entre les NFC adjacentes, due à l'espace restreint pour la dispersion des fibres pendant l'étape de congélation. Le mécanisme de formation de cette structure, caractéristique lorsque la concentration en NFC est supérieure à 0,5 % en masse, a été expliqué dans la section 2.2.1. Bien que la morphologie des aérogels soit la même pour les trois températures de congélation, la température influence cependant leur structure, notamment la taille des pores. Plus la température est éloignée du point de fusion de l'eau, plus la quantité de noyaux cristallins formés lors de la nucléation primaire est élevée. Une grande quantité de noyaux cristallins résulte en une congélation globale plus rapide et la formation de cristaux plus petits. Après la sublimation de l'eau congelée, les cristaux éliminés forment les pores. Par conséquent, une diminution de la température de congélation résulte en une taille de pores plus petite. Cet effet explique la différence de taille des pores observée dans la Figure III-19.

4.1.2. Influence de la température de congélation sur les propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des bioaérogels ont été caractérisées par la technique du ruban chaud. La Figure III-20 montre la conductivité thermique effective, λ_{eff} , en fonction de la densité des bioaérogels préparés à partir des trois températures de congélation.

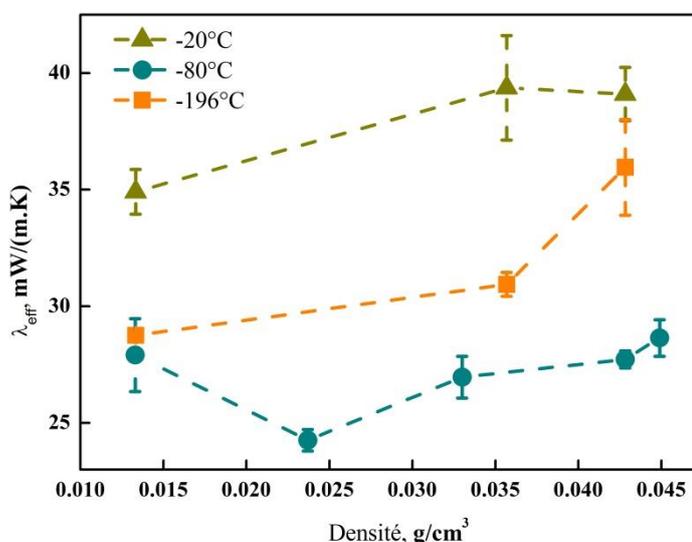


Figure III-20: Conductivité thermique effective en fonction de la densité des aérogels préparés à partir de trois températures de congélation.

Les résultats montrent que les propriétés thermiques plus performantes sont atteintes quand les bioaérogels sont préparés à -80 °C. Pour expliquer ces résultats, nous proposons l'hypothèse suivante. En premier lieu, il faut spécifier que la porosité des aérogels est fonction de leur densité, c'est-à-dire, de la quantité initiale de NFC. Par exemple, les aérogels préparés à partir d'une concentration en NFC de 1 % en masse ont une porosité de 99 % pour toutes les températures de congélation. La porosité diminue avec l'augmentation de matière allant de 98 % pour les aérogels préparés à partir de NFC 2 % en masse à 97 % pour ceux qui ont 3 % en masse de NFC. Ainsi, si nous comparons deux aérogels de la même densité, ils auront la même quantité de matière solide et le même pourcentage poreux quelle que soit leur température de congélation.

Dans la Figure III-21, nous proposons une représentation simplifiée de trois possibles structures avec le même pourcentage poreux et la même quantité de matière solide (30 % de matière solide et 70 % de vide). La différence entre ces structures est seulement la taille des pores, résultat d'une température de congélation différente.

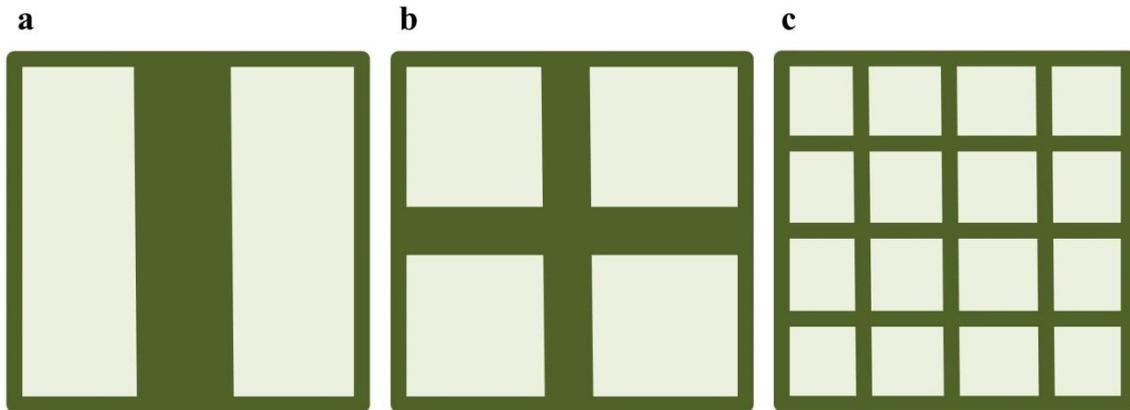


Figure III-21: Représentation simplifiée de la microstructure d'un aérogel composé de 30 % de matière solide et de 70 % de vide. Les aérogels ont été préparés à une température de congélation de (a) -20 °C, (b) -80 °C et (c) -196 °C.

Comme il a déjà été mentionné, la conductivité thermique effective, λ_{eff} , est la somme de trois contributions : la conduction solide, la conduction gazeuse et la radiation. La contribution de la conduction solide suit une loi puissance en fonction de la densité. Par conséquent, elle est similaire pour les trois aérogels car leur densité est la même. Les différentes propriétés thermiques sont donc le résultat des contributions de la conduction gazeuse et de la radiation. Les aérogels préparés à -20 °C ont une structure macroporeuse qui permet la libre circulation de l'air et de la radiation thermique (Figure III-21a). Cette structure a par conséquent les propriétés thermiques moins performantes. La taille des pores diminue pour des températures de congélation plus basses, ce qui réduit aussi la libre circulation de l'air et les radiations thermiques. Les aérogels préparés à -196 °C ont une taille de pores plus petite que ceux qui sont préparés à -80 °C. Cependant, bien que leur taille de pore réduise la libre circulation des molécules gazeuses, elle n'atteint pas des valeurs suffisantes pour atteindre le libre parcours moyen des molécules d'air et permettre l'effet Knudsen. Par ailleurs, la formation de pores plus petits avec la même quantité de matière implique la

formation des parois de pores moins épaisses (Figure III-21c). Notre hypothèse est qu'une paroi de pores plus étroite est susceptible d'être transparente à la radiation thermique, de manière que la contribution de la radiation peut augmenter. En fait, il semble que la température de -80 °C permette d'atteindre une taille de pores qui réduit la conduction gazeuse et une épaisseur des parois de pores qui limite le transfert thermique par radiation (Figure III-21b).

Au regard de cette étude, la température de congélation de -80 °C a été choisie comme température optimale pour la préparation des bioaérogels. Cette température permet la formation d'aérogels monolithiques et homogènes, sans défauts de surface ni perte de volume perceptible et avec les propriétés thermiques les plus performantes.

4.2. Transfert thermique

L'étape de congélation confère aux aérogels leur forme finale. En fait, les hydrogels de NFC sont versés dans des moules et la congélation fixe la forme que les aérogels auront après le séchage. Cependant, les moules ne servent pas seulement à donner une forme spécifique à l'aérogel, ils ont aussi un rôle très important dans la congélation des hydrogels et par conséquent une influence sur la structure interne des aérogels.

Un congélateur à -80 °C a été utilisé pour congeler l'eau contenue dans les hydrogels. La faible température du congélateur engendre un flux de chaleur de la source chaude (moule et hydrogel) vers la source froide (intérieur du congélateur) qui entraîne un transfert thermique. Tout transfert thermique se produit lorsqu'il existe un gradient thermique, ou lorsque deux systèmes ayant des températures différentes sont mis en contact. Le processus se poursuit jusqu'à atteindre l'équilibre thermique, c'est-à-dire lorsque les températures sont égales. Les matériaux conducteurs thermiques ont une capacité élevée à transférer la chaleur. Ils facilitent le transfert thermique lors de la congélation et sont refroidis rapidement. Au contraire, un matériau isolant s'oppose au transfert thermique et par conséquent, il est refroidi plus lentement lors de la congélation.

Le choix des matériaux pour la fabrication des moules est donc un paramètre très important qui joue sur les transferts thermiques engendrés lors de la congélation. Un moule fabriqué en un matériau conducteur peut provoquer une congélation de l'hydrogel plus rapide que s'il est fabriqué en un matériau isolant. Pour analyser cet effet, nous avons utilisé deux moules de la même taille : un moule a été fabriqué en aluminium ($\lambda \approx 200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) et l'autre en polypropylène ($\lambda \approx 0,2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$). La Figure III-22a montre la forme du moule ainsi qu'un point A au centre de la surface du moule. Nous avons réalisé une simulation de la variation de la température en ce point avec le logiciel Comsol Multiphysics 5.1. L'évolution de la température en fonction du temps au point A pour un moule en aluminium ou en polypropylène est représentée dans la Figure III-22b.

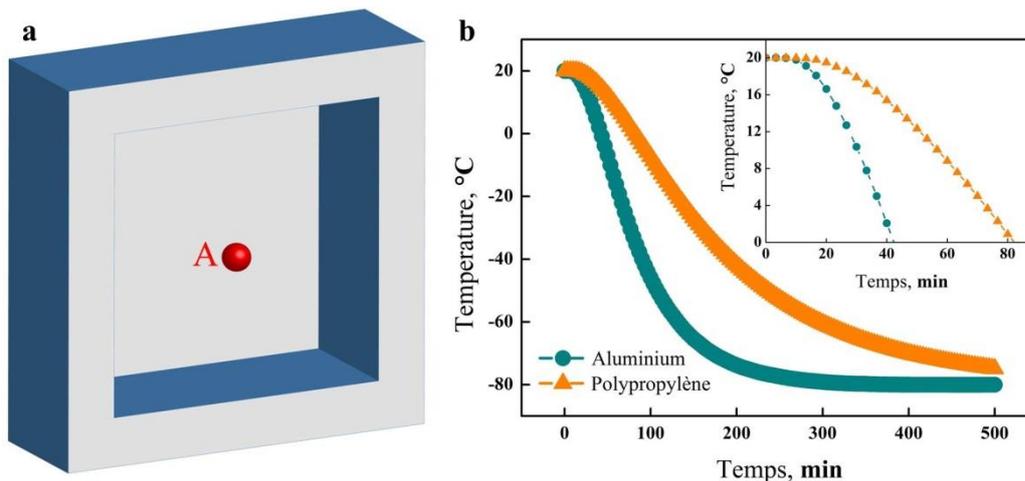


Figure III-22: (a) Schéma représentant le moule et un point A au centre de sa surface. (b) Modélisation de la variation de la température au point A en fonction du temps pour le même moule fabriqué en aluminium ou en polypropylène.

L'évolution de la température en fonction du temps démontre que le point A est refroidi jusqu'à -80 °C beaucoup plus rapidement quand le moule est fabriqué en aluminium. Par ailleurs, la température de congélation de l'eau (0 °C) est atteinte deux fois plus tard dans le moule en polypropylène (Figure III-22b). Cela implique une congélation plus lente et la formation de cristaux plus grands. La Figure III-23 montre les aérogels obtenus en utilisant les deux moules de congélation.

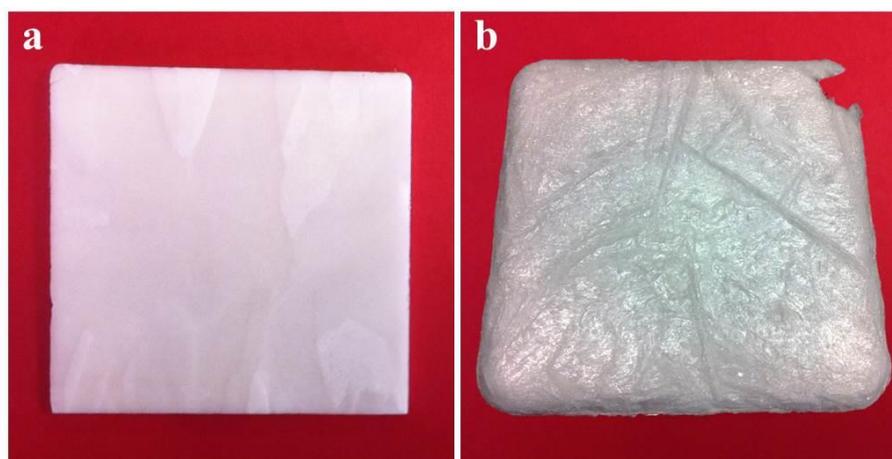


Figure III-23: Images des aérogels préparés par congélation à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans (a) un moule en aluminium et (b) un moule en polypropylène.

Les aérogels préparés dans les moules en polypropylène ont des défauts de surface beaucoup plus nombreux et plus grands que ceux préparés avec le moule d'aluminium en raison de la formation de gros cristaux. Ces aérogels n'ont pas pu être caractérisés thermiquement parce que leurs défauts de surface provoquent un contact hétérogène avec les dispositifs de mesure.

Il a donc été démontré que les matériaux utilisés pour la fabrication des moules ont une forte influence sur le transfert thermique résultant en une vitesse de refroidissement différente selon leur conductivité thermique. Cet effet peut être utilisé pour créer des gradients de température et orienter ainsi les cristaux d'eau dans une direction donnée. Dans la section suivante, nous allons utiliser le gradient de température pour orienter les cristaux et étudier l'effet de cette orientation sur la morphologie et les propriétés mécaniques et thermiques des aérogels résultants.

4.3.Effet des gradients de température

L'introduction d'un gradient de température unidirectionnel dans la suspension au cours de la phase de congélation induit une anisotropie linéaire dans le sens de ce gradient au sein de la

morphologie obtenue.^{27, 28} Dans ce travail, un moule modulaire a été développé de façon à créer différents gradients de température dans l'échantillon pendant l'étape de congélation. Ce moule est composé de 3 parties, deux couvercles plats et une pièce en forme de « u » qui définit l'épaisseur finale de l'aérogel (Figure III-24a). L'ensemble est maintenu fermé avec des vis.

Pour le moule 1 (Figure III-24b), les couvercles font 2 mm d'épaisseur et sont fabriqués en aluminium ($\lambda \approx 200 W/(m \cdot K)$). La pièce centrale en forme de « u » a été fabriquée en polypropylène ($\lambda \approx 0,2 W/(m \cdot K)$). L'objectif est de faciliter le transfert thermique seulement à travers les couvercles, de manière à produire un gradient de température horizontal à travers l'aérogel. A l'inverse, les couvercles du moule 2 (Figure III-24c) font 5 mm d'épaisseur et ont été faits en polycarbonate ($\lambda \approx 0,2 W/(m \cdot K)$), un matériau beaucoup moins conducteur que l'aluminium. Ici la pièce centrale en forme de « u » a été fabriquée en aluminium ($\lambda \approx 200 W/(m \cdot K)$).

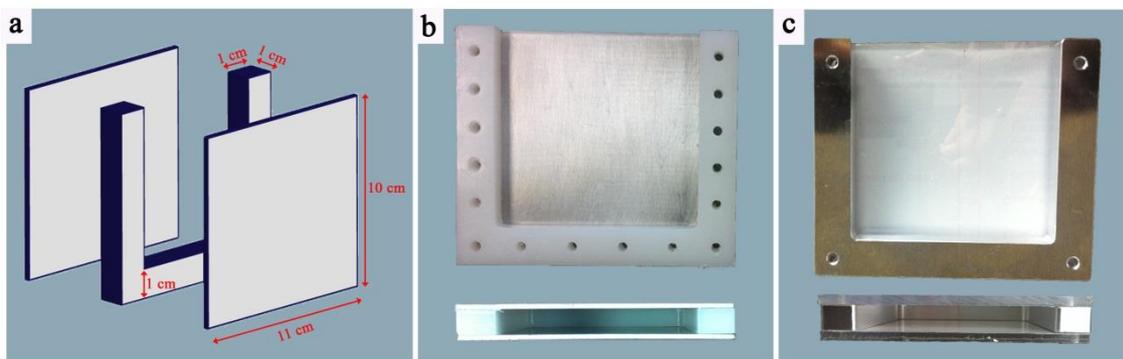


Figure III-24: (a) Schéma représentant les différentes parties du moule. (b) Moule 1 et (c) Moule 2

Une analyse du transfert thermique à l'intérieur des moules a été réalisée avec le logiciel Comsol Multiphysics 5.1. Pour cela, nous avons défini les matériaux qui composent la section transversale des moules, leurs dimensions ainsi que leurs propriétés thermiques. Pour simplifier la simulation nous avons réalisé l'étude avec de l'eau à l'intérieur du moule à la place de la suspension de NFC. La température initiale a été fixée à 20 °C pour le moule ainsi que pour l'eau remplissant le moule. Ensuite, une température de -80 °C a été défini dans les

limites extérieures du moule et la variation de la température de l'ensemble a été analysée en fonction du temps. La Figure III-25 montre une sélection des images les plus représentatives de cette modélisation. Ces images représentent les coupes transversales des aérogels pendant la congélation en fonction du temps. Les couleurs représentent la température sachant que 20 °C est la température initiale (rouge) et que 0 °C est la température finale (bleu).

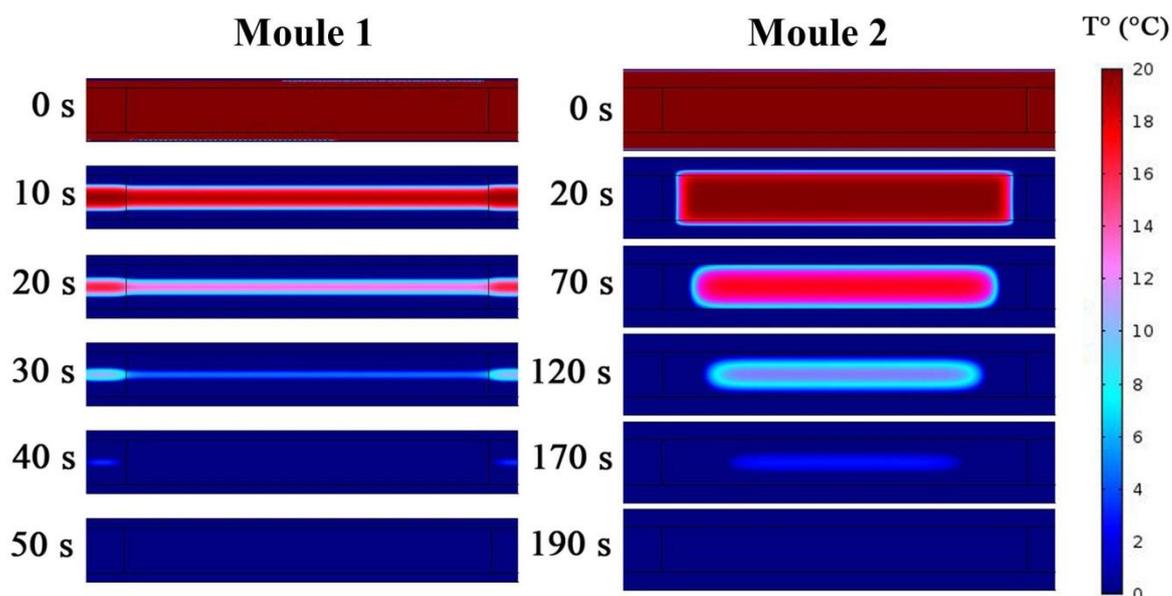


Figure III-25: Simulation Comsol en deux dimensions du gradient de température lors de la congélation des échantillons (a) dans le moule 1 et (b) dans le moule 2

Dans ce travail, l'aluminium peut être considéré comme une source froide car il est en contact avec l'atmosphère froide du congélateur et qu'il facilite le transfert thermique grâce à sa conductivité thermique élevée. La nucléation primaire se produit dans les régions où la température est inférieure à la température de congélation de l'eau, c'est-à-dire, les régions qui sont en contact avec la source froide. Après la nucléation primaire, le temps de congélation est lié à la quantité de liquide qui doit encore subir la solidification.²⁹

La première différence entre les deux moules est le temps nécessaire pour passer d'une température de 20 °C à une température de 0 °C, c'est-à-dire le temps de congélation de l'eau. Dans le moule 1, l'hydrogel contenu dans la section transversale du moule modélisé est

congelé au bout de 50 secondes. Cependant, dans le moule 2, le temps de congélation est presque quatre fois plus grand : 190 secondes. Par conséquent, le moule 1 permet une congélation plus rapide que le moule 2. Cela peut s'expliquer par la zone en contact avec la source froide. Dans le moule 1, cette zone est plus grande que dans le moule 2, ce qui permet la solidification d'une proportion de phase liquide plus grande pendant la nucléation primaire. Par conséquent, la croissance cristalline postérieure devient plus courte et engendre une réduction du temps total de congélation.³⁰

La deuxième différence observée entre les deux moules est le profil du gradient de température. Le gradient de température décrit la direction et l'intensité de la variation de température entre la source froide et la source chaude. C'est un paramètre important car la croissance des cristaux à partir des noyaux formés lors de la nucléation primaire a lieu dans la direction de ce gradient. La géométrie et la composition des parois des moules définit un gradient de température différent pour chaque moule. Dans le moule 1, le gradient de température va de chaque couvercle en aluminium vers l'intérieur de l'échantillon. Il traverse donc l'aérogel horizontalement. Par contre, dans le moule 2, le gradient va de la pièce latérale vers l'intérieur de l'aérogel mais cette fois-ci de manière transversale. Dans la section suivante, l'effet des différents gradients sur l'anisotropie des aérogels a été analysé.

4.3.1. Morphologie anisotrope des aérogels

Les aérogels ont été préparés à partir d'une suspension de NFC à 1 % en masse versée à l'intérieur du moule 1 et du moule 2 congelée à -80 °C. L'eau a été ensuite éliminée par sublimation à basse pression. Les aérogels obtenus ont un aspect homogène et monolithique. Leur densité est de $0,011 \text{ g/cm}^3$ et ils ont une porosité de 99 %. Les images MEB de la morphologie des aérogels préparés avec le moule 1 et le moule 2 sont représentées dans la Figure III-26 et la Figure III-27 respectivement. Les deux aérogels montrent une structure bidimensionnelle de type film caractéristique et obtenue par l'agglomération des NFC pendant la congélation et les fortes liaisons hydrogène produites lors de la lyophilisation.⁶ Cette microstructure lamellaire est orientée dans la direction du gradient de température en raison de la croissance anisotrope des cristaux de glace.³¹

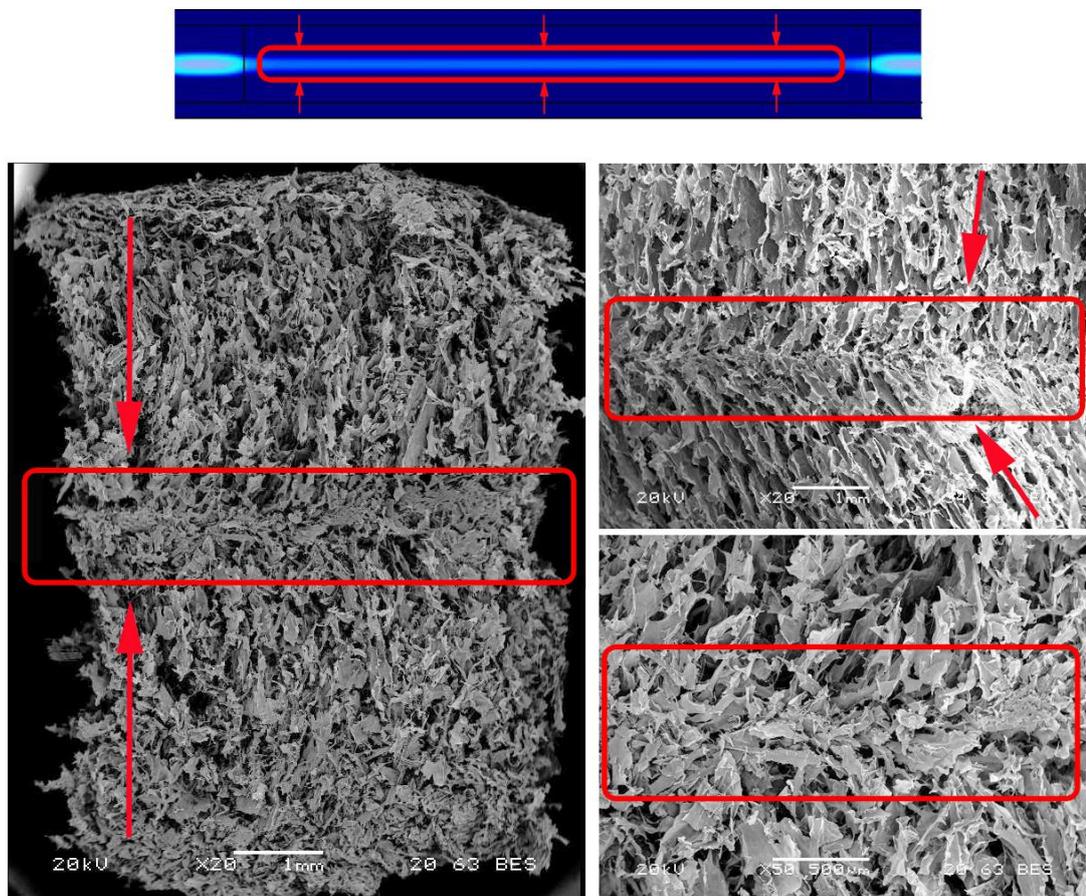


Figure III-26: Effet du gradient de température sur la morphologie des aérogels. Aérogel préparé avec le moule 1. La couche intermédiaire est entourée en rouge et les flèches montrent la direction de croissance des cristaux d'eau.

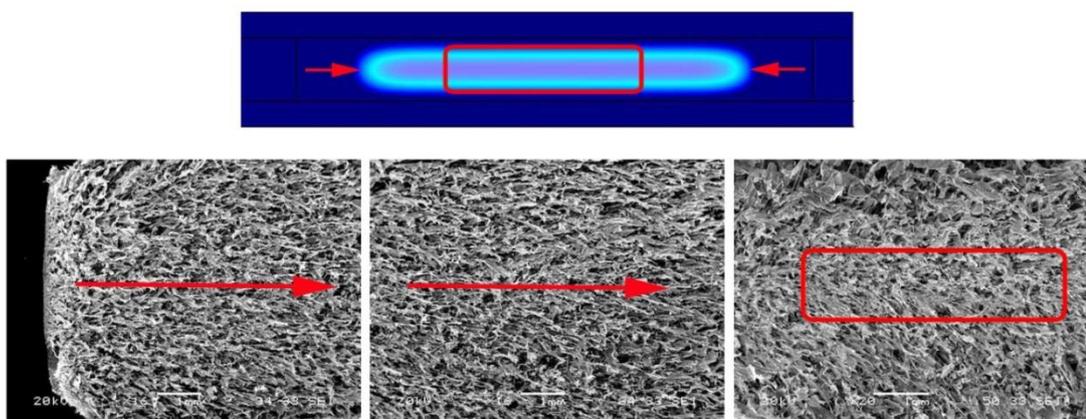


Figure III-27: Effet du gradient de température sur la morphologie des aérogels. Aérogel préparé avec le moule 2. La couche intermédiaire est entourée en rouge et les flèches montrent la direction de croissance des cristaux d'eau

En plus de l'orientation des lamelles dans la direction du gradient de température, trois zones bien différenciées peuvent se distinguer dans les images. Le mécanisme de congélation peut expliquer la présence de ces trois domaines. Le processus de congélation complet peut être divisé en trois étapes : une étape de refroidissement de la solution, un stade de séparation de phase qui comprend la nucléation primaire et secondaire de la glace et une étape de refroidissement de la solution congelée.³² Pendant la phase de refroidissement de la solution, la conduction de la chaleur et la convection naturelle sont les mécanismes dominants de transfert de chaleur.³³⁻³⁵ Dans l'étape de séparation de phases, le transfert de chaleur par conduction et la chaleur latente libérée lors d'un changement de phase sont les processus principaux d'échange de chaleur.³² La nucléation primaire se produit une seule fois dans les régions en contact avec la source froide. Le dégagement de chaleur latente provoqué par la formation des premiers noyaux empêche la nucléation d'autres noyaux dans les autres parties du moule.³⁶ Par conséquent, les zones en contact avec l'aluminium sont caractérisées par une microstructure cellulaire dense avec des pores plus petits répartis de façon aléatoire (Figure III-28a).³⁷ Lors de la nucléation secondaire ou étape de croissance des cristaux, la vitesse de solidification est soumise à la vitesse linéaire de cristallisation.³⁸ Les cristaux de glace croissent graduellement dans la même direction que le gradient de température laissant des canaux de pores ouverts après la sublimation. Les nanofibres de cellulose, qui sont expulsées des cristaux de glace en croissance, sont coincées entre les cristaux de glace ou dendrites. Par conséquent, lors de la croissance de cristaux, la concentration des NFC augmente entre les cristaux et entraîne la formation d'une microstructure lamellaire par agrégation des fibres (Figure III-28b). Cependant, certaines nanofibres sont poussées par les fronts de glace lors de la croissance des cristaux.³⁹ Comme le gradient de température est bidirectionnel (à partir des deux faces des moules), la croissance des cristaux se fait à partir des deux fronts qui grandissent en direction opposée de la source froide vers l'intérieur de l'aérogel. Les NFC poussées par chaque front de glace vont se retrouver piégées au cœur de l'aérogel et subir, elles aussi, une agrégation (Figure III-28c). Ce phénomène crée une lamelle intermédiaire qui est observée par MEB au centre de l'aérogel formé.

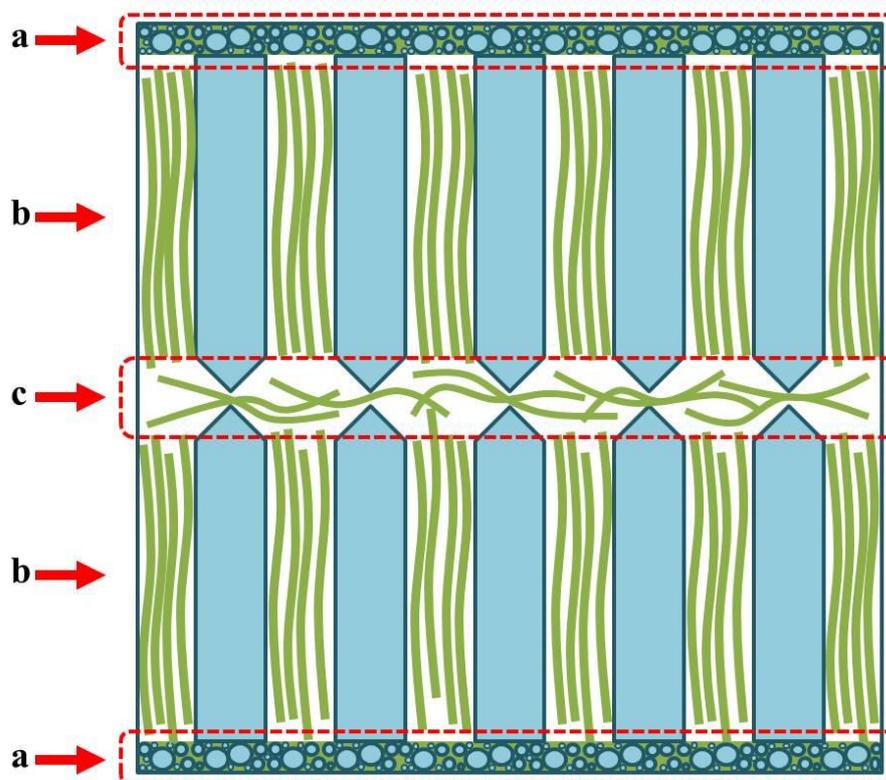


Figure III-28: Diagramme schématisant la croissance des cristaux de glace et un possible mécanisme de formation de la géométrie lamellaire pendant la congélation.

4.3.2. Caractérisation des propriétés anisotropes des aérogels

L'anisotropie des aérogels est une caractéristique importante de ces systèmes car elle peut modifier leurs propriétés physico-chimiques. Cela peut être intéressant pour certaines applications telles que l'ingénierie tissulaire ou la purification de liquides pour lesquelles une structure anisotrope est nécessaire ou acceptable, et une porosité globale élevée est souhaitée.⁴⁰⁻⁴³ Afin de connaître l'influence de l'anisotropie des aérogels sur leurs propriétés, nous avons réalisé une caractérisation de la mouillabilité des aérogels ainsi que de leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés thermiques. Pour cela, des aérogels ont été préparés avec le moule 1 modifié : la pièce en forme de « u » a été changée par une autre plus large afin de préparer des aérogels plus épais (épaisseur est de 4 cm au lieu de 1 cm). Ensuite, les aérogels ont été coupés dans deux directions pour obtenir deux types d'aérogels : un aérogel

d'anisotropie horizontale ou aérogel A et un aérogel d'anisotropie verticale ou aérogel B (Figure III-29).

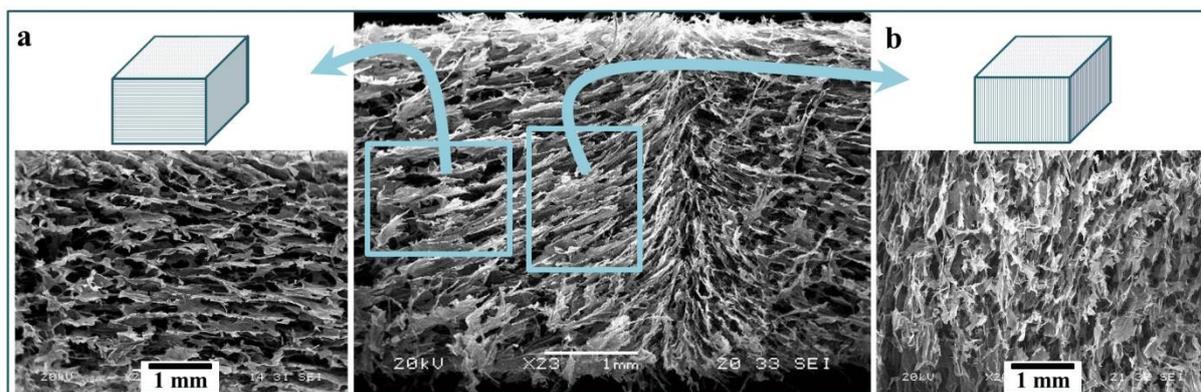


Figure III-29: Image MEB de la morphologie des aérogels préparés avec le moule 1. Ces aérogels ont été coupés pour la préparation de (a) des aérogels A dont l'anisotropie est horizontale et (b) des aérogels B dont l'anisotropie est verticale.

4.3.2.1. Mouillabilité

Les structures anisotropes peuvent conduire à une diffusion ou un écoulement anisotrope des fluides qui passent à travers. C'est pour cette raison que nous avons réalisé une caractérisation de la mouillabilité des aérogels. Les expériences d'imprégnation d'un solvant ont été réalisées sur des rectangles d'aérogel de 1 cm de largeur, 2 cm de hauteur et 5 mm d'épaisseur. Le liquide mouillant utilisé était l'hexadécane, puisque ses caractéristiques sont bien connues ($\gamma = 27,4 \text{ mN/m}$, $\rho = 773,31 \text{ kg/m}^3$, $\eta = 3,34 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) et qu'il présente une très faible volatilité qui permet de négliger l'évaporation lors de l'expérience. Les aérogels ont été suspendus à la potence d'une microbalance de Wilhelmy et les mesures ont été réalisées en mode statique : le réservoir a été élevé jusqu'à ce que l'aérogel soit entré en contact avec le liquide. L'hexadécane peut ensuite imprégner l'aérogel par ascension capillaire et la microbalance mesure la variation de la masse en fonction du temps. Les résultats expérimentaux de pénétration capillaire de l'hexadécane à travers les deux types d'aérogels sont présentés sur la Figure III-30, et représentent la variation de la masse au carré en fonction du temps.

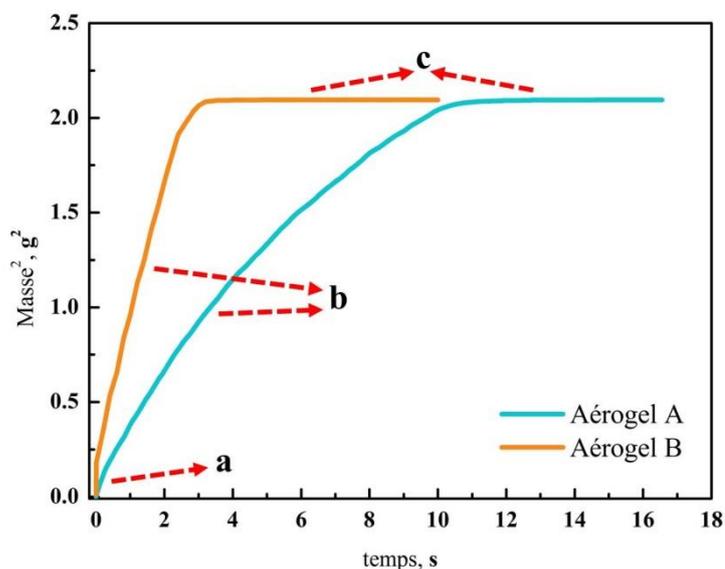


Figure III-30: Augmentation de la masse au carré d'hexadécane dans l'aérogel en fonction du temps pour les aérogels A et B.

La courbe expérimentale de l'aérogel B montre trois régions différentes qui correspondent bien aux expériences décrites dans la littérature.⁴⁴ Une région initiale où la pente de la courbe change lorsque le temps augmente (Figure III-30a), une zone intermédiaire linéaire (Figure III-30b) et une dernière région où la masse au carré reste constante (Figure III-30c). Il est bien connu que tout liquide, en raison de sa tension superficielle, exerce une force sur un autre système en contact avec sa surface libre. Ainsi, dans l'étape initiale de cette expérience, l'effet de ce premier contact entre l'aérogel et le liquide est superposé avec l'étape initiale de pénétration de l'hexadécane. La force exercée sur l'aérogel est composée du poids du ménisque formé par l'hexadécane lors de son contact avec la phase solide et du poids de liquide imprégnant l'aérogel.^{45, 46} Par conséquent, la pente de la courbe change avec le temps. La deuxième région de la courbe, qui a un comportement linéaire, correspond aux prédictions de l'équation de Washburn.⁴⁷ L'augmentation de la masse est provoquée par l'absorption du liquide à l'intérieur de l'aérogel. Comme la structure poreuse se comporte comme un ensemble de tubes capillaires, la variation du carré de la masse avec le temps est linéaire.⁴⁴ Finalement, la masse d'hexadécane reste constante avec le temps, ce qui correspond au

plateau de saturation. Ce palier montre que la diffusion de liquide est finie car l'aérogel est complètement imprégné par l'hexadécane.

Cependant, la courbe expérimentale de l'aérogel A ne montre pas une vraie linéarité dans la zone intermédiaire (Figure III-30b). Cela peut être expliqué par la structure anisotrope des aérogels. Pour l'aérogel A, les lamelles de fibres agrégées sont organisées horizontalement. Pour passer entre les canaux poreux, l'hexadécane doit zigzaguer entre ces canaux horizontaux pour imprégner l'aérogel (Figure III-31a). Au contraire, pour l'aérogel B, les canaux poreux sont organisés verticalement de manière que le liquide imprègne l'aérogel par ascension capillaire directe à travers des canaux verticaux (Figure III-31b). Par conséquent, l'ascension est plus rapide et le temps d'absorption de l'hexadécane à l'intérieur de l'aérogel est plus petit.

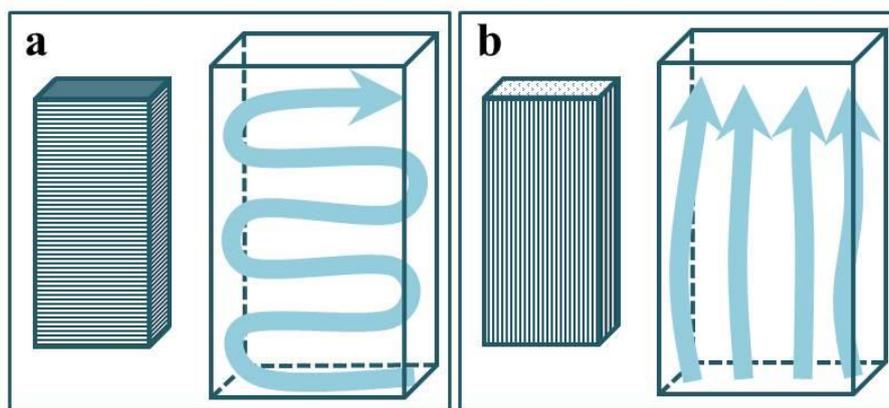


Figure III-31: Mécanisme simplifié d'ascension capillaire de l'hexadécane à travers de (a) l'aérogel A et (b) de l'aérogel B.

Cette expérience démontre l'effet de la structure anisotrope sur l'écoulement et la diffusion des fluides à l'intérieur de l'aérogel. Les canaux poreux orientés servent à faciliter ou empêcher l'ascension capillaire d'un liquide à l'intérieur des aérogels. Cette ascension est facilitée quand les pores sont orientés dans la direction de diffusion du fluide. Au contraire, elle est plus difficile quand les pores sont perpendiculaires à la direction d'ascension du liquide. Dans les sections suivantes, l'effet sur les propriétés mécaniques et thermiques des aérogels sera aussi analysé.

4.3.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des aérogels anisotropes ont été caractérisées par compression uni-axiale des échantillons. Il n'y a pas eu de changement de diamètre ni de flambement des échantillons au cours des expériences, ce qui signifie que le coefficient de Poisson est proche de zéro. Les échantillons ont été placés entre deux plaques parallèles et une cellule de charge de 100 N a été utilisée pour les compresser. Les courbes contrainte-déformation obtenues sont présentées dans la Figure III-32.

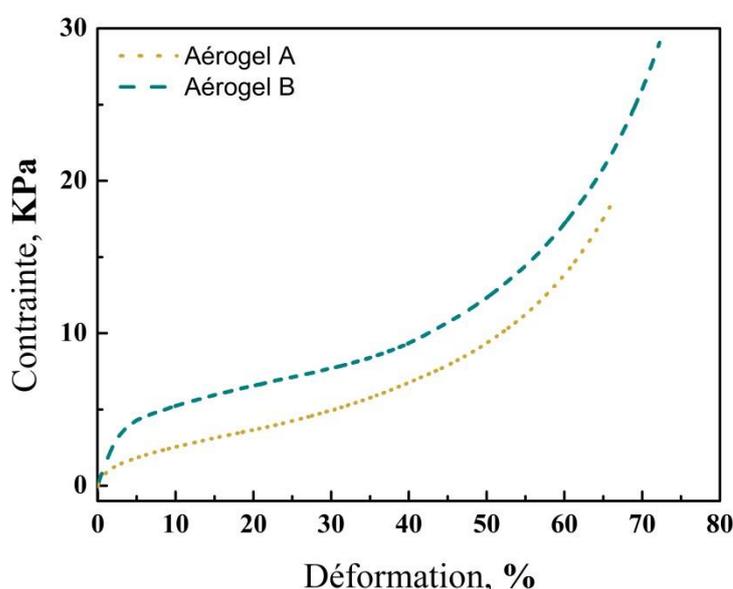


Figure III-32: Courbe contrainte-déformation des aérogels selon le type d'aérogel.

Les deux aérogels anisotropes ont une orientation des cristaux différente qui résulte en la formation de macropores, que l'on peut considérer comme cylindriques en première approximation, orientés de manière horizontale ou verticale selon le type d'échantillon. Ainsi, les tests de compression ont été réalisés soit de manière parallèle aux lamelles, soit de manière perpendiculaire aux lamelles. Les courbes de la Figure III-32 montrent une réponse mécanique différente selon que la compression est transversale ou axiale par rapport à la structure de l'aérogel. Les aérogels B présentent un comportement mécanique caractéristique des systèmes tels que les mousses ou les aérogels.⁴⁸ Ces courbes se composent de trois

régions distinctes. Une région élastique linéaire à basses déformations, à partir de laquelle le module de compression est déterminé. Une zone de déformation plastique correspondant au flambement progressif des parois cellulaires et caractérisée par un plateau. Et finalement, une zone de densification due à l'effondrement de la structure. Pour les aérogels A, les courbes ont une région élastique linéaire à très basses déformations et contraintes. C'est une région presque imperceptible qui a été utilisée pour la détermination du module de compression. Ensuite, les courbes présentent un comportement de durcissement par déformation avec une augmentation progressive de la contrainte en fonction de la déformation. En effet, c'est un comportement dominé par l'effet de la densification qui a été déjà observé dans les mousses anisotropes.⁴⁹

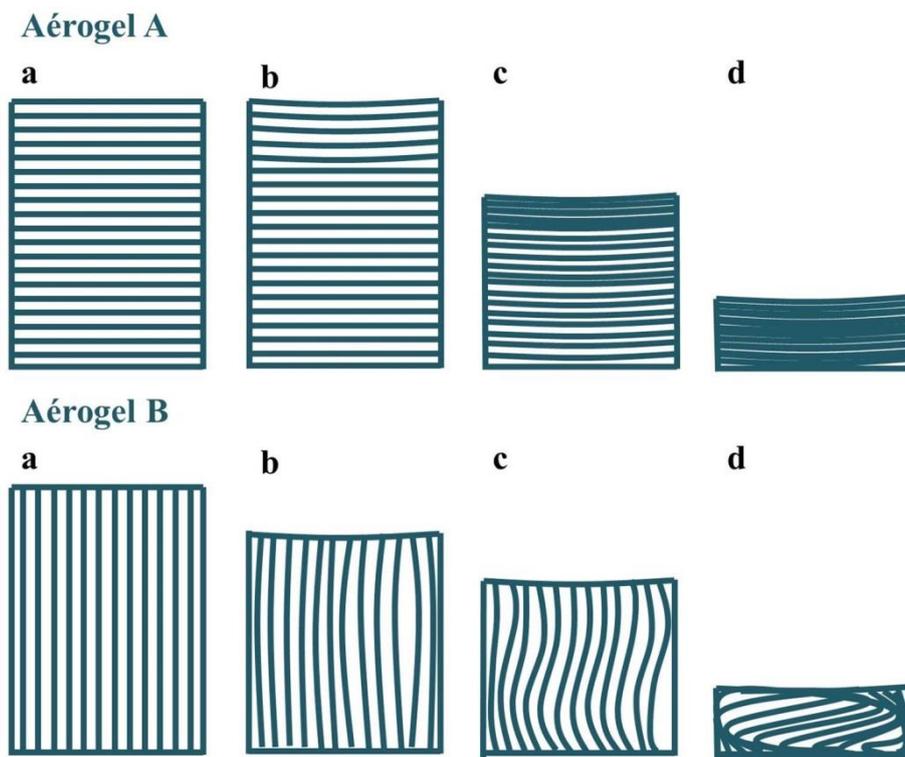


Figure III-33: Modèle simplifié de la déformation des parois cellulaires lors d'un test de compression uni-axial pour des aérogels A et B. (a) Aérogel avant compression, (b) Région de déformation élastique, (c) Région de déformation plastique, (d) Région de densification.

Les différences entre les courbes contrainte-déformation sont le résultat des différents mécanismes de déformation qui apparaissent selon l'orientation de l'effort de compression par

rapport à la structure. En effet, les deux types d'aérogels ont la même taille de pores ainsi que la même épaisseur des parois de pores. Dans les aérogels A, l'effort de compression se réalise de manière perpendiculaire aux canaux poreux. Par conséquent, il est facile d'écraser les pores et les lamelles n'offrent pas une résistance importante à la compression. Au contraire, elles peuvent subir un flambage facilement qui résulte en une région élastique très courte (Figure III-33b). Après cette déformation élastique, on entre dans le domaine plastique qui est accompagné d'une densification progressive de la structure (Figure III-33c). Quand tous les pores sont écrasés l'aérogel subit un durcissement qui provoque une augmentation très rapide de la contrainte pour des déformations très faibles (Figure III-33d). Pour les aérogels B, l'orientation des canaux poreux est parallèle à la direction de compression. Les lamelles verticales offrent une plus grande résistance à la compression. Par ailleurs, elles peuvent se déformer dans la direction perpendiculaire à la compression, ce qui résulte en une région élastique plus grande (Figure III-33b). Pendant la déformation plastique, les lamelles se déforment irréversiblement (Figure III-33c) jusqu'à l'effondrement de la structure ou densification (Figure III-33d).

Les courbes contrainte-déformation ont également servi à déterminer des paramètres caractéristiques, comme le module de compression E , la limite d'élasticité σ_y , la limite de déformation ε_y (caractérisant le début de la région plastique) et l'énergie absorbée par l'échantillon depuis le début jusqu'à 40 % de déformation $W_{40\%}$. Cette dernière est définie comme l'aire sous la courbe contrainte-déformation pour une déformation de 0 à 40 % et elle peut être calculée avec l'équation (III.1). Le Table III-1 résume les propriétés mécaniques déterminées.

$$W = \int_{\varepsilon_0 \%}^{\varepsilon_{40 \%}} \sigma(t) dt \quad (\text{III.1})$$

	Orientation des cristaux	E (MPa)	σ_y (kPa)	ε_y (%)	$W_{40\%}$ (kJ/m³)
Aérogel A	Horizontal	0,077±0.006	1,46	1,42	151
Aérogel B	Verticale	0,202±0.070	4,14	3,11	252

Table III-1: Propriétés mécaniques des bioaérogels.

Le module de compression définit la capacité d'un matériau à se déformer sous une contrainte. Il peut être interprété comme la rigidité du matériau, c'est-à-dire, la résistance à une déformation élastique. Le module de compression des aérogels B est presque 3 fois plus grand que chez les aérogels A, ce qui démontre que les aérogels B sont beaucoup plus rigides. Pour cette raison, ces aérogels absorbent plus d'énergie lors de la déformation. La limite d'élasticité σ_y et la limite de déformation ε_y sont aussi supérieures pour les aérogels B. Cependant, il faut tenir compte du fait que les aérogels A n'ont pas un domaine plastique défini. Leur région élastique pure est courte et a lieu pour des déformations et des contraintes très faibles. Ensuite, le matériau se déforme principalement sous l'effet de la densification.

Cette caractérisation démontre que les propriétés mécaniques sont très influencées par l'anisotropie de la structure. Les aérogels dont les pores sont orientés suivant la direction parallèle à l'effort de compression sont plus rigides. Alors que quand la contrainte est appliquée dans une direction perpendiculaire aux lamelles, les aérogels sont plus facilement déformés. Cependant, une augmentation de la densité des aérogels pourrait améliorer les propriétés mécaniques des deux types d'aérogels de manière à avoir une orientation provoquant une rigidité élevée et une grande flexibilité. Pour finir, les propriétés thermiques des aérogels anisotropes ont été caractérisées dans la section suivante.

4.3.2.3. *Propriétés thermiques*

La conductivité thermique effective des bioaérogels a été mesurée par la technique du ruban chaud. La Figure III-34 résume les résultats trouvés pour chaque type d'aérogel. L'orientation des lamelles n'a pas d'influence sur la valeur de conductivité thermique effective des aérogels et les deux aérogels ont une conductivité autour de $30 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

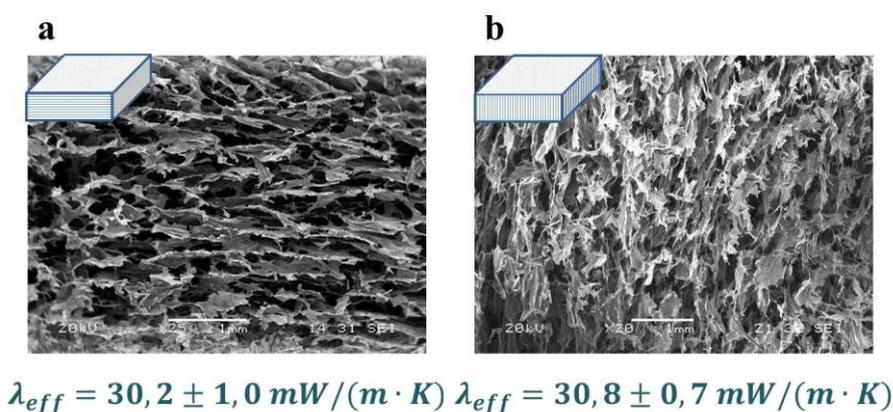


Figure III-34: Résumé des propriétés thermiques des aérogels anisotropes.

Les deux aérogels ont une densité très faible ($0,011 \text{ g/cm}^3$) qui résulte en une contribution de la conduction solide très petite. Cependant, les images MEB montrent une taille de pores supérieure à la centaine de micromètre et par conséquent, la contribution de la conduction gazeuse est très grande.

Le gradient de température provoqué par les moules 1 et 2 permet la préparation d'aérogels anisotropes. Ces aérogels ont un aspect homogène et monolithique et une morphologie bidimensionnelle de type film. Leurs structures macroporeuses les empêchent d'avoir des propriétés thermiques super-isolantes. Cependant, les aérogels développés sont de très bons isolants thermiques. Leur conductivité thermique effective est autour de $30 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ pour les deux types de structures, ce qui veut dire que l'anisotropie n'a pas d'influence sur cette propriété. Par ailleurs, l'anisotropie a un effet sur les propriétés mécaniques ce qui peut être utile pour l'amélioration de la tenue des aérogels pour des applications des aérogels isolants particulières. Par exemple, en fonction de l'application souhaitée un isolant thermique peut nécessiter d'être rigide, quand il supporte un effort de compression, ou être flexible, pour s'adapter à une forme donnée. L'anisotropie ouvre donc une porte à l'amélioration des propriétés mécaniques des isolants de cellulose.

Par ailleurs, l'anisotropie a une influence sur les propriétés d'imprégnation capillaire des aérogels. Ainsi, les structures anisotropes peuvent être utilisées pour d'autres applications. Par exemple, les propriétés d'imprégnation capillaire peuvent servir pour des applications de

purification de liquides car une direction d'ascension capillaire peut être privilégiée. Les aérogels de NFC sont déjà utilisés pour ce type d'applications.^{50, 51} De même, l'anisotropie des aérogels peut être intéressante pour la préparation d'« échafaudages » poreux. En raison de leurs nombreuses propriétés biocompatibles, les polysaccharides sont largement utilisés pour la préparation de supports dans l'ingénierie tissulaire.⁵² Les supports tissulaires doivent avoir une porosité élevée et une grande taille de pores (supérieure à 100 μm), ainsi qu'une structure interconnectée pour le transport des cellules et des métabolites.⁵³ Ils sont déjà utilisés pour l'étude *in vitro* des interactions cellule-support ainsi que pour l'étude *in vivo* de la régénération tissulaire induite.⁵⁴

Conclusion

Dans ce chapitre, la procédure de préparation des aérogels a été mise au point. Dans un premier temps, l'effet de la matière première sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels a été étudié. Pour cela, les différents types de NFC utilisées dans ce travail ont tout d'abord été caractérisées par AFM. Il a été montré que les NFC TEMPO ont un diamètre inférieur à celui des NFC enzymatiques. Les aérogels préparés avec les deux types de NFC ont eu une morphologie bidimensionnelle de type film, cependant les aérogels préparés à partir de NFC enzymatiques ont subi une réduction de leur volume très importante. Par ailleurs, les NFC TEMPO permettent la préparation d'aérogels plus homogènes. Par conséquent, nous avons choisi ce type de fibres pour la préparation des aérogels.

Une analyse de l'effet de la concentration des NFC sur la morphologie et les propriétés thermiques des aérogels a ensuite été accomplie. Nous avons vérifié que la préparation d'aérogels avec des concentrations de NFC inférieures à 0,15 % en masse provoque une diminution du volume lors du séchage. En outre, la morphologie bidimensionnelle de type film a été retrouvée pour des concentrations en NFC supérieures à 0,5 % en masse alors qu'une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire est obtenue pour des concentrations inférieures.

Une étude physico-chimique des suspensions de faible concentration de NFC a été réalisée afin d'établir les régions de stabilité des dispersions et de déterminer le pH ou la concentration de NaCl qui conduisait à une agrégation des NFC. L'effet de l'agrégation des NFC sur la morphologie et les propriétés thermiques d'aérogels a été ensuite caractérisé. Les NFC ont subi une agrégation pour des pH inférieures à 3 et pour des concentrations de sel supérieures à 50 mM. L'agrégation des NFC a un effet sur la morphologie des aérogels car la morphologie bidimensionnelle de type film a été retrouvée pour des concentrations inférieures à 0,5 % en masse. Cependant, elle n'a pas d'effet sur les propriétés thermiques des aérogels. Par conséquent, nous avons décidé ne pas ajouter d'acides ni de sels à la procédure de préparation d'aérogels.

Finalement, la lyophilisation, étant le procédé de préparation des aérogels, a été optimisée. En premier lieu, l'influence de la température de congélation a été étudiée. Pour cela trois

températures de congélation ont été utilisées pour la préparation des aérogels : $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. La température la plus proche de la température de fusion de l'eau provoque la formation de gros cristaux pendant la congélation qui résultent en gros défauts sur les aérogels. Les températures de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ permettent la formation d'aérogels homogènes sans défauts. Cependant, les propriétés thermiques les plus performantes ont été trouvées pour une température de congélation de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température a permis d'atteindre une taille de pores qui réduit la conduction gazeuse et une épaisseur des parois de pores qui empêche le transfert de la radiation thermique.

Le transfert thermique lors de l'étape de congélation a aussi été analysé. Deux moules de la même forme et de mêmes dimensions ont été fabriqués avec deux matériaux différents : l'aluminium ($\lambda \approx 200\text{ W}/(m \cdot K)$) et le polypropylène ($\lambda \approx 0,2\text{ W}/(m \cdot K)$). Une simulation avec le logiciel Comsol Multiphysics 5.1 a démontré que le transfert thermique à l'intérieur du moule est plus rapide pour les matériaux conducteurs thermiques. Cela résulte en une congélation globale plus rapide. La simulation a été confirmée par la préparation d'aérogels avec les deux types de moules. Les aérogels préparés avec le moule en polypropylène montrent de gros défauts de surface, résultats de la formation de gros cristaux lors d'une congélation moins rapide.

Ensuite, nous avons étudié l'effet du gradient de température. Pour cela, deux moules ont été fabriqués, composés par différentes pièces, qui permettent le transfert thermique dans une direction préférentielle. L'introduction d'un gradient de température unidirectionnel dans la suspension au cours de la phase de congélation a induit une anisotropie linéaire dans le sens de ce gradient. Une caractérisation de la mouillabilité des aérogels anisotropes ainsi que de leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés thermiques a été réalisée afin de connaître l'influence de l'anisotropie des aérogels sur leurs propriétés. L'anisotropie a permis de faciliter ou de limiter l'ascension capillaire d'un liquide à l'intérieur des aérogels. Cette ascension a été facilitée quand les pores étaient orientés dans la direction de diffusion du fluide alors qu'elle a été plus difficile quand les pores étaient perpendiculaires à la direction d'ascension du liquide. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, elles aussi ont été influencées par l'anisotropie de la structure. Les aérogels dont les pores étaient orientés suivant la direction parallèle à l'effort de compression ont montré une rigidité plus élevée.

Cependant, quand la contrainte était appliquée dans une direction perpendiculaire aux lamelles, les aérogels ont été plus facilement déformés. Par contre, l'anisotropie n'a pas eu un effet sur les propriétés thermiques des aérogels. Par conséquent, les propriétés d'anisotropies peuvent être intéressantes pour l'amélioration des propriétés mécaniques des isolants thermiques de NFC mais aussi pour la préparation d'aérogels pour d'autres applications pour lesquelles une structure anisotrope est intéressante, par exemple l'ingénierie tissulaire ou la purification de liquides.

En résumé, les NFC choisies pour la préparation des aérogels sont les NFC TEMPO. L'agrégation des NFC peut se réaliser par simple concentration des suspensions sans l'ajout d'acide, ni de sel. La température de congélation optimale est de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et les moules utilisés pour congeler les hydrogels sont en aluminium. Dans ces conditions, les aérogels obtenus ont un aspect homogène et monolithique sans défauts de surface. Par ailleurs, aucune perte de volume n'est produite lors du séchage. Leur morphologie est bidimensionnelle de type film avec une taille de pores de quelque dizaine de micromètre.

La conductivité thermique la plus basse a été obtenue pour des aérogels préparés à partir d'une concentration en NFC TEMPO de 2 % en masse. Les aérogels obtenus ont eu une densité de $0,024\text{ g/cm}^3$ et une conductivité thermique effective de $24\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Cette conductivité place les aérogels dans la limite de la super-isolation thermique. Cette valeur, aussi basse, est le résultat d'une faible conduction solide et une réduction de la contribution de la conduction gazeuse. Cependant, au regard des images MEB, l'effet Knudsen n'est pas encore atteint. Par conséquent, pour améliorer les propriétés thermiques des aérogels, une réduction de la taille de pores des aérogels est nécessaire afin d'obtenir cet effet et des valeurs de conductivité thermique effective encore plus performantes.

Bibliographie

- (1) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, (7), 3941-3994.
- (2) Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; others, Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **2007**, 8, (6), 1934-1941.
- (3) Saito, T.; Isogai, A., Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 289, (1), 219-225.
- (4) Isogai, A.; Kato, Y., Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-mediated Oxidation. *Cellulose* **1998**, 5, (3), 153-164.
- (5) Bendahou, D.; Bendahou, A.; Seantier, B.; Grohens, Y.; Kaddami, H., Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. *Industrial Crops and Products* **2015**, 65, 374-382.
- (6) Chen, W.; Li, Q.; Wang, Y.; Yi, X.; Zeng, J.; Yu, H.; Liu, Y.; Li, J., Comparative Study of Aerogels Obtained from Differently Prepared Nanocellulose Fibers. *ChemSusChem* **2014**, 7, (1), 154-161.
- (7) Silva, T. C. F.; Habibi, Y.; Colodette, J. L.; Elder, T.; Lucia, L. A., A fundamental investigation of the microarchitecture and mechanical properties of tempo-oxidized nanofibrillated cellulose (NFC)-based aerogels. *Cellulose* **2012**, 19, (6), 1945-1956.
- (8) Aulin, C.; Netrval, J.; Wågberg, L.; Lindström, T., Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter* **2010**, 6, (14), 3298-3305.
- (9) Chen, W.; Yu, H.; Li, Q.; Liu, Y.; Li, J., Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose I nanofibers. *Soft Matter* **2011**, 7, (21), 10360-10368.
- (10) Pääkkö, M.; Vapaavuori, J.; Silvennoinen, R.; Kosonen, H.; Ankerfors, M.; Lindström, T.; Berglund, L. A.; Ikkala, O., Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter* **2008**, 4, (12), 2492-2499.
- (11) Olsson, R. T.; Samir, M. A. S. A.; Salazar-Alvarez, G.; Belova, L.; Ström, V.; Berglund, L. A.; Ikkala, O.; Nogues, J.; Gedde, U. W., Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nature nanotechnology* **2010**, 5, (8), 584-588.
- (12) Saito, T.; Uematsu, T.; Kimura, S.; Enomae, T.; Isogai, A., Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. *Soft Matter* **2011**, 7, (19), 8804-8809.

- (13) Gawryla, M. D.; van den Berg, O.; Weder, C.; Schiraldi, D. A., Clay aerogel/cellulose whisker nanocomposites: a nanoscale wattle and daub. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (15), 2118-2124.
- (14) Heath, L.; Thielemans, W., Cellulose nanowhisker aerogels. *Green Chemistry* **2010**, 12, (8), 1448-1453.
- (15) Kobayashi, Y.; Saito, T.; Isogai, A., Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, (39), 10394-10397.
- (16) Cai, J.; Kimura, S.; Wada, M.; Kuga, S.; Zhang, L., Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution. *ChemSusChem* **2008**, 1, (1-2), 149-154.
- (17) Liebner, F.; Haimer, E.; Wendland, M.; Neouze, M.-A.; Schlufter, K.; Miethe, P.; Heinze, T.; Potthast, A.; Rosenau, T., Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose: Application of scCO₂ Drying for the Preparation of Shaped, Ultra-Lightweight Cellulosic Aerogels. *Macromolecular bioscience* **2010**, 10, (4), 349-352.
- (18) Jin, H.; Nishiyama, Y.; Wada, M.; Kuga, S., Nanofibrillar cellulose aerogels. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects* **2004**, 240, (1), 63-67.
- (19) Shi, J.; Lu, L.; Guo, W.; Sun, Y.; Cao, Y., An environment-friendly thermal insulation material from cellulose and plasma modification. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, (5), 3652-3658.
- (20) Wågberg, L.; Winter, L.; Ödberg, L.; Lindström, T., On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials. *Colloids and Surfaces* **1987**, 27, (1), 163-173.
- (21) Wågberg, L.; Decher, G.; Norgren, M.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Axnäs, K., The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes. *Langmuir* **2008**, 24, (3), 784-795.
- (22) Derjaguin, B. V.; Landau, L.; others, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physicochim. URSS* **1941**, 14, (6), 633-662.
- (23) Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G., *Theory of Stability of Lyophobic Solids*. Elsevier, Amsterdam: 1948.
- (24) Azzam, F.; Moreau, C.; Cousin, F.; Menelle, A.; Bizot, H.; Cathala, B., Cellulose Nanofibril-Based Multilayered Thin Films: Effect of Ionic Strength on Porosity, Swelling, and Optical Properties. *Langmuir* **2014**, 30, (27), 8091-8100.
- (25) Hanus, L. H.; Hartzler, R. U.; Wagner, N. J., Electrolyte-induced aggregation of acrylic latex. 1. Dilute particle concentrations. *Langmuir* **2001**, 17, (11), 3136-3147.
- (26) Scherer, G. W., Freezing gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 155, (1), 1-25.

- (27) Madaghiele, M.; Sannino, A.; Yannas, I. V.; Spector, M., Collagen-based matrices with axially oriented pores. *J. Biomed. Mater. Res.* **2008**, 85A, (3), 757-767.
- (28) Stokols, S.; Tuszynski, M. H., Freeze-dried agarose scaffolds with uniaxial channels stimulate and guide linear axonal growth following spinal cord injury. *Biomaterials* **2006**, 27, (3), 443-451.
- (29) Tang, X.; Pikal, M. J., Design of Freeze-Drying Processes for Pharmaceuticals: Practical Advice. *Pharm Res* **2004**, 21, (2), 191-200.
- (30) Hottot, A.; Vessot, S.; Andrieu, J., Freeze drying of pharmaceuticals in vials: Influence of freezing protocol and sample configuration on ice morphology and freeze-dried cake texture. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2007**, 46, (7), 666-674.
- (31) Deville, S.; Saiz, E.; Tomsia, A. P., Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* **2006**, 27, (32), 5480-5489.
- (32) Yuan, N.-Y.; Lin, Y.-A.; Ho, M.-H.; Wang, D.-M.; Lai, J.-Y.; Hsieh, H.-J., Effects of the cooling mode on the structure and strength of porous scaffolds made of chitosan, alginate, and carboxymethyl cellulose by the freeze-gelation method. *Carbohydrate Polymers* **2009**, 78, (2), 349-356.
- (33) Chen, S.-L.; Lee, T.-S., A study of supercooling phenomenon and freezing probability of water inside horizontal cylinders. *International journal of heat and mass transfer* **1998**, 41, (4), 769-783.
- (34) Yoon, J. I.; Moon, C. G.; Kim, E.; Son, Y. S.; Kim, J. D.; Kato, T., Experimental study on freezing of water with supercooled region in a horizontal cylinder. *Applied Thermal Engineering* **2001**, 21, (6), 657-668.
- (35) Zhang, H.; Hussain, I.; Brust, M.; Butler, M. F.; Rannard, S. P.; Cooper, A. I., Aligned two- and three-dimensional structures by directional freezing of polymers and nanoparticles. *Nat Mater* **2005**, 4, (10), 787-793.
- (36) Pawelec, K. M.; Husmann, A.; Best, S. M.; Cameron, R. E., Understanding anisotropy and architecture in ice-templated biopolymer scaffolds. *Materials Science and Engineering: C* **2014**, 37, 141-147.
- (37) Dash, R.; Li, Y.; Ragauskas, A. J., Cellulose nanowhisker foams by freeze casting. *Carbohydrate Polymers* **2012**, 88, (2), 789-792.
- (38) Budiaman, E. R.; Fennema, O., Linear rate of water crystallization as influenced by temperature of hydrocolloid suspensions. *Journal of Dairy Science* **1987**, 70, (3), 534-546.
- (39) Han, J.; Zhou, C.; Wu, Y.; Liu, F.; Wu, Q., Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge. *Biomacromolecules* **2013**, 14, (5), 1529-1540.
- (40) Emmerling, A.; Petricevic, R.; Beck, A.; Wang, P.; Scheller, H.; Fricke, J., Relationship between optical transparency and nanostructural features of silica aerogels. *Journal of non-crystalline solids* **1995**, 185, (3), 240-248.

- (41) Winkelmoen, A. M., Critical remarks on grain parameters, with special emphasis on shape. *Sedimentology* **1982**, 29, (2), 255-265.
- (42) Phelps, J.; Shields, J.; Wang, X.; Agrawal, C. M. In *The Relationship Of Fracture Toughness And Microstructural Anisotropy Of Bone*, 1998, 1998; IEEE: 1998; pp 23-23.
- (43) Mindess, S.; Young, J. F.; Darwin, D., Concrete Prentice-Hall. *Englewood Cliffs, NJ* **1981**, 481.
- (44) Labajos-Broncano, L.; González-Martín, M. L.; Bruque, J. M.; González-García, C. M.; Jańczuk, B., On the Use of Washburn's Equation in the Analysis of Weight–Time Measurements Obtained from Imbibition Experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 219, (2), 275-281.
- (45) Labajos-Broncano, L.; González, M.; x; n, M. L.; Bruque, J. M.; González, G.; x; a, C. M., Comparison of the Use of Washburn's Equation in the Distance–Time and Weight–Time Imbibition Techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 233, (2), 356-360.
- (46) Labajos-Broncano, L.; González-Martín, M. L.; Bruque, J. M., On the evaluation of the surface free energy of porous and powdered solids from imbibition experiments: equivalence between height–time and weight–time techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 262, (1), 171-178.
- (47) Washburn, E., The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* **1921**, 17, (3), 273-283.
- (48) Gibson, L. J.; Ashby, M. E., *Cellular Solids. Structure and Properties*. 2nd ed.; Cambridge Solid Press: 1999.
- (49) Blaker, J. J.; Maquet, V.; Jérôme, R.; Boccaccini, A. R.; Nazhat, S. N., Mechanical properties of highly porous PDLA/Bioglass® composite foams as scaffolds for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia* **2005**, 1, (6), 643-652.
- (50) Korhonen, J. T.; Kettunen, M.; Ras, R. H. A.; Ikkala, O., Hydrophobic Nanocellulose Aerogels as Floating, Sustainable, Reusable, and Recyclable Oil Absorbents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, (6), 1813-1816.
- (51) Kardam, A.; Raj, K. R.; Srivastava, S.; Srivastava, M., Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2014**, 16, (2), 385-393.
- (52) Muzzarelli, R.; Baldassarre, V.; Conti, F.; Ferrara, P.; Biagini, G.; Gazzanelli, G.; Vasi, V., Biological activity of chitosan: ultrastructural study. *Biomaterials* **1988**, 9, (3), 247-252.
- (53) Rezwan, K.; Chen, Q.; Blaker, J.; Boccaccini, A. R., Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* **2006**, 27, (18), 3413-3431.
- (54) Dang, J. M.; Leong, K. W., Natural polymers for gene delivery and tissue engineering. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2006**, 58, (4), 487-499.

Chapitre IV Préparation d'aérogels super-isolants thermiques

Introduction

Dans le chapitre précédent les paramètres influant sur la morphologie des aérogels ont été analysés, la matière première optimale a été choisie et la procédure de préparation a été fixée. Cependant, la lyophilisation permettant l'obtention d'aérogels de NFC monolithiques de très basse densité, provoque aussi la formation de macropores et la conductivité thermique effective des aérogels ne descend pas en dessous de $24 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

L'objectif de ce travail est l'obtention d'aérogels de NFC super-isolants thermiques. Une stratégie pour réduire la conductivité thermique effective des aérogels est de diminuer la taille des pores. Pour cela, une nouvelle technique de séchage dérivée de la lyophilisation est proposée dans ce chapitre : la lyophilisation par pulvérisation. Cette technique ainsi que ses précédents bibliographiques seront décrits en détail dans un premier temps.

La lyophilisation conventionnelle et la lyophilisation par pulvérisation seront donc les techniques utilisées pour la préparation d'aérogels de NFC. En premier lieu, une caractérisation rhéologique des hydrogels précurseurs des aérogels sera réalisée ainsi qu'une étude de l'effet de la concentration des NFC sur leur viscosité. Les propriétés des bioaérogels obtenus seront ensuite caractérisées.

La microstructure des aérogels sera étudiée selon la méthode de séchage et comparée en commençant par la texture et la densité. La morphologie des bioaérogels sera ensuite observée au MEB tandis que la surface spécifique et la distribution de la taille de pores seront étudiées par adsorption-désorption d'azote.

Les propriétés mécaniques des aérogels de NFC seront également étudiées par compression uni-axiale et les paramètres comme le module de compression, la limite d'élasticité, la limite de déformation et l'énergie absorbée seront déterminés. Les relations entre la structure et les propriétés mécaniques seront discutées.

Finalement, la conductivité thermique effective des bioaérogels sera mesurée et les éventuelles améliorations des propriétés thermiques seront corrélées aux structures des aérogels.

1. Aérogels super-isolants thermiques

Dans ce chapitre nous cherchons à préparer un aérogel ayant des propriétés thermiques super-isolantes. Un paramètre important pour réduire la conductivité thermique effective des aérogels est la diminution de la taille des pores à l'échelle nanométrique afin de confiner le gaz et d'obtenir l'effet de Knudsen. La lyophilisation comporte deux étapes principales : la congélation et le séchage par sublimation de l'eau gelée. L'étape de congélation engendre une séparation entre les cristaux de glace et les NFC et implique un changement du réseau tridimensionnel formé lors de la gélification qui peut conduire à sa destruction complète. Les cristaux d'eau glacée forment les pores après sublimation. Il est donc essentiel de réduire la taille des cristaux de glace en dessous de 70 nm pour avoir une taille de pore inférieure au libre parcours des molécules d'air après sublimation de l'eau congelée. Pour la lyophilisation conventionnelle, nous avons montré dans le chapitre précédent que la température de congélation optimale est de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Même si cette température permet une congélation rapide, elle n'empêche pas la formation de gros cristaux et par conséquent de macropores. Afin d'améliorer la microstructure des aérogels obtenus par lyophilisation conventionnelle (LC) et de réduire la taille des pores, une nouvelle méthode de séchage a été développée : la lyophilisation par pulvérisation (LP). La différence principale entre les deux processus est l'étape de congélation. Dans la section suivante, les précédents bibliographiques qui ont servi d'inspiration pour cette technique ainsi que la technique elle-même seront décrits en détail.

1.1. Lyophilisation par pulvérisation : état de l'art

La lyophilisation par pulvérisation (LP) est une technologie émergente de séchage utilisée dans de nombreux secteurs industriels pour la production de poudres. Ce processus est une combinaison de deux procédés de séchage différents, le séchage par pulvérisation SP et la lyophilisation. La lyophilisation a été analysée et décrite en détail dans le Chapitre I. Le séchage par pulvérisation est une technique de séchage largement utilisée dans l'industrie agro-alimentaire, chimique et pharmaceutique depuis 1850.¹ Elle consiste à pulvériser une suspension, une émulsion ou un gel à l'intérieur d'une chambre de séchage. Les gouttelettes pulvérisées dispersées entrent en contact avec de l'air chaud dans la chambre et tombent au

fond où elles sont recueillies comme produit séché. La lyophilisation par pulvérisation combine les meilleures caractéristiques des deux techniques de séchage afin de produire des particules poreuses de haute qualité et dans une large gamme de tailles. Pour cette technique, la matière à sécher est pulvérisée dans un liquide cryogénique ou un flux de gaz froid. Les gouttelettes pulvérisées en contact avec le milieu congelé forment des suspensions de particules congelées. Ces particules congelées sont recueillies et séchées par sublimation à basse pression.

La LP apparaît en 1948 pour l'étude de la surface des particules protéiques.² En 1964, elle a été utilisée pour la production de poudres submicroniques par pulvérisation d'un gel.³ L'idée de produire des particules de taille inférieure au micron en utilisant la lyophilisation par pulvérisation a inspiré de nombreux auteurs et par conséquent de nombreux brevets ont été délivrés au fil des ans.⁴⁻⁶ Depuis lors, la LP a été utilisée pour une large gamme de processus. Par exemple, elle est considérée comme le procédé le plus approprié pour préparer des poudres solides ayant une surface spécifique élevée pour la micro-encapsulation.⁷ La micro-encapsulation est définie comme un procédé de revêtement de particules solides ou liquides avec un film de polymère ayant des applications dans l'industrie chimique, agro-alimentaire et pharmaceutique mais aussi dans la science des matériaux.⁸ La production de céramiques avancées avec des propriétés électriques uniques telles que la supraconductivité ou des propriétés mécaniques supérieures dépend de l'utilisation de précurseurs de haute pureté. La LP permet la production de granulés ayant une densité et une homogénéité qui correspond directement aux caractéristiques de la suspension initiale.^{9, 10} En outre, la forme et la taille des granulés peuvent être contrôlés grâce au débit de pulvérisation et à la pression gazeuse de l'atomiseur. La LP a un avenir incontesté dans l'industrie pharmaceutique, en particulier dans la production de médicaments pour inhalation pulmonaire. L'efficacité globale des médicaments en poudre par inhalation dépend de la quantité de particules délivrées au poumon.¹¹ La taille, la morphologie, la dispersité et le comportement aérodynamique des particules jouent un rôle important sur l'efficacité du processus d'inhalation.^{4, 12, 13} Les nanoparticules sont typiquement transformées en agrégats de basse densité par LP. Toujours dans le secteur pharmaceutique, la LP peut augmenter la solubilité des médicaments qui ne sont pas très solubles dans l'eau par réduction de la taille des particules.¹⁴ Les poudres obtenues par LP ont une taille de particule petite qui résulte en une meilleure mouillabilité et

une vitesse de dissolution en milieu aqueux plus élevée.¹⁵ Plus récemment, cette technique a également été utilisée pour préparer des microsphères d'aérogel de NFC.¹⁶

Le mécanisme de la lyophilisation par pulvérisation consiste en trois étapes (Figure IV-1) :

1. La pulvérisation des solutions liquides ou des suspensions.
2. La congélation des gouttelettes dans un liquide ou un vapeur cryogénique.
3. La sublimation de la glace à basse température et pression.

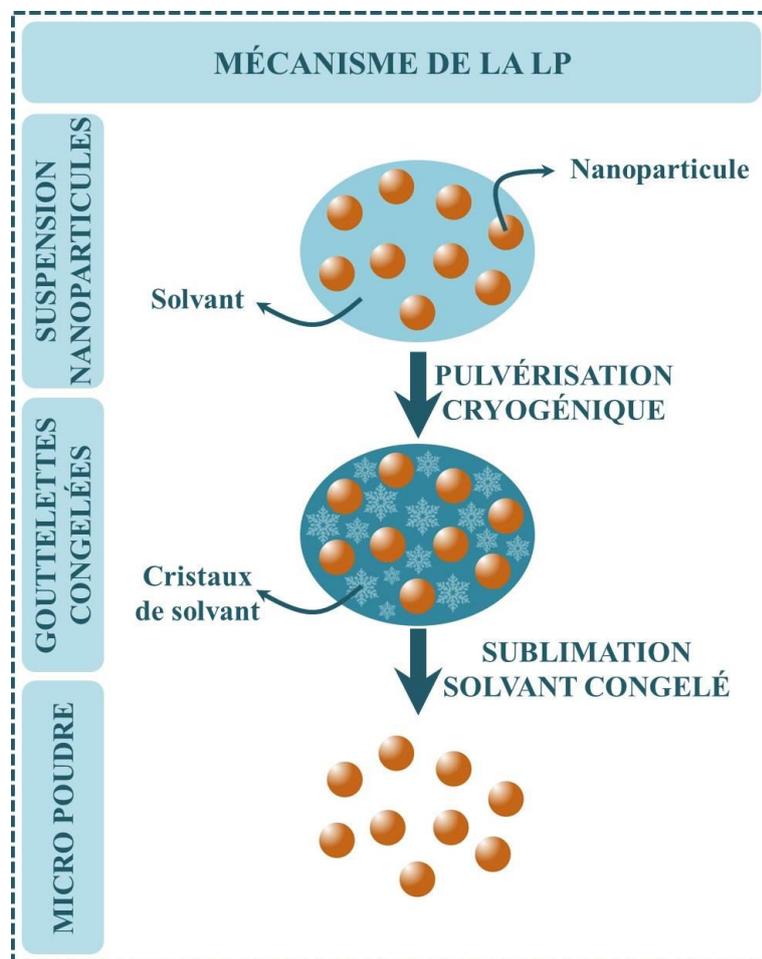


Figure IV-1: Mécanisme physique du procédé de lyophilisation par pulvérisation. Image modifiée de celle de (Cheow et al, 2011), droit d'auteur (2011), avec l'autorisation d'Elsevier.¹³

La première étape implique le passage de la suspension de nanoparticules à travers une buse pour être pulvérisée en petites gouttelettes. Ces gouttelettes sont complètement congelées lorsqu'elles sont immergées dans le fluide cryogénique car la température froide fournie par le liquide est suffisante pour congeler les molécules de solvant présentes. La congélation rapide permet aux molécules d'eau de congeler de manière uniforme dans le volume de la gouttelette entre les particules de matières dissoutes ou en suspension. Pour obtenir une poudre sèche, la glace est enlevée des gouttelettes congelées par sublimation.

L'intérêt de cette technique est que la structure et l'homogénéité des particules dans la suspension est maintenue lors du séchage. C'est justement cet aspect qui nous a inspiré pour adapter cette technique à la préparation d'aérogels monolithiques. L'objectif est d'augmenter la vitesse de congélation au maximum pour former la glace amorphe et d'éviter ainsi la croissance de cristaux. Cette technique permettra l'obtention d'aérogels homogènes dont la microstructure n'est pas modifiée lors du séchage. Par conséquent, la distribution de la taille des pores sera plus homogène et la taille des pores sera plus petite.

Dans ce chapitre, les différentes étapes de la préparation des aérogels seront décrites et les propriétés des bioaérogels obtenus par les deux procédés seront caractérisées et comparées.

2. Préparation des aérogels

Comme il a été démontré dans le chapitre précédent, les NFC obtenues par un traitement TEMPO sont idéales pour la préparation d'aérogels monolithiques et homogènes de basse densité. La préparation des bioaérogels est réalisée en deux étapes : concentration et séchage (Figure IV-2).

Les suspensions aqueuses de NFC peuvent être relativement visqueuses selon leur concentration, étant donné que leur viscosité est directement proportionnelle à la quantité de NFC. Par conséquent, la gélification des suspensions est faite directement par concentration. Les hydrogels de NFC sont ensuite séchés par lyophilisation.

Notre procédure de séchage, la lyophilisation, a été optimisée dans le chapitre III. La température optimale de congélation est de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et l'aluminium a été choisi comme

matériau formant les moules ce qui améliore le transfert thermique pendant la congélation. Le séchage des hydrogels a été réalisé par deux méthodes ; la lyophilisation conventionnelle (LC) et la lyophilisation par pulvérisation (LP) (Figure IV-2).

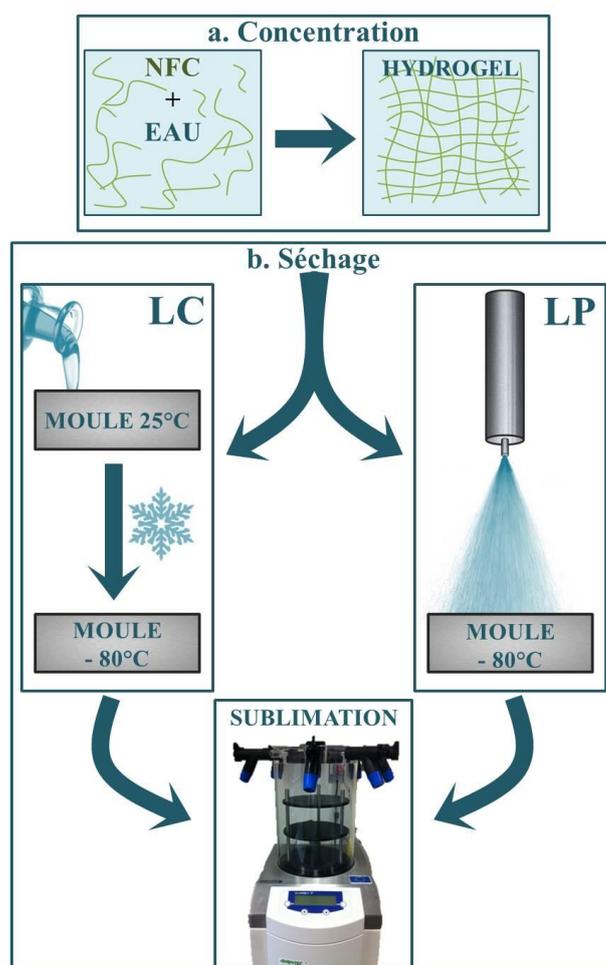


Figure IV-2: Procédure de préparation des aérogels : (a) Préparation de gels aqueux par concentration et (b) Séchage par lyophilisation conventionnelle (LC) et par lyophilisation par pulvérisation (LP).

2.1. Conception des hydrogels

La concentration des suspensions de NFC est réalisée par osmose. L'osmose est un phénomène physique de mouvement d'un solvant à travers une membrane semi-perméable. Il est engendré par la pression osmotique due à une différence de concentration d'un soluté dans

un solvant. C'est un comportement de diffusion simple sans dépense d'énergie qui s'arrête lorsque l'équilibre des concentrations est rétabli. Nous avons choisi cette méthode pour concentrer les suspensions parce qu'elle permet l'élimination de l'eau de manière homogène. D'autres méthodes servent aussi à concentrer les suspensions de NFC mais elles entraînent plus d'inconvénients. Par exemple, la concentration par ébullition implique un réchauffement qui peut dégrader les fibres, et l'évaporateur rotatif conduit à des hydrogels non homogènes et difficiles à récupérer.

Les suspensions aqueuses de NFC ont été introduites dans un boudin de dialyses et ce boudin a été immergé dans une solution de dextran à 10 %. Le dextran est un polysaccharide complexe et ramifié formé par des unités de glucose avec une masse moléculaire élevée (dans cette étude de 100 000 g/mol). Le boudin fonctionne comme une membrane semi-perméable qui sépare deux solutions de concentrations différentes. Cette différence de concentration provoque un déséquilibre qui génère un flux de molécules de solvant vers l'endroit de plus bas potentiel. En conséquence, le solvant migrera de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée jusqu'à arriver à l'équilibre. Au cours du processus de concentration osmotique, l'eau des suspensions de NFC traverse la membrane de dialyse vers la suspension de dextran, ainsi la solution de NFC se concentre en même temps que celle de dextran se dilue. Au bout de 30 heures, la pression osmotique provoquée par la différence des concentrations entre les suspensions ne suffit plus pour concentrer de manière efficace la suspension de NFC. La solution de dextran est donc remplacée par une nouvelle suspension à 10 %.

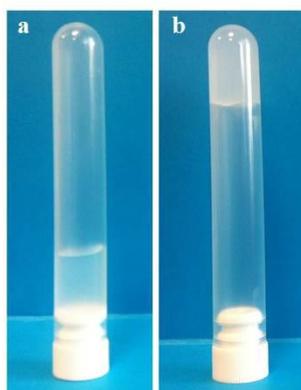


Figure IV-3: Hydrogels de NFC de concentration (a) 1 % m et (b) 2,64 % m.

Dans les suspensions de NFC diluées, les fibres ne s'approchent pas les unes des autres. En effet, les forces de répulsion dues aux charges surfaciques des NFC sont importantes et limitent l'agrégation. À mesure que la concentration augmente, les fibres sont plus proches et la barrière énergétique augmente jusqu'à l'agrégation des fibres dont les forces de répulsion disparaissent. Les nanofibres enchevêtrées créent un réseau tridimensionnel continu qui s'étend dans tout le liquide. Le gel formé est un gel physique car le processus de gélification a eu lieu par l'action des forces physiques telles que les liaisons hydrogène intermoléculaire qui agissent elles-mêmes comme agents de réticulation.¹⁷ Les concentrations finales des hydrogels varient entre 1 % et 2,64 % en masse.

2.1.1. Caractérisation rhéologique des hydrogels

Comme il a été mentionné ci-dessus, le mécanisme de gélification des NFC est physique. Cependant, une structure de fibres entremêlées devrait se traduire par un comportement viscoélastique même si les forces de liaison sont physiques. L'effet de la concentration des fibres sur les propriétés viscoélastiques des hydrogels a été étudié par rhéologie. Avant de réaliser les mesures, la région viscoélastique linéaire a été déterminée par un balayage de la déformation à fréquence constante et égale à 1 Hz pour toutes les suspensions (Figure IV-4). Le domaine linéaire commence pour des déformations supérieures à 0,01 %. Par conséquent une déformation de 0,1 % a été fixée afin de réaliser les mesures dans la région viscoélastique linéaire.

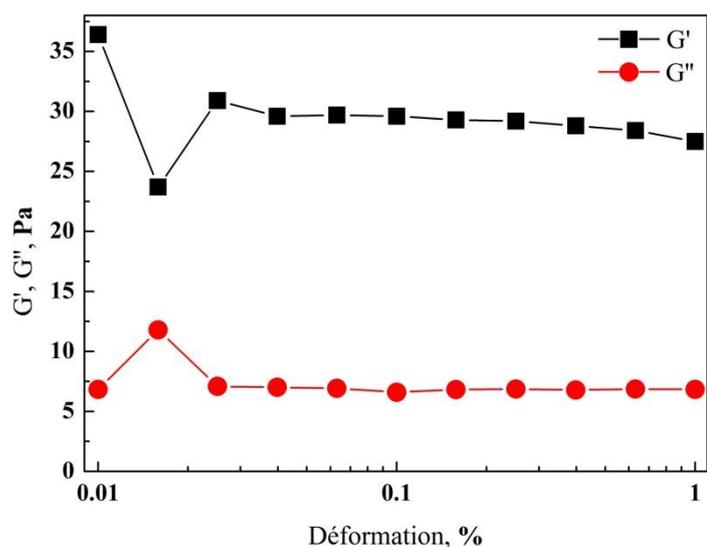


Figure IV-4: Balayage de la déformation à fréquence constante et égale à 1 Hz pour les hydrogels de concentration de NFC à 2 % en masse.

Les mesures ont été réalisées pour un balayage en fréquence de 0,01 à 100 Hz. Le module de conservation G' et le module de perte G'' des hydrogels de NFC sont représentés en fonction de la fréquence dans la Figure IV-5.

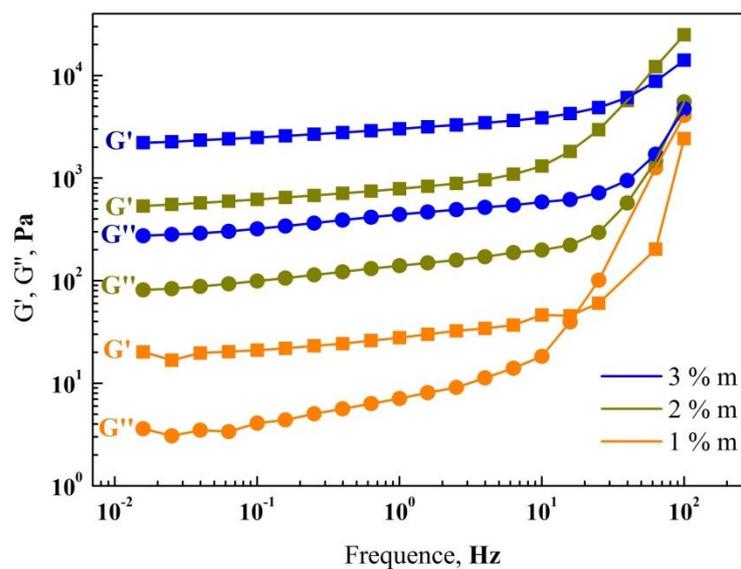


Figure IV-5: Module de conservation G' et module de perte G'' en fonction de la fréquence pour trois concentrations en masse d'hydrogel de NFC.

Dans les fluides visqueux classiques, G' et G'' sont dépendant de la fréquence caractéristique, f et suivent une loi du type : $G' \propto f^2$ et $G'' \propto f^1$, avec $G' \ll G''$. En ce qui concerne un gel idéal se comportant donc de manière élastique, le module de conservation est indépendant de la fréquence et supérieur au module de perte, $G' \propto f^0$ et $G' \gg G''$.¹⁸

Un comportement analogue à celui d'un gel a été observé pour toutes les suspensions de NFC étudiées, même pour celles dont la concentration est plus faible. Le module de conservation G' et le module de perte G'' étaient peu dépendants de la fréquence pour les concentrations étudiées et, dans tous les cas, $G' \gg G''$ jusqu'à une fréquence de 10 Hz. Des déformations plus rapides engendrent la rupture des liaisons hydrogène, ce qui se caractérise par une augmentation plus rapide de G' et G'' . Cela peut même aller jusqu'à un changement de comportement rhéologique de type liquide où $G' \ll G''$. C'est le cas en particulier pour la concentration la plus faible et des fréquences de l'ordre de 20 Hz. En outre, les modules de conservation sont environ 10 fois plus grands que les modules de perte à une concentration donnée et jusqu'à 10 Hz, ce qui indique que le réseau formé par les NFC est un réseau fort,¹⁹ dû aux liaisons hydrogène. Les valeurs des modules de conservation trouvées dans cette étude sont autour d'un ordre de grandeur supérieur aux valeurs rapportées pour les hydrogels de cellulose cristalline^{20, 21} et du même ordre de grandeur que les modules de conservation publiés pour les hydrogels de NFC, soit entre environ 200 Pa et 2000 Pa suivant la concentration.¹⁹ Ces résultats s'expliquent notamment avec le facteur de forme et la cristallinité des particules cellulosiques utilisées. Lorsque que le rapport de forme est plus élevé et que la cristallinité est plus faible (c'est le cas des NFC), les agrégats de nanofibres formés ont une structure dont le réseau est intrinsèquement plus enchevêtré. Cet enchevêtrement plus efficace engendre une plus grande résistance aux déformations et donc un module de conservation plus élevé.

Les valeurs de G' et G'' sont représentées en fonction de la concentration des NFC dans la Figure IV-6.

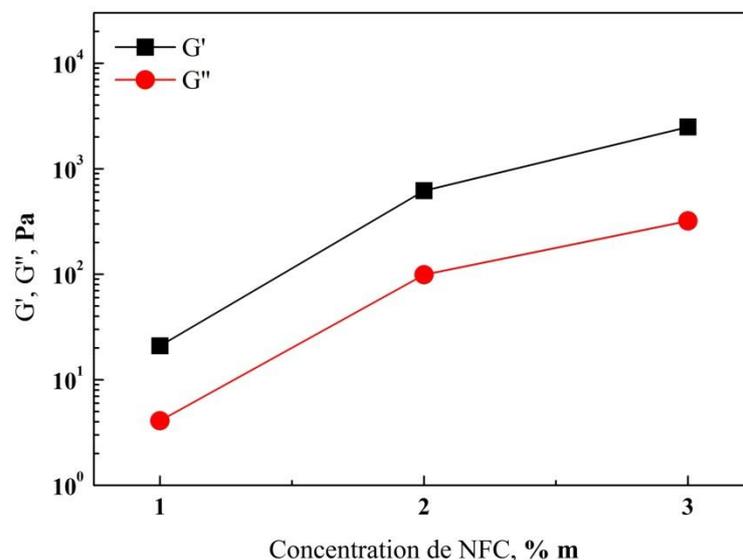


Figure IV-6: Module de conservation en fonction de la concentration des NFC à une fréquence de 0,1 Hz.

Une augmentation de la concentration de 1 % en masse à 3 % en masse induit un module de conservation 1000 fois plus grand, ce qui montre que G' dépend fortement de la concentration. La dépendance de la concentration du module de conservation a été largement étudiée pour plusieurs polymères et solvants^{18, 22}. Cependant, elle ne sera pas approfondie dans cette étude.

2.2.Séchage par lyophilisation

Les hydrogels précurseurs des aérogels ont été séchés par LC et par LP. En ce qui concerne la LC, les hydrogels de NFC ont été versés dans des moules à température ambiante qui sont ensuite placés dans un congélateur à -80 °C pendant 24 h. Pour la LP, la congélation se réalise par pulvérisation des suspensions sur un moule à -80 °C. Les hydrogels ont été pulvérisés à une pression constante de 1,5 bar à travers d'une buse en acier de diamètre intérieur de 0,3 mm.

Dans les deux cas, le séchage a été effectué pendant 48 h. Pendant la lyophilisation, la pression de la chambre de séchage était inférieure à 0,1 mbar. La température du condenseur était inférieure à -50 °C.

3. Propriétés des bioaérogels

Dans cette section les propriétés microstructurales, mécaniques et thermiques des aérogels préparés par LC et par LP seront analysées et comparées.

3.1. Propriétés microstructurales des bioaérogels

3.1.1. Texture et densité

Trois bioaérogels ont été préparés par chaque technique de séchage à partir de trois concentrations de NFC : 1, 2 et 2,64 % en masse. D'un point de vue macroscopique, les six bioaérogels obtenus sont monolithiques et ont un aspect homogène (Figure IV-7). Ces bioaérogels ont été caractérisés en détail.

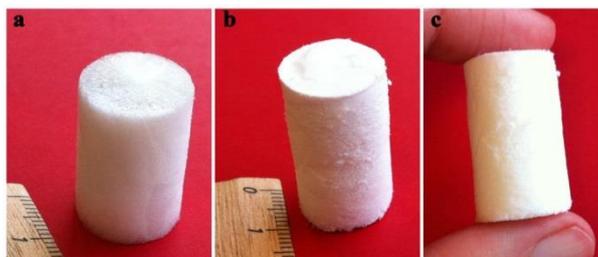


Figure IV-7: Bioaérogels préparés à partir d'une concentration de NFC à 2 % en masse et séchés par (a) LC et (b, c) LP.

La densité apparente des aérogels, ρ_{app} a été calculée en divisant la masse des aérogels par leur volume, qui, lui, a été mesuré avec un pied à coulisse. La porosité a été calculée à partir de l'équation (IV.1) où le rapport ρ_{app}/ρ_{sq} est le rapport de la densité relative sur la densité du squelette solide et ρ_{sq} est la densité de la cellulose, $1,6 \text{ g} / \text{cm}^3$.²³

$$\varepsilon(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{sq}}\right) \cdot 100 \quad (IV.1)$$

La densité des bioaérogels en fonction de la concentration de NFC est illustrée sur la Figure IV-8. La densité théorique (ligne rouge continue dans la Figure IV-8) a été calculée en supposant qu'il n'y a pas de variation dimensionnelle du réseau solide pendant le séchage.

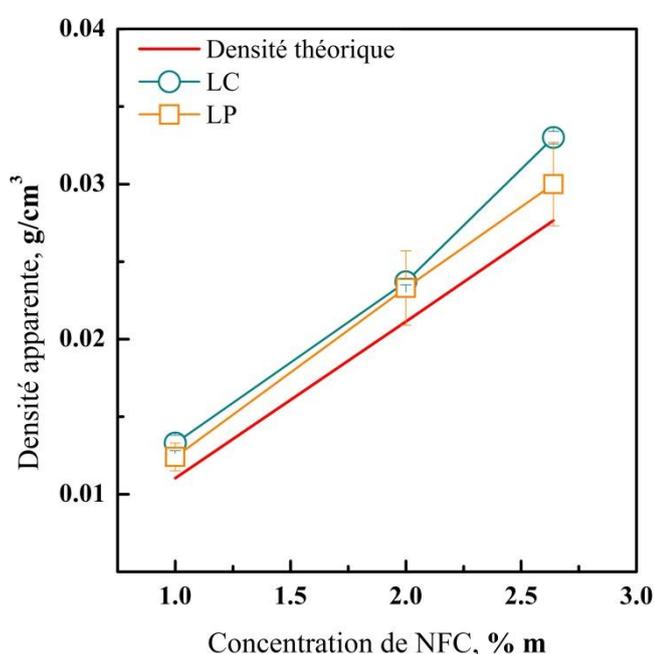


Figure IV-8: Densités apparentes des bioaérogels préparés par LC (cercles cyan) et par LP (carrés orange). Les lignes continues montrent l'évolution de la densité finale des aérogels en fonction de la concentration de NFC. La ligne rouge continue est la densité théorique qui a été calculée en supposant qu'il n'y a pas de rétrécissement du réseau solide pendant le séchage.

Les aérogels préparés par les deux techniques ont des densités variant entre 0,011 et 0,03 g/cm^3 . Leur densité apparente augmente d'une manière presque linéaire avec la concentration de NFC, ce qui a déjà été décrit pour les aérogels de cellulose ou de NFC.²⁴⁻²⁷ La porosité varie de 99 % pour les aérogels préparés à partir d'une concentration de NFC de 1 % en masse à 98 % pour les aérogels préparés à partir d'une concentration de NFC de 2,64 % en masse. La technique de séchage n'a pas une influence importante sur la densité ou la

porosité des bioaérogels car les deux techniques de séchage atteignent des valeurs de densité très faibles et une porosité élevée sans subir de retrait significatif du réseau.

Les aérogels à base de dérivés de polysaccharides ont des densités supérieures (de 0,25 à 0,85 g/cm^3)²⁸ et des porosités plus faibles (85 - 41 %)²⁸ que les aérogels de NFC. Généralement, ces aérogels sont constitués de chaînes fortement réticulées ayant une grande tendance au retrait (20 - 60 %).^{28, 29} Au lieu de cela, les nanofibres de cellulose sont des fibres longues et flexibles qui peuvent être enchevêtrées les unes avec les autres et créer un réseau tridimensionnel même à des concentrations très faibles. Autrement dit, la préparation d'aérogels de NFC est possible à partir d'une concentration inférieure à celle utilisée pour les aérogels de cellulose.¹⁷ Cela explique pourquoi les bioaérogels présentés ont une densité inférieure et une porosité supérieure par rapport aux bioaérogels de cellulose déjà étudiés dans la littérature.^{28, 30}

3.1.2. Morphologie

L'effet de la technique de séchage sur la morphologie des aérogels a été analysé par MEB. La Figure IV-9 montre la morphologie des aérogels préparés par les deux techniques et illustre la forte influence de la méthode de séchage. Une morphologie bidimensionnelle de type film est observée pour les bioaérogels préparés par LC (Figure IV-9a, Figure IV-9b et Figure IV-9c). C'est une morphologie couramment observée dans la littérature pour les bioaérogels préparés par LC lorsque la concentration de NFC est supérieure à 0,5 % en masse.^{26, 31-33} Cependant, quand les bioaérogels sont préparés par LP, une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire est obtenue (Figure IV-9d, Figure IV-9e et Figure IV-9f). Des morphologies similaires ont été déjà présentées pour des aérogels de cellulose,³⁴ de NFC²⁵ ou d'autres polysaccharides³⁵ et dans tous les cas les aérogels ont été préparés par séchage supercritique.

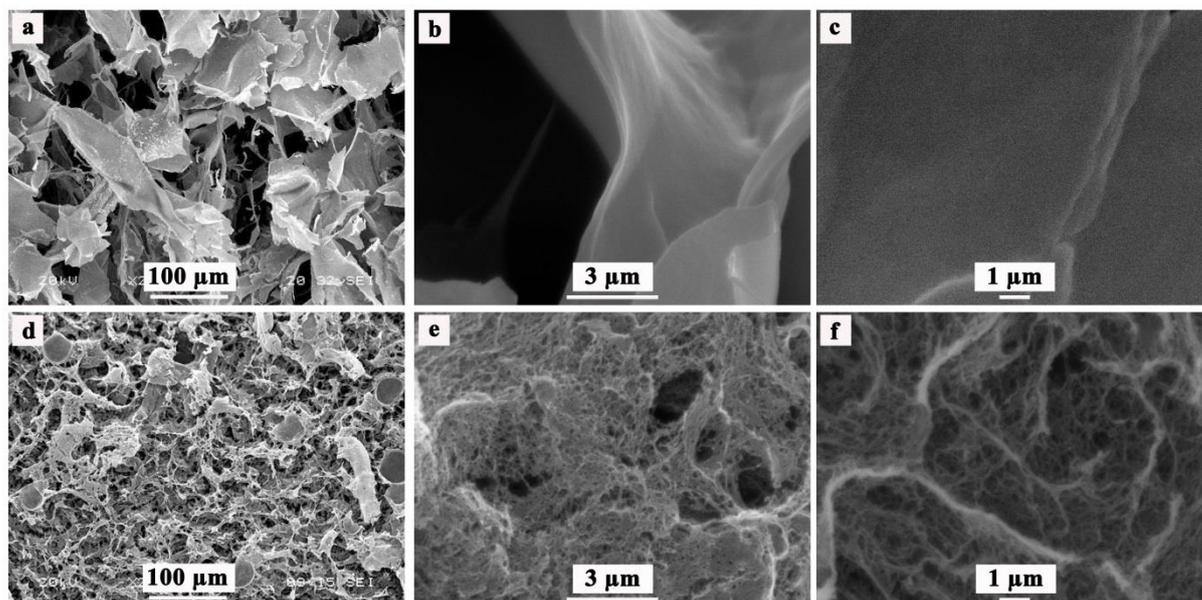


Figure IV-9: Images MEB des bioaérogels préparés à partir d'une solution de NFC à 2 % en masse par lyophilisation conventionnelle (a, b, c) et par lyophilisation par pulvérisation (d, e, f).

Bien que les deux étapes, celle de congélation et celle de séchage, influent sur le procédé de lyophilisation, il est bien connu que l'architecture finale de l'aérogel dépend significativement de l'étape de congélation. Cela est dû au fait que la distribution de la taille des pores, leur forme et la connectivité du réseau poreux résultent de la forme des cristaux de glace qui se sont formés lors de la congélation.^{36, 37} Les deux méthodes de préparation d'aérogels diffèrent justement dans l'étape de congélation et par conséquent, les morphologies obtenues sont complètement différentes. Nous proposons deux mécanismes de congélation qui peuvent expliquer les microstructures obtenues (Figure IV-10 et Figure IV-11).

Pour la LC, les structures obtenues ont déjà été discutées dans le chapitre précédent. Pour rappel, les suspensions de NFC sont versées à l'intérieur de moules à température ambiante et ensuite placées à l'intérieur d'un congélateur à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure IV-10a). Au cours de la nucléation primaire, les premiers noyaux de glace se forment et cette eau congelée est séparée des fibres. Ces noyaux seront les précurseurs des cristaux de glace qui vont se former par une croissance graduelle dans la direction du gradient de température.³⁸ Cela provoque une augmentation de la concentration des NFC entre les cristaux de glace (Figure IV-10b). Les suspensions de NFC utilisées ont une concentration maximale de 2,67 % en masse, ce qui

représente une quantité insignifiante de fibres par rapport à la quantité d'eau. Par conséquent, de grands cristaux de glace peuvent se former et restreindre l'espace pour les fibres. Les fibres sont organisées le long de la direction des cristaux par l'effet de la compression.³² Concentrées et confinées, elles subissent une agglomération latérale (Figure IV-10c).³⁹ À la fin de la congélation, le réseau tridimensionnel qui formait le gel humide a changé. Les nanofibres interagissent ensemble par liaisons hydrogène et les forces de van der Waals pendant l'élimination de l'eau par sublimation.⁴⁰ Une morphologie bidimensionnelle de type film est ainsi obtenue par LC (Figure IV-10d).

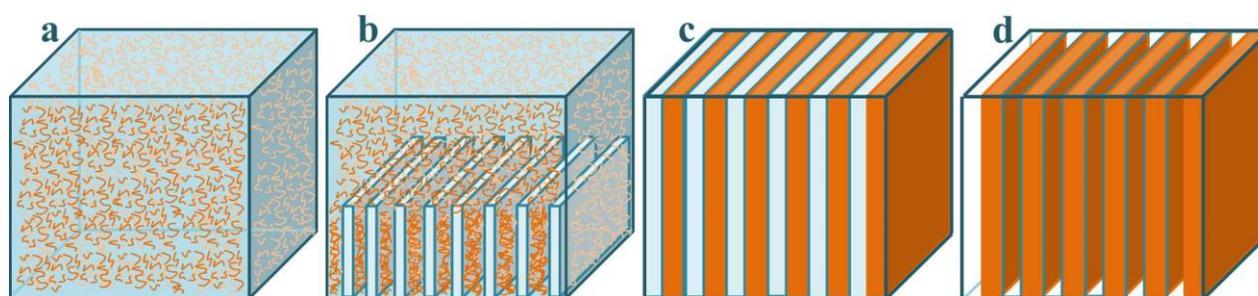


Figure IV-10: Schéma simplifié du mécanisme de congélation pendant la LC. (a) Suspension de NFC dans un moule à température ambiante formant un gel tridimensionnel, (b) Croissance des cristaux de glace et augmentation de la concentration de NFC entre eux ce qui déstructure le gel initial, (c) Agglomération latérale des NFC confinées entre les cristaux, (d) Morphologie bidimensionnelle de type film après sublimation de l'eau congelée.

En ce qui concerne la LP, les suspensions de NFC sont pulvérisées sur une surface à -80 °C (Figure IV-11a). Les petites gouttelettes, dont la taille est de quelques dizaines de micromètre, forment des couches minces sur la surface de pulvérisation (Figure IV-11b). L'épaisseur des échantillons joue un rôle très important sur la vitesse de refroidissement, avec des vitesses de refroidissement plus élevées pour des échantillons moins épais.²⁶ Un refroidissement rapide est accompagné par la formation d'une glace amorphe qui peut conduire à une structure d'aérogel fibrillaire plus homogène et avec des pores plus petits.⁴¹ L'eau est, en fait, immédiatement congelée et il n'y a pas de croissance des cristaux. L'étape de croissance des cristaux étant presque absente, les fibres n'ont pas le temps de s'agglomérer et la structure tridimensionnelle du gel n'est pas modifiée (Figure IV-11c et d). Cependant, les couches successives peuvent s'interpénétrer, formant ainsi un réseau tridimensionnel

cohérent. Au cours de la sublimation, des liaisons hydrogène se forment entre les groupes hydroxyles des NFC adjacentes.⁴² Ces liaisons gardent la structure de manière à obtenir une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire à la fin du processus (Figure IV-11e).

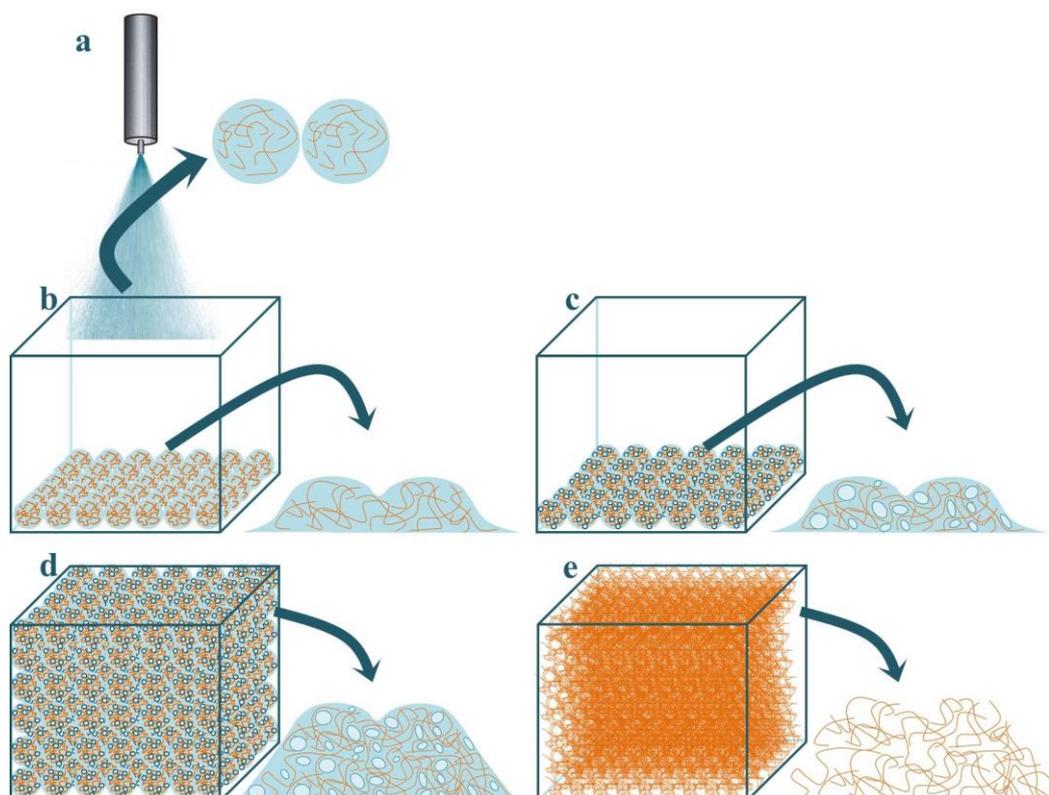


Figure IV-11: Schéma simplifié du mécanisme de congélation pendant la LP. (a) Les gouttelettes de suspension de NFC sont pulvérisées, (b) à la surface du moule à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour former des couches minces de suspension de NFC. (c) Formation de glace amorphe entre les NFC. (d) Superposition de couches minces interpénétrées lors de la pulvérisation, (e) entraînant une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire après sublimation de l'eau congelée.

Dans les sections suivantes, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores seront mesurées afin de compléter la caractérisation structurale des deux types d'aérogels.

3.1.3. Surface Spécifique et Distribution de la Taille de Pores

La surface spécifique et la porosité des aérogels ont été caractérisées par adsorption d'azote. Dans le cas des bioaérogels préparés par LC, aucun des échantillons n'adsorbe de l'azote (Figure IV-12a). La surface spécifique estimée pour tous ces aérogels est inférieure à $1 \text{ m}^2 / \text{g}$, ce qui est caractéristique des solides non poreux ou macroporeux. Ces résultats correspondent aux images MEB montrant une morphologie de type film avec des grands pores formés lors de la sublimation des gros cristaux d'eau. Cependant, les isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour les aérogels préparés par LP montrent une augmentation graduelle de la quantité d'azote adsorbée en fonction de la pression et une boucle d'hystérésis de type A pendant la désorption (Figure IV-12b). Cette type de courbe correspond aux isothermes de type IV selon la classification IUPAC⁴³ ce qui est typique des adsorbants mésoporeux dont l'interaction adsorbat-adsorbant est très forte.

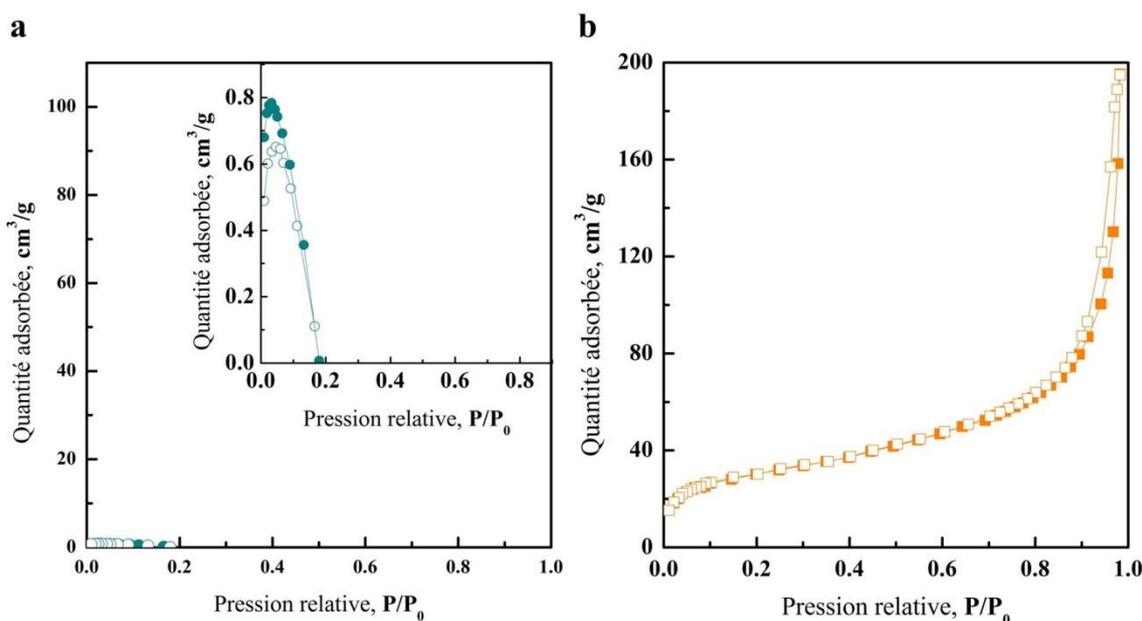


Figure IV-12: Isothermes d'adsorption-désorption des bioaérogels préparés à partir d'une concentration de NFC de 2,64 % en masse par (a) lyophilisation conventionnelle et (b) lyophilisation par pulvérisation. La quantité d'azote adsorbée est représentée en fonction de la pression relative.

La surface spécifique désigne le rapport entre l'aire superficielle totale et la masse d'un solide. C'est une caractéristique structurale très importante des aérogels qui a été déterminée à partir des isothermes d'adsorption en utilisant l'analyse BET.⁴⁴ Les surfaces spécifiques des aérogels préparés par LP sont représentées en fonction de la concentration de NFC dans la Figure IV-13. Il est très difficile de voir une tendance en fonction de la concentration sachant que l'erreur expérimentale est autour de 10 %. Les valeurs S_{BET} des aérogels sont presque constantes dans un intervalle étroit entre 80 et 100 m^2 / g .

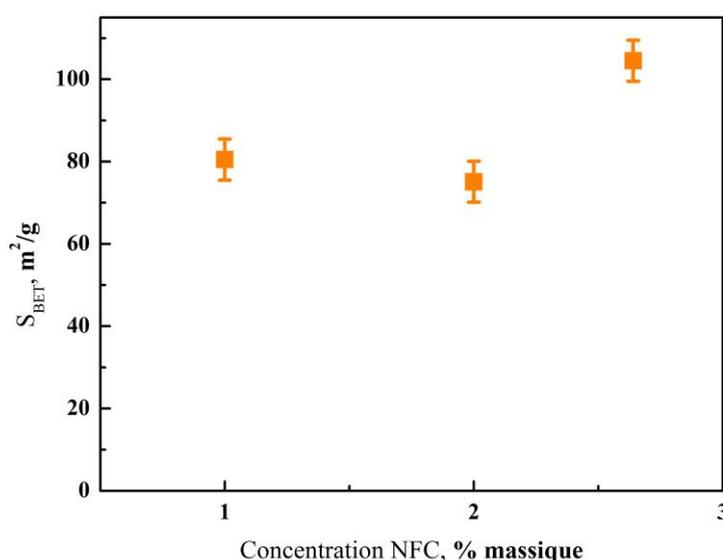


Figure IV-13: Surface spécifique en fonction de la concentration de NFC des aérogels préparés par LP.

Tous les bioaérogels ont une surface spécifique plus faible que les aérogels inorganiques de silice (800 - 1000 m^2/g).⁴⁵ Cependant, des valeurs plus élevées que celles que nous avons mesurées ici ont déjà été présentées pour d'autres bioaérogels. Les surfaces spécifiques des aérogels de cellulose ou de dérivés de cellulose peuvent être jusqu'à deux fois^{28, 30, 34, 46} plus élevées que celles de nos bioaérogels, voire même cinq fois plus grandes pour les aérogels de NFC.²⁵ Néanmoins, dans tous ces cas, les aérogels ont été préparés par séchage supercritique. Lors de la lyophilisation, le liquide subit un changement de volume pendant la congélation, et tout particulièrement si le solvant est l'eau. Le changement de la densité de l'eau lors de son

passage de l'état liquide à l'état solide engendre une expansion des cristaux d'eau autour de 10 % après congélation, ce qui peut conduire à un effondrement du réseau tridimensionnel formant le gel.⁴⁷ Cet effet explique pourquoi les bioaérogels préparés par lyophilisation ont une très faible surface spécifique avec des valeurs inférieures à $40 \text{ m}^2/\text{g}$.^{26, 41, 48} Une augmentation de la vitesse de refroidissement peut réduire cet effet. Un exemple est le premier aérogel de NFC qui fut obtenu par congélation par immersion dans le propane liquide et qui a une surface spécifique d'autour $70 \text{ m}^2/\text{g}$.¹⁷ Dans ce travail, les bioaérogels atteignent valeurs de surfaces spécifiques encore plus élevés ($80 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui confirme que la méthode de LP permet d'augmenter la vitesse de refroidissement à des températures moins extrêmes (environ $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la méthode LP contre à peu près $-180 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le propane liquide).

La distribution de la taille des pores a été mesurée avec l'approche de Barret, Joyner et Halenda (BJH).⁴⁹ C'est un modèle largement utilisé pour estimer la distribution de la taille des pores de toutes les familles d'aérogels.^{17, 25, 33, 50} Cependant, la méthode d'adsorption-désorption d'azote mesure une fraction très limitée du volume poreux total, et cette fraction est encore plus petite quand la densité de l'aérogel diminue. Par conséquent, dans cette étude le modèle n'a été utilisé que pour prouver la présence de la mésoporosité dans les aérogels. En effet, une évaluation complète de la porosité n'est pas possible avec cette technique. Pour les aérogels préparés par LP, la distribution de la taille des pores estimée à partir des isothermes va de 10 à 100 nm avec une valeur la plus probable d'environ 70 nm, pour une concentration de NFC de 1 % en masse, et autour de 40 nm pour une concentration de NFC de 2 % en masse ou 2,64 % en masse (Figure IV-14).

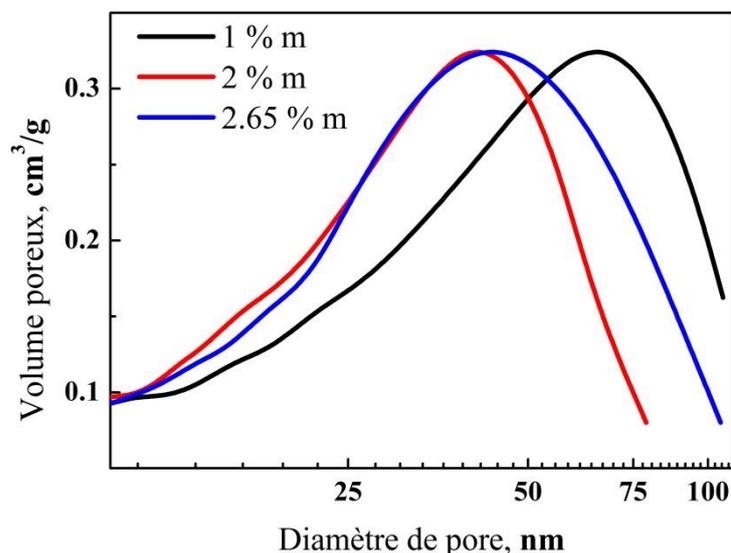


Figure IV-14: Distribution de la taille des pores des aérogels préparés par LP estimée par l'approche BJH à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote.

Le diamètre des pores moyen D_m est calculé à travers l'équation (IV.2) :

$$D_m = \frac{4 \cdot V_{exp}}{S_{BET}} \quad (IV.2)$$

Avec V_{exp} le volume cumulé de pores mesurés par grammes de matière. Le D_m des bioaérogels formés par LP est d'environ 10 nm, un D_m similaire aux diamètres trouvés dans la littérature pour les bioaérogels préparés par séchage supercritique.^{25, 28, 30, 51} Cependant, seulement une fraction d'environ 1 % du volume total des pores est analysée par les mesures d'adsorption-désorption d'azote. Cette fraction représente une partie infime du volume global des pores et pour avoir une vision globale de la porosité des aérogels, la taille des pores a été analysée par microscopie électronique à balayage.

Les images MEB montrent que les pores peuvent être beaucoup plus grands et même atteindre des diamètres au-dessus de la centaine de nanomètre (Figure IV-15). La différence entre les tailles de pores mesurées par l'approche BJH et celles mesurées directement dans les images MEB est tout à fait raisonnable. En fait, chaque technique fonctionne à une échelle

différente : les macropores sont visibles dans les images MEB alors qu'ils ne sont pas mesurables en utilisant l'approche BJH. La structure de l'aérogel est une architecture multi-échelle composée par des macropores mais aussi par des domaines mésoporeux. Ces domaines mésoporeux sont visibles dans les images MEB qui montrent un grand nombre de pores dont le diamètre est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par l'approche BJH (Figure IV-15).

Les principales caractéristiques de la distribution de la taille des pores obtenues pour les trois bioaérogels préparés par LP sont montrées dans le Table IV-1. Le volume poreux théorique V_{th} a été calculé à travers l'équation (IV.3).

$$V_{th} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{sq}} \quad (IV.3)$$

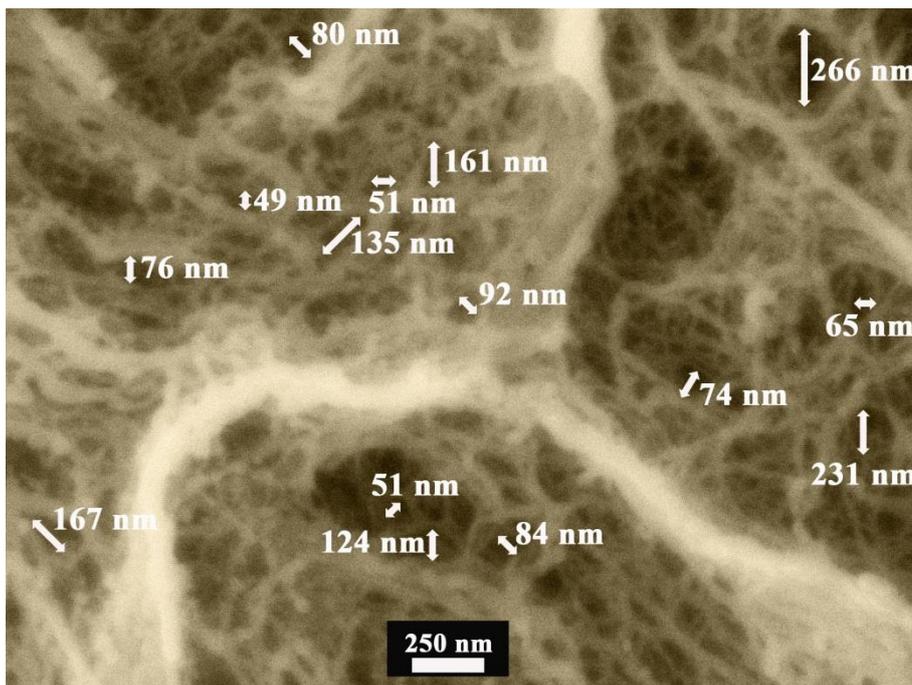


Figure IV-15: Image MEB d'un aérogel LP préparé à partir d'une concentration de NFC de 2 % en masse. L'image montre quelques exemples de tailles de pores.

NFC (% m)	S _{BET} (m ² /g)	V _{th} (cm ³ /g)	V _{exp} (cm ³ /g)	V _{mesuré} (%)	D _{max} (nm)	D _m (nm)
1	80,5	80,02	0,19	0,24	65	10,07
2	75,1	42,29	0,17	0,40	40	9,12
2.64	104,51	27,38	0,30	1,10	42	11,54

Table IV-1: Principales caractéristiques structurales des aérogels préparés par LP mesurées par adsorption-désorption d'azote.

Dans l'ensemble, ces résultats indiquent que la morphologie, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores des aérogels de NFC sont fortement influencées par la technique de séchage. La lyophilisation par pulvérisation permet la création de bioaérogels avec une très faible densité, une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire, et un système ultra-poreux avec des domaines mésoporeux et une surface spécifique autour de 80-100 m² / g.

3.2. Propriétés mécaniques des bioaérogels

Les propriétés mécaniques des aérogels ont été étudiées par essais de compression uniaxiale. Il n'y pas eu de changement de diamètre ni de flambement des échantillons au cours des expériences, ce qui signifie que le coefficient de Poisson est proche de zéro. Deux types d'essais ont été réalisés (Chapitre II). Les échantillons ont été étudiés aux petites déformations afin d'évaluer de manière précise le module de compression alors que la courbe complète contrainte-déformation a été obtenue à travers de tests de compression dont la déformation varie de 0 à 70 %. Les paramètres étudiés sont la limite d'élasticité σ_y et la limite de déformation ε_y (caractérisant le début de la région plastique) et l'énergie absorbée par l'échantillon depuis le début jusqu'à 40 % de déformation $W_{40\%}$. L'effet de la technique de séchage ainsi que l'influence de la concentration des NFC sur les propriétés mécaniques des aérogels ont été étudiés.

Les courbes contrainte-déformation des aérogels préparés par LC et par LP sont présentés dans la Figure IV-16. Les aérogels préparés par LC montrent des courbes de compression dans lesquelles trois régions typiques peuvent être distinguées. Tout d'abord, il y a la région élastique linéaire à basses déformations (< 3 %) à partir de laquelle le module de compression est déterminé. Puis, une zone de déformation plastique correspondant au flambement progressif des parois cellulaires et caractérisée par une longue région en forme de plateau est observée. Et finalement, une zone de densification apparaît, due à l'effondrement de la structure.⁵² Cependant, pour les aérogels préparés par LP, les courbes contrainte-déformation présentent un comportement de durcissement par déformation même à basses déformations. Les courbes correspondent à une augmentation progressive jusqu'à la région de densification et la limite d'élasticité n'est pas détectable. Ces courbes sans région plastique définie ont été déjà décrites pour des aérogels de silice,⁵³ des aérogels organiques⁵⁴ ou des aérogels de NFC.⁵⁵ Comme détaillé dans la littérature pour ces cas, le module de compression a été déterminé dans la partie linéaire de la courbe. C'est donc un module apparent parce que les aérogels sont vraiment élastiques seulement pour des déformations inférieures à 3 %.

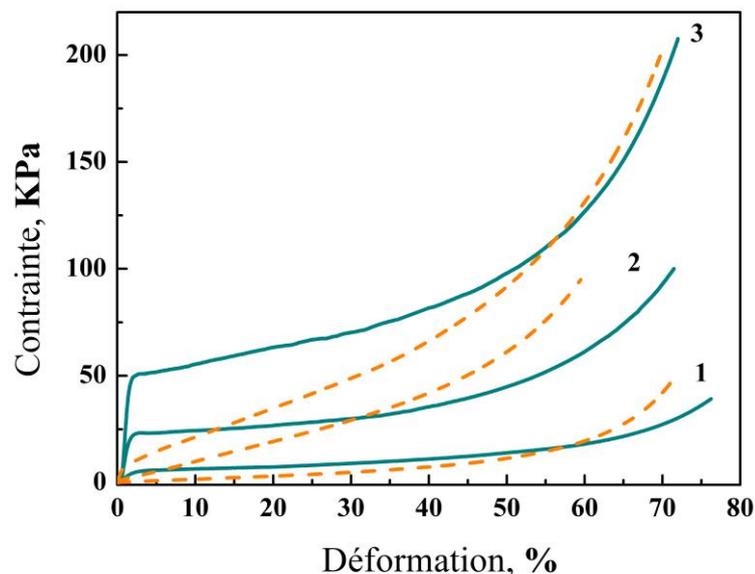


Figure IV-16: Courbes contrainte-déformation des bioaérogels préparés à partir d'une concentration de NFC de (1) 1, (2) 2 et (3) 2,64 % par LC (trait continu) et LP (trait pointillé).

Les courbes contrainte-déformation démontrent que les mécanismes de déformation des aérogels sont différents selon la méthode de séchage utilisée. Les raisons de ces différences de module s'expliquent précisément par les microstructures des deux types d'aérogels. La morphologie bidimensionnelle de type film des aérogels préparés par LC suppose que les parois des pores soient formées par des agglomérats de fibres. Cela se traduit par une résistance plus grande à la compression. Pour la même densité, la morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire implique une épaisseur des parois de pores inférieure et entraîne une contrainte inférieure pour la même déformation (Figure IV-17). Par conséquent, la structure poreuse des aérogels préparés par LP offre moins de résistance à la compression, les parois des pores se touchent progressivement résultant en une densification progressive de la structure.

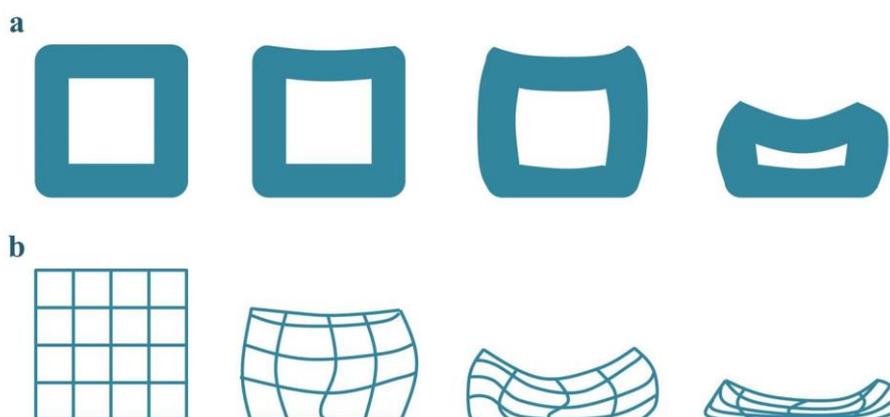


Figure IV-17: Modèle bidimensionnelle simplifié de la déformation des parois cellulaires lors d'un test de compression uni-axial pour des aérogels préparés par (a) LC et (b) LP.

Le module de compression, la limite d'élasticité σ_y , la limite de déformation ε_y et l'énergie absorbée $W_{40\%}$ calculés à partir des courbes contrainte-déformation des aérogels sont résumés dans le Table IV-2.

	NFC (% en masse)	ρ_{app} (g/cm ³)	E (MPa)	σ_y (KPa)	ϵ_y (%)	W _{40 %} (KJ/m ³)
LC	1	0,013	0,290	5,04	2,04	302
	2	0,024	2,320	23,02	1,90	1070
	2,64	0,033	5,772	50,14	1,38	2480
LP	1	0,012	0,021			131
	2	0,023	0,090			792
	2,64	0,030	1,399			1400

Table IV-2: Propriétés mécaniques des bioaérogels.

Les modules de compression des aérogels sont représentés en fonction de la densité apparente dans la Figure IV-18. Ces modules sont supérieurs pour les aérogels préparés par LC en raison de leur structure plus rigide. Par ailleurs, pour les deux types d'aérogels les modules augmentent avec la concentration de NFC. L'augmentation de la densité entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois des pores qui entraîne une plus grande résistance de la structure à l'effondrement. Ce comportement a été déjà observé pour les aérogels et les mousses.^{25, 48, 51, 55}

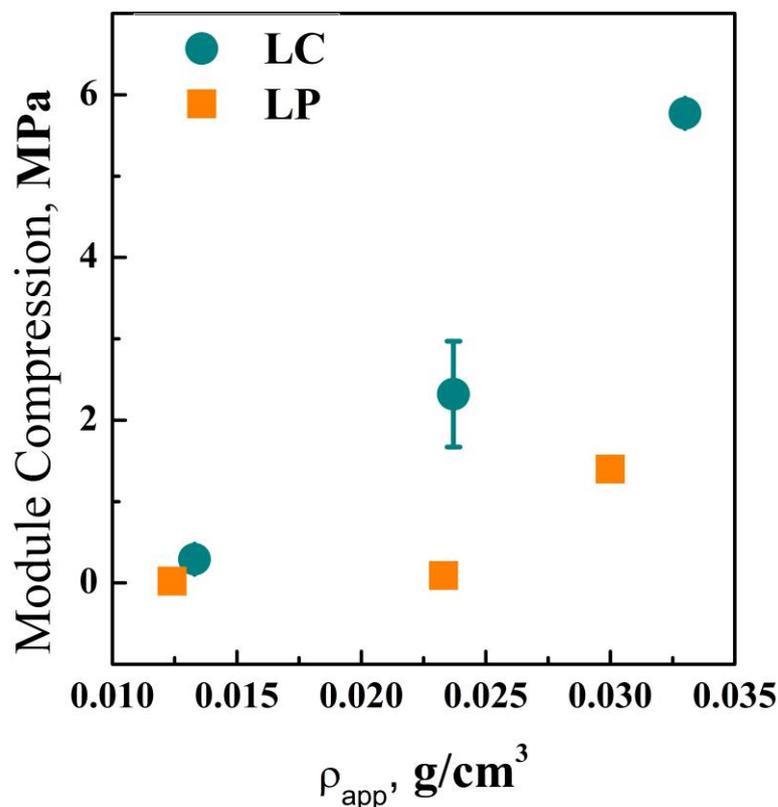


Figure IV-18: Modules de compression en fonction de la densité des aérogels.

Les aérogels préparés dans notre étude par LC ont conduit à une augmentation significative des modules de compression par rapport à ceux obtenus dans la littérature. Non seulement, ils dépassent nettement les valeurs obtenues classiquement pour les aérogels de silice⁵⁶ ou pour certains aérogels de NFC,^{25, 48} mais en plus ils atteignent des modules du même ordre de grandeur que certains bioaérogels, tout en présentant des densités plus faibles. Par exemple, un module de compression de 5,7 MPa est atteint pour les aérogels LC pour une densité 0,033 g/cm^3 . Cela représente une densité trois fois plus faible que la densité des aérogels de cellulose ou de pectine dont le module de compression est similaire.^{24, 51, 57} Les aérogels préparés par LP ont des modules de compression plus faibles mais supérieurs à ceux des aérogels de silice.^{53, 56} En outre, les valeurs sont comparables à celles des bioaérogels de NFC de la littérature en tenant compte de la faible densité des aérogels présentées dans cette

étude.^{25, 48, 55} Le module de compression augmente avec la densité et il est prévisible qu'une légère augmentation de la densité des aérogels conduira à une amélioration remarquable de ce paramètre.

L'énergie absorbée par l'aérogel pendant le test de compression a été calculée jusqu'à 40 % de déformation car ce paramètre est utilisé dans la littérature et permet une comparaison plus simple entre différents aérogels (Figure IV-19). Comme pour les modules de compression, l'énergie de déformation est supérieure pour les aérogels préparés par LC. Ces résultats confirment que la morphologie bidimensionnelle de type film des aérogels préparés par LC les rend plus rigides que la morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire des aérogels préparés par LP.

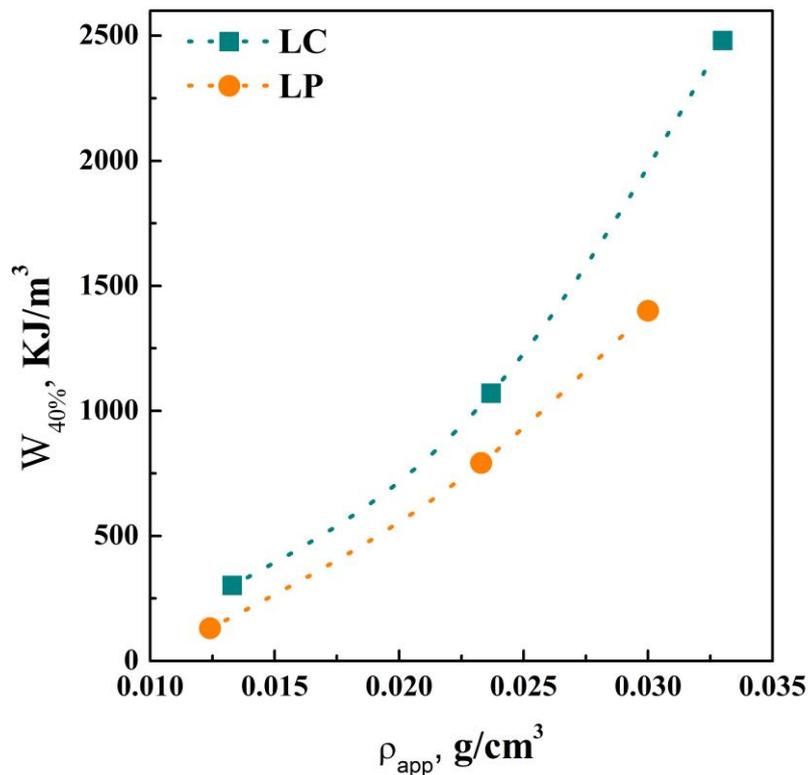


Figure IV-19: Énergie absorbée en fonction de la densité des aérogels.

3.3. Propriétés thermiques des bioaérogels

La conductivité thermique effective des aérogels préparés par LC et par LP a été mesurée par la technique de ruban chaud afin d'analyser et de comparer l'effet de la méthode de séchage sur les propriétés thermiques des aérogels. Les valeurs de conductivité thermique effective λ_{eff} des bioaérogels sont représentées en fonction de la densité apparente dans la Figure IV-20.

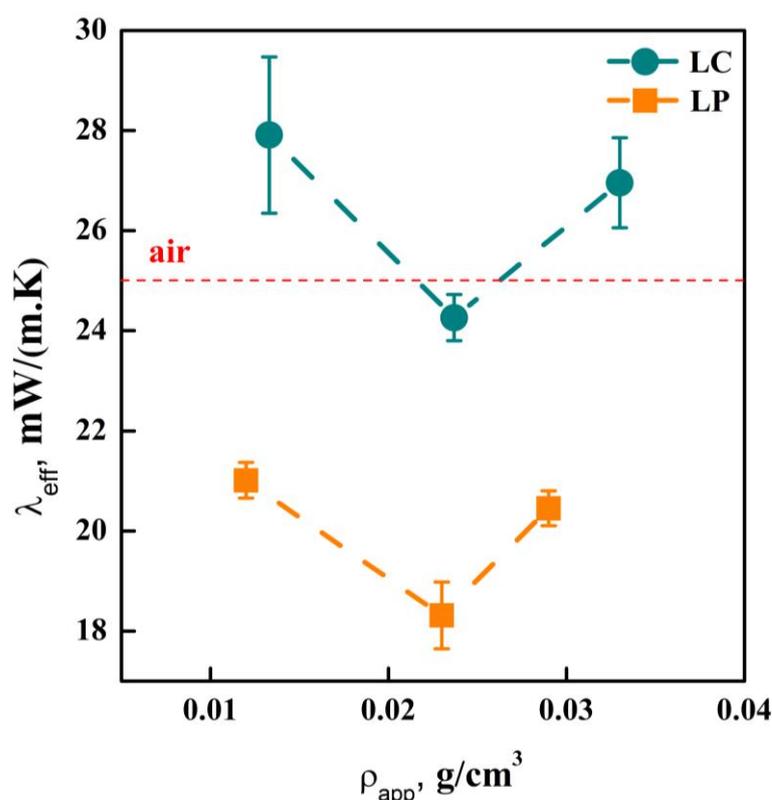


Figure IV-20: Conductivité thermique effective des bioaérogels en fonction de leur densité. La conductivité thermique de l'air est représentée par une ligne pointillée rouge à 25 mW/m · K.

Les bioaérogels préparés dans cette étude par les deux méthodes de séchage montrent une conductivité thermique effective très faible, autour de 0,024 W/(m · K) pour les aérogels préparés par LC et 0,018 W/(m · K) dans le cas des aérogels préparés par LP. Cette valeur de λ_{eff} est inférieure aux valeurs de conductivité thermique effective des bioaérogels préparés

par lyophilisation conventionnelle obtenus dans la littérature, $0,029 - 0,032 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.^{58, 59} De plus c'est une conductivité thermique effective comparable aux valeurs les plus basses décrites dans la littérature pour des bioaérogels préparés par séchage supercritique, $0,016 - 0,018 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.^{25, 35} Dans notre cas, les deux types d'aérogels atteignent leur conductivité thermique effective minimale à une densité autour de $0,02 \text{ g}/\text{cm}^3$. Par conséquent, la contribution de la conduction solide doit être similaire pour les deux types d'aérogels. Par ailleurs, la conductivité thermique effective des aérogels préparés par LP a été considérablement améliorée par rapport aux aérogels préparés par LC. Cela est dû aux différentes microstructures obtenues selon la méthode de séchage. La structure macroporeuse des aérogels préparés par LC permet la libre circulation des molécules d'air (Figure IV-21a). Il est ainsi très difficile de réduire la conductivité thermique effective en dessous de celle de l'air ($25 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$). Par contre, pour les aérogels préparés par LP, la microstructure tridimensionnelle de type squelette fibrillaire avec des domaines mésoporeux favorise l'effet Knudsen car les molécules d'air peuvent rester confinées à l'intérieur des pores (Figure IV-21b).

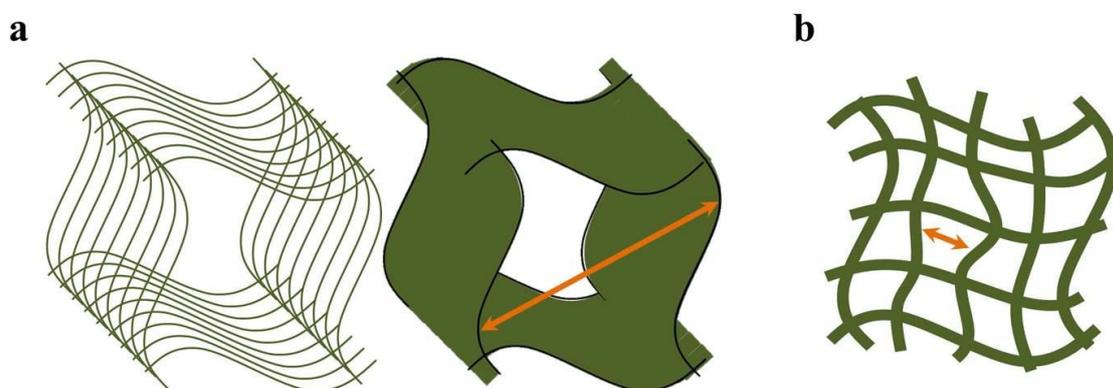


Figure IV-21: Représentation simplifiée des microstructures des bioaérogels préparés par (a) LC et (b) LP. Les flèches orange représentent les diamètres de pores.

La combinaison d'une très faible densité avec une structure mésoporeuse permet d'obtenir des bioaérogels présentant une conductivité thermique effective inférieure à celle de l'air. Par conséquent, les bioaérogels formés par LP peuvent être classés comme des matériaux super-isolants thermiques.

Conclusion

Dans ce chapitre, des suspensions de NFC ont été concentrées par un procédé d'osmose afin d'obtenir des hydrogels qui ont été ensuite séchés par deux techniques de séchage : la lyophilisation conventionnelle (LC) et la lyophilisation par pulvérisation (LP). La lyophilisation par pulvérisation, étant une nouvelle technique pour la préparation d'aérogels, a été présentée en détail ainsi que ses précédents bibliographiques.

Ensuite, les propriétés rhéologiques des hydrogels précurseurs des aérogels ont été étudiées ainsi que l'effet de la concentration des nanofibres sur leur viscosité. Un comportement analogue au gel a été observé pour toutes les suspensions de NFC étudiées, même pour celles obtenues avec les concentrations les plus faibles en NFC. Le réseau de NFC étant intrinsèquement enchevêtré, il constitue un réseau très fort comme les valeurs très élevées du module de conservation l'ont démontré. En outre, ce module dépend fortement de la concentration de NFC : une augmentation de la concentration de 1 % en masse à 3 % en masse a engendré un module de conservation 1000 fois plus grand.

Les propriétés microstructurales des bioaérogels préparés par les deux techniques ont été ensuite étudiées. D'un point de vue macroscopique, la texture des bioaérogels monolithiques obtenus était homogène. Tous les bioaérogels ont une densité très faible (0,012 à 0,033 g / cm^3) qui augmente de manière linéaire avec la concentration de NFC et une porosité élevée (98-99 %).

Les images MEB montrent une morphologie bidimensionnelle de type film avec des macropores pour les bioaérogels préparés par LC tandis que les bioaérogels préparés par LP ont une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire. La surface spécifique et la porosité des aérogels ont été caractérisées par adsorption d'azote. La surface spécifique estimée pour les aérogels préparés par LC a été inférieure à 1 m^2 / g , ce qui est caractéristique des solides macroporeux. Pour les aérogels préparés par LP, les surfaces spécifiques ont une valeur comprise entre 80 et 100 m^2 / g . Ces valeurs sont supérieures aux surfaces spécifiques trouvées pour des aérogels de NFC préparés par lyophilisation.

La distribution de la taille des pores des aérogels a été estimée à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et l'approche BJH. Pour les aérogels préparés par LC, les

résultats n'ont pas permis de réaliser l'estimation. Par contre pour les aérogels préparés par LP, la distribution de la taille des pores estimée va de 10 à 100 nm avec une valeur la plus probable d'environ 70 nm, pour une concentration de NFC de 1 % en masse. Lorsque la concentration augmente à 2 % en masse ou à 2,64 % en masse, la taille la plus probable diminue à environ 40 nm. Il est important de garder à l'esprit que cette méthode ne reflète pas bien la distribution réelle de la taille des pores parce que seule une petite fraction du volume des pores est prise en compte. Cela dit, cette étude sert tout de même à confirmer la présence des domaines mésoporeux dans la structure de l'aérogel. Ces domaines mésoporeux sont également visibles sur les images MEB qui soulignent la présence un grand nombre de pores dont le diamètre est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par l'approche BJH.

La morphologie de type film rend les aérogels préparés par LC plus rigides que la morphologie de type squelette fibrillaire obtenue pour les aérogels préparés par LP. Pour la même densité, la structure ultra-poreuse des aérogels préparés par LP se comporte différemment des aérogels issus du procédé LP. En ce qui concerne les aérogels préparés par LC, une résistance supérieure à celle des aérogels préparés par LP a été observée, ce qui a permis d'expliquer l'obtention d'un module de compression significativement supérieur. Pour les aérogels préparés par LP, les pores se touchent progressivement lors de la compression, résultant en une densification progressive de la structure avec des modules de compression plus faibles. Néanmoins, il est possible d'estimer qu'une légère augmentation de la densité des aérogels préparés par LP conduira à une amélioration significative des modules de compression.

Finalement, les propriétés thermiques des bioaérogels ont été analysées. Les nouvelles microstructures obtenues grâce à la LP ont permis de réduire significativement la conductivité thermique effective des aérogels. La meilleure formulation a permis d'atteindre une valeur de conductivité thermique effective de $0,018 \text{ W}/(m \cdot K)$. Par conséquent, cette étude a fourni une nouvelle méthode de séchage très efficace qui permet la préparation d'aérogels ayant des propriétés de super-isolants thermiques par un procédé vert, sans utilisation de solvants organiques ou d'agents réticulants toxiques pour l'homme et/ou l'environnement.

Bibliographie

- (1) Mujumdar, A. S., *Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition*. CRC Press: 2014; p 1334.
- (2) Benson, S. W.; Ellis, D. A., Surface Areas of Proteins. I. Surface Areas and Heats of Absorption1. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, 70, (11), 3563-3569.
- (3) Werly, E. F.; Baumann, E. K., Production of Submicronic Powder by Spray-Freezing. *Archives of Environmental Health: An International Journal* **1964**, 9, (5), 567-571.
- (4) Maa, Y.-F.; Nguyen, P.-A.; Sweeney, T.; Shire, S. J.; Hsu, C. C., Protein Inhalation Powders: Spray Drying vs Spray Freeze Drying. *Pharm Res* **1999**, 16, (2), 249-254.
- (5) Wang, Z. L.; Finlay, W. H.; Peppler, M. S.; Sweeney, L. G., Powder formation by atmospheric spray-freeze-drying. *Powder Technology* **2006**, 170, (1), 45-52.
- (6) Maa, Y.-F.; Nguyen, P.-A. Method of spray freeze drying proteins for pharmaceutical administration. 1999.
- (7) Mujumdar, A. S., *Drying technology in agriculture and food sciences*. **2000**, xii+ 313 pp.
- (8) Kudra, T.; Mujumdar, A. S., *Advanced Drying Technologies, Second Edition*. CRC Press: 2009; p 474.
- (9) Nyberg, B.; Carlstrom, E.; Carlsson, R., Granulation of ceramic powders for pressing by spray-freezing and freeze-drying. *Euro-Ceramics II*. **1991**, 1, 447-451.
- (10) Shanmugam, S., Granulation techniques and technologies: recent progresses. *Bioimpacts* **2015**, 5, (1), 55-63.
- (11) Chow, A. H. L.; Tong, H. H. Y.; Chattopadhyay, P.; Shekunov, B. Y., Particle engineering for pulmonary drug delivery. *Pharm Res* **2007**, 24, (3), 411-437.
- (12) Amorij, J. P.; Saluja, V.; Petersen, A. H.; Hinrichs, W. L. J.; Huckriede, A.; Frijlink, H. W., Pulmonary delivery of an inulin-stabilized influenza subunit vaccine prepared by spray-freeze drying induces systemic, mucosal humoral as well as cell-mediated immune responses in BALB/c mice. *Vaccine* **2007**, 25, (52), 8707-8717.
- (13) Cheow, W. S.; Ng, M. L. L.; Kho, K.; Hadinoto, K., Spray-freeze-drying production of thermally sensitive polymeric nanoparticle aggregates for inhaled drug delivery: Effect of freeze-drying adjuvants. *International Journal of Pharmaceutics* **2011**, 404, (1-2), 289-300.
- (14) Leuenberger, H., Spray Freeze-drying – The Process of Choice for Low Water Soluble Drugs? *Journal of Nanoparticle Research* **2002**, 4, (1-2), 111-119.
- (15) Rogers, T. L.; Nelsen, A. C.; Hu, J.; Brown, J. N.; Sarkari, M.; Young, T. J.; Johnston, K. P.; Williams Iii, R. O., A novel particle engineering technology to enhance dissolution of poorly water soluble drugs: spray-freezing into liquid. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2002**, 54, (3), 271-280.

- (16) Cai, H.; Sharma, S.; Liu, W.; Mu, W.; Liu, W.; Zhang, X.; Deng, Y., Aerogel Microspheres from Natural Cellulose Nanofibrils and Their Application as Cell Culture Scaffold. *Biomacromolecules* **2014**, 15, (7), 2540-2547.
- (17) Pääkkö, M.; Vapaavuori, J.; Silvennoinen, R.; Kosonen, H.; Ankerfors, M.; Lindström, T.; Berglund, L. A.; Ikkala, O., Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter* **2008**, 4, (12), 2492-2499.
- (18) Nijenhuis, K. t.; Mijs, W. J., *Chemical and physical networks: formation and control of properties*. Chichester [etc.]: Wiley: 1998; Vol. 1.
- (19) Pääkkö, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P. T.; Ikkala, O.; Lindström, T., Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* **2007**, 8, (6), 1934-1941.
- (20) Tatsumi, D.; Ishioka, S.; Matsumoto, T., Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions. *日本レオロジー学会誌* **2002**, 30, (1), 27-32.
- (21) Rudraraju, V. S.; Wyandt, C. M., Rheology of microcrystalline cellulose and sodiumcarboxymethyl cellulose hydrogels using a controlled stress rheometer: part II. *International Journal of Pharmaceutics* **2005**, 292, (1), 63-73.
- (22) Guenet, J.-M., Structure versus rheological properties in fibrillar thermoreversible gels from polymers and biopolymers. *Journal of Rheology (1978-present)* **2000**, 44, (4), 947-960.
- (23) Ganster, J.; Fink, H. P., Physical constants of cellulose. In *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons ed.; E.H. Immergut, E.A. Grulke: 1999.
- (24) Sescousse, R.; Gavillon, R.; Budtova, T., Aerocellulose from cellulose–ionic liquid solutions: Preparation, properties and comparison with cellulose–NaOH and cellulose–NMMO routes. *Carbohydrate Polymers* **2011**, 83, (4), 1766-1774.
- (25) Kobayashi, Y.; Saito, T.; Isogai, A., Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, (39), 10394-10397.
- (26) Aulin, C.; Netrval, J.; Wågberg, L.; Lindström, T., Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter* **2010**, 6, (14), 3298-3305.
- (27) Hoepfner, S.; Ratke, L.; Milow, B., Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. *Cellulose* **2008**, 15, (1), 121-129.
- (28) Fischer, F.; Rigacci, A.; Pirard, R.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P., Cellulose-based aerogels. *Polymer* **2006**, 47, (22), 7636-7645.
- (29) Hæreid, S.; Dahle, M.; Lima, S.; Einarsrud, M. A., Preparation and properties of monolithic silica xerogels from TEOS-based alcogels aged in silane solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 186, 96-103.

- (30) Tan, C.; Fung, B. M.; Newman, J. K.; Vu, C., Organic Aerogels with Very High Impact Strength. *Advanced Materials* **2001**, 13, (9), 644-646.
- (31) Bendahou, D.; Bendahou, A.; Seantier, B.; Grohens, Y.; Kaddami, H., Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. *Industrial Crops and Products* **2015**, 65, 374-382.
- (32) Chen, W.; Li, Q.; Wang, Y.; Yi, X.; Zeng, J.; Yu, H.; Liu, Y.; Li, J., Comparative Study of Aerogels Obtained from Differently Prepared Nanocellulose Fibers. *ChemSusChem* **2014**, 7, (1), 154-161.
- (33) Silva, T. C. F.; Habibi, Y.; Colodette, J. L.; Elder, T.; Lucia, L. A., A fundamental investigation of the microarchitecture and mechanical properties of tempo-oxidized nanofibrillated cellulose (NFC)-based aerogels. *Cellulose* **2012**, 19, (6), 1945-1956.
- (34) Gavillon, R.; Budtova, T., Aerocellulose: New Highly Porous Cellulose Prepared from Cellulose-NaOH Aqueous Solutions. *Biomacromolecules* **2008**, 9, (1), 269-277.
- (35) Rudaz, C.; Courson, R.; Bonnet, L.; Calas-Etienne, S.; Sallée, H.; Budtova, T., Aeropectin: Fully Biomass-Based Mechanically Strong and Thermal Superinsulating Aerogel. *Biomacromolecules* **2014**, 15, (6), 2188-2195.
- (36) Liapis, A. I.; Pim, M. L.; Bruttini, R., Research and development needs and opportunities in freeze drying. *Drying technology* **1996**, 14, (6), 1265-1300.
- (37) Kiani, H.; Sun, D.-W., Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review. *Trends in Food Science & Technology* **2011**, 22, (8), 407-426.
- (38) Deville, S., Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. *Adv. Eng. Mater.* **2008**, 10, (3), 155-169.
- (39) Hult, E. L.; Larsson, P. T.; Iversen, T., Cellulose fibril aggregation—an inherent property of kraft pulps. *Polymer* **2001**, 42, (8), 3309-3314.
- (40) Hunter, R. J., *Foundations of colloid science*. Oxford University Press: 2001.
- (41) Jennings, T. A., *Lyophilization: Introduction and Basic Principles*. CRC Press: 1999.
- (42) Chen, S.; Schueneman, G.; Pipes, R. B.; Youngblood, J.; Moon, R. J., Effects of Crystal Orientation on Cellulose Nanocrystals-Cellulose Acetate Nanocomposite Fibers Prepared by Dry Spinning. *Biomacromolecules* **2014**, 15, (10), 3827-3835.
- (43) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N., Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry* **1994**, 10, (66), 1739-58.
- (44) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, (2), 309-319.
- (45) Koebel, M.; Rigacci, A.; Achard, P., Aerogel-based thermal superinsulation: an overview. *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, 63, (3), 315-339.

- (46) Innerlohinger, J.; Weber, H. K.; Kraft, G., Aerocellulose: Aerogels and Aerogel-like Materials made from Cellulose. *Macromolecular Symposia* **2006**, 244, (1), 126-135.
- (47) Reichenauer, G., Aerogels. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2000.
- (48) Sehaqui, H.; Salajková, M.; Zhou, Q.; Berglund, L. A., Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions. *Soft Matter* **2010**, 6, (8), 1824-1832.
- (49) Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73(1), 373-380.
- (50) Sehaqui, H.; Zhou, Q.; Ikkala, O.; Berglund, L. A., Strong and Tough Cellulose Nanopaper with High Specific Surface Area and Porosity. *Biomacromolecules* **2011**, 12, (10), 3638-3644.
- (51) Rudaz, C. Cellulose and Pectin Aerogels : Towards their nano-structuration. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- (52) Gibson, L. J.; Ashby, M. E., *Cellular Solids. Structure and Properties*. 2nd ed.; Cambridge Solid Press: 1999.
- (53) Wong, J. C. H.; Kaymak, H.; Brunner, S.; Koebel, M. M., Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 183, 23-29.
- (54) Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; LeMay, J. D., Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 125, (1), 67-75.
- (55) Sehaqui, H.; Allais, M.; Zhou, Q.; Berglund, L. A., Wood cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale. *Composites Science and Technology* **2011**, 71, (3), 382-387.
- (56) Alaoui, A. H.; Woignier, T.; Scherer, G. W.; Phalippou, J., Comparison between flexural and uniaxial compression tests to measure the elastic modulus of silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, (40-41), 4556-4561.
- (57) Svagan, A. J.; Samir, M. A.; Berglund, L. A.; others, Biomimetic foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils. *ADVANCED MATERIALS-DEERFIELD BEACH THEN WEINHEIM-* **2008**, 20, (7), 1263.
- (58) Shi, J.; Lu, L.; Guo, W.; Sun, Y.; Cao, Y., An environment-friendly thermal insulation material from cellulose and plasma modification. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, (5), 3652-3658.
- (59) Nguyen, S. T.; Feng, J.; Ng, S. K.; Wong, J. P. W.; Tan, V. B. C.; Duong, H. M., Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 445, 128-134.

Chapitre V Caractérisation des propriétés radiatives et conductives des bioaérogels

Introduction

La caractérisation thermique des aérogels est un vrai challenge. D'un point de vue expérimental, certaines méthodes classiques de caractérisation thermique montrent leurs limites tandis que d'autres requièrent des conditions expérimentales difficiles à réunir. D'un point de vue théorique, elle nécessite la résolution de modèles mathématiques très difficiles. Dans ce chapitre, nous proposons un dispositif développé pour la caractérisation thermique des aérogels. C'est un dispositif transitoire impulsionnel qui permet d'estimer simultanément la contribution de la conduction solide et gazeuse, l'effet radiatif et la diffusivité thermique grâce à un modèle théorique simple.

Dans un premier temps, la notion de rayonnement thermique sera introduite ainsi que le comportement de ce rayonnement lorsqu'il interagit avec un milieu. De cet effet, le concept d'épaisseur optique sera défini et les critères qui déterminent si le matériau est transparent, semi-transparent ou opaque à la radiation seront énumérés. Dans la section suivante, une approche bibliographique sur la caractérisation des propriétés radiatives et conductives des aérogels sera réalisée. Cet état de l'art aura pour objectif de mettre en évidence la problématique liée à la caractérisation des propriétés radiatives des aérogels.

La technique transitoire impulsionnelle pour caractériser les propriétés radiatives et conductives des bioaérogels sera alors présentée. Afin de faciliter la compréhension des résultats, une description des paramètres jouant un rôle dans les transferts thermiques au sein des aérogels sera tout d'abord réalisée. Ensuite, le développement théorique réalisé sera expliqué et le dispositif de mesure sera décrit. Finalement, la conductivité thermique, la conductivité radiative et la diffusivité thermique des bioaérogels seront estimées par une mesure expérimentale avec le dispositif. Les paramètres estimés seront validés par des essais comparatifs avec d'autres dispositifs et par la mesure des coefficients d'extinction.

1. Le rayonnement thermique

D'une manière générale, le rayonnement thermique est l'ensemble des échanges d'énergie entre corps, véhiculé par des ondes électromagnétiques. En effet, tout corps, dès lors que sa température est supérieure à 0 K, émet une infinité d'ondes dans toutes les directions de l'espace et dans une gamme fréquentielle précise définie par la température dudit corps. Dans un milieu d'indice n , ces ondes se déplacent à la vitesse $c = c_0/n$ où c_0 est la vitesse de la lumière dans le vide et vaut $3 \cdot 10^8$ m/s. Les ondes se distinguent les unes des autres par des fréquences d'oscillation ν ou des longueurs d'onde différentes λ avec $\lambda = c/\nu$ allant d'environ 10^{-12} m à 10^6 m, c'est le spectre électromagnétique. Le rayonnement thermique n'occupe qu'une très faible portion du spectre électromagnétique, il est situé entre 0,1 μm et 100 μm , c'est à dire des ultraviolets aux infrarouges. Dans ce domaine, le rayonnement véhicule une énergie et nos sens la perçoivent sous la forme d'une sensation de chaleur.¹ Ce rayonnement peut être directionnel (θ) ou spectral (λ).

Lorsqu'un rayonnement atteint la surface d'un corps, une fraction ρ'_λ de l'énergie incidente est réfléchiée, une autre fraction α'_λ est absorbée constituant un apport énergétique pour ce dernier, et une troisième fraction, τ'_λ , peut être transmise et traverser le corps. Ces trois grandeurs sont liées par la relation (V.1) :

$$\rho'_\lambda + \alpha'_\lambda + \tau'_\lambda = 1 \quad (\text{V.1})$$

Dans le cas où le rayonnement ne dépend pas de la direction, il est dit lambertien ou isotrope ; si le rayonnement ne dépend pas de la longueur d'onde, il est dit gris. Le flux radiatif qui pénètre la surface d'un matériau y est absorbé complètement ou partiellement en fonction de l'épaisseur e du matériau et de son coefficient d'extinction monochromatique β qui prend en compte les effets d'absorption et de diffusion du matériau.^{2, 3} Le produit du coefficient d'extinction β par l'épaisseur e définit l'épaisseur optique du matériau τ_λ et détermine si le matériau est transparent, semi-transparent ou opaque selon les critères suivants :¹

- $\tau_\lambda < 0,01$, le matériau est transparent ;

- $\tau_\lambda > 5$, le matériau est opaque ;
- $0,01 < \tau_\lambda < 5$, le matériau est semi-transparent.

Les matériaux semi-transparentes présentent, outre la propriété d'absorber le rayonnement qui les traverse, celle de le diffuser. L'absorption et la diffusion agissent toutes deux dans le sens de l'atténuation du rayonnement.

Ce comportement est celui des milieux contenant une phase dispersée dans une autre, avec des indices de réfraction différents, tels que les aérogels. Par conséquent, contrairement au rayonnement des surfaces opaques qui peut être considéré comme un phénomène surfacique, le rayonnement dans les milieux semi-transparentes ne peut être analysé qu'en tant que phénomène volumique. Par ailleurs, simultanément au phénomène d'absorption, il faut prendre en considération un phénomène d'émission propre en chaque point du matériau du fait de sa température. Par conséquent, pour analyser les échanges radiatifs dans une enceinte contenant un milieu semi-transparent, il nous faut évaluer la transmittivité, l'absorptivité et l'émissivité du milieu ainsi que les conditions des parois ou limites du milieu. Ces derniers pouvant être diffusantes, émettants, absorbants, réfléchissants ou opaques.

Dans la section suivante, une approche bibliographique sur la caractérisation des propriétés radiatives et conductives des aérogels a été réalisée. Cet état de l'art a pour objectif de mettre en évidence la problématique liée à la caractérisation des propriétés radiatives des aérogels.

2. Caractérisation des propriétés radiatives et conductives des aérogels

Les aérogels sont des matériaux semi-transparentes capables d'absorber, d'émettre et de diffuser le rayonnement thermique.⁴ À l'échelle macroscopique, les transferts thermiques à l'intérieur sont décrits par la loi de Fourier (conduction pure) combinée avec l'équation du transfert radiatif (RTE)⁵. Le problème du couplage conducto-radiatif a été largement étudié et résolu selon des stratégies très différentes : soit avec le développement de modèles

numériques plus ou moins sophistiqués⁶⁻¹² ou avec des solutions analytiques simplificatrices comme celles proposées par Maillet *et al.*¹³

L'approximation de Rosseland est largement utilisée en raison de sa simplicité et de son efficacité. Ce modèle théorique considère les matériaux optiquement épais ($\tau_\lambda > 5$), c'est-à-dire que le rayonnement est dispersé ou absorbé sur une distance très courte. Par conséquent, le transfert radiatif peut être considéré comme un processus de diffusion pure.⁵ Ce modèle conduit à une expression de la conductivité thermique radiative λ_{rad} équivalente (Équation (V.2)) :⁵

$$\lambda_{rad} = \frac{16}{3} n^2 \sigma \frac{T^3}{\beta} \quad (V.2)$$

avec σ la constante de Boltzmann ($5.67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} K^{-4}$), T la température en K, n l'indice de réfraction du matériau et β le coefficient d'extinction.

Certains travaux sur les propriétés thermiques des aérogels de silice utilisent l'approximation de Rosseland pour calculer leur conductivité thermique radiative de manière expérimentale. Une mesure de la transmittance spectrale par spectroradiométrie permet l'estimation du coefficient d'extinction β et la détermination de la conductivité thermique radiative par l'équation (V.2). Dans ces travaux, des mesures de la conductivité thermique effective, λ_{eff} , sont réalisées en parallèle afin d'en soustraire la conductivité radiative calculée théoriquement et de déterminer la contribution conductive de la conductivité thermique effective.^{4, 10, 14}

Dans le cas des bioaérogels, la caractérisation thermique des matériaux dans la plupart des travaux est essentiellement expérimentale. Des techniques comme le conductimètre,¹⁵ la plaque chaude gardée,¹⁶ le ruban chaud¹⁷ ou le disque chaud¹⁸ sont utilisées pour mesurer la conductivité thermique effective des aérogels. Expérimentalement, la plus grande difficulté est l'évaluation de la contribution de chaque mécanisme de transfert thermique. Néanmoins, la combinaison de plusieurs expériences rend possible l'estimation d'une contribution spécifique. Un exemple est la caractérisation des aérogels de pectine de Rudaz *et al.*¹⁹, lesquels estiment la contribution de la conduction solide et gazeuse et les effets radiatifs des

aérogels. Pour cela, une mesure de la conductivité thermique effective à plusieurs températures est réalisée et supprime l'effet radiatif par extrapolation vers $T \rightarrow 0$ et détermine sa valeur par soustraction. Par ailleurs, la mesure de la conductivité thermique effective à basse pression et à basse température permet la détermination de la conduction solide.

Pour résumer, la caractérisation thermique des aérogels reste encore une tâche très ardue. D'un point de vue théorique, elle nécessite la résolution de modèles mathématiques très difficiles. De plus, la caractérisation expérimentale se sert de méthodes qui ne sont pas toujours adaptées à ce type de matériaux ou qui nécessitent des conditions expérimentales difficiles à obtenir. Dans cette étude, nous proposons un dispositif dédié à la caractérisation thermique des aérogels. C'est une technique transitoire impulsionnelle qui permet d'estimer simultanément la contribution de la conduction solide et gazeuse, l'effet radiatif et la diffusivité thermique grâce à un modèle théorique simple. Dans les sections suivantes, une description détaillée du modèle théorique et du dispositif a été réalisée ainsi qu'une présentation des résultats.

3. Technique transitoire impulsionnelle pour caractériser les propriétés radiatives et conductives des bioaérogels

3.1. Description des paramètres

Afin de faciliter la compression des résultats, une description des paramètres jouant un rôle dans les transferts thermiques au sein des aérogels est tout d'abord réalisée.

3.1.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur qui a déjà été décrite dans le Chapitre I. Les aérogels sont caractérisés par une conductivité thermique effective, λ_{eff} , qui est la combinaison de la conductivité thermique conductive, λ_{cond} , mais aussi des propriétés radiatives du matériau, λ_{rad} .³

$$\lambda_{eff} = \lambda_{cond} + \lambda_{rad} = \lambda_{cs} + \lambda_{cg} + \lambda_{rad} \text{ (W/(m} \cdot \text{K))} \quad (\text{V.3})$$

Avec λ_{cs} , λ_{cg} , λ_{rad} , les conductivités thermiques dues à la conduction solide, la conduction gazeuse et aux radiations respectivement.

Afin d'être la plus claire possible dans la suite de ce travail, les termes utilisés pour chaque contributions sont définis comme suit : la conductivité thermique due aux phénomènes de conduction est appelée conductivité thermique, λ_{cond} , la conductivité thermique due aux effets radiatifs est appelée conductivité radiative, λ_{rad} , et la conductivité thermique totale des aérogels est appelée conductivité thermique effective, λ_{eff} .

3.1.2. Capacité calorifique

La capacité calorifique massique à pression constante c_p est la quantité d'énergie à apporter à un kilogramme de matière pour élever sa température d'un kelvin et s'exprime en $J/(kg \cdot K)$. C'est une grandeur qui quantifie la capacité qu'a un matériau à stocker et restituer la chaleur au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. En métrologie thermique, la capacité calorifique apparaît souvent sous la forme d'une capacité volumique qui s'exprime donc par le produit (ρc_p) en faisant intervenir la masse volumique ρ du matériau.²⁰ La masse volumique dans des matériaux poreux tels que les aérogels est appelée densité apparente. C'est une grandeur physique qui caractérise la masse des matériaux par unité de volume et elle dépend de la structure tridimensionnelle de l'aérogels.

3.1.3. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique a est une grandeur qui régit le comportement thermique d'un matériau en régime transitoire. Elle caractérise l'aptitude du matériau à transmettre la chaleur plus ou moins rapidement et s'exprime en m^2/s . Par conséquent, cette grandeur dépend de la capacité du matériau à conduire la chaleur (sa conductivité thermique) et de sa capacité à

accumuler la chaleur (capacité thermique). Elle est liée à la conductivité thermique et à la capacité calorifique volumique par l'équation (V.4).

$$a = \frac{\lambda}{(\rho c_p)} \quad (\text{V.4})$$

3.1.4. Coefficient d'échange thermique

Le coefficient d'échange thermique h ou coefficient de transmission thermique indique la facilité avec laquelle l'énergie thermique traverse un milieu. C'est un coefficient quantifiant le flux d'énergie traversant un milieu, par unité de surface, de volume ou de longueur et s'exprime en W/m^2K . Mathématiquement, le transfert thermique peut être défini à travers le coefficient d'échange par l'équation (V.5) :

$$h = \frac{\Delta Q}{A \cdot \Delta T \cdot \Delta t} \quad (\text{V.5})$$

Avec ΔQ l'énergie transférée en joules, A la surface d'échange, ΔT la différence de température et Δt l'intervalle de temps.

3.2. Développement théorique

Le développement théorique propose une approche macroscopique du transfert de chaleur. Il prend en compte les effets radiatifs de ce milieu semi-transparent, ce qui signifie que l'interaction conducto-radiative dans le matériau doit être considérée. Rigoureusement, l'équation de transfert de chaleur et l'équation de transfert radiatif doivent être résolues, mais cela reste un problème difficile en raison du fort couplage existant entre les deux modes de transfert thermique.²¹ Néanmoins, l'objectif de ce travail n'est pas la résolution rigoureuse de ces équations de conservation mais bien la caractérisation des aérogels et d'estimer les différentes contributions des transferts de chaleur.

Généralement, les dispositifs dédiés à la caractérisation thermique des matériaux nécessitent le chauffage d'un échantillon grâce à un élément chauffant. La capacité thermique

des éléments chauffants n'est pas connue avec précision et elle est souvent prise en compte par des modèles simplifiés. De plus, elle peut avoir une influence sur la température mesurée pour des matériaux dont la capacité thermique est faible ou équivalente à celle de l'élément chauffant. Afin d'éviter ces inconvénients, Jannot et al.²² ont développé un dispositif dans lequel l'échantillon est inséré entre deux plaques de cuivre, conductrices de la chaleur. C'est une technique en régime transitoire destinée à la caractérisation thermique des matériaux isolants optiquement opaques. Nous avons adapté et modifié cette technique en utilisant une seule plaque en cuivre, placée sur la face arrière de l'échantillon. La plaque en cuivre constitue un élément capacitif, ce qui implique une température homogène de toute la surface de la plaque, tout en retardant l'échange convectif avec le milieu extérieur. Par ailleurs, dans ce travail l'épaisseur de l'aérogel est suffisamment grande pour considérer l'approximation d'un milieu optiquement épais. Dans ce cas, le transfert radiatif peut être modélisé par une simple résistance thermique grâce au modèle de Rosseland⁵ car il est considéré comme un processus de diffusion pure.

Les hypothèses et considérations suivantes sont proposées :

- Les résistances de contact entre l'élément chauffant et l'aérogel et entre l'aérogel et la plaque de cuivre sont négligeables par rapport à la résistance thermique de l'aérogel.
- La capacité calorifique de l'élément chauffant n'est pas prise en compte. Elle n'est certainement pas négligeable, mais elle ne sera pas prise en compte dans le développement théorique.

L'outil de résolution du modèle est un formalisme quadripolaire que nous n'allons pas décrire en détails ici. Mais c'est un outil très puissant qui servira à résoudre le problème.¹³ La Figure V-1 représente le réseau des quadripôles de l'expérience.

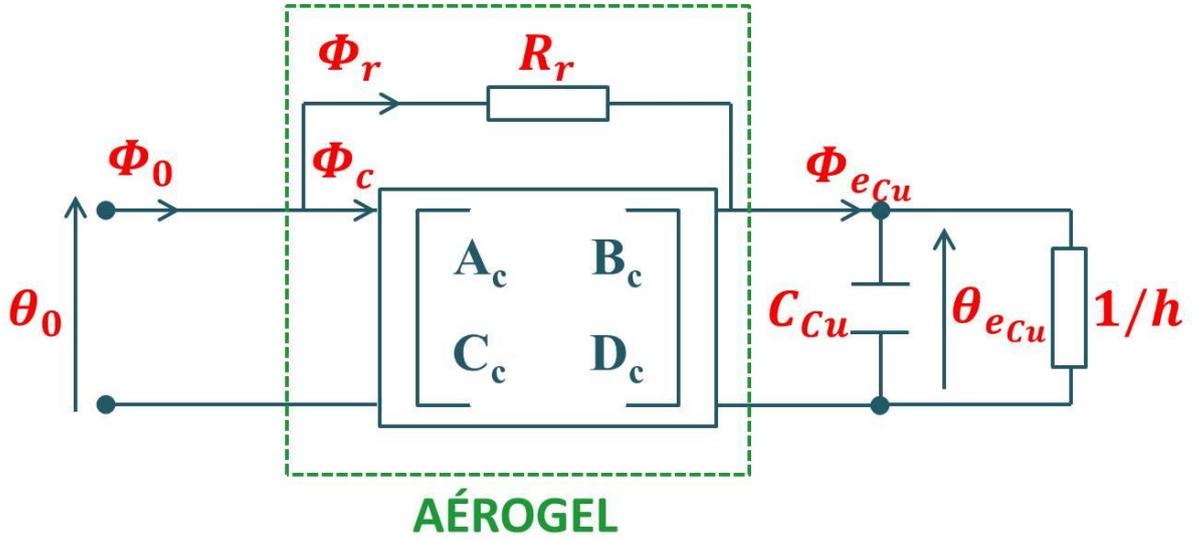


Figure V-1: Réseau des quadripôles représentant le dispositif de mesure et l'aérogel à caractériser.

Pour comprendre ce modèle, voici quelques explications. Un élément chauffant à une température θ_0 génère un flux initial Φ_0 qui arrive à l'aérogel. Ce flux thermique est ensuite divisé en deux flux : un flux conductif Φ_c qui traverse la matrice et un flux radiatif Φ_r qui traverse la résistance radiative R_r . La plaque de cuivre représentée par une capacité C_{Cu} , a une température θ_{eCu} provoquée par le flux sortant de l'aérogel Φ_{eCu} . Finalement, le coefficient d'échange thermique h entre la plaque de cuivre et le milieu est représenté aussi par une résistance. Le formalisme quadripolaire qui permet de modéliser le transfert thermique dans l'ensemble aérogel – appareil est :

$$\begin{bmatrix} \theta_0 \\ \Phi_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{rc} & B_{rc} \\ C_{rc} & D_{rc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ (\rho c_p)_{Cu} e_{Cu} p & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{eCu} \\ \Phi_{eCu} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_{eCu} \\ \Phi_{eCu} \end{bmatrix} \quad (V.6)$$

Où $\theta_0 = \theta(0, p)$ et $\theta_{eCu} = \theta(e_{Cu}, p)$ sont les températures théoriques aux positions $z = 0$ et $z = e_{Cu}$, c'est-à-dire, là où les températures expérimentales sont mesurées. L'ensemble des expressions est exprimé dans l'espace de Laplace où le temps t est remplacé par le paramètre p . La première matrice carrée est la matrice conducto-radiative correspondant au transfert thermique à travers de l'aérogel. La deuxième est une matrice purement capacitive

correspondant à la plaque en cuivre. Les termes de la matrice conducto-radiative prennent en compte des paramètres tels que le paramètre de Laplace, p , la diffusivité thermique, a , la conduction thermique, λ_{cond} , ou la capacité thermique de l'aérogel, ρc_p . La résistance radiative est définie comme $R_r = e/\lambda_{rad}$, avec e l'épaisseur de l'aérogel et λ_{rad} la conductivité radiative.

Les conditions à la limite $z = e_{Cu}$ sont :

$$\Phi_{e_{Cu}} = h\theta_{e_{Cu}} \quad (\text{V.7})$$

Avec h le coefficient d'échange thermique entre la plaque de cuivre et l'air.

L'expression théorique de la fonction de transfert $H(p)$ entre les positions 0 et e développée par Jannot et al.²² est :

$$H(p) = \frac{\theta_{e_{Cu}}(p)}{\theta_0(p)} = \frac{1}{A + hB} \quad (\text{V.8})$$

Dans la relation (V.8), A et B sont les termes de la matrice conducto-radiative du formalisme quadripolaire (Équation (V.6)). La relation (V.8) relie la température expérimentale en face arrière $T_{exp}(e_{Cu}, t)$ à la température expérimentale en face avant $T_{exp}(0, t)$ selon l'expression suivante (Équation (V.9)) :

$$T_{exp}(e_{Cu}, t) = T_{exp}(0, t) \otimes L^{-1}[H(p)] \quad (\text{V.9})$$

Dans la fonction de transfert de chaleur, $H(p)$, il y a quatre paramètres inconnus : la diffusivité thermique a , la conduction thermique λ_{cond} , la conductivité radiative λ_{rad} et le coefficient d'échange h . Ces paramètres sont estimés par une méthode de type moindres-carrés par minimisation de l'écart quadratique entre les températures expérimentales en face arrière $T_{exp}(e_{Cu}, t)$, et celles calculées grâce à l'équation (V.9).

Ce modèle monodimensionnel a été comparé à un modèle analytique en trois dimensions. La Figure V-2 montre les thermogrammes du modèle 1D et du modèle 3D pendant les 100 premières secondes. Les mêmes thermogrammes ont été trouvés pour les deux modèles

pendant plus de 200 secondes, ce qui confirme que le modèle 1D peut être utilisé dans cette étude.

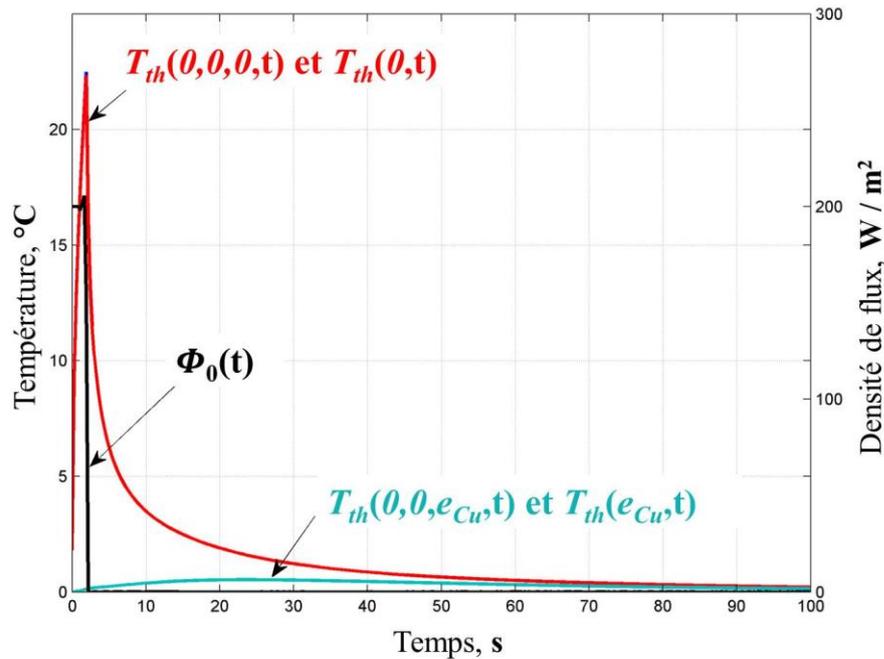


Figure V-2 : Températures en face avant et face arrière calculées avec le modèle théorique pour une dimension et trois dimensions (Équation (V.6)). La densité de flux est représentée en noir.

3.3. Description du dispositif de mesure

Le dispositif expérimental est présenté dans la Figure V-3. L'aérogel est placé entre un élément chauffant et une plaque en cuivre. L'épaisseur de la plaque de cuivre est $e_{Cu} = 150 \mu m$ et sa capacité calorifique et sa densité sont connues. À $z = 0$, l'élément chauffant (une résistance $R = 25,1 \Omega$, référence: MINCO HK5482R25.1L12A) délivre un flux thermique $\Phi(t)$ lors d'une impulsion de temps τ de 2 secondes. Le contact entre la plaque de cuivre et l'aérogel est assuré par plusieurs pointes de PVC dont l'aire de contact est très faible (Figure V-3a). L'influence du nombre de pics sur le coefficient d'échange h est considérée comme constante. Les deux thermocouples qui mesurent les températures expérimentales $T_{exp}(0, t)$ et $T_{exp}(e_{Cu}, t)$, sont installés sur l'élément chauffant et sur la face supérieure de la

plaque de cuivre (Figure V-3b). Le fil des thermocouples fait 125 μm de diamètre et celui de l'extrémité du capteur est de 300 μm . La température est enregistrée toutes les 100 ms.

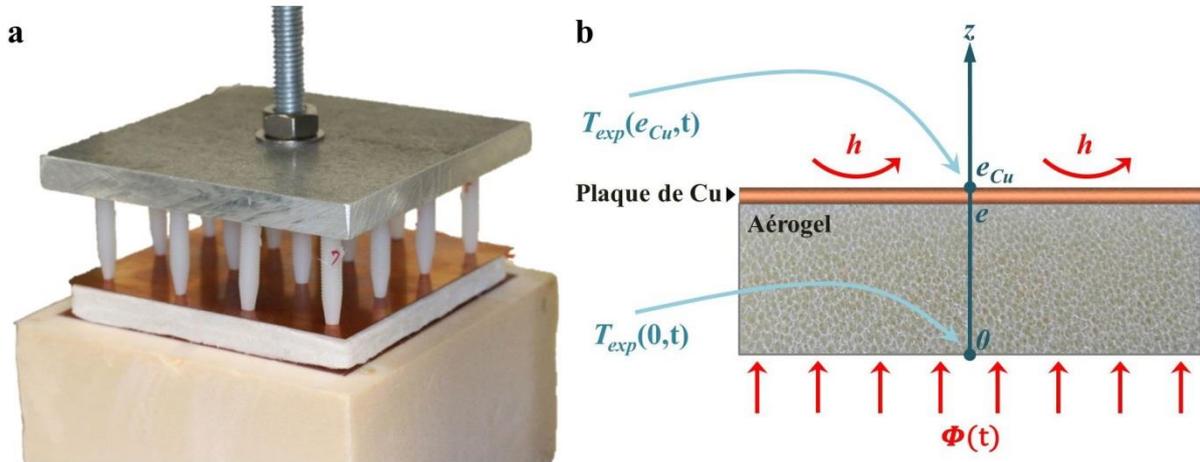


Figure V-3: (a) Image du dispositif expérimental. (b) Diagramme du dispositif expérimental.

L'épaisseur de l'aérogel e est déterminée en fonction de deux critères. Le premier est que la quantité d'énergie ($\Phi \cdot \tau$) doit être, d'une part, suffisamment faible pour que les paramètres calculés restent thermiquement indépendants et, d'autre part, suffisamment élevée pour atteindre un rapport signal sur bruit assez grand pour la température de la face arrière. Le deuxième critère concerne l'épaisseur optique. Des mesures spectroradiométriques ont été effectuées sur des aérogels d'épaisseurs différentes. La Figure V-4 montre les résultats de transmittivité spectrale directe obtenus lors de la mesure par spectroradiomètre des aérogels de 2, 4 et 9 mm d'épaisseur.

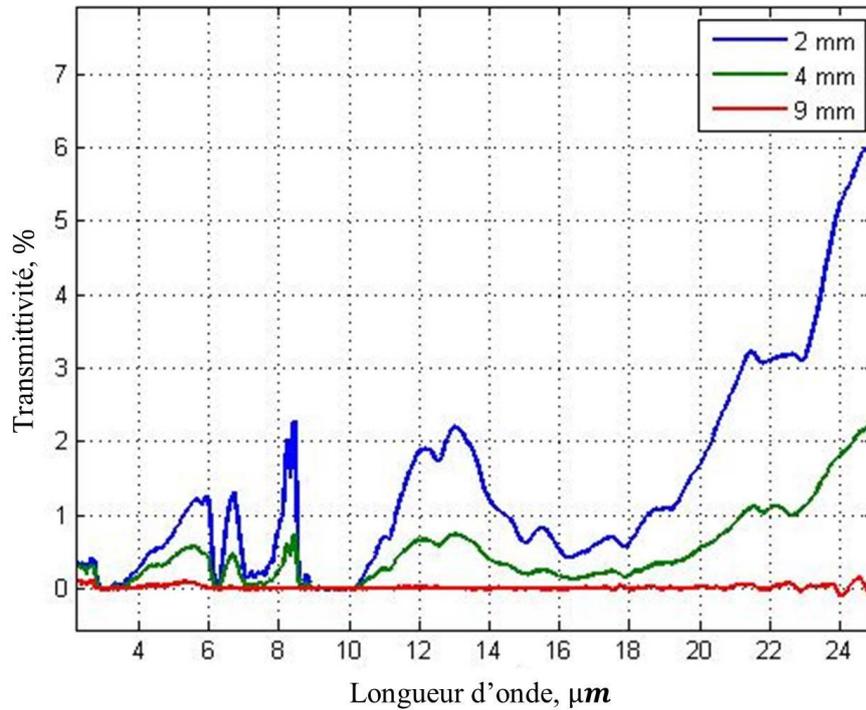


Figure V-4 : Transmittivité spectrale directe mesurée par spectroradiométrie des aérogels en fonction de leur épaisseur.

Pour les aérogels de 2 et 4 mm d'épaisseur nous observons un pourcentage de transmittivité pour certaines longueurs d'onde. Cependant, les aérogels de 9 mm d'épaisseur ne permettent pas le transfert radiatif. Par conséquent, nous avons choisi une épaisseur minimale de 9 mm afin d'avoir une transmittivité nulle. Les aérogels utilisés ont donc une surface de $80 \times 80 \text{ mm}^2$ qui permet le transfert thermique monodimensionnel et une épaisseur de 9 mm.

3.4. Caractérisation des aérogels

3.4.1. Aérogels

Les aérogels caractérisés ont été préparés à partir d’une suspension de NFC à 1 % en masse. Ces suspensions ont été introduites dans des moules d’aluminium d’une épaisseur de 9 mm et 80 x 80 mm² de section et congelés à -80 °C. L’eau a été ensuite enlevée par lyophilisation. Les aérogels obtenus ont eu une densité apparente, ρ_{app} de 0,012 g/cm³. Ces aérogels ont été caractérisés en détail dans le Chapitre 3 (voir Section 4.3). Ils ont une morphologie bidimensionnelle de type film avec des macropores.

3.4.2. Mesure avec le dispositif expérimental

Les mesures expérimentales ont été effectuées sur les aérogels au moins cinq fois afin d’obtenir des valeurs moyennes avec leurs écarts-types. Les températures expérimentales en face avant et face arrière pendant le temps sont représentées dans la Figure V-5a. La Figure V-5b montre la densité de flux thermique expérimentale sachant que la totalité du flux est fournie par effet Joule par l’élément chauffant.

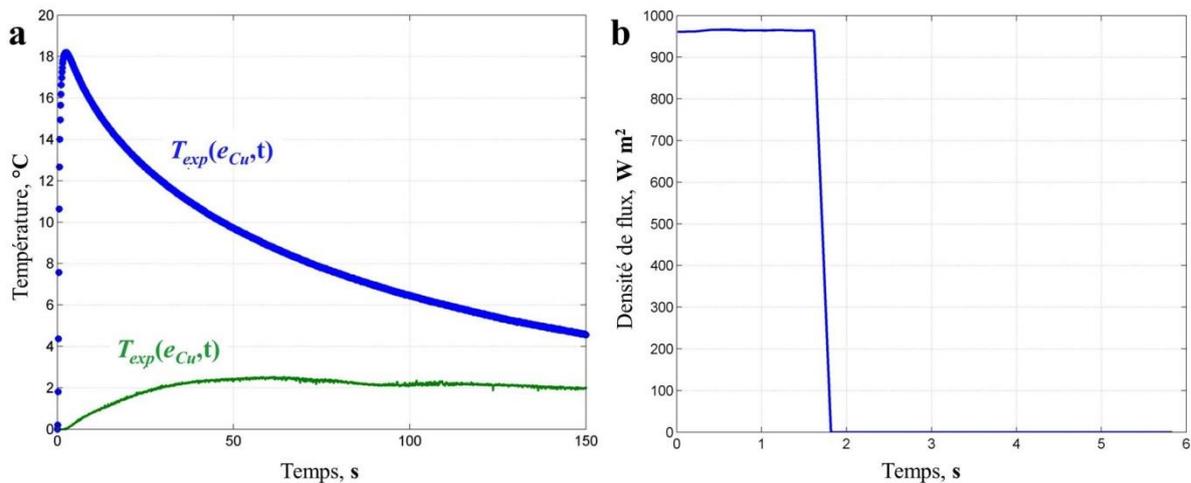


Figure V-5 : (a) Températures expérimentales en face avant et face arrière de l’aérogel en fonction du temps. (b) Densité de flux thermique expérimentale en fonction du temps.

Une observation aux temps courts de l'évolution de la température en face arrière expérimentale permet de visualiser un changement de la pente à $t = 8$ s (Figure V-6). Ce changement représente la transition entre les effets radiatifs, qui apparaissent au début, et les effets conductifs qui dominent ensuite le transfert thermique. C'est un phénomène qui a déjà été observé.¹¹⁻¹³

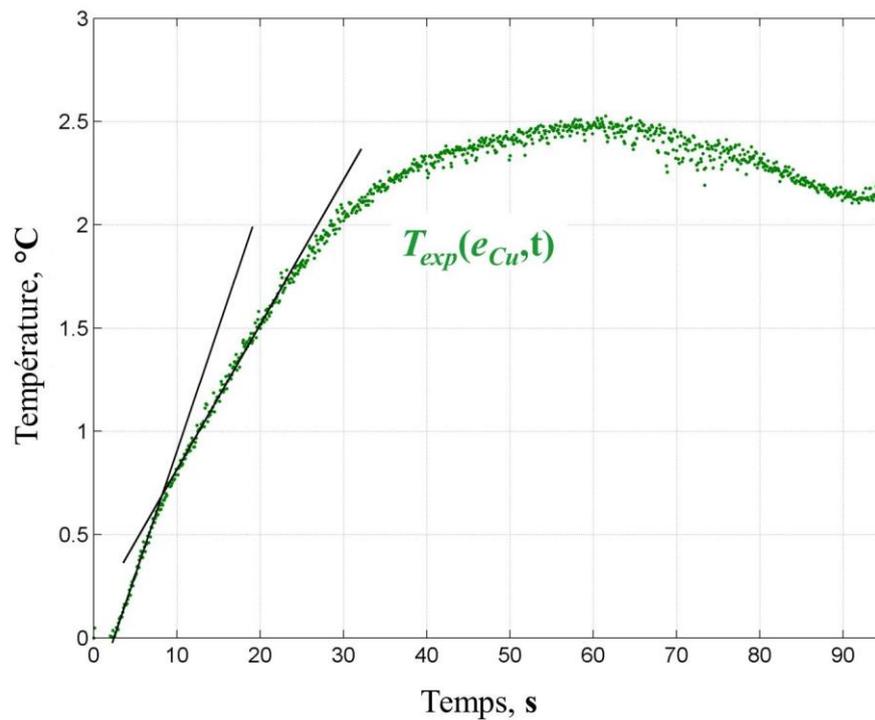


Figure V-6: Températures expérimentales en face arrière de l'aérogel. Le changement de la pente au début de l'expérience montre les effets radiatifs.

La Figure V-7 trace l'ensemble des températures expérimentales en face arrière ainsi que celles calculées grâce au modèle théorique.

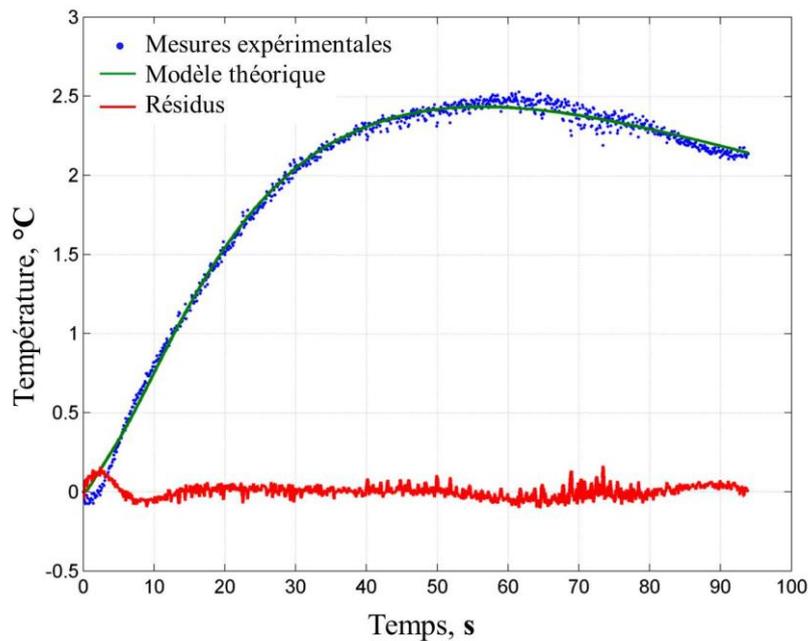


Figure V-7: Températures expérimentales et théoriques en face arrière en fonction du temps avec représentation des résidus.

L'estimation obtenue par les moindres carrés ne met pas en évidence le changement de pente provoqué par la transition entre les effets radiatifs et conducteurs. Cela est certainement dû au fait que l'influence de la capacité calorifique de l'élément chauffant n'est pas prise en compte. En fait, la capacité thermique de l'élément chauffant provoque un retard lors de l'augmentation de la température expérimentale, ce qui n'est pas le cas pour la température théorique qui augmente instantanément. Un modèle plus sophistiqué avec une capacité thermique de l'élément chauffant bien connue améliorerait la qualité de l'estimation et entraînerait une réduction des résidus dans les premières secondes.

Une étude de sensibilité a été réalisée afin de déterminer le temps optimal pour obtenir une estimation pertinente des paramètres. Ce temps a été estimé à 95 secondes. Les résultats calculés pour les quatre paramètres sont rassemblés dans le Table V-1. La conduction thermique et la conductivité radiative ont approximativement la même valeur (environ $14 \text{ mW} / \text{m} \cdot \text{K}$) pour les aérogels caractérisés. La conductivité effective, λ_{eff} , mesurée par le dispositif de ce travail est la somme de la conductivité radiative, λ_{rad} , et de la conductivité

thermique, λ_{cond} . La valeur du coefficient d'échange thermique, h , correspond à un cas de convection mixte. L'estimation de la diffusivité thermique rend possible le calcul de la capacité thermique de l'aérogel, grâce à la relation :

$$a = \frac{\lambda_c}{\rho c_p} \quad (V.10)$$

a	λ_{cond}	λ_{rad}	λ_{eff}	h	(ρc_p)
mm^2/s	$mW/m \cdot K$	$mW/m \cdot K$	$mW/m \cdot K$	$W/m^2 \cdot K$	$J/m^3 \cdot K$
1.12 ± 0.13	15.1 ± 1.0	14.2 ± 2.1	29.3 ± 3.0	8.8 ± 1.5	$(13.5 \pm 1.0) \times 10^3$

Table V-1: Résultats expérimentaux des propriétés thermiques de l'aérogel

La contribution de la conduction thermique et des effets radiatifs à la conductivité thermique effective de l'aérogel est représenté dans la Figure V-8. La contribution de la conduction thermique ($\lambda_{cond} = \lambda_{cs} + \lambda_{cg}$) représentée le 52 % de la conductivité thermique effective totale. La conduction à travers de la phase solide de l'aérogel ne doit pas être très importante au regard de leur faible densité. Cependant, l'aérogel a une structure macroporeuse qui résulte en une conduction à travers la phase gazeuse très élevée. En ce qui concerne la conductivité radiative (λ_{rad}), elle représente environ 48 % de la conductivité thermique effective totale. Cette valeur élevée confirme le caractère semi-transparent des aérogels. D'après les études réalisés par Rudaz et al.²³, la contribution de la conductivité radiative dans les aérogels de cellulose est autour de 30 %. Cependant, la conductivité radiative diminue avec l'augmentation de la densité¹⁴ et les aérogels de cellulose étudiés par Rudaz et al. ont une densité minimale dix fois plus élevée que les aérogels de cette étude. Par conséquent, une augmentation de la contribution de la conductivité radiative était prévue. Cependant, ces résultats ouvrent une nouvelle voie de recherche, une réduction de la conductivité radiative semble être une stratégie prometteuse pour l'amélioration de propriétés isolantes des aérogels.

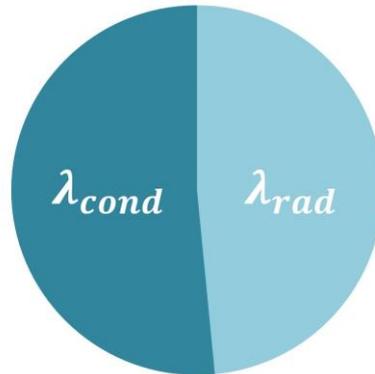


Figure V-8 : Distribution de la conductivité radiative et de la conductivité thermique.

3.4.3. Validation de l'estimation des paramètres

Les résultats obtenus ont été comparés à des mesures des propriétés thermiques réalisées avec d'autres techniques expérimentales sur les mêmes échantillons :

- la conductivité thermique effective a été mesurée avec le ruban chaud, la plaque chaude gardée et la technique du plan chaud,²⁴
- la capacité thermique a été mesurée avec le microcalorimètre.

La mesure de la conductivité thermique effective par la technique du plan chaud suit le protocole proposé par Jannot et al.²⁵ Cette expérience est réalisée avec un dispositif symétrique constitué d'un élément chauffant central, deux échantillons d'aérogel d'épaisseur e et surface S et deux blocs d'aluminium. La température est mesurée en face avant et face arrière de chaque aérogel, $T_{exp}(0, \infty)$ et $T_{exp}(e, \infty)$, respectivement. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la différence de température et la connaissance du flux de chaleur Φ permettent de calculer la conductivité thermique effective de chaque aérogel :

$$\lambda_{eff} = \frac{\Phi \cdot e}{S[T_{exp}(0, \infty) - T_{exp}(e, \infty)]} \quad (V.11)$$

La mesure de la conductivité thermique effective avec le dispositif de la plaque chaude gardée suit la norme ISO 5085-1. L'échantillon à caractériser est placé entre deux plaques en cuivre et un élément chauffant impose un flux uniforme sur l'une de ces faces. Grâce à deux circuits de réchauffement/refroidissement, chaque plaque de cuivre est maintenue à température constante et la différence de température est donc imposée. La conductivité thermique, λ_{eff} , est calculée quand le flux thermique délivré par l'élément chauffant, Φ , et les deux températures chaudes et froides atteignent le régime permanent. La capacité calorifique à pression constante, c_p , des matériaux a été mesurée avec un microcalorimètre pour des températures entre 0 °C et 40 °C. Une valeur moyenne est déduite à 20 °C par intégration de la courbe obtenue. Les résultats obtenus lors de la caractérisation des aérogels par le dispositif impulsif, la plaque chaude gardée, le plan chaud et le microcalorimètre sont rassemblés dans le Table V-2.

	Dispositif de ce travail	Plaque chaude gardée	Plan chaud	Ruban chaud	Calorimétrie
a mm^2/s	$1,12 \pm 0,13$				
λ_{cond} $mW/(m \cdot K)$	$15,1 \pm 1,0$				
λ_{rad} $mW/(m \cdot K)$	$14,2 \pm 2,1$				
λ_{eff} $mW/(m \cdot K)$	$29,3 \pm 3,0$	$36,2 \pm 0,3$	$32,1 \pm 0,5$	$30,2 \pm 0,7$	
h $W/(m^2 \cdot K)$	$8,8 \pm 1,5$				
(ρc_p) $J/(m^3 \cdot K)$	$(13,5 \pm 1,0) \times 10^3$				$(17,4 \pm 1,5) \times 10^3$
c_p $J/(kg \cdot K)$					$1\ 450 \pm 100$

Table V-2: Comparaison des résultats expérimentaux des propriétés thermiques de l'aérogel par d'autres techniques expérimentales

La conductivité thermique effective, λ_{eff} obtenue lors des mesures réalisées en état stationnaire avec la plaque chaude gardée ou le plan chaud est entre 8 % et 20 % supérieure à celle obtenue avec le dispositif de ce travail. Cette différence est principalement due au fait que les mesures réalisées à l'état stationnaire durent plus d'une heure, ce qui signifie que l'aérogel a le temps d'absorber l'humidité de l'air ambiant et d'augmenter la valeur de la conductivité thermique. Pour confirmer cette hypothèse, une étude de l'influence de l'eau contenue dans les aérogels sous forme d'humidité a été réalisée. Pour cela, deux séries de mesures ont été effectuées à deux humidités relatives différentes : 0 % et 50 %. L'évolution de la conductivité thermique effective en fonction du temps pour les deux taux d'humidité relative est représentée dans la Figure V-9.

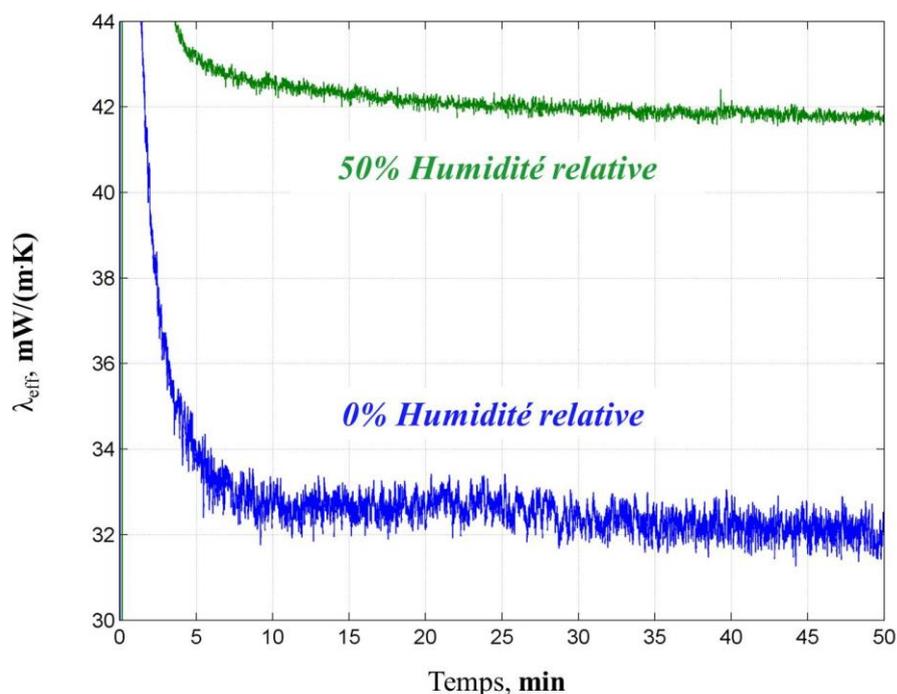


Figure V-9 : Évolution de la conductivité thermique effective en fonction du temps pour deux aérogels avec des humidités relatives différentes et caractérisés par le plan chaud.

Les résultats montrent une différence significative entre les deux états. L'échantillon à 0 % d'humidité relative a une conductivité thermique efficace plus faible que l'échantillon humide. Les matériaux poreux ont la propriété de fixer les molécules d'eau de l'air environnant par des phénomènes de sorption. Cet effet est d'autant plus important que les aérogels de cellulose

sont hydrophiles et qu'ils ont une porosité élevée. La présence d'une phase liquide, plus conductrice de la chaleur que les phases gazeuse et solide, provoque une augmentation de λ_{eff} . Cependant, avec le dispositif transitoire développé ici, le transfert de masse d'eau n'a pas le temps de se produire et la conductivité thermique effective est uniquement due au transfert de chaleur. Par conséquent, les valeurs de conductivité thermique effective, λ_{eff} obtenues sont plus faibles que lors des longues mesures en régime stationnaire.

3.4.4. Mesure des coefficients d'extinction

La dernière expérience concerne la comparaison entre la valeur expérimentale estimée de la conductivité radiative, λ_{rad} , et de la valeur théorique calculée à partir du modèle de Rosseland (Chapitre I, Équation (I.12)). Cette expression permet de donner une estimation du coefficient d'extinction moyen β qui peut être défini selon l'équation (V.12) et l'équation (V.13) représentant, respectivement le coefficient d'extinction de Rosseland β_R et le coefficient d'extinction de Planck β_P .⁵

$$\frac{1}{\beta_R} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{\beta_{\lambda_{eff}}} \frac{dL_{\lambda}^0(T)}{dt} d\lambda}{\int_0^{\infty} \frac{dL_{\lambda}^0(T)}{dt} d\lambda} \quad (V.12)$$

$$\beta_P = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \beta_{\lambda_{eff}} L_{\lambda}^0(T) d\lambda}{\int_0^{\infty} L_{\lambda}^0(T) d\lambda} \quad (V.13)$$

Expérimentalement, l'aérogel disperse le flux de chaleur et il n'y a pas beaucoup d'absorption. Par conséquent, le coefficient d'absorption mesuré est un coefficient d'extinction effectif, $\beta_{\lambda_{eff}}$. Il a été mesuré avec un spectroradiomètre travaillant entre $\lambda_1 = 2\mu m$ et $\lambda_2 = 25\mu m$ pour un aérogel de 4 mm d'épaisseur. Nous avons tout d'abord mesurée la transmittivité spectrale directe afin de calculer le coefficient d'extinction effectif (Équation (V.14) et (V.15)).

$$\tau_{\lambda}^{\perp} = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0} = e^{-\beta_{\lambda_{eff}} e} \quad (V.14)$$

$$\beta_{\lambda_{eff}} = -\ln(\tau_{\lambda}^{\perp})/e \quad (V.15)$$

Le coefficient d'extinction effectif a servi à calculer ensuite les coefficients d'extinction de Rosseland et Planck (Équation (V.12) et (V.13)). Ils sont représentés dans la Figure V-10 avec le coefficient d'extinction moyen β .

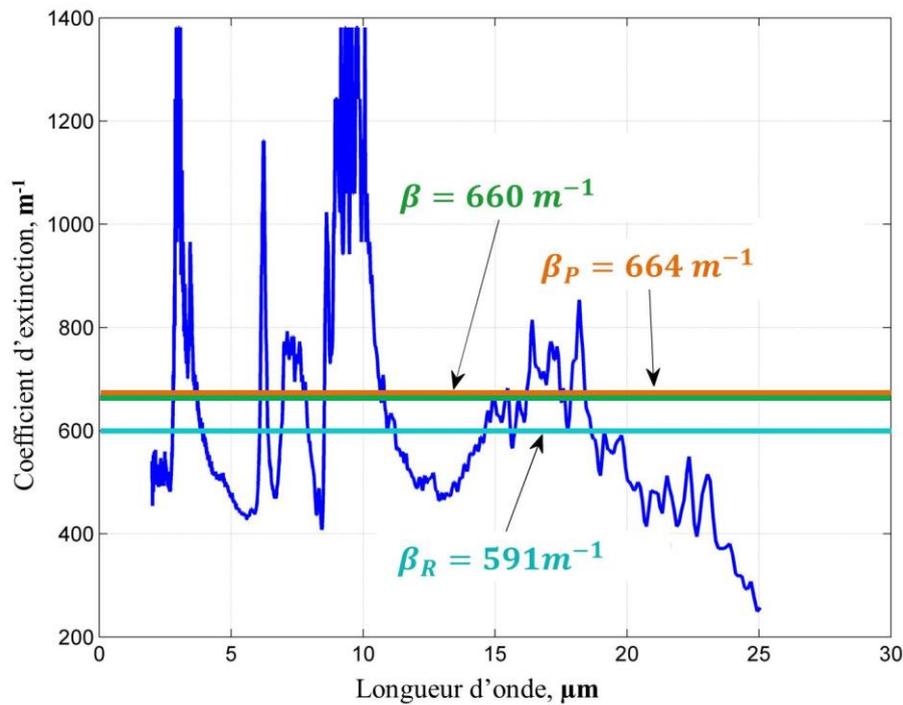


Figure V-10: Coefficients d'extinction moyens, de Planck et de Rosseland de l'aérogel en fonction de la longueur d'onde.

Les valeurs des coefficients d'extinction de Planck et de Rosseland calculés à partir des données expérimentales sont 591 m^{-1} et 664 m^{-1} respectivement. Ces valeurs peuvent être comparées avec le coefficient d'extinction moyen β obtenu à partir de l'estimation de la conductivité radiative théorique (Équation (I.12)). Pour une température de 310 K , ce qui correspond à la température moyenne de l'aérogels pendant les expériences, $\beta = 660 \text{ m}^{-1}$.

Les valeurs des coefficients d'extinction théoriques et expérimentales sont très proches, ce qui confirme que la conductivité radiative, λ_{rad} , estimée peut être comparée à la valeur théorique calculée à partir du modèle de Rosseland. En outre, le critère d'opacité $\tau = \beta e > 5$ est respecté, ce qui valide a posteriori l'hypothèse prise en compte au début.

Par ailleurs, la littérature mentionne également un coefficient d'extinction spectrale spécifique K_λ , exprimé en m^2/kg et obtenu à partir de l'équation (V.16) :

$$K_\lambda = \beta/\rho \quad (V.16)$$

Avec ρ la densité apparente. Dans ce cas, $K_\lambda = 44 m^2/kg$, une valeur qui correspond aux coefficients d'extinction spectrales des aérogels trouvés dans la littérature.^{2, 4, 14, 26}

Cette étude permet l'estimation simultanée de la conductivité thermique, la conductivité radiative et la diffusivité thermique des bioaérogels par une mesure expérimentale. Un modèle théorique basé sur le couplage des transferts radiatifs et conductifs dans l'aérogel en utilisant l'approximation de Rosseland pour un milieu optiquement épais a été utilisé et un dispositif expérimental a été mis au point. Inspiré par des travaux antérieurs consacrés à la caractérisation thermique des matériaux isolants opaques, cet appareil est capable de décorrélérer les contributions conductives et radiatives du transfert de chaleur. Les résultats estimés sont similaires à ceux trouvés dans la littérature. Des essais comparatifs avec la plaque chaude gardée et le plan chaud sur les mêmes échantillons ont été effectués et ont permis de mesurer la conductivité thermique effective, ce qui est la somme de la conductivité radiative et la conductivité thermique estimées. Par ailleurs, la conductivité radiative estimée semble satisfaire la valeur du coefficient moyen d'extinction obtenue par le modèle de Rosseland. Ceci a été démontré par les calculs à partir des mesures spectroradiométriques et la comparaison des valeurs avec la littérature. Étant donné que les deux mécanismes principaux de transfert de chaleur dans les aérogels sont le rayonnement et la conduction, cet appareil permet d'observer la contribution de chacun des modes de transfert thermique pour les aérogels.

Conclusion

Dans ce chapitre, un dispositif qui permet d'estimer simultanément la contribution de la conduction solide et gazeuse, l'effet radiatif et la diffusivité thermique des aérogels a été développé. Dans un premier temps, la notion de rayonnement thermique a été introduite en détail ainsi que le comportement de ce rayonnement lorsqu'il interagit avec un milieu. De cet effet, le concept d'épaisseur optique a été défini ainsi que les critères qui déterminent si le matériau est transparent, semi-transparent ou opaque à la radiation. Les aérogels sont des matériaux semi-transparentes capables d'absorber, d'émettre et de diffuser le rayonnement thermique. Par conséquent, les échanges radiatifs, la transmittivité, l'absorptivité et l'émissivité du milieu ainsi que les conditions aux parois ou limites du milieu doivent être évaluées. Une approche bibliographique sur la caractérisation des propriétés radiatives et conductives des aérogels a mis en évidence la problématique liée à la caractérisation des propriétés radiatives des aérogels.

La technique transitoire impulsionnelle utilisée pour caractériser les propriétés radiatives et conductives des bioaérogels a été ensuite présentée. Afin de faciliter la compréhension des résultats, des paramètres tels que la conductivité thermique (λ_{eff} , λ_{cond} et λ_{rad}), la capacité calorifique (c_p), la diffusivité thermique (a) ou le coefficient d'échange thermique (h) ont été présentés. Ces paramètres jouent un rôle dans les transferts thermiques au sein des aérogels et sont utilisés dans le modèle théorique. Le développement théorique et le dispositif de mesure ont été décrits. Généralement, les dispositifs dédiés à la caractérisation thermique des matériaux nécessitent le chauffage d'un échantillon grâce à un élément chauffant. La capacité thermique des éléments chauffants peut avoir une influence sur la température mesurée pour des matériaux dont la capacité thermique est faible ou équivalente à celle de l'élément chauffant. Afin d'éviter ces inconvénients, dans le dispositif développé, une plaque en cuivre est placée sur la face arrière de l'échantillon. Cette plaque constitue un élément capacitif, ce qui implique une température homogène de toute la surface de la plaque, tout en retardant l'échange convectif avec le milieu extérieur. Dans ce cas, le transfert radiatif a pu être modélisé par une simple résistance thermique grâce au modèle de Rosseland car il est considéré comme un processus de diffusion pure.

L'outil de résolution du modèle a été un formalisme quadripolaire. La température expérimentale en face arrière $T_{exp}(e_{Cu}, t)$ a été reliée à la température expérimentale en face avant $T_{exp}(0, t)$ grâce à l'expression théorique de la fonction de transfert $H(p)$. Finalement, la diffusivité thermique a , la conduction thermique λ_{cond} , la conductivité radiative λ_{rad} et le coefficient d'échange h sont estimés par une méthode de type moindres-carrés par minimisation de l'écart quadratique entre les températures expérimentales en face arrière $T_{exp}(e_{Cu}, t)$, et celles calculées théoriquement. Le modèle monodimensionnel a été comparé à un modèle analytique en trois dimensions afin de confirmer que le modèle 1D pouvait être utilisé dans cette étude.

Finalement la conductivité thermique, la conductivité radiative et la diffusivité thermique des bioaérogels ont été estimées par une mesure expérimentale avec le dispositif. Les résultats estimés montrent que la contribution de la conduction thermique représente le 52 % de la conductivité thermique effective totale, alors que la conductivité radiative représente environ le 48 %. La conduction à travers de la phase gazeuse est très élevée en raison de la structure macroporeuse de l'aérogel. Cette structure facilite l'échange radiatif à travers. En outre, la faible densité de l'aérogel résulte en une contribution radiative supérieure aux valeurs trouvées dans la littérature.

Une comparaison des propriétés thermiques a été ensuite réalisée par des mesures réalisées avec d'autres techniques expérimentales sur les mêmes échantillons. La conductivité thermique effective a été mesurée avec la plaque chaude gardée et la technique du plan chaud et la capacité thermique a été mesurée avec le microcalorimètre. La conductivité thermique effective, obtenue lors des mesures réalisées en état stationnaire avec la plaque chaude gardée ou le plan chaud est entre 8 % et 20 % supérieure que celle obtenue avec le dispositif de ce travail. Cette différence est principalement due au fait que les mesures réalisées à l'état stationnaire durent plus d'une heure, ce qui signifie que l'aérogel a le temps d'absorber l'humidité de l'air ambiant et d'augmenter la valeur de la conductivité thermique. Pour confirmer cette hypothèse, une étude de l'influence de l'eau contenue dans les aérogels sous forme d'humidité a été réalisée.

La dernière expérience concerne la comparaison entre la valeur expérimentale estimée de la conductivité radiative et de la valeur théorique calculée à partir du modèle de Rosseland. Pour cela, la transmittivité spectrale des aérogels a été mesurée expérimentalement avec un spectroradiomètre afin de calculer le coefficient d'extinction effectif. Le coefficient d'extinction effectif a servi à calculer ensuite les coefficients d'extinction de Rosseland et Planck. Ces valeurs ont été comparées avec le coefficient d'extinction moyen obtenu à partir de l'estimation de la conductivité radiative théorique. Les valeurs théoriques et expérimentales sont très proches, ce qui a confirmé que la conductivité radiative estimée peut être comparée à la valeur théorique calculée à partir du modèle de Rosseland. En résumé, l'appareil développé est capable de décorrélérer les contributions conductives et radiatives du transfert de chaleur et permet l'estimation simultanée de la conductivité thermique, la conductivité radiative et la diffusivité thermique des bioaérogels par une mesure expérimentale.

Bibliographie

- (1) Barrand, J.-P.; Sacadura, J.-F., *Initiation aux transferts thermiques*. Édition : 4e tirage ed.; Tec & Doc: Paris, 1993; p 442.
- (2) Xie, T.; He, Y.-L.; Hu, Z.-J., Theoretical study on thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2013**, 58, (1–2), 540-552.
- (3) Incropera, F. P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons: 2011; p 2249.
- (4) Wei, G.; Liu, Y.; Zhang, X.; Du, X., Radiative heat transfer study on silica aerogel and its composite insulation materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, 362, 231-236.
- (5) Özişik, M. N., *Radiative transfer and interactions with conduction and convection*. Werbel & Peck: 1973.
- (6) Asllanaj, F.; Brige, X.; Jeandel, G., Transient combined radiation and conduction in a one-dimensional non-gray participating medium with anisotropic optical properties subjected to radiative flux at the boundaries. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2007**, 107, (1), 17-29.
- (7) Chandrasekhar, S., *Radiative Transfer*. Courier Corporation: 2013; p 418.
- (8) Zeng, S. Q.; Hunt, A.; Greif, R., Mean Free Path and Apparent Thermal Conductivity of a Gas in a Porous Medium. *J. Heat Transfer* **1995**, 117, (3), 758-761.
- (9) Zeng, S. Q.; Hunt, A. J.; Grief, R.; Cao, W., Approximate Formulation for Coupled Conduction and Radiation Through a Medium With Arbitrary Optical Thickness. *J. Heat Transfer* **1995**, 117, (3), 797-799.
- (10) Heinemann, U.; Caps, R.; Fricke, J., Radiation-conduction interaction: an investigation on silica aerogels. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1996**, 39, (10), 2115-2130.
- (11) Andre, S.; Degiovanni, A., A theoretical study of the transient coupled conduction and radiation heat transfer in glass: phonic diffusivity measurements by the flash technique. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1995**, 38, (18), 3401-3412.
- (12) Niezgoda, M.; Rochais, D.; Enguehard, F.; Echegut, P.; Rousseau, B., Modeling of time-resolved coupled radiative and conductive heat transfer in multilayer semitransparent materials up to very high temperatures. *Applied Physics Letters* **2011**, 99, (22), 224101.
- (13) Maillet, D.; André, S.; Batsale, J. C.; Degiovanni, A.; Moyne, C., *Thermal Quadrupoles: Solving the Heat Equation through Integral Transforms*. Wiley-Blackwell: Chichester ; New York, 2000; p 388.
- (14) Wei, G.; Liu, Y.; Zhang, X.; Yu, F.; Du, X., Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2011**, 54, (11–12), 2355-2366.

- (15) Nguyen, S. T.; Feng, J.; Ng, S. K.; Wong, J. P. W.; Tan, V. B. C.; Duong, H. M., Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 445, 128-134.
- (16) Shi, J.; Lu, L.; Guo, W.; Sun, Y.; Cao, Y., An environment-friendly thermal insulation material from cellulose and plasma modification. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, (5), 3652-3658.
- (17) Seantier, B.; Bendahou, D.; Bendahou, A.; Grohens, Y.; Kaddami, H., Multi-scale cellulose based new bio-aerogel composites with thermal super-insulating and tunable mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* **2016**, 138, 335-348.
- (18) Grischechko, L. I.; Amaral-Labat, G.; Szczurek, A.; Fierro, V.; Kuznetsov, B. N.; Pizzi, A.; Celzard, A., New tannin–lignin aerogels. *Industrial Crops and Products* **2013**, 41, 347-355.
- (19) Rudaz, C.; Courson, R.; Bonnet, L.; Calas-Etienne, S.; Sallée, H.; Budtova, T., Aeropectin: Fully Biomass-Based Mechanically Strong and Thermal Superinsulating Aerogel. *Biomacromolecules* **2014**, 15, (6), 2188-2195.
- (20) Félix, V. Caractérisation thermique de matériaux isolants légers. Application à des aérogels de faible poids moléculaire. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- (21) Remy, B.; Degiovanni, A., Measurements of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquids. Part II: “Convective and Radiative Effects”. *Int J Thermophys* **2006**, 27, (3), 949-969.
- (22) Jannot, Y.; Degiovanni, A.; Payet, G., Thermal conductivity measurement of insulating materials with a three layers device. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2009**, 52, (5), 1105-1111.
- (23) Rudaz, C. Cellulose and Pectin Aerogels : Towards their nano-structuration. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- (24) Orlande, H. R. B.; Fudym, O.; Maillet, D.; Cotta, R. M., *Thermal measurements and inverse techniques*. CRC Press: 2011.
- (25) Jannot, Y.; Felix, V.; Degiovanni, A., A centered hot plate method for measurement of thermal properties of thin insulating materials. *Meas. Sci. Technol.* **2010**, 21, (3), 035106.
- (26) Lu, G.; Wang, X.-D.; Duan, Y.-Y.; Li, X.-W., Effects of non-ideal structures and high temperatures on the insulation properties of aerogel-based composite materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357, (22–23), 3822-3829.

Conclusions et Perspectives

Les aérogels à base de polysaccharides constituent une nouvelle génération d'aérogels ayant des propriétés structurales et mécaniques comparables à celles des aérogels préparés à partir de polymères synthétiques. Cependant, ils ont l'avantage majeur d'être biosourcés et d'avoir un processus de préparation qui nécessite l'utilisation de moins, voire pas, de produits toxiques. Les polysaccharides sont des molécules largement utilisées pour la conception de produits biosourcés, dans l'industrie agro-alimentaire, les cosmétiques, les dispositifs médicaux, la pharmacie ou le développement de nouveaux matériaux. L'utilisation de ces polymères naturels est particulièrement attrayante en raison de leur stabilité, leur disponibilité, leur biodégradabilité et leur biocompatibilité. Ils ont aussi la particularité d'avoir une grande variété de fonctionnalités chimiques permettant une large gamme de fonctionnalisation chimique.

Bilan des travaux

Le but de cette thèse était la préparation d'aérogels de cellulose avec des propriétés thermiques super-isolantes. Ils ont été préparés à partir de nanofibres de cellulose par lyophilisation. L'objectif principal était d'obtenir des matériaux nanostructurés et de corrélérer leur morphologie à leurs propriétés isolantes thermiques.

Dans le chapitre 3, la procédure de préparation des aérogels a été mise au point. Les propriétés des aérogels étant liées à leur morphologie, les paramètres jouant un rôle sur la structure des aérogels ont été tout d'abord étudiés. Ensuite, l'influence de cette morphologie sur leurs propriétés thermiques a été analysée.

L'effet du type de fibre a été étudié en premier lieu et les NFC TEMPO ont été choisies comme matière première car elles permettent la préparation d'aérogels très homogènes sans réduction de volume lors du séchage. Une analyse de l'effet de la concentration des NFC a mis en évidence deux morphologies différentes. Une morphologie bidimensionnelle de type film a été retrouvée pour des concentrations en NFC supérieures à 0,5 % en masse alors qu'une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire est obtenue pour des concentrations inférieures. La concentration des NFC a aussi un effet sur les propriétés

thermiques des aérogels. La conductivité thermique effective diminue avec l'augmentation de la densité dans un premier temps jusqu'à atteindre une valeur minimale, après quoi elle augmente. Les aérogels de faible densité ont une petite contribution de la conduction solide car celle-ci suit une loi puissance en fonction de la densité. Cependant, ils peuvent avoir une contribution de la conduction gazeuse et radiative élevées en raison de leur faible quantité de matière et de la présence d'un plus grand nombre de macropores. L'augmentation de la densité implique une réduction de la taille des pores ce qui induit une diminution de la conduction gazeuse par effet Knudsen. Cependant, une petite taille de pores suppose une plus grande épaisseur des parois des pores. Par conséquent, une densification trop élevée provoque une augmentation de la conduction solide. Il est donc important de trouver le meilleur compromis entre les contributions de la conduction gazeuse et la conduction solide afin d'obtenir la conductivité thermique effective la plus faible possible. Dans ce travail, les propriétés thermiques les plus intéressantes sont atteintes pour une concentration de NFC autour de 2 % en masse

Une étude physico-chimique des suspensions de faible concentration de NFC a été réalisée afin d'établir les régions de stabilité des dispersions et de déterminer le pH ou la concentration de NaCl qui conduisait à une agrégation des NFC. L'effet de l'agrégation des NFC sur la morphologie et les propriétés thermiques d'aérogels a été ensuite caractérisé. Les NFC ont subi une agrégation pour des pH inférieures à 3 et pour des concentrations de sel supérieures à 50 mM. L'agrégation des NFC a un effet sur la morphologie des aérogels car une structure bidimensionnelle de type film a été retrouvée même pour des concentrations inférieures à 0,5 % en masse. Cependant, elle n'a pas d'effet sur les propriétés thermiques des aérogels. Par conséquent, nous avons décidé ne pas ajouter d'acides ni de sels à la procédure de préparation d'aérogels.

Finalement, la lyophilisation a été optimisée. En premier lieu, l'influence de la température de congélation a été étudiée. Pour cela, trois températures de congélation ont été utilisées pour la préparation des aérogels : -20 °C, -80 °C et -196 °C. Plus la température de congélation est proche de celle de l'eau, plus les cristaux formés sont gros. Cela résulte en de gros défauts sur les aérogels. Les températures de -80 °C et -196 °C permettent la formation d'aérogels homogènes sans défauts. Cependant, les propriétés thermiques les plus performantes ont été

trouvées pour une température de congélation de -80 °C . Cette température a permis d'atteindre une taille de pores qui réduit la conduction gazeuse et une épaisseur des parois de pores qui empêche le transfert de la radiation thermique.

Le transfert thermique lors de l'étape de congélation a aussi été analysé. Deux moules de la même forme et de mêmes dimensions ont été fabriqués avec deux matériaux différents : l'aluminium ($\lambda \approx 200\text{ W/m}\cdot\text{K}$) et le polypropylène ($\lambda \approx 0,2\text{ W/m}\cdot\text{K}$). Une simulation avec le logiciel Comsol Multiphysics 5.1 a démontré que le transfert thermique à l'intérieur du moule est plus rapide pour les matériaux conducteurs thermiques. Cela permet d'avoir une congélation globale plus rapide. La simulation a été confirmée par la préparation d'aérogels avec les deux types de moules. Les aérogels préparés avec le moule en polypropylène montrent de gros défauts de surface, résultats de la formation de gros cristaux lors d'une congélation moins rapide. Au contraire, les aérogels préparés avec le moule en aluminium ont un aspect homogène avec une surface lisse caractéristique d'une congélation rapide.

Ensuite, nous avons étudié l'effet du gradient de température. Pour cela, deux moules ont été fabriqués, composés par différentes pièces, qui permettent le transfert thermique dans une direction préférentielle. L'introduction d'un gradient de température unidirectionnel dans la suspension au cours de la phase de congélation a induit une anisotropie linéaire dans le sens de ce gradient. Une caractérisation de la mouillabilité des aérogels anisotropes ainsi que de leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés thermiques a été réalisée afin de connaître l'influence de l'anisotropie des aérogels sur leurs propriétés. L'anisotropie a permis de faciliter ou de limiter l'ascension capillaire d'un liquide à l'intérieur des aérogels. Cette ascension a été facilitée quand les pores étaient orientés dans la direction de diffusion du fluide alors qu'elle a été plus difficile quand les pores étaient perpendiculaires à la direction d'ascension du liquide. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les aérogels dont les pores étaient orientés suivant la direction parallèle à l'effort de compression ont montré une rigidité plus élevée. Alors que quand la contrainte était appliquée dans une direction perpendiculaire aux lamelles, les aérogels ont été plus facilement déformés. Cependant l'anisotropie n'a pas eu un effet significatif sur les propriétés thermiques des aérogels. Par conséquent, les propriétés d'anisotropies peuvent être intéressantes pour l'amélioration des propriétés mécaniques des isolants thermiques de NFC mais aussi pour la préparation

d'aérogels pour d'autres applications pour lesquelles une structure anisotrope est intéressante, par exemple l'ingénierie tissulaire ou la purification de liquides.

En résumé, les NFC choisies pour la préparation des aérogels sont les NFC TEMPO. L'agrégation des NFC peut se réaliser par simple concentration des suspensions sans l'ajout d'acide, ni de sel. La température de congélation optimale est de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et les moules utilisés pour congeler les hydrogels sont en aluminium. Dans ces conditions, les aérogels obtenus ont un aspect homogène et monolithique sans défauts de surface. Par ailleurs, aucune perte de volume n'est produite lors du séchage. Leur morphologie est bidimensionnelle de type film avec une taille de pores de quelque dizaine de micromètre.

La conductivité thermique la plus basse a été obtenue pour des aérogels préparés à partir d'une concentration en NFC TEMPO de 2 % en masse. Les aérogels obtenus ont eu une densité de $0,024\text{ g/cm}^3$ et une conductivité thermique effective de $24\text{ mW/m}\cdot\text{K}$. Cette conductivité place les aérogels dans la limite de la super-isolation thermique. Cette valeur, aussi basse, est le résultat d'une faible conduction solide et une réduction de la contribution de la conduction gazeuse. Cependant, au regard des images MEB, l'effet Knudsen n'est pas encore atteint. Par conséquent, une réduction de la taille des pores des aérogels est nécessaire afin d'obtenir cet effet et des valeurs de conductivité thermique effective encore plus performantes.

Dans le chapitre 4, une nouvelle technique de séchage dérivée de la lyophilisation a été développée : la lyophilisation par pulvérisation. L'objectif était la diminution de la taille des pores afin de réduire la conductivité thermique effective des aérogels. Dans un premier temps, cette technique ainsi que ses précédents bibliographiques ont été décrits en détail. Ensuite, des aérogels de NFC ont été préparés par deux voies : la lyophilisation conventionnelle (LC) et la lyophilisation par pulvérisation (LP). Leurs morphologies et propriétés ont été analysées et comparées.

Dans un premier temps, les propriétés rhéologiques des hydrogels précurseurs des aérogels ont été étudiées ainsi que l'effet de la concentration des nanofibres sur leur viscosité. Un comportement analogue au gel a été observé pour toutes les suspensions de NFC étudiées, même pour celles obtenues avec les concentrations les plus faibles en NFC. Le réseau de NFC

étant intrinsèquement enchevêtré, il constitue un réseau très fort comme les valeurs très élevées du module de conservation l'ont démontré. En outre, ce module dépend fortement de la concentration de NFC : une augmentation de la concentration de 1 % en masse à 3 % en masse a engendré un module de conservation 1000 fois plus grand.

Les propriétés microstructurales des bioaérogels préparés par les deux techniques ont été ensuite étudiées. D'un point de vue macroscopique, la texture des bioaérogels monolithiques obtenus était homogène. Tous les bioaérogels ont une porosité élevée (98 - 99 %) et une densité très faible (0,012 à 0,033 g / cm^3) qui augmente de manière linéaire avec la concentration de NFC.

Les images MEB montrent une morphologie bidimensionnelle de type film avec des macropores pour les bioaérogels préparés par LC tandis que les bioaérogels préparés par LP ont une morphologie tridimensionnelle de type squelette fibrillaire. La surface spécifique et la porosité des aérogels ont été caractérisées par adsorption d'azote. La surface spécifique estimée pour les aérogels préparés par LC a été inférieure à 1 m^2 / g , ce qui est caractéristique des solides macroporeux. Pour les aérogels préparés par LP, les surfaces spécifiques ont une valeur comprise entre 80 et 100 m^2 / g . Ces valeurs sont supérieures aux surfaces spécifiques trouvées pour des aérogels de NFC préparés par lyophilisation.

La distribution de la taille des pores des aérogels a été estimée à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et l'approche BJH. Pour les aérogels préparés par LC, les résultats n'ont pas permis de réaliser l'estimation. Par contre, pour les aérogels préparés par LP, la distribution de la taille des pores estimée va de 10 à 100 nm avec une valeur la plus probable d'environ 70 nm, pour une concentration de NFC de 1 % en masse. Lorsque la concentration augmente à 2 % en masse ou à 2,64 % en masse, la taille la plus probable diminue à environ 40 nm. Il est important de garder à l'esprit que cette méthode ne reflète pas bien la distribution réelle de la taille des pores parce que seule une petite fraction du volume des pores est prise en compte. Cela dit, elle permet tout de même de confirmer la présence des domaines mésoporeux dans la structure de l'aérogel. Ces domaines mésoporeux sont également visibles sur les images MEB qui soulignent la présence un grand nombre de pores dont le diamètre est du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par l'approche BJH.

La morphologie de type film rend les aérogels préparés par LC plus rigides que la morphologie de type squelette fibrillaire obtenue pour les aérogels préparés par LP. Pour la même densité, la structure ultra-poreuse des aérogels préparés par LP se comporte différemment des aérogels issus du procédé LP. En ce qui concerne les aérogels préparés par LC, une résistance supérieure à celle des aérogels préparés par LP a été observée, ce qui a permis l'obtention d'un module de compression significativement supérieur. Pour les aérogels préparés par LP, les pores se touchent progressivement lors de la compression, résultant en une densification progressive de la structure avec des modules de compression plus faibles. Néanmoins, il est possible d'estimer qu'une légère augmentation de la densité des aérogels préparés par LP conduira à une amélioration significative des modules de compression.

Finalement, les propriétés thermiques des bioaérogels ont été analysées. Les nouvelles microstructures obtenues grâce à la LP ont permis de réduire significativement la conductivité thermique effective des aérogels. La meilleure formulation a permis d'atteindre une valeur de conductivité thermique effective de $0,018 \text{ W/m} \cdot \text{K}$. Par conséquent, cette étude a fourni une nouvelle méthode de séchage très efficace qui permet la préparation d'aérogels ayant des propriétés de super-isolants thermiques par un procédé vert, sans utilisation de solvants organiques ou d'agents réticulants toxiques pour l'homme et/ou l'environnement.

Dans le chapitre 5, un dispositif qui permet d'estimer simultanément la contribution de la conduction solide et gazeuse, l'effet radiatif et la diffusivité thermique des aérogels a été développé. Les aérogels sont des matériaux semi-transparents capables d'absorber, d'émettre et de diffuser le rayonnement thermique. Par conséquent, les échanges radiatifs, la transmittivité, l'absorptivité et l'émissivité du milieu ainsi que les conditions des parois ou limites du milieu doivent être évaluées. Une approche bibliographique sur la caractérisation des propriétés radiatives et conductives des aérogels a mis en évidence la problématique liée à la caractérisation des propriétés radiatives des aérogels.

Dans le dispositif développé une plaque en cuivre est placée sur la face arrière de l'échantillon. Cette plaque constitue un élément capacitif, ce qui implique une température homogène de toute la surface de la plaque, tout en retardant l'échange convectif avec le milieu extérieur. Dans ce cas, le transfert radiatif a pu être modélisé par une simple résistance

thermique grâce au modèle de Rosseland car il est considéré comme un processus de diffusion pure. L'outil de résolution du modèle a été un formalisme quadripolaire. La température expérimentale en face arrière $T_{exp}(e_{Cu}, t)$ a été reliée à la température expérimentale en face avant $T_{exp}(0, t)$ grâce à l'expression théorique de la fonction de transfert $H(p)$. Finalement, la diffusivité thermique a , la conduction thermique λ_{cond} , la conductivité radiative λ_{rad} et le coefficient d'échange h sont estimés par une méthode de type moindres-carrés par minimisation de l'écart quadratique entre les températures expérimentales en face arrière $T_{exp}(e_{Cu}, t)$, et celles calculées théoriquement. Le modèle monodimensionnel a été comparé à un modèle analytique en trois dimensions afin de confirmer que le modèle 1D pouvait être utilisé dans cette étude.

Finalement la conductivité thermique, la conductivité radiative et la diffusivité thermique des bioaérogels ont été estimées par une mesure expérimentale avec le dispositif. Les résultats obtenus ont été comparés à des mesures de propriétés thermiques réalisées avec d'autres techniques expérimentales sur les mêmes échantillons. La conductivité thermique effective a été mesurée avec la plaque chaude gardée et la technique du plan chaud et la capacité thermique a été mesurée avec le microcalorimètre. La conductivité thermique effective, obtenue lors des mesures réalisées en état stationnaire avec la plaque chaude gardée ou le plan chaud est entre 8 % et 20 % supérieure à celle obtenue avec le dispositif de ce travail. Cette différence est principalement due au fait que les mesures réalisées à l'état stationnaire durent plus d'une heure, ce qui signifie que l'aérogel a le temps d'absorber l'humidité de l'air ambiant et d'augmenter la valeur de la conductivité thermique. Pour confirmer cette hypothèse, une étude de l'influence de l'eau contenue dans les aérogels sous forme d'humidité a été réalisée.

La dernière expérience concerne la comparaison entre la valeur expérimentale estimée de la conductivité radiative et de la valeur théorique calculée à partir du modèle de Rosseland. Pour cela, la transmittivité spectrale des aérogels a été mesurée expérimentalement avec un spectroradiomètre afin de calculer le coefficient d'extinction effectif. Le coefficient d'extinction effectif a servi à calculer ensuite les coefficients d'extinction de Rosseland et Planck. Ces valeurs ont été comparées avec le coefficient d'extinction moyen obtenu à partir de l'estimation de la conductivité radiative théorique. Les valeurs théoriques et expérimentales

sont très proches, ce qui a confirmé que la conductivité radiative estimée peut être comparée à la valeur théorique calculée à partir du modèle de Rosseland.

Perspectives

Ce travail de thèse ouvre nombreuses voies à explorer. Ici, nous aimerions proposer des perspectives de poursuite de cette étude. Cela pourrait, nous espérons, inspirer des recherches suivantes.

La lyophilisation par pulvérisation constitue une méthode de séchage très efficace qui permet la préparation d'aérogels ayant des propriétés thermiques super-isolantes. Cependant, la méthode n'est pas encore optimisée. Il sera intéressant de réaliser une étude approfondie sur l'influence des paramètres tels que la pression d'air, le diamètre de la buse, la distance de pulvérisation ou le temps entre le dépôt de deux couches sur l'aérogel final. De même, les propriétés mécaniques des aérogels peuvent être significativement améliorées avec une légère augmentation de leur densité. Une étude du compromis entre les propriétés mécaniques et thermiques des aérogels semble attractive à réaliser. Par exemple, l'addition de particules telles que les nanocristaux de cellulose pourra améliorer les propriétés mécaniques des aérogels sans détériorer leurs propriétés isolantes thermiques.

Par ailleurs, le dispositif développé pour l'estimation simultanée de la contribution de la conduction solide et gazeuse, l'effet radiatif et la diffusivité thermique des aérogels servira à mieux comprendre les transferts thermiques à l'intérieur des aérogels. L'influence de la structure des aérogels sur leurs propriétés isolantes thermiques pourra être analysée plus en détail. Cette connaissance peut servir, entre autre, au développement de nouvelles stratégies pour la réduction du transfert radiatif et par conséquent, l'amélioration des propriétés isolantes thermiques des aérogels.

Finalement, nous tenons à souligner que les bioaérogels développés dans ce travail sont complètement biosourcés et que par conséquent, ils présentent un fort potentiel non seulement pour l'isolation thermique, mais aussi pour une large gamme d'autres applications. À cet effet,

l'anisotropie des structures formées par lyophilisation conventionnelle mériterait d'être exploitée pour des applications de purification de liquides ou supports dans l'ingénierie tissulaire.

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX SUPER-ISOLANTS THERMIQUES A PARTIR DE NANOFIBRES DE CELLULOSE

Résumé : L'objectif de cette thèse est la préparation d'aérogels biosourcés ayant des propriétés de super-isolation thermique. Pour cela, nous avons choisi de développer de nouveaux aérogels à base de nanofibres de cellulose (NFC). Les aérogels ont été préparés par lyophilisation. Dans un premier temps, une analyse des paramètres expérimentaux jouant un rôle sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des aérogels a été réalisée afin d'obtenir les meilleures propriétés d'isolation thermique. Avec une suspension de NFC à 2% en masse, sans ajout de sels et sans faire varier le pH, une lyophilisation réalisée dans des moules d'aluminium à une température de -80°C a permis d'obtenir des aérogels ayant une conductivité thermique de $0,024 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Afin de diminuer cette conductivité thermique, nous avons choisi de réduire la taille des pores pour obtenir un effet Knudsen. Pour cela, une nouvelle technique de séchage a été proposée : la lyophilisation par pulvérisation. Les aérogels préparés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment avec cette technique ont des propriétés thermiques super-isolantes ($0,018 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) grâce à la nano-structuration du réseau poreux. Finalement, un nouveau dispositif expérimental a été développé pour caractériser plus finement les propriétés thermiques des aérogels. C'est un dispositif transitoire impulsif qui permet d'estimer simultanément la contribution de la conduction solide et gazeuse, l'effet radiatif et la diffusivité thermique grâce à un modèle théorique simple. Ce dispositif permettra d'approfondir l'étude complexe du transfert thermique à travers des matériaux poreux semi-transparents tels que les aérogels.

Abstract: The objective of this thesis is the preparation of renewable aerogels having thermal super-insulating properties. To do it, we designed new aerogels from nanofibrillated cellulose (NFC) by freeze-drying. This technique is simple and has the advantage of not using organic solvents. First of all, the parameters playing a role on the aerogel morphology and physico-chemical properties of the aerogels were analyzed to get the best thermal insulating properties. Using 2 wt% NFC suspensions, without addition of salts, keeping the initial pH, the obtained freeze-dried aerogels in alumina molds at -80°C have a thermal conductivity of $0.024 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. In order to reduce the pore size and to improve the thermal insulating properties by Knudsen effect, a new drying technique was proposed: the spray freeze-drying. Aerogels prepared in the same experimental conditions with this technique have thermal super-insulating properties ($0.018 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) thanks to the nanostructuring of the porous network. Finally, a new device was designed to characterize more precisely the thermal properties of aerogels. This is an impulsive transient device, which can estimate simultaneously the contribution of solid and gas conduction, the radiative effect and thermal diffusivity using a simple theoretical model. This device will allow studying complex heat transfer through porous semi-transparent materials such as aerogels.