



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de matériaux poreux biosourcés

Hamed Issaoui

► **To cite this version:**

Hamed Issaoui. Élaboration et caractérisation de matériaux poreux biosourcés. Matériaux. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2021. Français. NNT : 2021PAUU3043 . tel-03917134

HAL Id: tel-03917134

<https://theses.hal.science/tel-03917134v1>

Submitted on 1 Jan 2023

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.



Département
des Landes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie des polymères

Élaboration et caractérisation de matériaux poreux biosourcés

Par

Hamed ISSAOUI

Soutenance prévue le 17 décembre 2021 devant le jury :

Rapporteurs :

Mme Christine GERARDIN Professeur, LERMAB, Université de Lorraine, France

Mme Marie-France THEVENON Dr. HDR, Unité de recherche BioWooEB, CIRAD
Montpellier

Examineurs :

M. Nicolas BROSSE Professeur, LERMAB, Université de Lorraine, France

M. Jalel LABIDI Professeur, BioPur, Université du Pays Basque
Espagnol (UPV/EHU), Espagne

Directrice de Thèse :

Mme Fatima Charrier - EL
BOUHTOURY Maître de Conférence, HDR, IPREM, Université de
Pau et des Pays de l'Adour

Résumé

Les mousses phénoliques sont des matériaux attrayants en raison de leurs propriétés intéressantes telles qu'une faible densité, faible conductivité thermique, excellente résistance au feu (faible inflammabilité, faible émission de gaz toxiques), bonne résistance aux produits chimiques, satisfaisante résistance mécanique et haute affinité de chélation envers de nombreux ions métalliques. Ces caractéristiques les rendent de plus en plus préférées dans une large gamme d'applications, notamment l'isolation thermique des bâtiments et le traitement des eaux usées. Cependant, elles sont généralement obtenues par des réactions de polymérisation de produits chimiques de type phénol et formaldéhyde, deux ressources non-renouvelables car issues du pétrole et classés comme cancérigènes pour l'homme. Ainsi, il serait d'un grand intérêt de substituer leurs principaux précurseurs par d'autres plus respectueux de l'environnement, durable, et économiquement rentable.

Ces travaux de thèse proposent des formulations de mousses phénoliques biosourcées pour des applications environnementales et énergétiques. Ces mousses sont constituées d'environ 80% en masse sèche de tanins et de liqueur alcaline industrielle riche en lignine. Ces derniers ont été utilisés comme des alternatives naturelles au phénol et sont largement présents dans les sous-produits des industries locales du bois et de pâte à papier. Tout d'abord, les mousses obtenues ont été utilisées pour traiter des eaux contaminées par des métaux lourds (Cu, Cd, Zn et Pb). L'effet des paramètres expérimentaux (pH, température, concentration initiale en ion métallique et temps de contact) sur le phénomène d'adsorption a été étudié. Les capacités d'adsorption de ces mousses vis-à-vis des ions métalliques Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} sont estimées de 46,5 ; 41 ; 29,1 et 100,9 mg/g, respectivement. Aussi, une régression non-linéaire a été appliquée pour sélectionner les meilleures isothermes d'adsorption et isothermes cinétiques. Au regard des résultats obtenus, ces mousses biosourcées pourraient être utilisées comme adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par des métaux lourds. Ensuite, le travail a été consacré au développement et à la caractérisation des mousses dans le but de les utiliser comme isolant thermique des bâtiments. Après résolution du problème de fissuration des mousses antérieurs par l'ajout d'un plastifiant aux formulations, une étude paramétrique a été menée pour évaluer les effets des catalyseurs, des températures de cuisson, des ratios tanins-liqueur alcaline, des agents de réticulations sur les propriétés finales des mousses. À l'aide de différentes techniques de caractérisations, il a été montré que la structure cellulaire, la structure chimique intrinsèque, le comportement thermique, la performance isolante et la résistance mécanique des mousses dépendaient fortement des paramètres expérimentaux mentionnés ci-dessous. Les mousses obtenues présentaient une bonne résistance à la compression (0,11-1,65 MPa) et une faible conductivité thermique (37-50,55 mW/m.K).

L'une des originalités de ce travail consiste à produire des mousses riches en ressource largement disponible et peu valorisées jusqu'à présent (des mousses contenant jusqu'à 52% en masse sèche de liqueur alcaline industrielle). Ces nouveaux matériaux semblent être très prometteurs pour une production à l'échelle industrielle et peuvent être employés pour des applications d'isolation thermique des bâtiments.

Mots clés : Mousses phénoliques biosourcées, tanins, lignine, liqueur alcaline, adsorption, isolation thermique

Abstract

Phenolic foams are attractive materials due to their interesting properties such as low density, low thermal conductivity, excellent fire resistance (low flammability, low emission of toxic gases), good chemical resistance, satisfactory mechanical strength, and high chelating affinity towards many metal ions. These characteristics make them increasingly preferred in a wide range of applications, including thermal insulation of buildings and wastewater treatment. However, they are generally obtained by polymerization reactions of chemicals such as phenol and formaldehyde, two non-renewable resources because they are derived from petroleum and classified as carcinogenic to humans. Thus, it would be of great interest to substitute their main precursors with others that are more environmentally friendly, sustainable, and economically profitable.

These thesis works propose formulations of biobased phenolic foams for environmental and energy applications. These foams consist of approximately 80 dry-wt.% of tannins and lignin-rich industrial alkaline liquor. The latter have been used as natural alternatives to phenol and are widely present in the by-products of the local wood and pulp industries. First, the resulting foams were used to treat water contaminated with heavy metals (Cu, Cd, Zn and Pb). The effect of experimental parameters (pH, temperature, initial metal ion concentration and contact time) on the adsorption phenomenon was studied. The adsorption capacities of these foams for Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} metal ions are estimated at 46.5; 41; 29.1 and 100.9 mg/g, respectively. Also, a nonlinear regression was applied to select the best adsorption isotherms and kinetic isotherms. In view of the results obtained, these biobased foams could be used as an adsorbent for the treatment of water contaminated by heavy metals. Subsequently, the work was devoted to the development and characterization of foams in order to use them as a thermal insulator of buildings. After solving the problem of cracking of previous foams by adding a plasticizer to the formulations, a parametric study was carried out to evaluate the effects of catalysts, curing temperatures, tannins-alkaline liquor ratios, and crosslinking agents on the final properties of the foams. Using different characterization techniques, it has been shown that the cellular structure, intrinsic chemical structure, thermal behavior, insulating performance and mechanical resistance of foams strongly depend on the experimental parameters cited below. The foams obtained exhibited good compressive strength (0.11-1.65 MPa) and low thermal conductivity (37-50.55 mW/m.K).

One of the originalities of this work has consisted in synthesizing foams rich in widely available resources and low valued until now (foams containing up to 52 dry-wt.% of alkaline industrial liquor without any pretreatments). These new materials are promising for production on an industrial scale and can also be used for thermal insulation of buildings.

Keywords: Biobased phenolic foams, tannins, lignin, alkaline liquor, adsorption, thermal insulation

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de l'avoir enrichi grâce à leurs remarques et questions soulevées lors de la soutenance. Je remercie chaleureusement Madame **Christine Gérardin**, Professeur à l'Université de Lorraine et Madame **Marie-France Thévenon**, Chercheur au CIRAD, qui m'ont fait l'honneur d'accepter la tâche de rapporter sur ma thèse. Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Nicolas Brosse**, Professeur à l'Université de Lorraine, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury de thèse ainsi qu'à Monsieur **Jalel Labidi**, Professeur à l'Université du Pays Basque espagnol (UPV/EHU), pour avoir consenti à examiner ce manuscrit.*

*Mes sincères remerciements s'adressent tout particulièrement à ma directrice de thèse, Madame **Fatima Charrier-El Bouhtoury**, pour m'avoir confié cette thèse. Je tiens à vous exprimer ma reconnaissance pour votre soutien, votre encouragement, votre disponibilité malgré l'emploi du temps très chargé, votre sympathie, et vos conseils scientifiques qui me permettaient de réaliser ma thèse dans de bonnes conditions. Merci également de la confiance que vous m'accordez et de m'avoir donné l'opportunité de vivre l'expérience de l'enseignement et de l'encadrement des étudiants.*

*Je remercie vivement Monsieur **Bertrand Charrier** pour m'avoir accueilli au sein du plateau technique Xylomat, pour votre qualité humaine, votre sympathie et surtout pour la superbe ambiance de travail.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur **Ryszard Lobinski**, Directeur de l'Institut pluridisciplinaire de recherche sur l'environnement et les matériaux (IPREM) ainsi que Monsieur **Pascal Stouff**, ancien Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie (IUT) des Pays de l'Adour, pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire durant ces années de thèse.*

*Je voudrais également remercier le **Conseil Général des Landes (CD40)** pour leurs financements sans lesquels cette thèse n'aurait pas été possible. Mes remerciements vont aux entreprises **Rayonier Advanced Materials Avebene** (France), **Tanac SA** (Brésil) et **SilvaTeam** (Italy) pour nous avoir fourni des matières premières.*

*Cette thèse n'aurait pas été la même sans les multiples collaborations dont j'ai eu la chance de bénéficier. Pour cela, j'ai le plaisir de remercier Monsieur **Jalel Labidi** (Université du Pays basque UPV/EHU, Chemical and environmental Engineering Department) pour m'avoir chaleureusement accueillie dans son laboratoire à Saint Sébastien (Espagne) durant les deux mois de février et mars 2019. Un grand merci également à Monsieur **Serge Bourbigot** (Université de Lille, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Unité Matériaux et Transformations) pour les analyses du comportement au feu et le temps que vous avez consacré à ce travail, pour votre expertise et pour la rédaction du protocole expérimental de MLC (Mass Loss Calorimeter). Mes plus sincères remerciements vont à **Virginie Pellerin** (Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), IPREM), pour les*

observations microscopiques. Je remercie Messieurs **Bernard Berkowitz** et **Frédéric Léonardi** (UPPA, IPREM-EPCP, halle technologique, département physique –UFR Sciences et Techniques) pour l'accès à l'analyseur de texture TA-XT2. Je remercie également Madame **Marie-Anne Dourges** et Monsieur **Hervé Deleuze** (Université de Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires), pour les mesures de la densité de squelette solide par pycnométrie à hélium et pour vos commentaires sur l'article que nous avons publié. J'adresse mes remerciements aussi à **Julie Lafaille** (UPPA, UFR Sciences et Techniques, Département de Chimie) pour votre aide aux analyses de spectrométrie d'absorption atomique. Merci à Monsieur **Florent EYMA** (Institut Universitaire de Technologie de Tarbes, groupe Matériaux et Structures Composites) pour l'accès à la machine universelle et pour votre aide. Je remercie également Monsieur **Bruno Grassl** (UPPA, IPREM) pour vos commentaires sur l'article que nous avons publié.

J'exprime mes vifs remerciements à l'ensemble des enseignants, chercheurs, personnels, doctorants et amis de l'IUT des Pays de l'Adour de Xylomat pour par leur accueil, leur aide et leur convivialité. Je remercie notamment **Karine Ricaud, Mariane, Eduardo, Houssein, Pedro** avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer, **Morandise, Samia, Timothée, Jamal, Arsène, Thomas, Léo, Peguy, William, Tracy, Charlotte**, avec qui j'ai partagé mes années de thèses et qui m'ont fait passer des moments agréables. Merci pour la bonne amitié

Bien évidemment, je souhaite remercier mes amis de longue date, en particulier **Ramzi Askri, Abdelhafid Barça, Hafed Tbaybi** et **Maher Makhzoumi** qui n'ont cessé de me soutenir.

Je tiens à remercier et à exprimer ma profonde gratitude à mes parents **H&A**, mes frères **L&Z**, et mes tantes **M&F** pour leur patience, leur soutien sans faille et leur amour inconditionnel.

Enfin, un immense merci à **Fadoua Sallem** qui m'a toujours soutenu, encouragé et aidé avant et pendant la thèse. Merci du fond du cœur pour tout ce que tu fais pour moi, merci d'être à mes côtés. Et n'oublie jamais à quel point je t'aime «**FDIW**» !

À

*mes parents, mes frères
et la femme de ma vie*

Table des matières

Résumé.....	2
Abstract	3
Remerciements	4
Table des matières	7
Liste des figures	12
Liste des tableaux	17
Liste des abréviations	19
Introduction générale.....	21
Chapitre I: Etat de l'art	25
1. Généralités sur les mousses	25
1.1. Définition.....	25
1.2. Mécanismes d'instabilité des mousses	26
1.2.1. Le drainage	26
1.2.2. Le grossissement.....	27
1.2.3. La coalescence	27
2. Les mousses polymères	28
2.1. Généralités et classifications	28
2.2. Méthodes de fabrication des mousses polymères.....	29
3. Les mousses phénoliques commerciales à base de phénol et de formaldéhyde	30
3.1. Historiques.....	30
3.2. Formulation des mousses phénoliques	31
3.2.1. Les résines phénoliques	31
3.2.2. Les tensioactifs	34
3.2.3. Les agents gonflants	35
3.2.4. Les agents de durcissement	35
3.3. Propriétés des mousses phénoliques.....	36
4. Les mousses phénoliques biosourcées à base de lignines.....	37
4.1. La lignine.....	37
4.2. Structure de la lignine.....	38
4.3. Procédés d'extraction de lignines	40
4.3.1. Le procédé kraft.....	40
4.3.2. Le procédé au sulfite: lignosulfonate.....	41

4.3.3. Le procédé organosolv.....	41
4.3.4. Le procédé à la soude	42
4.4. Méthodes de modification de la lignine pour préparer des résines et des mousses phénoliques biosourcées.....	42
4.4.1. Phénolation: Réaction avec le phénol.....	43
4.4.2. Hydroxyméthylation: Réaction avec le formaldéhyde	44
4.4.3. Glyoxalation: Réaction avec le glyoxal.....	45
4.4.4. Furfurylation: Réaction avec le furfural ou l'alcool furfurylique.....	46
4.4.5. Réaction de la lignine avec le glutaraldéhyde	48
5. Les mousses phénoliques biosourcées à base de tanins.....	48
5.1. Les tanins.....	48
5.2. Classification générale des tanins.....	49
5.2.1. Les tanins hydrolysables.....	49
5.2.2. Les tanins condensés	51
5.2.3. Les tanins complexes.....	52
5.2.4. Les phlorotanins	53
5.3. Réaction de polycondensation avec les tanins.....	53
5.3.1. Réaction des tanins avec le formaldéhyde.....	54
5.3.2. Réaction des tanins avec le glyoxal.....	55
5.3.3. Réaction des tanins avec l'hexamine.....	56
5.3.4. Réaction des tanins avec l'alcool furfurylique	57
5.4. Réaction d'autocondensations des tanins	58
5.4.1. Réaction d'autocondensations des tanins en milieu acide.....	58
5.4.2. Réaction d'autocondensations des tanins en milieu alcalin.....	59
5.5. Applications des tanins dans la préparation des mousses phénoliques	60
6. Les mousses phénoliques biosourcées à base de lignines et de tanins	61
7. Applications des mousses phénoliques.....	63
Chapitre II: Biosorption des métaux lourds de l'eau sur des mousses phénoliques à base de tanins et de liqueur alcaline de lignine.....	66
1. Biosorption of heavy metals from water onto phenolic foams based on tannins and lignin alkaline liquor.....	66
Résumé.....	67
Abstract	67
1.1. Introduction	68

1.2. Materials and methods.....	70
Chemicals and materials.....	70
Preparation of biosourced phenolic foams	70
Characterization of foams	71
Adsorption of heavy metals by BPF foams.....	71
Data analysis	72
1.3. Results and discussion	73
Characterization of the foams	73
Study of the heavy metals adsorption	76
Study of adsorption isotherms.....	78
Study of adsorption kinetics.....	81
1.4. Conclusions	86
2. Supplementary data: Biosorption of heavy metals from water onto phenolic foams based on tannins and lignin alkaline liquor	87
Chapitre III: Etude de l'effet des catalyseurs et de la température de durcissement sur les propriétés des mousses phénoliques biosourcées	98
1. Effect of catalysts and curing temperature on the properties of biosourced phenolic foams	99
Résumé.....	99
ABSTRACT.....	100
1.1. INTRODUCTION.....	101
1.2. MATERIALS AND METHODS	103
Materials.....	103
Preparation of biosourced foams.....	104
Foams characterizations	105
1.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	107
Kinetic study	107
Analysis of the morphology of the foams (SEM)	108
Evaluation of the chemical structure of the foams: FTIR analysis	111
Thermogravimetric analysis (TGA).....	114
Reaction mechanism	116
Densities and total porosities measurements.....	118
Analysis of the mechanical properties of the foams	119
Thermal conductivity measurement	120

Cone calorimetry studies	121
Resistance to fire	123
Comparison with other biosourced and petroleum derived foam	124
1.4. CONCLUSIONS	125
2. SUPPORTING INFORMATION FOR PUBLICATION: Effect of catalysts and curing temperature on the properties of biosourced phenolic foams	126
Chapitre IV: Développement de mousses phénoliques biosourcées à base d'une liqueur alcaline industrielle et de tanins condensés pour une application d'isolation thermique	131
1. Effets des composés phénoliques sur les propriétés finales des mousses.....	131
Résumé.....	131
Abstract	132
Highlights	133
1.1. Introduction	133
1.2. Experimental.....	135
1.2.1. Chemicals and materials	135
1.2.2. Preparation of biobased phenolic foams.....	136
1.2.3. Foams characterizations	137
1.3. Results and discussion	138
1.3.1. Scanning electron microscopy investigations (SEM).....	138
1.3.2. FTIR analysis.....	140
1.3.3. Thermal stability analysis	143
1.3.4. Density of foams.....	144
1.3.5. Mechanical properties.....	145
1.3.6. Thermal conductivity measurements.....	147
1.3.7. Measurement of the gross calorific value.....	148
1.4. Conclusion	149
2. Optimisation des formulations de mousses	150
2.1. Introduction	150
2.2. Effet des acides sur les propriétés finales des mousses	150
2.2.1. Préparation et caractérisation des mousses.....	151
2.2.2. Résultats et discussion	152
2.2.2.1. Analyse thermique des mousses	152
2.2.2.2. Densité apparente des mousses.....	154
2.2.2.3. Résistance à la compression des mousses	155

2.2.2.4. Conductivité thermique des mousses	156
2.3. Effet des agents de réticulations sur les propriétés finales des mousses	157
2.3.1. Préparation et caractérisation des mousses.....	157
2.3.2. Résultats et discussion	158
2.3.2.1. Analyse thermique des mousses	158
2.3.2.2. Densité apparente des mousses.....	160
2.3.2.3. Résistance à la compression des mousses	160
2.3.2.4. Conductivité thermique des mousses	161
Conclusions générales et perspectives	164
1. Conclusions générales.....	164
1.1. Dépollution des eaux contaminées par des métaux lourds	164
1.2. Développement des mousses phénoliques biosourcées pour des applications d'isolation thermique.....	166
2. Perspectives	168
Références bibliographique.....	170
Annexe 1 : Productions scientifiques	188
Annexe 2 : Congrès et communications.....	189
Annexe 3 : Formations suivies au cours de la thèse.....	191
Annexe 4 : Enseignements et encadrements	192

Liste des figures

Chapitre I:

Figure 1: Photographies d'une mousse liquide et les réarrangements des bulles selon la fraction volumique liquide ⁶	26
Figure 2: Schéma des bords de Plateau et d'un nœud ⁸	26
Figure 3: Les deux voies de synthèse des résines phénoliques	32
Figure 4: Mécanisme de formation d'une résine novolaque en milieu acide (pont ortho-ortho)	33
Figure 5: Réactions d'addition du formaldéhyde sur les cycles phénoliques	33
Figure 6: Les différentes possibilités de réactions de condensation entre le formaldéhyde et le phénol	34
Figure 7: Les structures chimiques des monolignols et des unités constitutives correspondantes de la lignine	39
Figure 8: Les principales liaisons caractéristiques dans une section de lignine de résineux ⁶⁴	40
Figure 9: Réactions de phénolation de la lignine pour améliorer sa réactivité ⁶⁹	43
Figure 10: Réaction d'hydroxyméthylation de la lignine: a) réaction de Lederer-Manasse, b) réaction de Tollens et c) réaction de Prings ⁷²	44
Figure 11: Réaction de glyoxalation de la lignine ⁷⁵	46
Figure 12: Mécanisme des produits de condensation lignine-furfural ⁸⁵	47
Figure 13: Mécanisme de réaction entre la lignine et l'alcool furfurylique ⁸⁷	48
Figure 14: Réaction d'autocondensation de l'alcool furfurylique catalysée par l'acide ⁸⁷	48
Figure 15: Structures caractéristiques des tanins hydrolysables: acide gallique (a) ; acide digallique (b); acide hexahydroxydiphénique (c); acide éllagique (d); β -glucogalline (e) ; β -penta-O-galloyl-D-glucopyranose (f) ; 2-O-dimalloyl-1,3,4,6-tétra-O-galoyl- β -D-glucopyranose: exemple de gallotanin hexagalloylé (g) ; tellimagrandine II: un éllagitanin typique (h) ¹⁰³	50
Figure 16: Schéma d'une unité flavonoïde (flavan-3-ol) et sa numérotation	51
Figure 17: Structures des polyflavonoïdes	52
Figure 18: Structure d'Acutissimin A : un exemple typique de tanins complexes	53
Figure 19: structure de phloroglucinol	53
Figure 20: Réaction de polymérisation du tanin condensé avec du formaldéhyde	54
Figure 21: Réaction des unités galloyles dans le tanin hydrolysable avec le formaldéhyde ..	55
Figure 22: Réaction de réticulation principale du tanin avec le glyoxal	56

Figure 23: Décomposition en conditions alcalines de l'hexamine en amino-imine méthylène, qui réagit très rapidement avec les tanins.....	57
Figure 24: Produits de la réaction entre l'alcool furfurylique et la catéchine.....	58
Figure 25: Dégradation des tanins en catéchines et les anthocyanidines.....	58
Figure 26: Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles	59
Figure 27: Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavonoïde et recondensation	59
Figure 28: Réarrangement des catéchines.....	60
Figure 29: Processus d'élaboration des mousses phénoliques à base de tanins et de lignines ¹⁴⁶	62
Figure 30: Exemples des mousses phénoliques commercialisées.....	63
Chapitre II:	
Graphical abstract 1	68
Fig 1 FTIR analysis of raw materials and BPF foams	74
Fig 2 Weight loss curves of the prepared foams (BPF1, BPF2) under air flow	75
Fig 3 Zeta potential measurements (a) and point of zero charge (b) of rigid foams.....	76
Fig 4 Comparison of adsorption rate of heavy metals (Cu, Cd, Zn and Pb) on BPF foams (metal initial conc. = 50 mg.L ⁻¹ , solution pH adjusted to 5.7; 7; 7 and 8 for Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ and Cd ²⁺ respectively, adsorbent weight = 0.3 g, adsorption time = 12 h, T= 25 °C)	77
Fig 5 Effect of initial pH on the adsorption of Cu ²⁺ , Cd ²⁺ and Zn ²⁺ on BPF1 and of Pb ²⁺ on BPF2 (metal ion conc. = 50 mg.L ⁻¹ ; adsorbent weight = 0.3 g, adsorption time = 12 h, T=25°C)	77
Fig 6 Effect of temperature on the adsorption of Cu ²⁺ , Cd ²⁺ and Zn ²⁺ on BPF1 and of Pb ²⁺ on BPF2 (metal ion conc. = 100 mg.L ⁻¹ ; adsorbent weight = 0.03 g, adsorption time = 12 h)....	78
Fig 7 Initial metal concentration effect on adsorption capacities of heavy metal ions onto the BPF foams (metal initial conc. = 1-1000 mg.L ⁻¹ , adsorbent dosage = 0.6 g.L ⁻¹ , adsorption time = 12 h, T= 25 °C)	79
Fig 8 Contact time effect on adsorption capacities of heavy metal ions onto the BPF foams (metal initial conc. ≈ 100 mg.L ⁻¹ , adsorbent dosage = 0.6 g, adsorption time = 10 min – 65 h, T= 25 °C).....	82
Fig S1 Distribution of chemical species of Cu, Cd, Zn and Pb in aqueous solution at different pHs calculated by using Visual MINTEQ, 3.0. Version, (Initial conc. = 50 mg.L ⁻¹)	87
Chapitre III:	
Graphical abstract 2	100

Figure 3.1: Water content variation in different foam formulations depending on the reaction time at (a) 80 °C, (b) 100 °C and (c) 120 °C curing temperature.....	107
Figure 3.2: Photographs of different foams	109
Figure 3.3: SEM images of different BPF formulations at various scales: (a) at 50× magnification, (b) at 200× magnification and (c) at 2000× magnification	110
Figure 3.4: Transmittance curves obtained from the FTIR analysis: a) Spectra of the polyphenolic compounds, b) Spectra of the foams cured at 80 °C, c) Spectra of the foams cured at 100 °C and d) Spectra of the foams cured at 120 °C	112
Figure 3.5: Thermo-oxidative decomposition of the phenolic compounds and foams formulations from 30-1000 °C: a) TG and DTG curves of raw materials, b) TG and DTG curves of the foams cured at 80 °C, c) TG and DTG curves of the foams cured at 100 °C and d) TG and DTG curves of the foams cured at 120 °C.....	114
Figure 3.6: Mechanisms proposed for: a) the crosslinking and b) autocondensation reactions	117
Figure 3.7: Evolution of the densities and the total porosity of the BPF as function of the curing temperature: a) apparent density, b) skeletal density and c) total porosity	118
Figure 3.8: Mechanical properties of the BPF formulations for the different types of catalysis and curing temperatures	120
Figure 3.9: Thermal conductivity of the different formulations of the foams	121
Figure 3.10: Heat-release rate curves of PFF and BPF foams: a) curing at 80 °C, b) curing at 100 °C and c) curing at 120 °C	122
Figure 3.11: Resistance to fire of BPF foams: a) foams cured at 80 °C, b) foams cured at 100 °C and c) foams cured at 120 °C.....	124
Figure S1: Transmittance curves obtained from the FTIR analysis: a) Spectra of the T-BPF foams, b) Spectra of the B-BPF foams and c) Spectra of the A-BPF foams	126
Figure S2: TG and DTG curves of the commercial phenol-formaldehyde foam (PFF) under oxidative atmosphere.....	126
Figure S3: Synthetic routes in phenol-formaldehyde foams.....	127
Figure S4: Spectra of the autocondensed polyphenolic compounds: a) GSA liquor, b) OT, c) MT under thermal, alkaline and acid catalysis; d) OT+GSA, MT+GSA, OT+MT+GSA, e) OT+GSA and f) MT+GSA under thermal catalysis	128
Figure S5: Thermo-oxidative decomposition of the autocondensed polyphenolic compounds from 30-1000 °C: TG and DTG curves of the autocondensed a) GSA liquor, b) OT, c) MT under	

thermal, alkaline and acid catalysis; d) OT+GSA, MT+GSA, OT+MT+GSA, e) OT+GSA and f) MT+GSA under thermal catalysis	128
Figure S6: Evolution of compressive strength as a function of density for BPF foams, with linear trend equation and coefficient of determination (R^2).....	129
Figure S7: Evolution of thermal conductivity as a function of density for BPF foams, with linear trend equation and coefficient of determination (R^2).....	129
Figure S8: Photographs of residues after the cone calorimeter tests	130
Chapitre IV:	
Graphical abstract 3	133
Figure 4.1: SEM images of different BPF formulations at 50× magnification.....	139
Figure 4.2: SEM images of different BPF formulations at 1500× magnification.....	139
Figure 4.3: FTIR spectra of the raw materials and different BPF foams: (on the left) the wavenumber from 2600 to 4000 cm^{-1} ; (on the right) the wavenumber from 600 to 2000 cm^{-1}	141
Figure 4.4: The TGA (on the left) and the DTG (on the right) curves of raw materials and different BPF foams heated at 10 °C/min under air	143
Figure 4.5: The apparent density (on the left) and the total porosity (on the right) of different BPF foams	145
Figure 4.6: The compressive stress-strain curves of different BPF foams: without H_3PO_4 /PEG 400 additives (on the left) and with additives (on the right)	146
Figure 4.7: Evolution of the thermal conductivities according to the different BPF formulations (on the left) and the apparent densities (on the right)	147
Figure 4.8: Higher heating values of different BPF formulations	148
Figure 4.9: Profils ATG (à gauche) et DTG (à droite) des différentes mousses élaborées avec: (de haut en bas) l'acide phosphorique, l'acide para toluène sulfonique, l'acide adipique, l'acide sébacique et l'acide oxalique.....	153
Figure 4.10: Effets d'ajout d'acide à la formulation sur la densité apparente des mousses .	154
Figure 4.11: Effets d'ajout d'acide à la formulation sur la résistance à la compression des mousses	155
Figure 4.12: Effets de l'ajout d'acide à la formulation sur la conductivité thermique des mousses	156
Figure 4.13: Profils ATG (à gauche) et DTG (à droite) des différentes mousses élaborées avec différentes combinaisons d'agents de réticulation: (de haut en bas) hexamine et glyoxal, hexamine et alcool furfurylique et hexamine et glutaraldéhyde	159

Figure 4.14: Evolution de la densité apparente des mousses en fonction des combinaisons d'agents de réticulation	160
Figure 4.15: Evolution de la résistance à la compression et le module de compression des mousses en fonction des combinaisons d'agents de réticulation	161
Figure 4.16: Evolution de la conductivité thermique des mousses en fonction des combinaisons d'agents de réticulation	162

Liste des tableaux

Chapitre I:

Tableau 1: Abondance des principales unités de lignine dans divers types de plantes ⁶⁰..... 39

Tableau 2: Nomenclature des monoflavonoïdes et de polyflavonoïdes en fonction des différents types d'anneaux A et B 52

Chapitre II:

Table 1. Composition of the foams 71

Table 2. Nonlinear isotherms parameters of ion metals adsorption obtained from the best error functions 80

Table 3. Nonlinear kinetics parameters of ion metals adsorption obtained from the best error functions 83

Table 4. Adsorption capacities of heavy metals by some biosorbents reported in literatures. 85

Table S1. Summary of the used error functions 87

Table S2. Definition of the isotherm models 88

Table S3. Nonlinear isotherms parameters of copper adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)..... 89

Table S4. Nonlinear isotherms parameters of cadmium adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)..... 90

Table S5. Nonlinear isotherms parameters of zinc adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)..... 91

Table S6. Nonlinear isotherms parameters of lead adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)..... 92

Table S7. Kinetic models parameters of copper calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 98.59 mg.L⁻¹, reaction time = 10 min – 65 h) 93

Table S8. Kinetic models parameters of cadmium calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 90.82 mg.L⁻¹, reaction time = 10 min – 65 h) 94

Table S9. Kinetic models parameters of zinc calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L ⁻¹ , initial concentration = 101.34 mg.L ⁻¹ , reaction time = 10 min – 65 h)	95
Table S10. Kinetic models parameters of lead calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L ⁻¹ , initial concentration = 101.02 mg.L ⁻¹ , reaction time = 10 min – 65 h)	96
Chapitre III:	
Table 3.1. Composition of the biosourced phenolic foams	104
Table 3.2. Combustion properties of PFF and different BPF Foams measured by mass loss calorimeter.....	122
Table 3.3. Comparison of different properties between standard and biosourced phenolic foams	124
Table 3.S1. Mixtures of phenolic compound for the study of autocondensation	127
Chapitre IV:	
Table 4.1. Composition of the biobased phenolic foams	136
Table 4.2. Compressive strength and compressive modulus of BPF foams.....	146
Tableau 4.1: Les compositions de différentes formulations de mousses.....	151
Tableau 4.2: Les compositions de différentes formulations de mousses.....	157

Liste des abréviations

AA : Acide adipique	PFO : pseudo first order model
AAS : Atomic absorption spectrometry	pH _i : initial pH
ABS : Acrylonitrile butadiène styrène	pH _f : final pH
ARE : Average relative error	pHRR : peak Heat Release Rate
ATG : Analyse thermogravimétrique	PP : Polypropylène
ATR : Attenuated total reflectance	PS : Polystyrène
BPF : Biosourced phenolic foam	pTSA: Acide para toluène sulfonique
BPF : Biobased phenolic foam	PU : Polyuréthane
C _e : equilibrium metal ion concentration	PVC : Chlorure de polyvinyle
C ₀ : initial metal ion concentration	PVF : Poly(vinyl formal)
DTG : Derivative thermogravimetric curve	PZC : Point of zero charge
DTG : Thermogravimétrie différentielle	Q _e : adsorption capacity at equilibrium
EG : Ethylène glycol	Q _s : maximum adsorption
ESI-MS : Spectrométrie de masse à ionisation électrospray	R (%) : adsorption rate
FTIR : Fourier transform infrared spectroscopy	R ² : coefficient of determination
FTT : Fire testing technology	RMN : Résonance magnétique nucléaire
GOM : General order model	R-P : Redlich-Peterson isotherm
HHDP : Hexahydroxydiphényles	SA : Acide sébacique
HHV : Higher heating value	SAE : Sum of the absolute errors
HRR : Heat release rate	SEM : Scanning electron microscopy
Hybrid : Hybrid fractional error function	SNE : Sum of normalized errors
IEP : Isoelectric point	SSE : Sum of squares errors
MLC : Mass Loss Calorimeter	TF : Tannins-based phenolic foam
MPSD : Marquardt's percent standard deviation	tflaming : time of flaming
MT : Mimosa condensed tannin	tfout : time to flame out
OA : Acide oxalique	TG : Thermogravimetric
PA : Acide phosphorique	TGA : Thermogravimetric analysis
PE : Polyéthylène	THR : Total heat release
PEG : Polyéthylène glycol	tig : time to ignition
PFF : Phenol-formaldehyde foam	

Introduction générale

Aujourd'hui, les ressources fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) fournissent à l'humanité plus de 80 % de leur consommation énergétique et la grande majorité (environ 330 millions de tonnes) des produits chimiques organiques et des polymères ^{1,2}. Cette forte dépendance de ses ressources non-renouvelables est à l'origine des émissions de gaz à effet de serre, du rejet des déchets toxiques, de l'épuisement de ces ressources et de tensions géopolitiques, ce qui entraîne d'énormes problèmes environnementaux (réchauffement climatique, pollution de l'air et des eaux), sanitaire (maladies) et économique (augmentation des prix du pétrole). Par conséquent, l'un des enjeux majeurs d'une société moderne sera de limiter au maximum sa dépendance aux ressources fossiles et de trouver des alternatives renouvelables.

Dans un cadre soutenu par une volonté politique de développement écologique et une prise de conscience mondiale de la protection et de la préservation de l'environnement, les industriels et les scientifiques cherchent activement des solutions à ces préoccupations. Diverses ressources renouvelables ont été envisagées, y compris la biomasse, le solaire, l'éolien et l'hydroélectricité. Parmi elles, la biomasse lignocellulosique figure parmi les options les plus prometteuses, car elle est renouvelable à court terme, largement disponible à un prix relativement bas, stocke les gaz carbonique (CO₂) sous l'action de l'énergie solaire et surtout elle permet à la fois la production de l'énergie, de biocarburants, de produits chimiques et de matériaux.

En France, le massif forestier couvre 17 millions d'hectares en métropole et 8,7 millions en outre-mer ³, soit 38,10 % de la superficie totale du pays. Il remplit un rôle écologique, économique et social très important. La filière forêt-bois génère un chiffre d'affaires de 60 Md€ par an et emploie environ 440 000 personnes ⁴. L'exploitation forestière répond à un large éventail de besoins du marché en fournissant de matières premières à de nombreuses activités industrielles (sciage, panneau, pâte à papier, emballage, construction, ameublement, bioénergie...). Parallèlement, ces activités génèrent des grandes quantités de sous-produits (écorces, branches, sciures, plaquettes, chutes courtes de bois, copeaux d'usinage, poussières de ponçage, liqueurs de cuisson). Ces dernières sont riches en substances organiques (cellulose, hémicellulose, lignine, tanins, etc.) et peuvent être valorisées en d'autres produits à valeur ajoutée, ce qui améliore la viabilité économique et environnementale de ces entreprises.

Récemment, des innovations technologiques ont été réalisées dans les laboratoires de l'Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM) dans une démarche mettant en avant la notion d'économie circulaire. Ainsi, de nouveaux produits (colles et mousses) ont été élaborés à partir de mélanges à base de lignines et de tanins, ressources largement disponibles dans la région Nouvelle-Aquitaine. Les colles étaient utilisées pour la fabrication de panneaux de particules, tandis que les mousses étaient destinées à des applications d'isolation thermique et acoustique des bâtiments.

Dans le même esprit, les travaux de cette thèse visaient à continuer le développement des matériaux poreux biosourcés multifonctionnels pour des applications environnementales et énergétiques. Plus précisément, l'objectif visait à la fois l'élargissement du spectre d'utilisation des matériaux poreux produits, à base de tanins et de liqueur alcaline industrielle, en évaluant leur performance dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des métaux lourds et l'amélioration des formulations de mousses afin de résoudre les problèmes rencontrés lors des travaux antérieurs dont : la fissuration des mousses après l'étape de cuisson et le coût du produit.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre consacré à l'état de l'art présente des généralités sur les mousses, les problèmes de stabilité et les différentes méthodes de synthèse de ces dernières. Nous nous focaliserons sur les mousses phénoliques en détaillant leurs différents constituants. Ensuite, la revue bibliographique concerne les produits dérivés du bois (les tanins et les lignines) utilisés dans cette étude comme alternative aux produits pétrochimiques, en présentant leurs structures chimiques et leurs différentes interactions avec des agents de réticulation comme le formaldéhyde, l'hexamine, le glyoxal, le furfural, l'alcool furfurylique et le glutaraldéhyde, ainsi que leurs utilisations dans la fabrication des mousses phénoliques biosourcées.

Le deuxième chapitre présente le travail mené dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des métaux lourds (Cu, Cd, Zn et Pb) par des mousses phénoliques biosourcées.

Le troisième chapitre s'orientera vers le développement des mousses phénoliques biosourcées pour des applications d'isolation thermique des bâtiments. Il décrira l'effet de trois catalyseurs (acide, basique et thermique) et de trois températures de cuisson sur les propriétés finales des mousses. Les innovations majeures dans ce chapitre sont de proposer une solution ultime au problème de fissuration des mousses, de réduire leurs temps de cuisson et de synthétiser des mousses ayant un excellent comportement thermique.

Le quatrième chapitre retrace le développement et l'optimisation des formulations de mousses peu coûteuses. Il s'agit tout d'abord de produire des mousses riches en liqueur alcaline industrielle, puis d'optimiser leurs propriétés afin d'obtenir des matériaux qui soient à la fois de bons isolants thermique et suffisamment résistants mécaniquement.

Chapitre I: Etat de l'art

1. Généralités sur les mousses

1.1. Définition

Une mousse est un système diphasique où une phase gaz est intimement dispersée dans un milieu condensé qui peut être liquide ou solide ⁵. De nombreux exemples de mousses sont fréquemment présents dans notre quotidien, soit à l'état liquide (les détergents, les shampooings, la crème à raser, la mousse du lait, les crèmes à usage cosmétique...) ou à l'état solide (meringue, gâteaux, pain, les mousses métalliques, les mousses céramiques, les mousses polymères (polyuréthane, polystyrène, phénolique...)).

Une mousse liquide est un assemblage d'une multitude de bulles de gaz emprisonnées dans un film mince liquide. La forme des bulles et la structure entière de la mousse dépend de la fraction volumique liquide ϕ_1 (le rapport entre le volume du liquide et le volume total de la mousse) ^{6,7} (Figure 1) :

- Lorsque $\phi_1 > 0,36$, les bulles sont parfaitement sphériques, en suspension dans le liquide et ne se touchent pas. Il s'agit dans ce cas d'un liquide bulleux plutôt qu'une mousse.
- Lorsque $0,1 < \phi_1 < 0,36$, les bulles se touchent et s'aplatissent légèrement au niveau de surface commun pour minimiser l'énergie de surface. Cet état est appelé mousse humide.
- Lorsque $\phi_1 \leq 0,1$, les bulles s'aplatissent fortement en adoptant une forme géométrique de polyèdre afin de minimiser au maximum l'énergie de surface : c'est l'état d'une mousse sèche. Les faces des polyèdres sont des films minces de liquide. La rencontre de trois films sous un angle de 120° forme une arête (appelée bord de Plateau) de section triangulaire. Enfin, quatre de ce dernier se connectent en un point de jonction appelé nœud en formant un tétraèdre régulier d'angle de $109,47^\circ$ ⁸ (Figure 2).

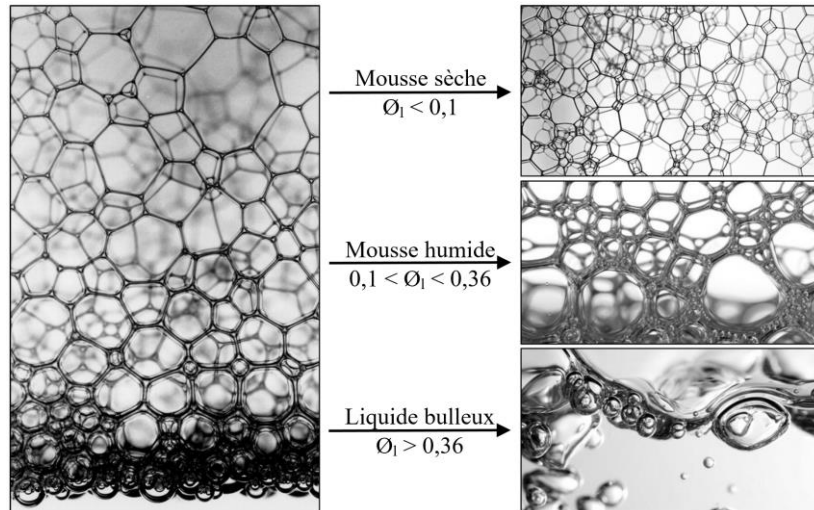


Figure 1: Photographies d'une mousse liquide et les réarrangements des bulles selon la fraction volumique liquide ⁶

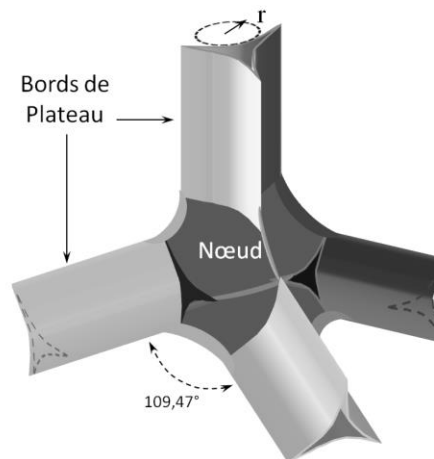


Figure 2: Schéma des bords de Plateau et d'un nœud ⁸

Une mousse solide est généralement obtenue à partir d'une mousse liquide à la suite d'une réaction de réticulation ou de solidification. De ce fait, il est indispensable de maîtriser la synthèse de la mousse liquide et de garantir sa stabilité pendant le processus de solidification ⁹.

1.2. Mécanismes d'instabilité des mousses

Les mousses liquides sont des systèmes instables dans le temps ⁵. Leur stabilité dépend principalement de trois mécanismes de vieillissement qui peuvent les déstabiliser et provoquer leur effondrement, qui sont : le drainage, le grossissement et la coalescence.

1.2.1. Le drainage

Le drainage correspond à l'écoulement descendant et irréversible de la phase liquide contenue dans les films à travers les bords de Plateau et les nœuds sous l'effet de la gravité et

des forces capillaires, aboutissant à un gradient de la fraction volumique liquide. Au fur et à mesure, ce drainage conduit à l'amincissement des films qui deviennent plus fragiles et plus perméables au gaz, l'assèchement de la mousse et par conséquent, la déformation des bulles en polyèdres ainsi qu'au regroupement du liquide au fond de la mousse jusqu'à qu'elle disparaisse complètement.

1.2.2. Le grossissement

Le grossissement correspond à une croissance de la taille des bulles en raison de la diffusion du gaz entre elles à travers les films minces. Ce processus est dû à une différence de pression de Laplace entre les bulles voisines et de tailles différentes. En effet, le gaz se diffuse des bulles les plus petites de forte pression vers les grosses bulles de plus faible pression jusqu'à ce que les premières se disparaissent complètement au profit des secondes. Cela engendre une diminution du nombre des bulles et une distribution non homogène de leurs tailles. L'évolution du phénomène de grossissement dans le temps est fortement liée au coefficient de diffusion effectif, à la solubilité du gaz, l'épaisseur du film mince, la distribution de taille des bulles, la fraction volumique liquide, la déformation des bulles et la tension superficielle de l'interface gaz-liquide ¹⁰.

1.2.3. La coalescence

La coalescence des mousses est due aux ruptures des films minces qui séparent les bulles de gaz, ce qui provoque la fusion de celles-ci et par conséquent l'augmentation de leurs tailles et la diminution de leurs nombres.

Afin de synthétiser une mousse solide similaire à celle à l'état liquide, ces phénomènes déstabilisants doivent être ralentis jusqu'à ce que l'étape de la solidification soit suffisamment avancée. La stabilité d'une mousse liquide peut être contrôlée par les facteurs suivants : l'ajout des agents stabilisants appropriés (tensioactifs, polymères, protéines, particules ou leurs mélanges) à des concentrations bien déterminées, l'ajout des précurseurs de polymérisation permettant de gélifier ou de solidifier la mousse immédiatement après sa production, l'ajout des gouttelettes d'huile susceptibles de cristalliser et agir comme des particules solides, l'utilisation d'un gaz moins solubles dans la phase liquide, l'augmentation de la viscoélasticité des interfaces, la diminution de la taille des bulles et de la fraction volumique liquide, l'élaboration des bulles très monodisperses...^{5,9,10}.

2. Les mousses polymères

2.1. Généralités et classifications

Les mousses polymères forment une sous-classe des mousses solides, constituées d'une matrice polymère. Elles sont formulées à partir d'un polymère fondu, des particules solides de polymère (soit dispersées dans un solvant qui sera éliminé par la solidification ou par frittage à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère) ou d'une solution de monomère ou de polymère réticulable ⁹. Les mousses polymères sont largement utilisées dans plusieurs domaines et applications telles que le transport, l'aéronautique, le maritime, la construction, les meubles, les vêtements, l'emballage, l'isolation thermique, phonique ou électrique, *etc.* Elles peuvent être classées sous nombreuses catégories en fonction des propriétés thermomécaniques du matériau, la structure cellulaire, la dureté du squelette de polymère, la densité, la taille des cellules, *etc.*

La matrice constituant une mousse polymère peut être d'élastomère (latex), thermoplastique (PP, PE, PS, PVC, ABS) ou thermodurcissable (PU, Epoxy, mousse phénolique).

En fonction de la structure cellulaire, les mousses polymères sont subdivisées en quatre catégories, selon la connectivité des cellules : les mousses à cellules ouvertes dont les pores se connectent entre eux en formant un réseau interconnecté, les mousses à cellules fermées dans lesquelles les pores sont isolés les uns des autres par des film minces, les mousses à cellules partiellement ouvertes qui sont des mousses à cellules fermées ayant des perforations sur les faces des cellules et les mousses à cellules mixtes contenant à la fois des porosités ouvertes et des porosités fermées ¹¹. Les deux derniers types de mousses sont des configurations intermédiaires entre les deux premières. Il a été prouvé que la géométrie cellulaire influence fortement les propriétés mécaniques, acoustiques et thermiques de la mousse et donc elle constitue un facteur crucial dans les applications finales. En effet, les mousses à cellules ouvertes sont plus flexibles que les mousses à cellules fermées, permettent au gaz de se déplacer librement à travers les cellules et absorbent le liquide lorsqu'elles y sont immergées. Ce type de mousses est souhaité pour des applications de traitement des eaux et d'isolation phonique parce qu'elles présentent une capacité d'absorption d'eau élevée et une bonne dissipation sonore. Cependant, les mousses à cellules fermées présentent une teneur élevée en polymère et une très faible perméabilité aux gaz. Elles sont également plus rigides, plus denses et plus résistantes à la compression par rapport aux mousses à cellules ouvertes. Les domaines d'application des mousses à cellules fermées sont la protection humaine et l'isolation thermique

puisqu'elles garantissent une bonne rigidité mécanique, limitent le mouvement d'air et capables de retenir les gaz à faible conductivité thermique ^{9,12}.

Les mousses polymères peuvent être également classées en trois catégories en fonction de la dureté du squelette polymère. En fait, elles peuvent être flexibles avec un module d'élasticité inférieur à 68,6 MPa, (les mousses de PVC, de poly(vinyl formale) (PVF) et de PP), semi-rigides avec un module d'élasticité compris entre 68,6 et 686 MPa, (les mousses PU) et rigides, ayant un module d'élasticité supérieur à 686 MPa (PU rigide, PS et les mousses phénoliques) ¹³.

La taille des cellules d'une mousse polymère peut aller de quelques nanomètres à quelques millimètres. Selon la taille des cellules, les mousses polymères peuvent être classées en macrocellulaires (> 100 µm), microcellulaires (de 1 à 100 µm), ultramicrocellulaires (de 0,1 à 1 µm) et nanocellulaires (0,1 à 100 nm) ¹⁴. La distribution des tailles peut être monodisperse ou polydispense. Elle est fortement liée au mécanisme de vieillissement de la mousse, au choix de la méthode de moussage et à la procédure de solidification.

En fonction de la densité, les mousses sont divisées en mousses à haute densité (ayant une densité supérieure à 0,4 g/cm³), à densité moyenne (la densité est comprise entre 0,1 et 0,4 g/cm³) et à faible densité (ayant une densité inférieure à 0,1 g/cm³) ¹³. Les mousses à faible densité sont principalement utilisées pour des applications d'isolation. Les mousses à densité moyenne sont plutôt utilisées dans l'industrie de l'emballage et de la construction. Cependant, les mousses à haute densité, qui présentent une résistance sensiblement plus élevée, peuvent souvent remplacer les plastiques ordinaires pour des applications où une conductivité électrique/thermique, une constante diélectrique, et un module de compression élevés ainsi qu'une grande flexibilité et un amortissement sont nécessaires ou requis.

2.2. Méthodes de fabrication des mousses polymères

Les mousses polymères peuvent être synthétisées par des méthodes de moussages mécaniques, physiques ou chimiques ^{9,15,16}.

Durant le processus mécanique, l'air est injecté dans une résine polymère par une forte agitation mécanique, ce qui conduit à l'expansion du volume de la résine. Puis par l'action d'un catalyseur ou d'un chauffage, la matrice polymère se durcit en piégeant dedans les bulles d'air. Cette technique peut être considérée comme verte car elle permet d'éviter l'utilisation des agents gonflants toxiques ou d'origine pétrochimique. Il s'agit d'un processus simple et de faible coût.

Le processus physique est basé sur l'utilisation des agents gonflants qui changent d'état physique lors du chauffage (évaporation d'un composé à basse température d'ébullition par mise sous un chauffage externe ou une réaction exothermique) ou en réduisant la pression du système. Les agents gonflants sont généralement des gaz inertes (pentane, toluène, hexane, dichloroéthane, chlorure de méthylène, éther, chlorofluorocarbonés, *etc.*) ou des gaz à l'état supercritique (CO₂ et N₂), qui peuvent être dissouts dans la matrice polymère^{13,17}.

Pendant le processus chimique, les gaz sont générés à la suite d'une réaction chimique, en particulier une décomposition thermique, ou par des interactions entre les constituants de la formulation. Les agents gonflants chimiques peuvent être inorganiques ou organiques¹³ tels que les carbonates, bicarbonate, borohydrure, azodicarbonamide, oléate de potassium, poudre de zinc, peroxyde d'hydrogène, isocyanate/eau, azoture, hydrazide, *etc.*^{13,16,18}. L'exemple industriel le plus connu est celle de synthèse des mousses PU dans lesquelles les gaz de dioxyde de carbone se forment après une réaction entre les isocyanates et l'eau.

Les mousses polymères peuvent également être fabriqués par l'incorporation de billes ou de microsphères dans le mélange moussant. Les billes sont remplies de gaz ou extensibles par chauffage externe ou réaction exothermique. Les microsphères sont sous forme de verre creux ou de billes de plastique creuses^{13,14}.

3. Les mousses phénoliques commerciales à base de phénol et de formaldéhyde

3.1. Historiques

En 1872, le chimiste allemand Adolph Von Baeyer a mené les premières expériences concrètes sur la condensation du phénol avec le formaldéhyde résultant en une substance goudronneuse qui ne semble pas accessible à l'analyse chimique. En 1902, le chimiste allemand C. H. Meyer a inventé la première résine synthétique phénol-formaldéhyde appelée Laccain dans le but de remplacer le shellac qui était utilisé comme isolant par l'industrie électrique. Ce produit n'a pas eu un succès commercial en raison de l'odeur qu'il laissait et parce qu'il n'a pas répondu aux exigences existantes telle que la résistance à la lumière. L'utilisation de la résine phénolique a été popularisée suite aux travaux de Leo Hendrik Baekeland¹⁹ qui a réussi à contrôler la réaction de condensation en ajustant la pression et la température avec précision. Les polymères phénol-formaldéhyde ont été les premiers polymères entièrement fabriqués à partir de molécules pétrochimiques et commercialisés avec succès sous le nom commercial «Bakelite» en référence à la société « General Bakelite Company »²⁰. Au début des années 40,

les mousses phénoliques ont été introduites et utilisées pour la première fois dans l'industrie allemande comme substitut du matériau de balsa ²¹. Au fil du temps, elles sont devenues moins populaires avec l'émergence d'autres matériaux tels que les mousses de polystyrène, de polyuréthane, ou de chlorure de polyvinyle, qui offraient moins de fragilité et de friabilité. Cependant, les nouvelles restrictions contre les incendies ont accru la demande de mousses phénoliques par rapport aux mousses susdénommées en raison de leurs faibles résistances au feu et aux gaz toxiques générés pendant la combustion.

3.2. Formulation des mousses phénoliques

La formulation des mousses phénoliques est principalement composée de résine phénolique, de tensioactifs, d'agents gonflants et d'agents de durcissement ²². En fonction de l'application envisagée, d'autres produits peuvent éventuellement être introduits dans la formulation, tels que des plastifiants, des fibres, des épaississants, des nanoparticules, des pigments et des retardateurs de flamme. La fabrication des mousses phénoliques repose sur la maîtrise de deux mécanismes, à savoir l'expansion de la résine et son durcissement qui doivent survenir simultanément. En effet, si l'expansion a lieu trop tôt, le matériau final risque de s'effondrer du fait du drainage et de la coalescence des bulles. Par contre, si le durcissement se déroule très rapidement, le gaz n'aura pas le temps de se développer dans le matériau pour former la mousse attendue.

La viscosité du mélange est un facteur crucial dans la synthèse des mousses phénoliques. D'une part, une faible viscosité facilite la préparation du mélange homogène et leur injection dans les pompes industrielles et n'empêche pas la formation et la croissance des bulles d'air dans le matériau ²²⁻²⁴. D'autre part, une viscosité élevée limite les mécanismes d'instabilités des mousses ²⁵. La viscosité affecte également la géométrie structurale de la mousse telles que l'épaisseur de paroi cellulaire et la taille des cellules et par conséquent affecte la densité finale du matériau ^{23,26}. De plus, d'autres paramètres peuvent également influencer sur les propriétés finales de la mousse, comme la température ²⁷, le pH ²⁸, le rapport molaire formaldéhyde/phénol ²⁹ et la teneur en eau ³⁰.

3.2.1. Les résines phénoliques

Les résines phénoliques sont couramment synthétisées à la suite d'une réaction exothermique de polycondensation entre le phénol et le formaldéhyde, pour donner un réseau tridimensionnel avec élimination de l'eau. Certains composés phénoliques substitués (crésol, résorcinol, bisphénol A *etc.*) peuvent être utilisés pour produire des résines phénoliques

particulières. Ces composés substitués permettent de diminuer la valence moyenne du précurseur et donc ils entraînent une diminution de la densité de réticulation du produit final ³¹. Les résines phénoliques peuvent être produites par deux voies fortement liées au pH du milieu et du rapport molaire des réactifs. La Figure 3 illustre les deux voies principales de la synthèse des résines phénoliques.

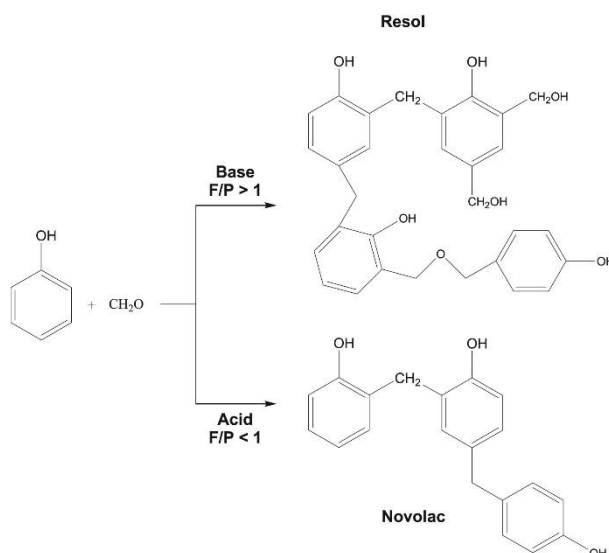


Figure 3: Les deux voies de synthèse des résines phénoliques

En milieu acide et avec un rapport molaire formaldéhyde/phénol inférieur à 1, des résines de type novolaque sont produites. Au début, le formaldéhyde se protone et réagit avec le phénol par une réaction d'addition électrophile pour former des fonctions méthylols en position ortho ou para du phénol. Ensuite, ces fonctions méthylols se protonent (milieu acide) et réagissent par condensation avec d'autres molécules phénol, conduisant à la formation des ponts méthylène et de l'eau (Figure 4). Les fonctions méthylols peuvent également réagir avec d'autres fonctions méthylol pour produire de l'eau et des liaisons diméthyléther. Ces dernières se convertissent en liaisons méthylène avec libération de formaldéhyde pendant l'étape de cuisson. Les réactions de condensation se poursuivent donnant lieu à la formation d'un enchainement macromoléculaire linéaire dans lequel les phénols sont reliés entre eux en position ortho-ortho, para-para ou ortho-para. Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans la préparation des résines novolaque sont l'acide oxalique, l'acide para-toluène sulfonique, l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique. La résine novolaque est également connue sous le nom de résine phénolique thermoplastique. Elle peut durcir en réseau du polymère infusible, insoluble et réticulé par chauffage prolongé en ajoutant du formaldéhyde ou un agent de durcissement tel que l'hexaméthylènetétramine (communément appelée hexamine).

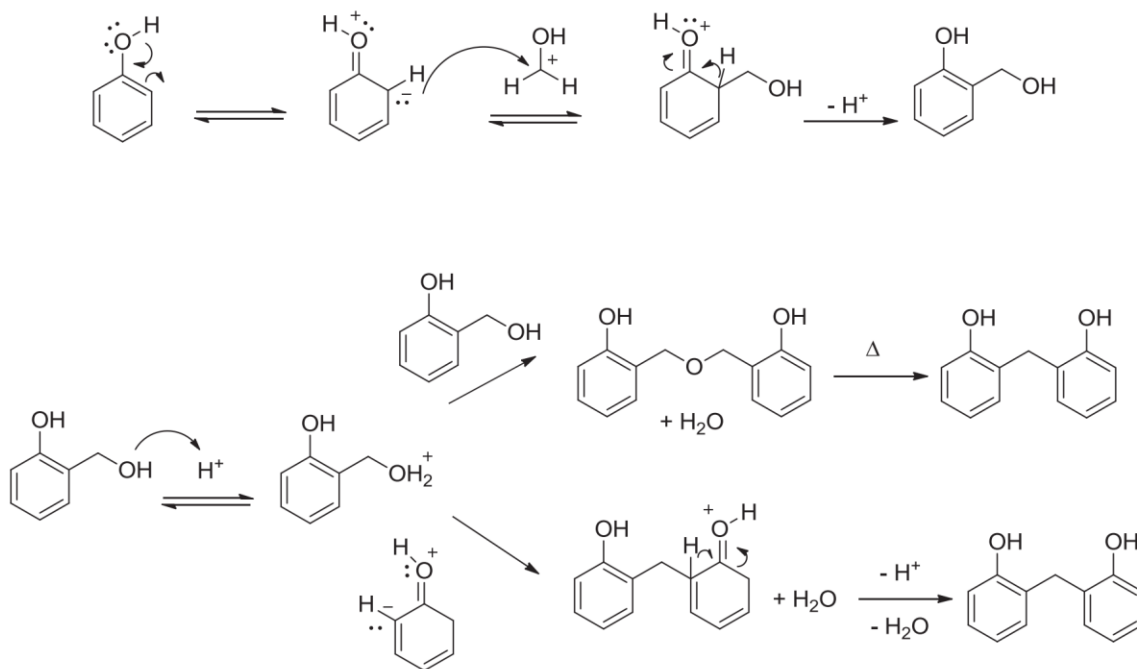


Figure 4: Mécanisme de formation d'une résine novolaque en milieu acide (pont ortho-ortho)

En milieu basique et avec un rapport molaire formaldéhyde/phénol supérieur à 1, des résines de type résolique sont produites. D'abord, les phénols se déprotonent en phénolates qui agissent avec un effet mésomère électrodonneur et activent ainsi la nucléophilie des atomes de carbone situés en positions ortho et para. Ces sites nucléophiles réagissent ensuite avec le formaldéhyde par addition et forment des mono-, di- et tri-méthylolphénols (Figure 5).

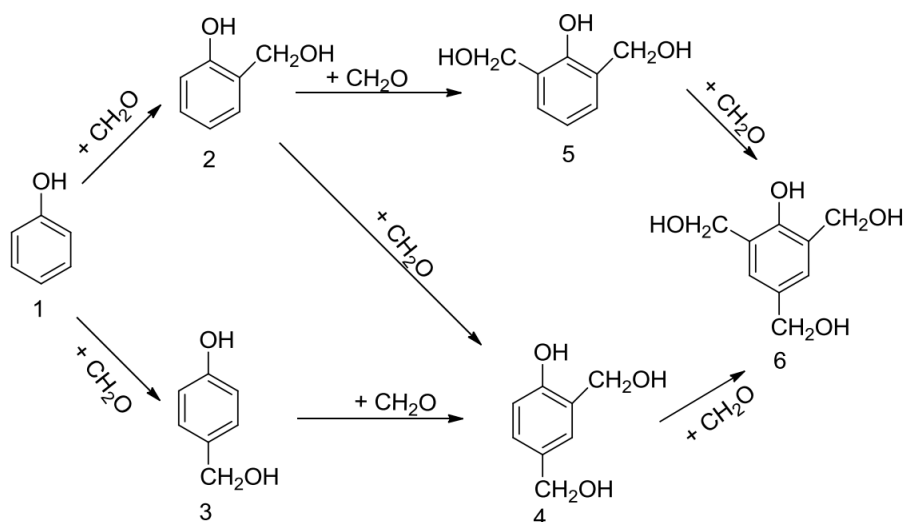


Figure 5: Réactions d'addition du formaldéhyde sur les cycles phénoliques

Les fonctions méthylols formées réagissent ensuite par condensation avec les phénols ou d'autres fonctions méthylols pour produire des liaisons méthylène ou diméthyléther respectivement. Les liaisons éther se convertissent en liaisons méthylène avec émission de

formaldéhyde pendant l'étape de durcissement (Figure 6). Les résines résoliques sont les plus utilisées dans la synthèse des mousses phénoliques.

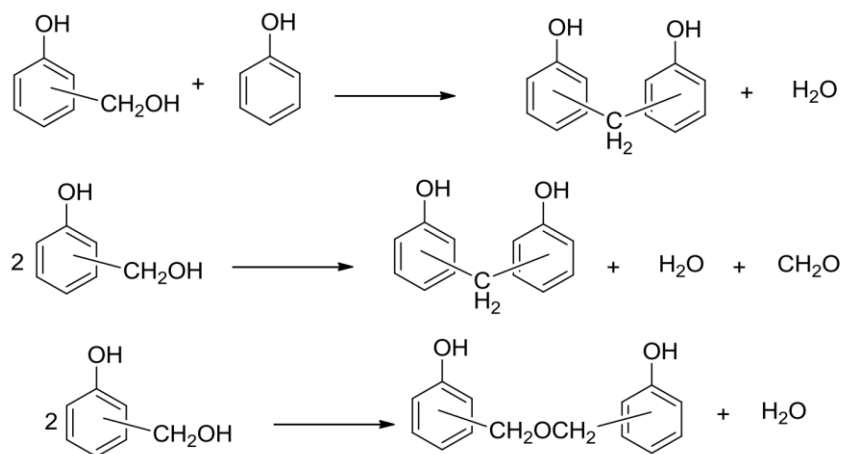


Figure 6: Les différentes possibilités de réactions de condensation entre le formaldéhyde et le phénol

Le catalyseur le plus populaire dans la préparation des résines résoliques est l'hydroxyde de sodium. Cependant, d'autres composés peuvent également être utilisés comme les hydroxydes alcalins (LiOH, KOH), les hydroxydes alcalino-terreux (Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ et Ba(OH)₂), les amines basiques (triéthylamine ou l'hexamine)²².

La synthèse des résines résoliques passent par trois stades en fonction du degré d'avancement de la polycondensation²²; En stade A, il se forme un prépolymère, appelé résol, de faible poids moléculaire avec des groupes méthylols attachés aux phénols. Ce produit est liquide ou pâteux, soluble et fusible. Une fois exposée à la chaleur, il se condense en premier temps pour donner un produit insoluble, infusible, mais susceptible de se ramollir, appelé Résitol (stade B). De nouveau, sous l'effet de la chaleur, ce dernier se condense pour donner un produit de masse moléculaire très élevée, nommé résite (stade C). Ce produit est dur, insoluble, infusible et présente une bonne propriété thermique.

3.2.2. Les tensioactifs

Les tensioactifs jouent un rôle important dans la préparation des mousses homogènes et stables pendant le processus de moussage jusqu'à la gélification/le durcissement de la résine³². Ils sont utilisés pour améliorer la compatibilité des réactifs en raison de leur caractère amphiphile (à la fois hydrophiles et hydrophobes), réduire l'énergie de surface nécessaire à la stabilisation des bulles, former des structures cellulaires uniformes et empêcher l'amincissement et la rupture des parois cellulaires pendant le moussage³³. Plusieurs types de tensioactifs ont été utilisés pour élaborer des mousses phénoliques tels que l'huile de silicone

(Tegostab, Dow Corning), l'huile de ricin éthoxylé, le Triton™ X-100 et le polyéthylène glycol sorbitan mono-oléate (souvent appelé le Tween)^{32,34-36}. Ce dernier est le plus utilisé³³. Il est également possible de combiner plusieurs tensioactifs afin d'obtenir certaines propriétés requises dans le matériau final. En effet, il a été rapporté que la combinaison des tensioactifs DC-193 et Tween 80 a amélioré l'uniformité des cellules et augmenté le nombre de cellules fermées dans la mousse ce qui a conduit à une amélioration de la résistance à la compression des mousses³⁴. Ainsi, Xu *et al.* ont rapporté que la combinaison d'un tensioactif non ionique (Tween 80) et anioniques (dodécyl sulfonate de sodium (SDS)) favorise la formation de cellules ouvertes et améliore la capacité d'absorption des mousses³⁷.

3.2.3. Les agents gonflants

Les agents gonflants sont également d'une grande importance car ils servent à générer une structure cellulaire de faible densité. Ils sont divisés en deux types ; physique (des composés liquides à basse température d'ébullition qui se transforment en gaz suite à une réaction exothermique) et chimique (des gaz générés suite à une réaction chimique ou une décomposition thermique). Le choix de l'agent gonflant repose sur le type des cellules requises dans le matériau final. En fait, les hydrocarbures hautement volatils et moins coûteux tels que l'hexane, le pentane, le cyclopentane ou les éthers de pétrole sont utilisés pour produire des cellules ouvertes. A la fin de la synthèse de la mousse, l'agent gonflant est remplacé par l'air en raison de sa forte volatilité³⁷⁻³⁹. Par contre, pour les mousses à cellules fermées, l'agent gonflant reste emprisonné dans les cellules du matériau final qui est généralement destiné pour une application d'isolation thermique. De ce fait, le choix de l'agent gonflant dépend de sa valeur de conductivité thermique, plus celle-ci est faible, meilleure est la propriété d'isolation de la mousse finale. Pendant des années, les chlorofluorocarbures ont été les agents gonflants de choix pour une application d'isolation thermique, mais ils ont été progressivement remplacés par d'autres composés tel qu'un mélange de pentane et d'hexane en raison de problèmes environnementaux et de leurs coûts élevés^{35,40}.

3.2.4. Les agents de durcissement

Dans le cas où la résine phénolique est de type résolique, un chauffage à haute température peut provoquer son durcissement. En réalité, un catalyseur acide est utilisé en tant qu'agent de durcissement. Ceci a pour effet à la fois d'accélérer la réaction de durcissement de la résine et de fournir une chaleur suffisante pour la vaporisation de l'agent gonflant, faisant ainsi l'expansion de la mousse²³. Des catalyseurs d'acides inorganiques, tels que l'acide

chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, et d'acides organiques, tels que l'acide p-toluène sulfonique, l'acide benzène sulfonique et l'acide phénol sulfonique, peuvent être utilisés dans la fabrication des mousses. En fait, ces derniers sont préférables car ils permettent d'éviter les problèmes de corrosion associés à l'utilisation des acides inorganiques. Dans certains cas, de petites quantités d'acide inorganique (par exemple, l'acide phosphorique) ont été ajoutées à l'acide organique pour augmenter la vitesse de réaction et/ou pour améliorer la résistance au feu de la mousse ^{22,41}.

3.3. Propriétés des mousses phénoliques

Les mousses phénoliques ont attirées l'attention des chercheurs et des industriels en raison de leurs propriétés thermiques exceptionnelles ²². Elles sont des matériaux thermodurcissables et rigides ayant une stabilité thermique élevée, une faible conductivité thermique, une excellente résistance au feu et aux produits chimiques. Elles dégagent de très faibles quantités de fumée et de gaz toxiques lors d'une combustion. Ces mousses présentent une tendance naturelle à développer une substance carbonneuse poreuse et isolante qui joue le rôle d'une barrière contre le feu. Au niveau de leur structure, les mousses phénoliques peuvent avoir des cellules ouvertes ou fermées. Toutes ces propriétés permettent aux mousses d'être utilisées dans diverses applications (l'isolation thermique, la dépollution des eaux usées, l'industrie florale et minière, *etc.*) ^{42,43}. Les mousses phénoliques peuvent être également utilisées comme précurseur pour préparer des mousses de carbone ou de graphite par un processus de carbonisation ou de graphitisation respectivement. Ces processus confèrent aux mousses une porosité élevée, une grande surface, une bonne résistance thermique (jusqu'à 3000 °C), une propriété de blindage contre les interférences électromagnétiques, une résistance à la corrosion, une faible conductivité thermique, un faible coefficient de dilatation thermique, une faible densité, un poids léger, une grande capacités d'absorption, une bonne résistance aux chocs thermiques et une propriété de conversion ou stockage d'énergie ⁴⁴⁻⁴⁷.

En raison des préoccupations croissantes concernant les problèmes environnementaux, sanitaires et économiques causés par divers constituants dérivés de pétrole, les matériaux biosourcés devient de plus en plus une exigence du monde moderne. Dans ce cadre, de nombreux travaux de recherches ont cherché à substituer partiellement ou complètement le phénol et le formaldéhyde dans les formulations des résines phénoliques par des ressources renouvelables et abondantes, en particulier les lignines et les tanins.

4. Les mousses phénoliques biosourcées à base de lignines

4.1. La lignine

La lignine est un biopolymère issue de la biomasse lignocellulosique (y compris les feuillus, les résineux et les herbes) avec une structure tridimensionnelle et hautement ramifiée⁴⁸. Elle constitue la principale source des composés phénoliques biosourcés et la deuxième macromolécule la plus abondante, après la cellulose, dans la nature. Elle se trouve principalement dans les parois cellulaires de la biomasse lignocellulosique où elle est attachée à la cellulose et aux hémicelluloses en formant une matrice appelée complexes lignine-glucides⁴⁹. La lignine joue un rôle important dans la croissance et le développement des plantes dont elle facilite le transport de l'eau, confère aux plantes sa rigidité et sa résistance mécanique et protège les parois cellulaires contre les ravageurs et les agents pathogènes⁵⁰. La proportion de lignine varie considérablement en fonction de plusieurs paramètres tels que l'espèce végétale, les couches des parois cellulaires, l'âge de la plante, le moment de la récolte, les conditions de culture et le processus d'extraction^{51,52}. Habituellement, elle diminue dans l'ordre suivant: résineux > feuillus > herbacées⁵³ et elle peut atteindre jusqu'à 40% de la composition de la biomasse sèche^{52,54}. Ainsi, la lignine représente environ 30% de tout le carbone organique non fossile sur la terre⁵⁵. Il a été estimé qu'environ 300 milliards de tonnes de lignine sont disponibles dans la biosphère et d'environ 20 milliards de tonnes de lignine sont produites annuellement par biosynthèse^{56,57}. En grande partie, la lignine est obtenue en tant que sous-produit des industries de la pâte à papier et de bioraffinerie. Environ 100 millions tonnes/an de lignine ont été produites dans le monde en 2015, ce chiffre devrait atteindre 225 millions de tonnes/an en 2030⁵⁸. Cependant, la plupart de la lignine produite est principalement brûlée pour générer de l'énergie et seulement un faible pourcentage (environ 2%) est actuellement commercialisé et valorisé dans des produits à valeur ajoutés. Cela est dû à la complexité, l'hétérogénéité, la polydispersité et la faible réactivité de la structure de la lignine, aux changements associés aux biomasses et aux processus traitement^{58,59}.

La lignine est considérée comme une alternative renouvelable, non alimentaire et biodégradable par rapport aux produits pétroliers peut être utiliser pour produire de (i) l'énergie (par production de la chaleur et des carburants) (ii) des produits chimiques et des matériaux (par production de composés aromatiques ou son utilisation en tant que macromolécule)⁵⁹.

Dans un contexte écologique et pour des raisons économiques, la valorisation et la transformation non énergétique des lignines ont ouvert de nouvelles opportunités. D'une part, les lignines telles que récupérées sans aucun traitement ou après des modifications chimiques

ont trouvé des applications potentielles dans plusieurs produits tels que les dispersants, tensioactifs, adhésifs, fibres de carbone, freins automobile, films, aérogels, hydrogels, mousses, biocomposites, *etc.* D'autre part, la dépolymérisation et la conversion de la lignine ont reçu un grand intérêt pour produire des carburants, des produits chimiques (benzène, toluène, xylène, phénol, syringaldéhyde, vanilline...) et des fragments moléculaires plus petits ^{52,60,61}.

4.2. Structure de la lignine

D'un point de vue chimique, la lignine est synthétisée à partir de la polymérisation oxydative de trois principaux monomères phénylpropane (l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et alcool sinapylique), catalysée par des enzymes telles que laccases, peroxydases et autres oxydases ⁶⁰. Ces alcools, appelés de monolignols, sont biosynthétisés à partir de la phénylalanine par une cascade de réactions enzymatiques ⁶¹. Chacun de ces alcools contient un cycle aromatique et une chaîne latérale de trois atomes de carbone appelés α , β et γ (Figure 7). Ils se différencient entre eux par le degré de substitution du groupement méthoxyle sur le cycle aromatique aux positions 3 et 5. Ces monolignols sont incorporés dans la lignine sous la forme de trois unités: p-hydroxyphényle (H, dérivé de l'alcool coumarylique, ne contient pas de groupe méthoxyle), gäiacyle (G, dérivé de l'alcool coniférylique, ayant un seul groupe méthoxyle) et syringyle (S, dérivé de l'alcool sinapylique, ayant deux groupes méthoxyle) où ils sont liés entre eux d'une manière non linéaire et aléatoire ^{51,62}. Le rapport entre ces unités est fortement dépendu de l'espèce végétale. En effet, la lignine de résineux (épicéa, pin) contient principalement des unités G avec des faibles teneurs d'unités H, tandis que la lignine de feuillus (eucalyptus, peuplier, bouleau) est composée d'unités G et S ainsi que de traces d'unités H. Dans le cas des plantes annuelles, la lignine englobe les trois unités (Tableau 1) ^{60,63}.

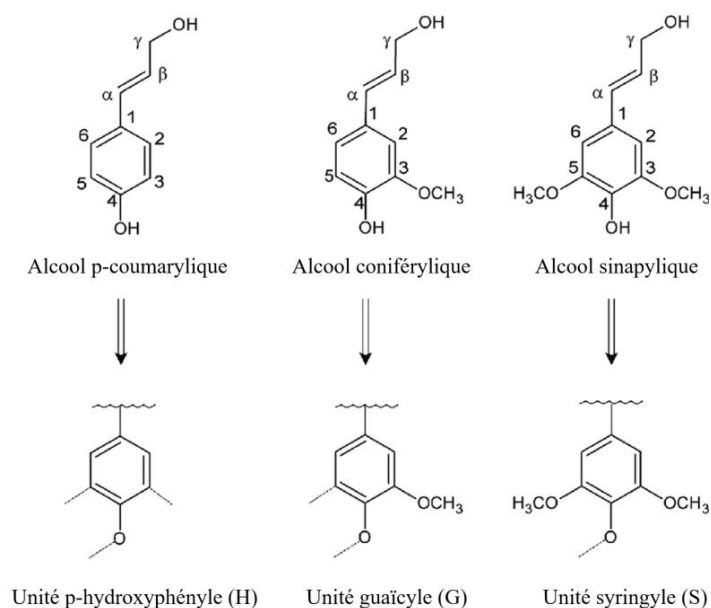


Figure 7: Les structures chimiques des monolignols et des unités constitutives correspondantes de la lignine

Tableau 1: Abondance des principales unités de lignine dans divers types de plantes ⁶⁰

Monolignols	Bois de résineux	Bois de feuillus	Herbe
<i>p</i> -Alcool de coumarylique (H)	0.5–3.4%	Trace	10–25%
Alcool de coniférylique (G)	90–95%	25–50%	25–50%
Alcool sinapylique (S)	0–1%	50–75%	25–50%

Pendant le processus de polymérisation, les unités monolignols se lient entre elles par une multitude de liaisons covalentes de type carbone-carbone ($C_{\beta}-C_{\beta}$, C_5-C_5 , $C_{\beta}-C_5$, $C_{\beta}-C_1$) et éther (C_4-O-C_5 , $C_{\alpha}-O-C_4$ et $C_{\beta}-O-C_4$) donnant lieu à une architecture moléculaire tridimensionnelle complexe. La Figure 8 présente les principaux types de liaisons dans une section de lignine de résineux. Parmi ces liaisons interunitaires, la $C_{\beta}-O-C_4$ est la plus fréquente dans la lignine (35–60% dans les résineux et 50–70% dans les feuillus) ⁶⁴. Les fonctions éther ($C_{\alpha}-O-C_4$ et $C_{\beta}-O-C_4$) sont considérées comme facilement clivables par rapport aux liaisons carbone-carbone en raison de leur faible énergie de liaison ⁶⁰. Elles peuvent être rompues facilement pendant les processus industriels de délignification conduisant ainsi à une forte diminution de la masse molaire de la lignine avec une quantité importante d'hydroxyles phénoliques.

Il convient également de noter que la structure chimique hautement ramifiée de la lignine contient une variété de groupements fonctionnels tels que les hydroxyles aliphatique et phénolique, les carbonyles et les méthoxyles aromatiques. Cette richesse en fonctions offre

plusieurs possibilités de valorisation de la lignine et lui suggère un rôle central dans la synthèse d'architecture supramoléculaire, en particulier dans la synthèse des résines et des mousses.

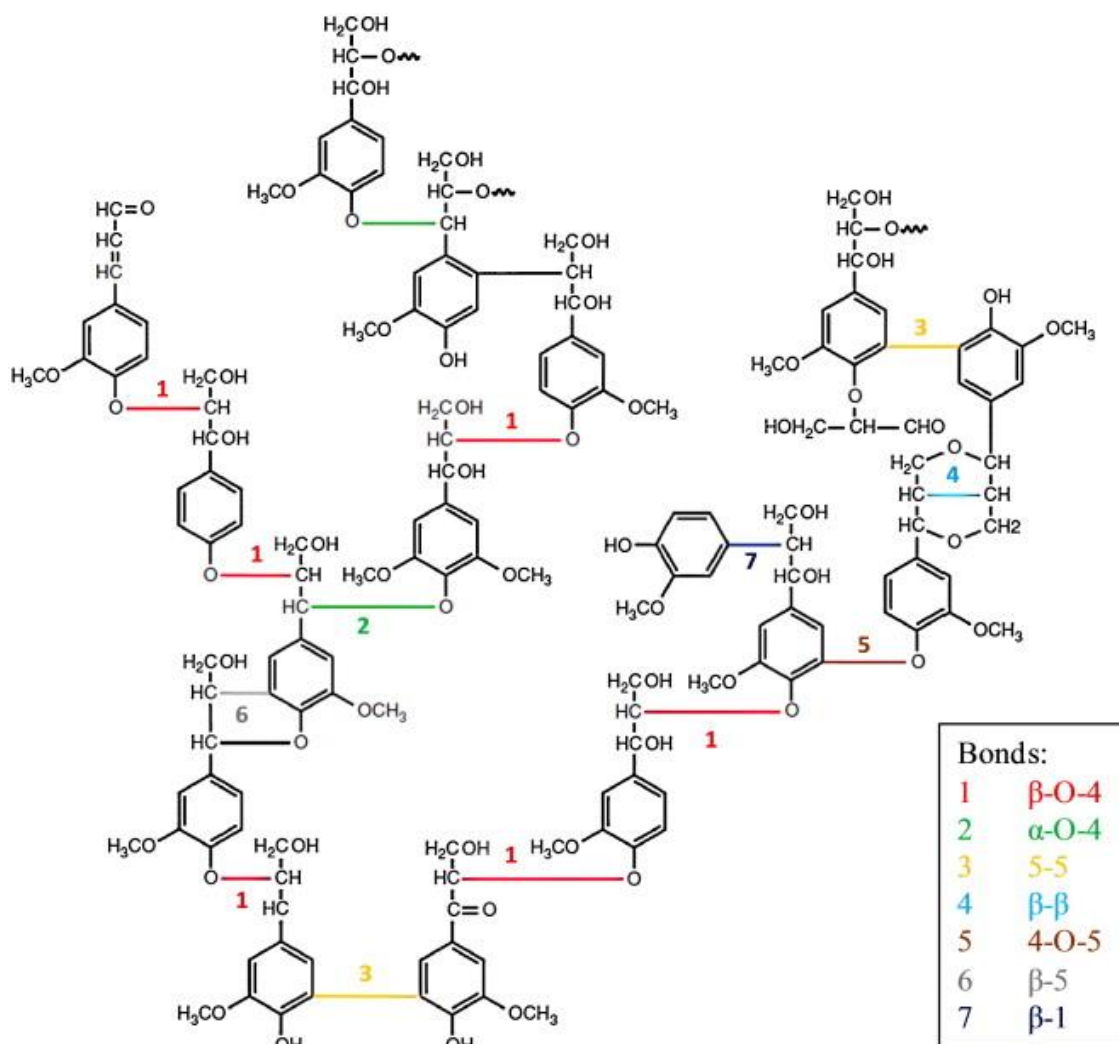


Figure 8: Les principales liaisons caractéristiques dans une section de lignine de résineux⁶⁴

4.3. Procédés d'extraction de lignines

La lignine peut être obtenue à partir du bois, des plantes annuelles ou des résidus agricoles par divers procédés d'extraction.

4.3.1. Le procédé kraft

Le procédé kraft est le plus appliqué dans le monde pour isoler la lignine des lignocellulosiques. Il consiste à traiter les copeaux de bois à haute température (150–180 °C) pendant environ deux heures en présence d'une quantité importante de sulfure de sodium (Na₂S) et de soude (pH initial entre 13 et 14)^{52,53}. Au cours de ce traitement, les liaisons qui lient la lignine à la cellulose se rompent ce qui permet d'isoler les fibres de cellulose par dissolution de la lignine dans la liqueur de pâte. Cette dernière, appelée liqueur noire,

contient une quantité importante d'hémicelluloses ainsi qu'un grand nombre de composés inorganiques⁶¹. Pendant la cuisson de la biomasse, deux réactions se produisent pour la lignine : La première réaction est la dépolymérisation (principalement rupture des liaisons éther) qui génèrent des fragments solubles de lignine et un taux élevé de groupements d'hydroxyles phénoliques. La deuxième réaction est la condensation qui forme de nouvelles liaisons carbone-carbone, générant une structure plus complexe et donc fortement différente de celle de la lignine native. La liqueur noire résultante de ce procédé est souvent concentrée dans des évaporateurs à 40–50% d'extrait sec, puis brûlée dans des chaudières de récupération pour fournir de l'énergie et recycler certains produits chimiques de cuisson⁵². Il convient de noter que le procédé kraft génère, chaque année, environ de 55 à 90 millions de tonnes de lignines dont seulement 2% de celle-ci sont récupérés par acidification de la liqueur noire et commercialisés sous la forme de produits à valeur ajoutée⁵².

4.3.2. Le procédé au sulfite: lignosulfonate

Le procédé au sulfite est basé sur une cuisson en présence du dioxyde de soufre aqueux et une base de sulfite/bisulfite de calcium, magnésium, sodium ou ammonium à des températures allant de 120 à 180 °C pendant 1 à 5 heures⁵³. Pendant la cuisson, les liaisons éther sont rompues et des groupements sulfonates sont incorporées dans la lignine en position C_α ou C_β avec un degré de sulfonation qui varie de 0,4 à 0,7 par unité de monomère phénylpropane^{53,61}. Les lignines récupérées de la liqueur de cuisson sont appelées lignosulfonates. Elles sont très solubles dans l'eau, ayant des poids moléculaires et des teneurs en soufre, glucides et impuretés inorganiques supérieures à celles de la lignine Kraft⁶⁰. Il est important de noter que le procédé au sulfite est moins utilisé en industrie, il génère environ 7 millions de tonnes par an. Cependant, les lignosulfonates sont les plus disponibles sur le marché avec une production de 1 million de tonnes par an et sont utilisés pour diverses applications industrielles telles que les dispersants, les liants, les tensioactifs, les adhésifs et les additifs pour les ciments^{52,65}.

4.3.3. Le procédé organosolv

Le procédé organosolv est considéré comme le plus respectueux de l'environnement par rapport aux procédés kraft et sulfite car il n'utilise pas généralement des produits chimiques sulfureux⁶⁰. Il est basé sur l'utilisation des solvants organiques tels que les alcools (méthanol, éthanol, butanol), les cétones (acétone), les éthers (dioxane, alcool tétrahydrofurfurylique) et les polyols (glycérol, éthylène glycol) ou un mélange eau/solvant organique à des températures

allant de 100 à 250 °C pendant 30 à 90 min avec un rapport liqueur/solide allant de 4:1 à 10:1⁶⁰. Ce procédé peut être amélioré par l'ajout d'un catalyseur acide inorganique (HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄) ou organique (acide acétique, formique ou oxalique). Ces derniers provoquent non seulement le clivage des liaisons éther et lignine glucides, mais ils favorisent également la réaction de condensation intramoléculaire (formation de nouvelles liaisons carbone-carbone), donnant lieu à une structure complexe de lignine⁶⁰. Il faut noter que les lignines organosolv sont très pures (contenant moins de 1% de glucides résiduels) et ayant une structure sans soufre, moins condensée et plus proche de celle de la lignine native^{60,65}. Malgré toutes ces qualités, la commercialisation de la lignine Organosolv est encore très limitée en raison du coût élevé de la récupération des solvants⁶⁰.

4.3.4. Le procédé à la soude

Le procédé à la soude est principalement appliqué à des plantes annuelles telles que la paille, le lin, la bagasse, le chanvre, le sisal, le kénaf et dans certaine mesure, les bois de feuillus. Il consiste à traiter ces biomasses dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sans mise en œuvre Na₂S, sous haute pression à une température de 140 à 170 °C⁶⁰. Ce procédé peut être amélioré par l'ajout de l'antraquinone (0,1%)⁵². Comme dans le procédé kraft, la liqueur noire est concentrée et brûlée pour des fins énergétiques ou bien traitée par un processus d'acidification pour récupérer de la lignine⁵². L'avantage de ce procédé réside dans l'absence du soufre dans la structure de la lignine. Cependant, l'un de ses problèmes majeurs est la teneur élevée en silice qui précipite avec la lignine ainsi que la variabilité de la matière première^{52,62}.

4.4. Méthodes de modification de la lignine pour préparer des résines et des mousses phénoliques biosourcées

En tant que ressource renouvelable, abondante et ayant une structure similaire aux résines phénoliques, la lignine a été considérée comme un précurseur important de biophénol pour substituer les produits à base de pétrole dans la fabrication des adhésifs, aérogels et mousses phénoliques biosourcés. Cependant, l'incorporation de lignine brute dans la synthèse de résines phénoliques reste toujours un défi en raison de son poids moléculaire élevé et de son encombrement stérique⁶⁶. En fait, la lignine possède moins de sites réactifs vis-à-vis au formaldéhyde par rapport au phénol, ce qui conduit à un produit final moins réticulé et de faible performance⁶⁷. Pour surmonter ces limitations, diverses méthodes de modification chimique de lignine ont été proposées dans la littérature depuis des décennies, telles que la phénolation, l'hydroxyméthylation, la déméthylation et la dépolymérisation⁶⁶. Cependant, il convient de

noter que la plupart des travaux rapportés dans la littérature ont étudié la valorisation de lignine modifiée dans des adhésifs, des mousses de polyuréthane et des fibres de carbone et très peu de recherches qu'ont étudié l'application de la lignine dans les mousses phénoliques.

4.4.1. Phénolation: Réaction avec le phénol

La phénolation est l'une des méthodes la plus courante pour la modification de la lignine. Elle consiste à faire réagir la lignine avec du phénol dans des conditions acides ou alcalines, conduisant à l'incorporation du phénol sur les chaînes latérales et les noyaux aromatiques de la lignine ^{68,69} (Figure 9). Cette modification chimique conduit à une amélioration de la réactivité de la lignine en augmentant le nombre de sites réactifs et la teneur en groupes hydroxyles phénoliques et en diminuant son poids moléculaire et sa polydispersité ⁶⁹. Ce dernier résultat est due au clivage des liaisons éther dans la lignine pendant la phénolation ^{69,70}. La lignine phénolée peut réagir facilement avec le formaldéhyde par une réaction de méthylation ⁶⁵.

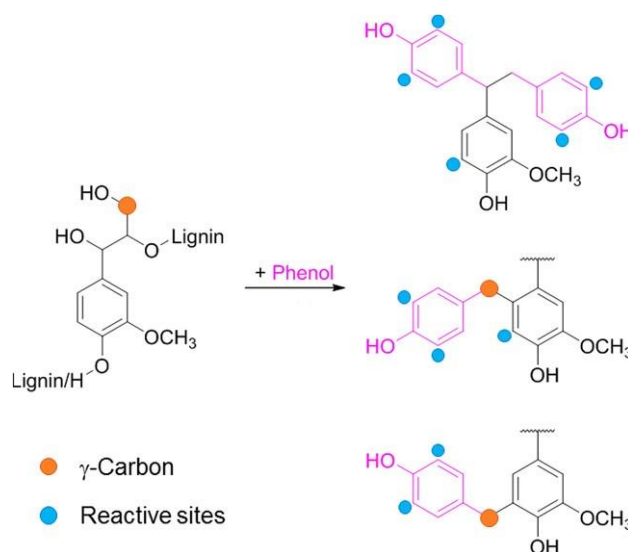


Figure 9: Réactions de phénolation de la lignine pour améliorer sa réactivité ⁶⁹

Hu *et al.* ont introduit la lignosulfonate phénolée (20 g de lignosulfonate pour 100 g de phénol, pH = 9 à 10 et un chauffage à 100–120 °C pendant 1 h) dans la synthèse du résine phénolique résolique ⁷¹. La résine modifiée a ensuite été utilisée avec des combinaisons appropriées d'agents gonflant (n-pentane), de tensioactif (Tween 80) et de catalyseur (acide sulfurique) pour préparer de mousse phénolique à base de lignine. La mousse résultante présentait une densité et une friabilité inférieures, un meilleur comportement thermique et une amélioration significative des propriétés de compression par rapport à celle de mousse obtenue à partir d'une résine conventionnelle. Ainsi, la mousse contenant de lignine présentait une

dispersion uniforme de cellules sphériques et un diamètre de cellule plus petit comparé à une structure beaucoup plus irrégulière de la mousse phénolique conventionnelle.

4.4.2. Hydroxyméthylation: Réaction avec le formaldéhyde

L'hydroxyméthylation consiste à introduire des groupements méthylols dans la structure de la lignine. De telle réaction est généralement réalisée avec du formaldéhyde dans des conditions alcalines. De telles réactions est similaire à celle qui se produit lors de la production des résines phénol formaldéhyde. Les groupes méthylols peuvent s'introduisent sur les cycles aromatiques de la lignine (si la position ortho du groupe hydroxyle phénolique est libre), via la réaction de Lederer-Manasse (Figure 10 a), sur les chaines latérales de la lignine au carbone C_α (si C_α a un proton et C_β a un carbonyle) via la réaction de Tollens (Figure 10 b) et au carbone C_β (s'il y a une double liaison entre C_α et C_β) via les réactions de Prings (Figure 10 c) ⁷². Des réactions secondaires indésirables peuvent se produire, y compris la réaction de Cannizzaro, dans laquelle le formaldéhyde réagit avec lui-même. Cependant, la réactivité de la lignine vis-à-vis le formaldéhyde dépend de leurs sources (résineux, feuillus ou herbe), des procédés d'extractions et des conditions de réaction. Pour une réaction d'hydroxyméthylation, la lignine de bois tendre est meilleure que la lignine de bois dur, en raison des positions ortho libres dans les unités gaïacyles.

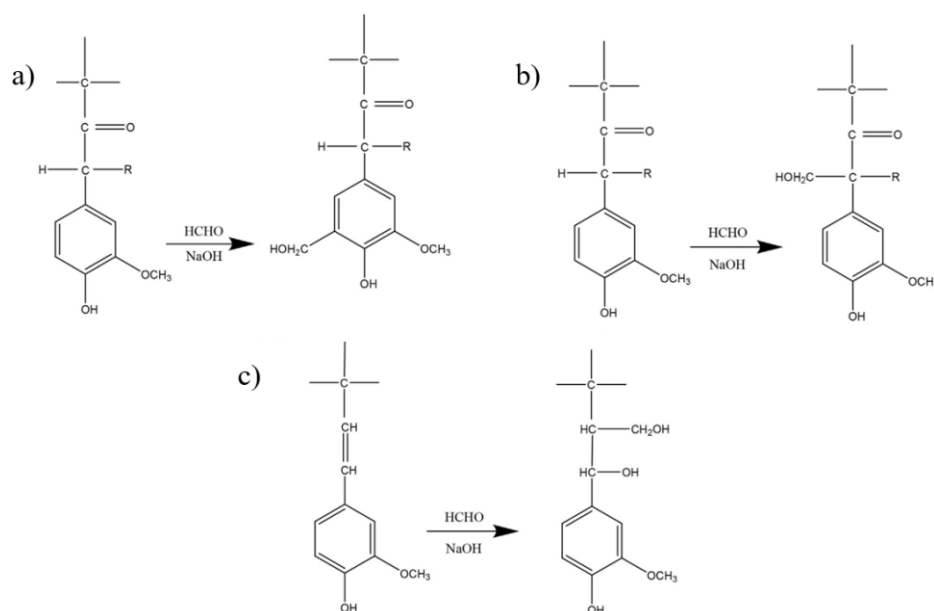


Figure 10: Réaction d'hydroxyméthylation de la lignine: a) réaction de Lederer-Manasse, b) réaction de Tollens et c) réaction de Prings ⁷²

La lignine hydroxyméthylée peut être ensuite incorporée dans la production des résines phénol-formaldéhyde par substitution partiel de phénol. Pendant l'étape de durcissement de la résine, les groupes méthylols formés réagissent avec les positions libres d'autres unités de lignine ou du phénol pour former des liaisons méthylène. La formation de ce réseau réticulé conduit à un matériau rigide. De Carvalho *et al.* ont utilisé de la lignine organosolv hydroxyméthylée pour remplacer 25% en poids de phénol dans la synthèse de mousse phénolique^{73,74}. Ils ont constaté que la mousse contenant de lignine a principalement des cellules fermées de taille uniforme et de petit diamètre tandis la mousse conventionnelle présente une morphologie à cellules ouvertes de taille et de forme irrégulières. Ainsi, une forte augmentation de la densité apparente, des propriétés mécaniques et de la conductivité thermique ont été obtenue en présence de la lignine⁷³. Cependant, une détérioration de comportement thermique des mousses contenant de lignine a été signalé à des température supérieur à 300 °C⁷⁴.

L'hydroxyméthylation de la lignine montre un potentiel pour substituer une portion du phénol, mais elle présente deux inconvénients majeurs qui limitent leur application à l'échelle industrielle: les réactions secondaires du formaldéhyde dont laquelle il réagit avec lui-même et les restrictions liées aux limitations des émissions de formaldéhyde. Pour surmonter ces inconvénients, le remplacement de formaldéhyde par d'autres aldéhydes pour modifier chimiquement la lignine représente une alternative intéressante pour l'environnement, qui élimine les émissions de formaldéhyde. Le glyoxal, le furfural et le glutaraldéhyde ont été proposés dans la littérature pour le développement des résines destinées pour des applications comme adhésifs.

4.4.3. Glyoxalation: Réaction avec le glyoxal

En raison de demande croissant des matériaux plus respectueux de l'environnement, la glyoxalation de la lignine (réaction de la lignine avec le glyoxal) est considéré comme une alternative de l'hydroxyméthylation⁷⁵. En fait, le glyoxal est un dialdéhyde non toxique, non volatil, qui peut être obtenus à partir de ressources naturelles tel que l'oxydation des lipides. Il a été proposé pour développer des adhésifs de bois à base de lignine⁷⁶. La glyoxalation de la lignine consiste à faire réagir la lignine avec du glyoxal dans des conditions alcalines (pH proche de 12.5) à des températures de 45 à 70 °C pendant 1 à 8 h (voire jusqu'à 24 h)⁷⁵. Les adhésifs à base de lignine glyoxalée ont produit des résultats satisfaisant aux exigences des normes internationales pour la fabrication de panneaux de particules de bois⁷⁷. L'analyse RMN

CP-MAS C^{13} révèle que le glyoxal réagit en particulier avec les sites ortho libres du cycle aromatique de lignine en formant des espèces hydroxyglyoxylées et des ponts de glyoxylène entre des fractions de lignine ⁷⁸. Ainsi, la réaction du glyoxal avec une lignine entraîne une diminution des groupes méthoxyles sur les noyaux aromatiques de la lignine, indiquant une augmentation de la réactivité des noyaux aromatiques de la lignine ⁷⁸. L'addition de glyoxal sur la structure de la lignine a été aussi confirmé par des analyses FTIR qui montrent une augmentation des intensités des groupes hydroxyle aliphatique secondaire (Figure 11) ⁷⁹. Cependant, certaines réactions secondaires peuvent se produire simultanément, comme la réaction de Cannizzaro du glyoxal, l'addition du glyoxal sur les chaînes latérales de la lignine et l'autocondensation des fragments de lignine ^{75,78}.

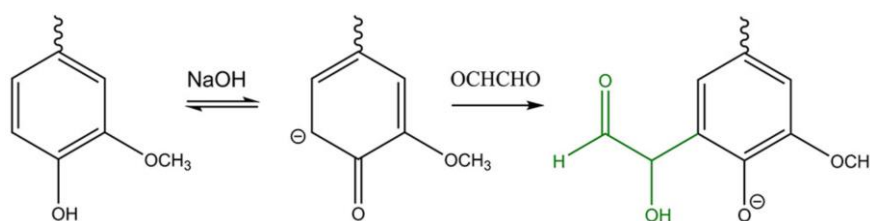


Figure 11: Réaction de glyoxalation de la lignine ⁷⁵

4.4.4. Furfurylation: Réaction avec le furfural ou l'alcool furfurylique

Le furfural est considéré comme un produit chimique plus écologique que le formaldéhyde car il peut être obtenu à partir des composés hémicellulosiques de la biomasse lignocellulosique telles que les tiges et les épis de maïs, la paille de blé, la bagasse de canne à sucre ou la balle de riz ⁸⁰. C'est un composé organique hétérocyclique contenant un cycle de furane et une fonction aldéhyde réactif en position C₂. Il est considéré comme l'un des produits chimiques les plus prometteurs pour fabriquer des monomères qui sont ensuite utilisés pour synthétiser des biopolymères ⁸¹. Aussi, l'alcool furfurylique représente le produit chimique le plus important dérivé du furfural, car sa production consomme environ 65% du furfural produit dans le monde ⁸²⁻⁸⁴. La production industrielle à grande échelle de l'alcool furfurylique est réalisée par hydrogénation catalytique du furfural en phase gazeuse ou liquide en utilisant des catalyseurs à base de cuivre. Le furfural et l'alcool furfurylique ont été impliqués dans le développement des résines thermodurcissables à faible impact environnemental. Ils peuvent réagir par des réactions de condensation avec des produits chimiques dérivés du pétrole tel que le phénol, le formaldéhyde, l'acétone et l'urée ou bien avec des composés biophénoliques comme la lignine ou les tanins.

L'association de la lignine avec le furfural ou l'alcool furfurylique peut être considéré comme une alternative idéale du phénol et du formaldéhyde dans l'industrie des résines

phénoliques^{85,86}. Le furfural ou l'alcool furfurylique peut facilement réagir avec le cycle phénolique de la lignine dans des conditions acides. Dongre *et al.* ont proposé un mécanisme de la réaction de condensation de la lignine avec le furfural (Figure 12)⁸⁵. Ils suggèrent que dans des conditions acides, les carbones C₂ et C₆ des unités phénylpropanoïdes fournissent une densité électronique élevée due à l'effet inductif du groupe alkyle en position C₁ et à l'effet de résonance des paires d'électrons sur l'oxygène du groupement méthoxyle. Cela rend les positions C₂ et C₆ des sites réactifs pour la substitution électrophile et peuvent donc se condenser avec le groupe aldéhyde électrophile dans le furfural. Liang *et al.* ont étudié également la réaction de réticulation entre la lignine et l'alcool furfurylique dans des conditions acides en utilisant la résonance magnétique nucléaire au carbone 13 (RMN ¹³C) et la spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS) (Figure 13)⁸⁷. Ils suggèrent que le groupe hydroxyméthyle de l'alcool furfurylique se copolymérise avec les positions libres du cycle aromatique de la lignine en formant des interconnexions de types Lignine-CH₂-Furane. La formation des liaisons éthers ou esters entre la lignine et les groupes hydroxyméthyle terminaux du furane est également possible sur la position C_α de la chaîne latérale propanoïde, les alcools et les éthers benzyliques et les acides carboxyliques de la lignine⁸⁸.

Cependant, des conditions acides entraînent également des mécanismes de dépolymérisation et de répolymérisation de la lignine et d'autocondensation furfural-furfural ou alcool furfurylique-alcool furfurylique (Figure 14). Ce dernier (autocondensation) conduit à une faible copolymérisation avec la lignine. Il peut être diminuer en ajoutant du formaldéhyde ou de glyoxal^{86,89}, ce qui permet donc d'améliorer la réticulation avec la lignine.

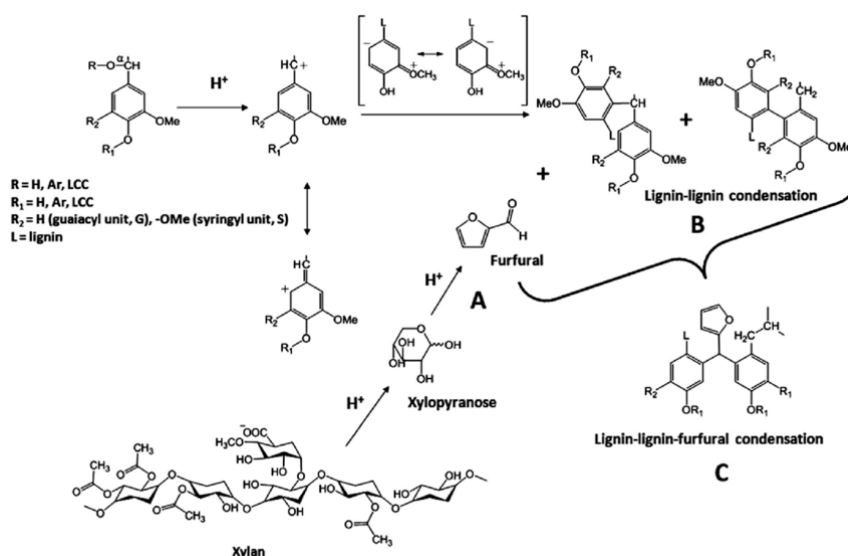


Figure 12: Mécanisme des produits de condensation lignine-furfural⁸⁵

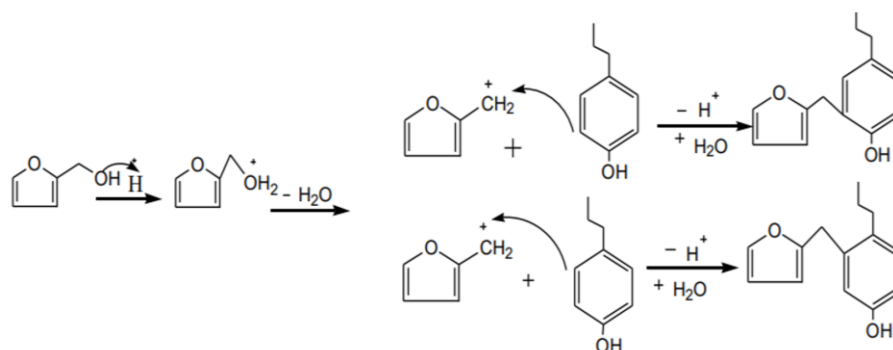


Figure 13: Mécanisme de réaction entre la lignine et l'alcool furfurylique ⁸⁷

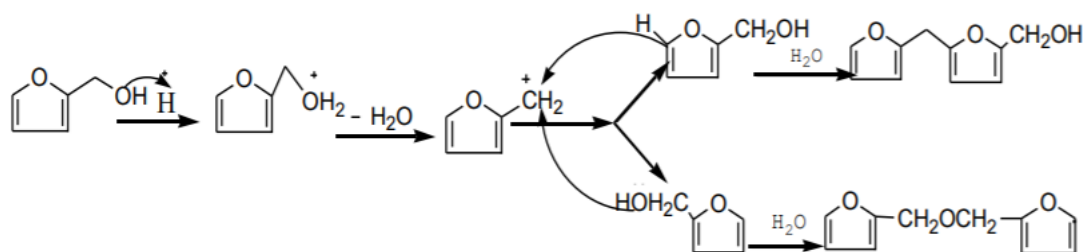


Figure 14: Réaction d'autocondensation de l'alcool furfurylique catalysée par l'acide ⁸⁷

4.4.5. Réaction de la lignine avec le glutaraldéhyde

La réticulation de la lignine avec le glutaraldéhyde est moins populaire comparé à celle avec de glyoxal ou d'alcool furfurylique. Da Silva *et al.* ont préparé avec succès des composites renforcés avec des fibres de bagasse de canne à sucre en utilisant des résines phénoliques biosourcés à base de lignine et de glutaraldéhyde ⁹⁰. Les résultats obtenus suggèrent que la lignine et le glutaraldéhyde peuvent remplacer le phénol et le formaldéhyde, respectivement. En fait la résine lignine-glutaraldéhyde a conféré au matériau composite une bonne adhérence et une meilleure résistance aux chocs et au flexion comparé au résine phénol-formaldéhyde.

5. Les mousses phénoliques biosourcées à base de tanins

5.1. Les tanins

Le terme «tanin» vient probablement de l'ancien mot gaulois «tann» qui désignait le chêne. Il a été utilisé pour la première fois en 1976, par A. Seguin pour désigner des substances présentes dans des extraits végétaux et qui sont utilisées pour transformer les peaux d'animaux en cuir ^{91,92}. En 1962, les tanins ont été décrit par Bate-Smith et Swain comme des composés polyphénoliques naturellement hydrosolubles ayant des poids moléculaires compris entre 500 et 3000 Da, capables de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines ⁹³. Les tanins se trouvent dans des proportions différentes dans toutes les plantes vasculaires, dans lesquelles

ils jouent un rôle défensif fondamental contre les attaques d'insectes et de champignons et rendent la digestion de la plante plus difficile pour les animaux en raison de leurs goût astringents. En revanche, dans les milieux aquatiques, les tanins sont présents dans les plantes non vasculaires telles que les algues, dans lesquelles ils ont divers rôles métaboliques tels que la construction de la paroi cellulaire, la défense contre les herbivores marins et la protection UV⁹⁴. Les tanins se trouvent dans presque toutes les parties de la plante, en particulier dans les tissus mous tels que les feuilles, les aiguilles et les écorces^{95,96}. Selon la ressource botanique, on les retrouve en grandes quantités dans les écorces du mimosa (*Acacia mearnsii*), du pin (*Pinus radiata*) et du chêne (*Quercus sp.*), dans le bois du quebracho (*Schinopsis sp.*) et du châtaignier (*Castanea sativa*), dans les feuilles du gambier (*Uncaria gambier*), du hamamélis et du thé vert et aussi dans diverses graines (cacao, guarana, kola, arec) *etc*^{97,98}.

Les tanins sont considérés comme étant les quatrième composants les plus abondants extraits de la biomasse après la cellulose, les hémicelluloses et la lignine⁹⁷. Ils représentent également la deuxième source la plus répandue de polyphénols après la lignine. En raison de leur abondance et leur nature phénolique antioxydant, les tanins sont largement utilisés dans différents domaines tels que l'industrie du tannage du cuir, chimique, pharmaceutique, médicale ou alimentaire. Ils sont considérés comme une source attrayante pour la fabrication de divers biomatériaux (adhésifs (en particulier les adhésifs pour le bois), mousses, adsorbants des métaux lourds, produits de préservation du bois, inhibiteurs de corrosion, revêtements de surface, films plastiques, *etc.*^{96,99}.

5.2. Classification générale des tanins

Selon leurs structures chimiques, les tanins peuvent être divisés en quatre classes, à savoir les tanins hydrolysables, condensés, complexes et phlorotanins¹⁰⁰.

5.2.1. Les tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables sont des composés contenant un noyau central de sucre, principalement le β -D-glucose, estérifié avec des produits phénoliques simples comme l'acide gallique, l'acide digallique (constitué de deux unités d'acide gallique liés par une liaison depside entre le groupe carboxyle d'une molécule et l'un des groupes hydroxyles en position méta de l'autre) et l'acide hexahydroxydiphénique (Figure 15)¹⁰¹. Ils tirent leur nom de leur facilité à s'hydrolyser par traitement avec de l'eau chaude, des acides, des bases ou avec des enzymes (tannases)¹⁰². Ils sont généralement subdivisés en deux groupes à savoir les gallotanins et les éllagitanins (Figure 15).

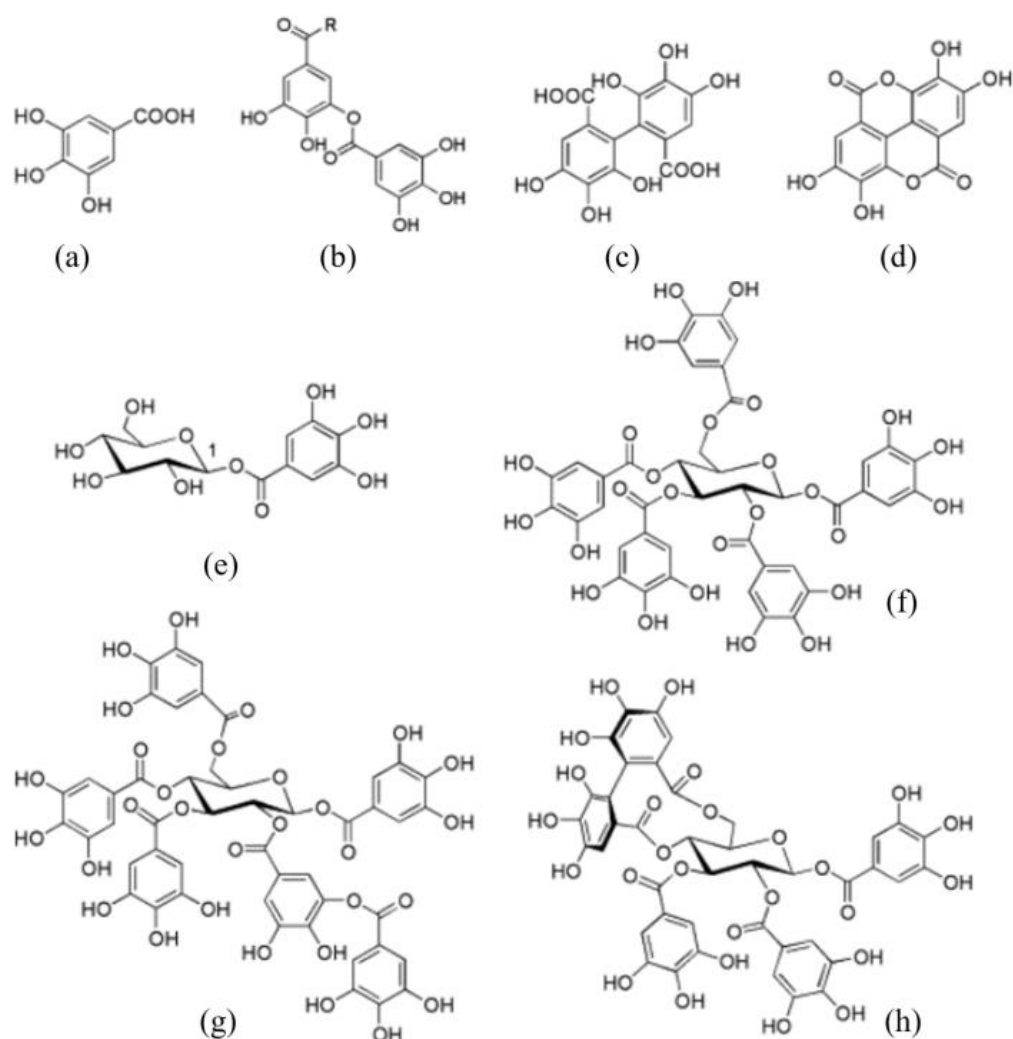


Figure 15: Structures caractéristiques des tanins hydrolysables: acide gallique (a) ; acide digallique (b); acide hexahydroxydiphénique (c); acide éllagique (d); β -glucogalline (e) ; β -penta-O-galloyl-D-glucopyranose (f) ; 2-O-dimalloyl-1,3,4,6-tétra-O-galloyl- β -D-glucopyranose: exemple de gallotanin hexagalloylé (g) ; tellimagrandine II: un éllagitanin typique (h) ¹⁰³

Les gallotanins sont constitués d'une molécule centrale, comme le glucose, partiellement ou totalement substituées par des unités galloyles (acide gallique) ¹⁰⁴. La β -glucogalline (1-O-galloyl- β -D-glucopyranose) est le composé le plus simple de ce groupe et considéré comme le premier précurseur des tanins hydrolysables ¹⁰³. La substitution croissante de ce monoester conduit à un dérivé de glucose entièrement galloylé : le β -penta-O-galloyl-D-glucopyranose ¹⁰³. Aussi, les unités galloyles peuvent méta-depsidiquement liées avec une ou plusieurs unités galloyles, donnant lieu à la formation des métabolites de poids moléculaire élevé pouvant contenir jusqu'à 10, et parfois plus, unités galloyles ^{101,103}.

Les éllagitanins sont caractérisés par la présence des unités hexahydroxydiphényles (HHDP) ¹⁰⁴. Ces dernières résultent des réactions de couplage oxydatif d'au moins deux unités galloyles par leurs atomes de carbone aromatiques ¹⁰⁴. Lors de l'hydrolyse avec un acide et/ou

une base de ces tanins, les unités HHDP liés se libèrent sous forme d'acide hexahydroxydiphénique qui subit un réarrangement spontané en dilactone : l'acide éllagique ¹⁰². Les éllagitanins sont reconnus comme le plus grand groupe de tanins, avec plus de 500 produits naturels caractérisés à ce jour ¹⁰⁴. Cette diversité structurale de ces composés est due aux nombreuses possibilités de réactions de couplage oxydatif intra et intermoléculaire, conduisant à la formation de nouvelles liaisons C–C et C–O, et de ruptures oxydatives et hydrolytiques des cycles aromatiques, ainsi que d'autres transformations chimiques tels que l'ouverture du noyau de D-glucopyranose, la formation de liaisons C-arylglicosidiques et des réactions de condensation au centre glucose C₁ ^{101,105}. Toutes ses modifications structurales donnent naissance à de nombreux composés oligomères ayant un poids moléculaire compris entre 2000 et 5000 Da ¹⁰⁶.

5.2.2. Les tanins condensés

Les tanins condensés, appelés aussi tanins proanthocyanidines, sont le type de tanins le plus abondant et représentent plus de 90% de la production mondiale de tanins commerciale ¹⁰⁷. Ils sont des oligomères (2-10 monomères) ou des polymères (>10 monomères) d'unités flavonoïdes, qui sont liées entre elles par des liaisons carbone-carbone de type C₄→C₈ ou C₄→C₆ ¹⁰⁴. Chaque unité monoflavonoïde est constituée de deux anneaux phénoliques (A et B) de réactivité différente, délimités par trois atomes de carbone, qui forment un hétérocycle oxygéné (cycle C) (Figure 16). Ils contiennent également des glucides, tels que les résidus décomposés d'hémicelluloses et les hexoses, pentoses et disaccharides, ainsi que de traces d'acides aminés et iminés ⁹⁶. Sous forme oligomère, ils sont solubles dans l'eau, alors que sous forme de polymères de flavonoïdes, ils ont une faible solubilité dans l'eau ⁹⁷. Le degré de polymérisation des tanins condensés varie considérablement de quelques molécules flavonoïdes à plus de 50 et leurs poids moléculaires peuvent être supérieurs à 30 000 Da ¹⁰⁸.

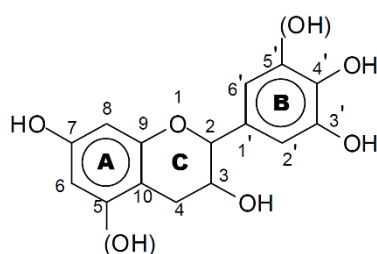


Figure 16: Schéma d'une unité flavonoïde (flavan-3-ol) et sa numérotation

Les unités flavonoïdes peuvent avoir des structures différentes selon la configuration des anneaux phénoliques A et B : avec ou sans groupement hydroxyle en positions 5 et 5'. L'anneau A peut-être de type résorcinol (possède un seul groupe hydroxyle en C₇) ou

phloroglucinol (possède deux groupes hydroxyles en C₅ et C₇), tandis que l'anneau B peut apparaître sous forme d'unités catéchol (possède deux groupes hydroxyles en C_{3'} et C_{4'}) ou pyrogallol (possède trois groupes hydroxyles en C_{3'}, C_{4'} et C_{5'}). Ces différentes configurations génèrent quatre types principaux de monoflavonoïdes et de polyflavonoïdes dans diverses proportions (Tableau 2 et Figure 17).

Tableau 2: Nomenclature des monoflavonoïdes et de polyflavonoïdes en fonction des différents types d'anneaux A et B

Type de l'anneau A	Type de l'anneau B	Monoflavonoïde	Polyflavonoïde
Résorcinol	Catéchol	Fisetinidol	Profisetinidine
Résorcinol	Pyrogallol	Robinetinidol	Prorobinetinidine
Phloroglucinol	Catéchol	Catéchine	Procyanidine
Phloroglucinol	Pyrogallol	Gallocatéchine	Prodelphinidine

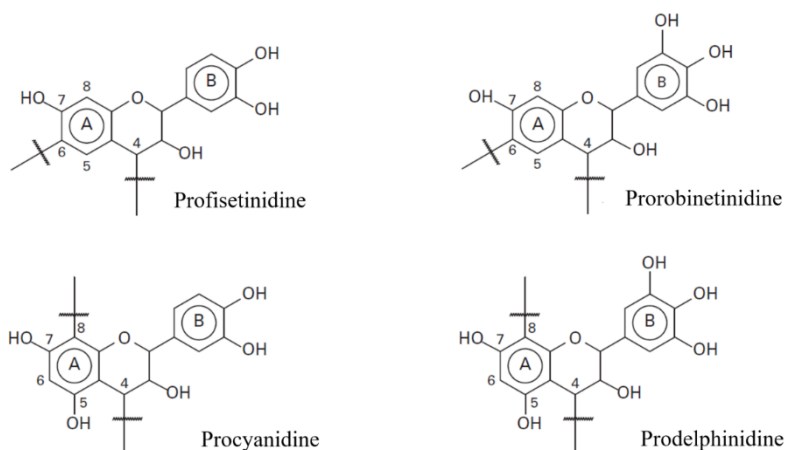


Figure 17: Structures des polyflavonoïdes

La composition et les propriétés des tanins condensés dépendent fortement de l'espèce végétale utilisée pour l'extraction. Par exemple, les deux principaux tanins disponibles industriellement, à savoir les tanins de quebracho et de mimosa, sont majoritairement composés de profisetinidines et de prorobinetinidines respectivement. Le tanin de quebracho est composé de 20 à 30 % de robinetinidol et de 70 à 80 % de fisetinidol tandis que le tanin de mimosa est principalement composé de 50 à 70 % de robinetinidol et de 15 à 25 % de fisetinidol ¹⁰⁹. Dans les tannins composés principalement de profisetidines et de prorobinetidines, les unités flavonoïdes sont majoritairement connectées par des liaisons C₄-C₆, tandis que dans les tanins principalement composés de procyanidines et de prodelphinidines, la liaison interflavonoïde C₄-C₈ est prédominante ¹¹⁰.

5.2.3. Les tanins complexes

Les tanins complexes ont été découverts en 1985, constitués d'une unité flavonoïde et d'une unité de gallotanin ou d'ellagitanin ^{104,111}. Un exemple typique de ce type de tanins est l'Acutissimin A, qui est composée d'une unité flavogallonyle liée à un polyol dérivé du D-glucose en C₁ et aux trois autres ponts esters hydrolysables (Figure 18) ¹⁰⁴.

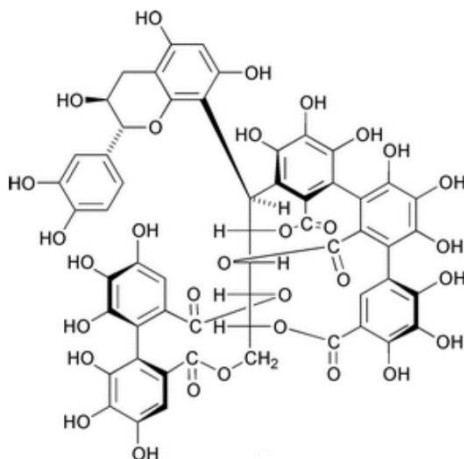


Figure 18: Structure d'Acutissimin A : un exemple typique de tanins complexes

5.2.4. Les phlorotanins

Les phlorotanins sont des oligomères et des polymères du phloroglucinol (1,3,5-trihydroxybenzène) (Figure 19) liés par des couplages oxydatifs de type aryl-aryl (C–C) et/ou diaryl éther (C–O–C) ^{97,112}. Ce sont des substances hautement hydrophiles et présentent une large gamme de tailles moléculaires (varie entre 126 et 650 000 Da) ¹¹³. Ils sont largement répandus dans les algues brunes et dans certaines algues rouges ^{112,114}. Selon le type de liaison entre les unités phloroglucinol, ils peuvent être classés en quatre sous-groupes: les phlorotanins à liaison éther (fuhalols et phloréthols), à liaison phényle (fucols), à liaison éther et phényle (fucophloréthols), et à liaison dibenzodioxine (eckols et carmalols) ¹¹⁴.

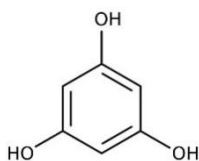


Figure 19: structure de phloroglucinol

5.3. Réaction de polycondensation avec les tanins

En raison de leur réactivité élevée, les tanins condensés sont les plus utilisés dans la synthèse des résines et des mousses phénoliques comparé aux tanins hydrolysables. Aussi, de nombreux travaux de recherche ont été centrés autour de deux approches principaux : (i) l'utilisation de durcisseurs, et (ii) l'autocondensation des tannins ^{99,107} pour développer des

résines à base de tanins condensés. Par conséquent, nous représentons principalement dans cette section les réactions de polycondensation et d'autocondensation des tanins condensés.

5.3.1. Réaction des tanins avec le formaldéhyde

Les tanins, étant de nature phénolique, réagissent avec le formaldéhyde d'une manière similaire à celle de la réaction du formaldéhyde avec le phénol, que ce soit en milieu acide ou basique. Avec les tanins condensés, le formaldéhyde réagit principalement avec l'un des deux sites réactifs de l'anneau A (C₆ ou C₈), en raison de leur forte nucléophilie, pour former des ponts méthylène et diméthylène-éther (Figure 20)¹¹⁵. Ces derniers sont aisément réarrangés pour former des ponts méthylènes avec libération de formaldéhyde. Ces ponts sont produits en position C₈ lorsque l'anneau A est de type résorcinol ou en position C₆ lorsque l'anneau A est de type phloroglucinol, le deuxième site est déjà engagé dans une liaison interflavonoïde¹¹⁶. L'anneau B que ce soit de type pyrogallol ou catéchol est beaucoup moins réactif que l'anneau A. Ceci est dû aux groupements hydroxyles adjacents qui provoquent une activation de la globalité de l'anneau B sans localisation de la réactivité sur un carbone contrairement à l'anneau A. Cependant, la substitution aromatique électrophile avec l'anneau B peut avoir lieu en position C_{2'} et C_{6'} à des pH relativement élevés (environ 10) suite au formation d'anions ou bien en présence d'un excès de formaldéhyde et une longue exposition à la chaleur^{98,115}.

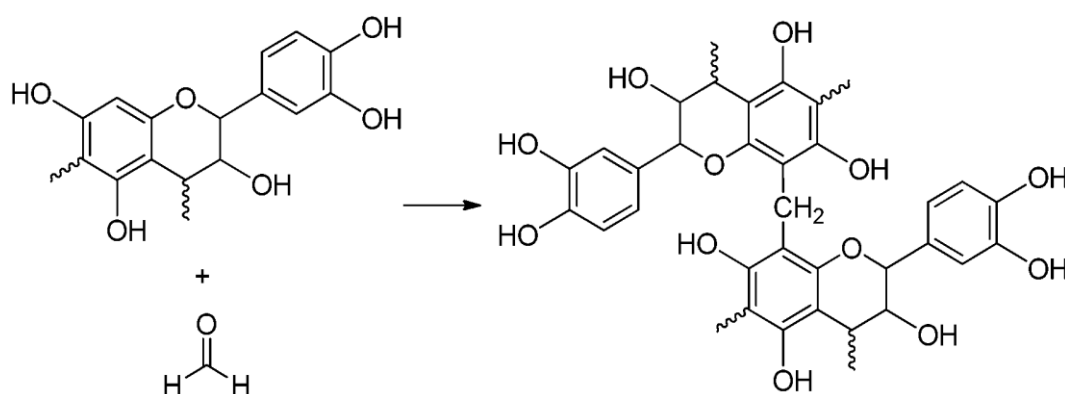


Figure 20: Réaction de polymérisation du tanin condensé avec du formaldéhyde

De la même manière, le formaldéhyde peut réagir en deux étapes avec les sites libres des unités galloyles des tanins hydrolysables. La première étape consiste à la formation des groupements méthylols par substitution aromatique électrophile en position ortho de carbone portant le groupement carboxylique. La deuxième étape est la condensation pour former des ponts méthylènes (Figure 21), résultant des réactions de groupements méthylols avec un autre site libre en position ortho en libérant de l'eau, ou bien avec un autre groupement méthylol en libérant simultanément de l'eau et de formaldéhyde¹¹⁷⁻¹¹⁹. De cette manière et avec un

traitement acide, les tanins hydrolysables se transforment en résine de tanin insoluble en milieu acide et basique ¹¹⁸.

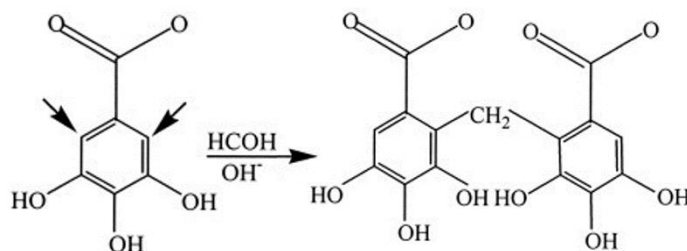


Figure 21: Réaction des unités galloyles dans le tanin hydrolysable avec le formaldéhyde

Afin de produire des résines de tanin à faible ou sans émission du formaldéhyde, une vaste gamme d'agents de réticulation a été utilisés et comparés au formaldéhyde tels que l'hexamine, le glyoxal, le glutaraldéhyde, l'alcool furfurylique, le furaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, l'isobutyraldéhyde, le benzaldéhyde, *etc* ¹²⁰⁻¹²³. Il apparaît que la cinétique de réaction de tanin avec du formaldéhyde est plus rapide que celle observé avec les autres agents de réticulation. Dans un travail réalisé par Vázquez *et al.*, la vitesse de durcissement des extraits de tanin de châtaignier (*Castanea sativa*) le plus élevé a été obtenu avec du paraformaldéhyde suivi de glyoxal > hexamine ¹²¹. L'utilisation des deux derniers nécessitait des températures plus élevées pour atteindre un durcissement chimique complet en un temps raisonnable. Selon une étude de Ballerini *et al.* comparant les temps de gel et donc les vitesses de durcissement d'une solution de tanin de pin radiata avec du paraformaldéhyde ou du glyoxal comme durcisseur à différents pH, la résine tanin-glyoxal présentait des temps de gel dans la gamme de pH de 8 à 9,5 similaires à ceux obtenus avec de résine tanin-paraformaldéhyde à pH compris entre 6 et 7 ¹²⁴. Cependant, la cohésion interne dans les panneaux de particules fabriqués avec la résine tanin-glyoxal est plus faible que celle des panneaux à base de tanin-paraformaldéhyde. D'autres études ont été menées pour avoir des informations sur la réactivité de formaldéhyde, du glyoxal et du glutaraldéhyde avec du tanin de pin (composé majoritairement de procyanidine et de prodelpinidine). Il ressort que la réactivité peut être classée comme suit: formaldéhyde > glyoxal >> glutaraldéhyde ¹²². Malgré leurs faible réactivité, l'utilisation des agents de réticulation autre que le formaldéhyde a pour effet de réduire non seulement les émissions de formaldéhyde mais également de prolonger la durée de conservation des résines, ce qui les rend viable industriellement.

5.3.2. Réaction des tanins avec le glyoxal

Dans une étude récente, la réaction de polymérisation de tanin avec le glyoxal a été étudié en détaillée par des analyses de spectroscopie RMN ¹³C à l'état solide et de spectroscopie

infrarouge à transformée de Fourier ¹¹⁵. Il a été révélé que les polymères de tanin-glyoxal sont généralement élastiques et nécessitent des températures de durcissement d'au moins 90 °C. En effet, le glyoxal réagit avec les positions activées du flavonoïde en produisant des ponts de réticulation de type énolique ($-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$ \leftrightarrow $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$) et diolique ($-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$) ^{115,125}. Aussi, le glyoxal peut réagir partiellement avec le tanin ou bien avec lui-même pour former une chaîne du glyoxal, telle que $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-$. La Figure 22 montre le pont de réticulation principale ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{Ar}$) du tanin polymérisé avec le glyoxal. Le glyoxal peut améliorer la stabilité thermique et le rendement en charbon des polymères de tanin. Phuriragpitikhon *et al.* ont rapporté que la perte de poids du polymère de tanin-glyoxal autour de 800 °C sous azote (résidu de carbone de 27%) est inférieure à celle d'oligomères dérivés de l'autocondensation de tanin condensé de mimosa (résidu de carbone de 22%) ¹²⁶.

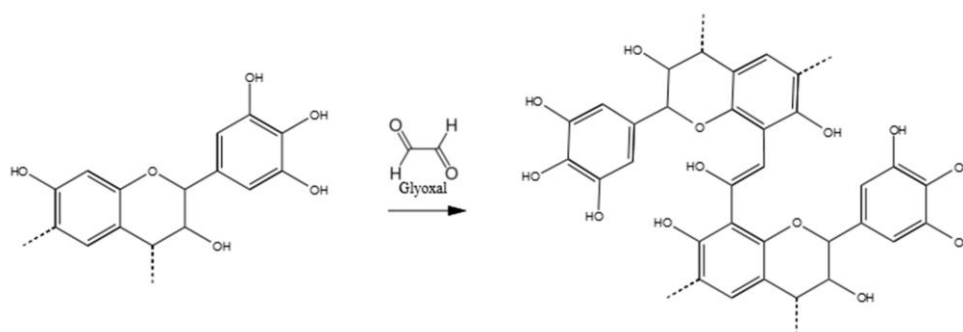


Figure 22: Réaction de réticulation principale du tanin avec le glyoxal

5.3.3. Réaction des tanins avec l'hexamine

L'hexamine est un autre agent de réticulation utilisé depuis les années 1950 pour remplacer le formaldéhyde dans la synthèse des résines phénoliques à base de tanins ¹²⁷. C'est un composé fortement soluble dans l'eau, synthétisé par une réaction de condensation en phase liquide ou gazeuse entre le formaldéhyde et l'ammoniac sous un rapport molaire 6:4 ¹²⁸. Il se décompose en formaldéhyde et ammoniac dans des conditions acides et triéthylamine dans des conditions alcalines ¹²⁹. Cependant, dans certaines conditions, la production de formaldéhyde à partir d'hexamine peut être fortement réduite voire éliminée ¹³⁰. Il a été prouvé que lorsque des sites nucléophiles très réactifs tels que ceux des tanins condensés sont présentes dans le milieu, l'hexamine se décompose lentement en formant des groupements fortement réactifs de type méthylène amino-imine ($\text{CH}_2=\text{N}-\text{CH}_2^+$) ¹³¹. Ces derniers réagissent très rapidement avec les sites nucléophiles du tanin en formant de ponts benzylamine (Figure 23). Il est important d'indiquer que le mécanisme de décomposition de l'hexamine et la réactivité des tanins dépend fortement du pH. Il a été montré par Pichelin *et al.* que le pH optimal est de

l'ordre de 10, dans lequel la décomposition de l'hexamine est plus lente et la réactivité du tanin est beaucoup plus élevée, assurant ainsi une réaction trop complète ¹³¹. À des pH beaucoup plus bas, la décomposition de l'hexamine est plus rapide que sa réaction avec le tanin, ce qui pourraient conduire à la formation des traces de formaldéhyde accompagnées de sa volatilisation à température plus élevée, entraînant ainsi une perte de réticulation. En outre, d'autres types de liaison entre l'hexamine et les tanins condensés peuvent également exister telles que $-\text{CH}_2-$, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{Ar}$, $\text{Ar}-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{N}-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ etc ^{115,132}. En ce qui concerne la réaction avec les tanins hydrolysables, il a été rapporté que des liaisons amide se produisent entre l'hexamine et des extraits de tanin de châtaignier ¹³³.

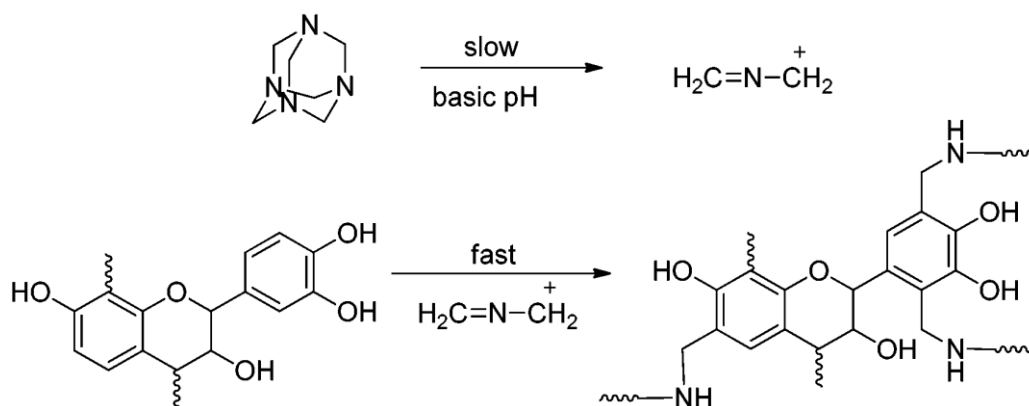


Figure 23: Décomposition en conditions alcalines de l'hexamine en amino-imine méthylène, qui réagit très rapidement avec les tanins

5.3.4. Réaction des tanins avec l'alcool furfurylique

L'étude des réactions entre l'alcool furfurylique et les tanins a été réalisée par Foo et Hemingway en considérant dans un premier temps les unités flavonoïdes pures, comme la catéchine ¹³⁴. Ainsi, des solutions aqueuses de catéchine et d'alcool furfurylique ont été traités à une température de 100 ° et en présence d'acide acétique. Après séparation et purification, deux flavonoïdes ayant des groupements furanyles en position C₈ et C₆ ont été obtenus avec des rendements de 4 et 1,5% respectivement (Figure 24), tandis que 62% de la catéchine n'ont pas réagi. Ces faibles rendements sont dû aux réactions d'autocondensation de l'alcool furfurylique qui prédominent dans des conditions acides, entraînant ainsi une faible réticulation entre le tanin et l'alcool furfurylique. Cependant, l'utilisation de formaldéhyde ou du glyoxal comme réactifs de couplages pour la réticulation avec de l'alcool furfurylique permet de diminuer l'autocondensation de l'alcool furfurylique et alors de préparer d'adhésifs à base de tanins dans des conditions acides ayant des propriétés meilleures ^{135,136}. De plus, la synthèse de

résines de tanin-alcool furfurylique est possible dans des conditions alcalines, ce qui permet de minimiser la réaction d'autocondensation de l'alcool furfurylique et de forcer sa réaction avec les tanins ¹³⁷.

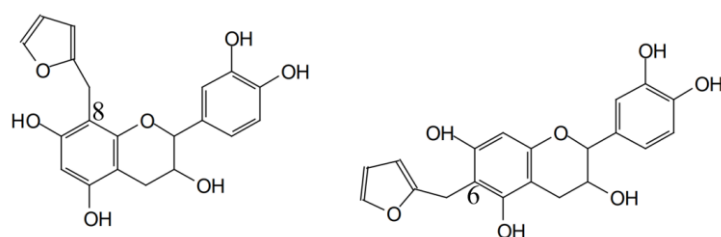


Figure 24: Produits de la réaction entre l'alcool furfurylique et la catéchine

5.4. Réaction d'autocondensations des tanins

5.4.1. Réaction d'autocondensations des tanins en milieu acide

Dans des conditions fortement acides et avec un apport de chaleur, les tannins sont susceptibles de réagir de deux façons différentes. La première étant la dégradation des polymères qui conduit à la formation de catéchine et d'anthocyanidines (Figure 25) ¹¹⁶.

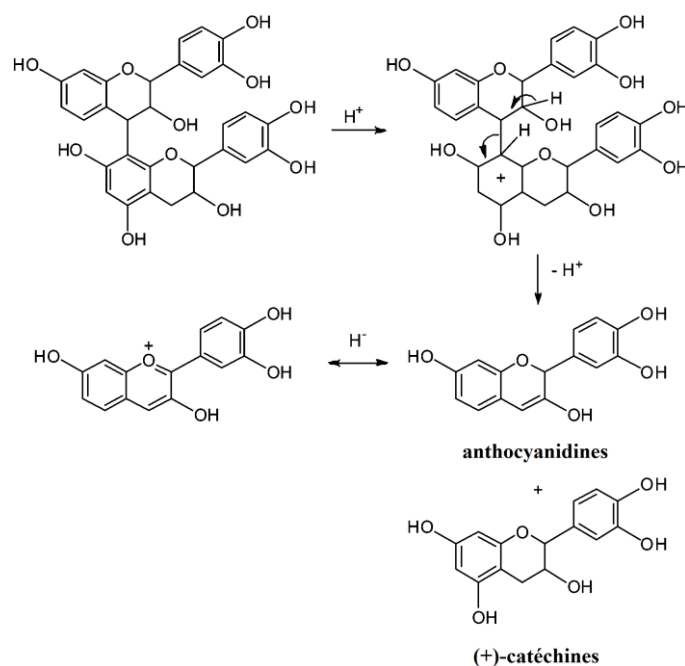


Figure 25: Dégradation des tanins en catéchines et les anthocyanidines

Le deuxième type de réaction est la condensation résultant de l'hydrolyse des hétérocycles (liaisons p-hydroxybenzyléther). En effet, le clivage de la liaison O₁-C₂ de l'hétérocyclique conduit à la formation d'un carbocation en C₂ (ions p-hydroxybenzyl

carbonium), qui se condense ultérieurement avec les sites nucléophiles d'autres unités de tannin afin de former les phlobaphènes ou tanins rouges (Figure 26) ¹¹⁶.

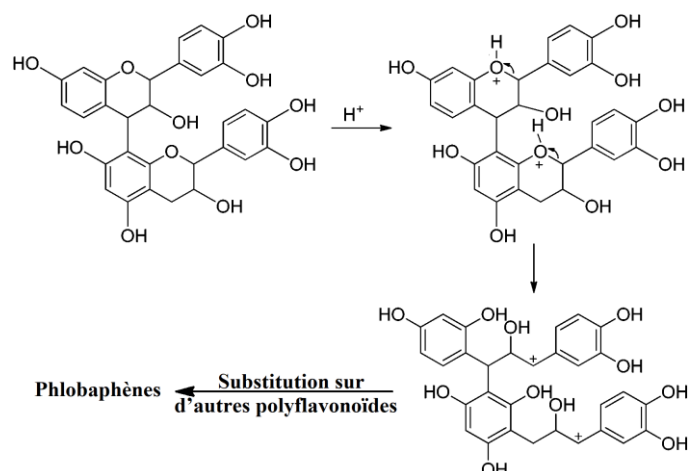


Figure 26: Autocondensation acide par hydrolyse des hétérocycles

5.4.2. Réaction d'autocondensations des tanins en milieu alcalin

Dans des conditions alcalines, les tanins peuvent également réagir de deux manières différentes. La première réaction est la rupture de la liaison interflavonoïde C₄–C₈. Ensuite, le site C₄ peut mener une recondensation alcaline avec C₆ ou C₈, induisant ainsi un réarrangement structural (Figure 27) ^{98,138}. Cette réaction dépend de la nature des tanins, elle se produit avec les tanins de pin et de noix de pécan, mais rarement avec les tanins de mimosa.

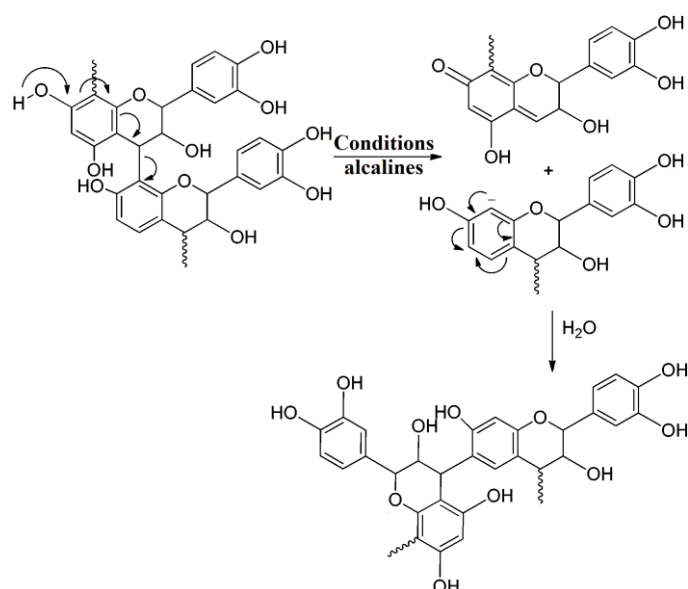


Figure 27: Autocondensation alcaline: rupture de la liaison interflavonoïde et recondensation

La deuxième réaction est provoquée par l'ouverture de l'hétérocycle qui augmente la réactivité, se traduisant par une autocondensation partielle. Ceci étant très clairement visible lors des études menées dans des solutions alcalines (pH = 12) sur la catéchine monomère, qui s'autocondense lors du réarrangement catéchinique (Figure 28) ¹³⁹.

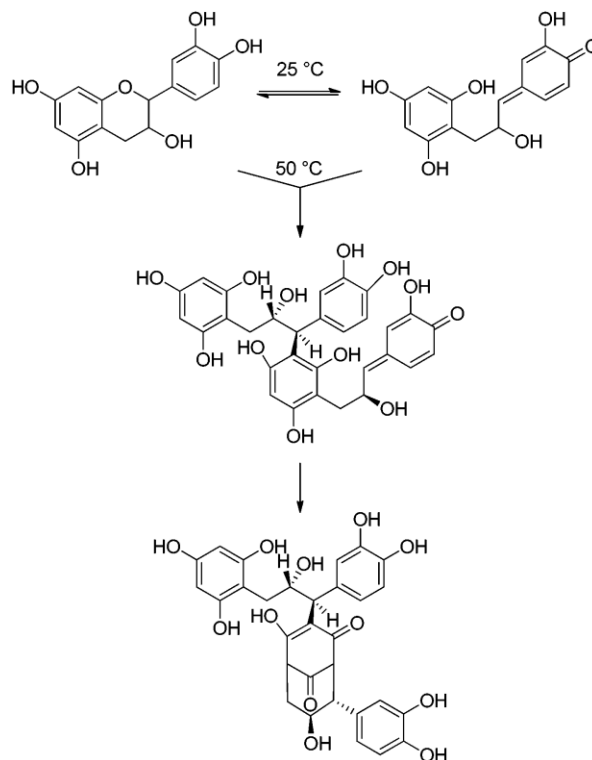


Figure 28: Réarrangement des catéchines

5.5. Applications des tanins dans la préparation des mousses phénoliques

Les premières mousses à base de tanins condensés ont été élaborés en 1994 par N. E. Meikleham et A. Pizzi ¹⁴⁰. Dans un premier temps, un mélange homogène de l'alcool furfurylique, du formaldéhyde, de l'eau et de tannin de mimosa a été préparé par agitation. Puis, l'éther diéthylique comme agent moussant et l'acide toluène-4-sulfonique comme catalyseur ont été ajoutés et mélangés suffisamment pendant 10 secondes ^{141,142}. L'alcool furfurylique a été utilisé comme un agent générateur de chaleur par sa réaction d'autocondensation et par sa réaction avec le tanin dans des conditions acides. Au même temps, la réaction exothermique conduite à une évaporation de l'éther diéthylique (bas point d'ébullition : 35 °C) et donc produise la mousse. Les mousses obtenues ont des propriétés isolantes important avec des conductivés thermiques faibles de 0,023 à 0,030 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des densités de 0,056 et 0,091 g.cm⁻³ respectives. En 2014, A. Szczurek *et al.* ont proposé une nouvelle formulation sans utilisation de formaldéhyde et de produit chimique de moussage dans le but de produire des matériaux plus respectueux de l'environnement ¹⁴³. Le formaldéhyde a été remplacé par l'hexamine et le processus de moussage a été réalisé par une forte agitation mécanique à une vitesse de 2000 tr/min. Un tensioactif a été ajouté au mélange avant le moussage pour éviter la déstabilisation de la mousse. Parmi les tensioactifs utilisés on trouve : Kolliphor[®] ELP, Tegostab[®] B8404 (silicon surfactant), Capstone[™] 1470 (fluoro surfactant) ¹⁴⁴. Les mousses liquides résultantes ont été ensuite placées dans un four à 85 °C pendant 24 h pour le durcissement. Enfin, les matériaux

obtenus ont été sécher à température ambiante. Par rapport au moussage chimique conventionnel, cette nouvelle méthode présente des caractéristiques similaires. Les valeurs de conductivité thermique sont comprises entre 0,039 et 0,059 W.m⁻¹.K⁻¹. Pour une application d'isolation thermique, une conductivité thermique le plus faible est demandé. Cependant, cette propriété est limitée par la diminution des propriétés mécaniques des mousses. Pour ce fait, une optimisation de la formulation a été réalisé par C. Delgado *et al.* à travers une étude de modélisation des propriétés mécanique et thermique en fonction des principaux ingrédients : tanin-alcool furfurylique-catalyseur ¹⁴⁴. Tous les mousses présentent une porosité importante comprise entre 95 et 98% avec des densités apparentes de 0,022 à 0,069 g.cm⁻³. Les meilleures propriétés thermomécaniques des mousses ont été trouvé avec une proportion élevée d'alcool furfurylique, une proportion modérée de tanin et une faible quantité de catalyseur. Ils présentent une conductivité thermique inférieure à 0,040 W.m⁻¹.K⁻¹ et une résistance à la compression de 0,08 MPa. Ces propriétés thermiques sont similaires à celles des mousses préparées à partir de tanin et de lignine, bien que leurs propriétés mécaniques soient légèrement plus faibles.

6. Les mousses phénoliques biosourcées à base de lignines et de tanins

Récemment, Merle *et al.* ont développées des mousses phénoliques biosourcées à base de tanins (hydrolysables et condensés) et de lignines (lignosulfonate, lignine Kraft ou lignine soda), sans utilisation de formaldéhyde, d'agent gonflant, d'isocyanate et d'époxy ^{145,146}. Un mélange de tanins et de lignines a été dissous dans de l'eau. Ensuite de l'hexamine et de glyoxal ont été ajoutés et le mélange a été mis sous une température de 50 °C et agité mécaniquement à 250 tr/min pendant 10 min puis à 500 tr/min pendant 10 min pour obtenir des solutions homogènes. Dans l'étape suivante, un tensioactif (Tween 80) a été ajouté goutte à goutte avant une augmentation de la vitesse de rotation à 1800 tr/min pendant 30 min, ce qui a déclenché le processus de moussage. Les mousses obtenues ont été placées dans un four à 85 °C pendant 24 h pour le durcissement. Enfin, les mousses durcies ont été séchés à température ambiante (Figure 29).

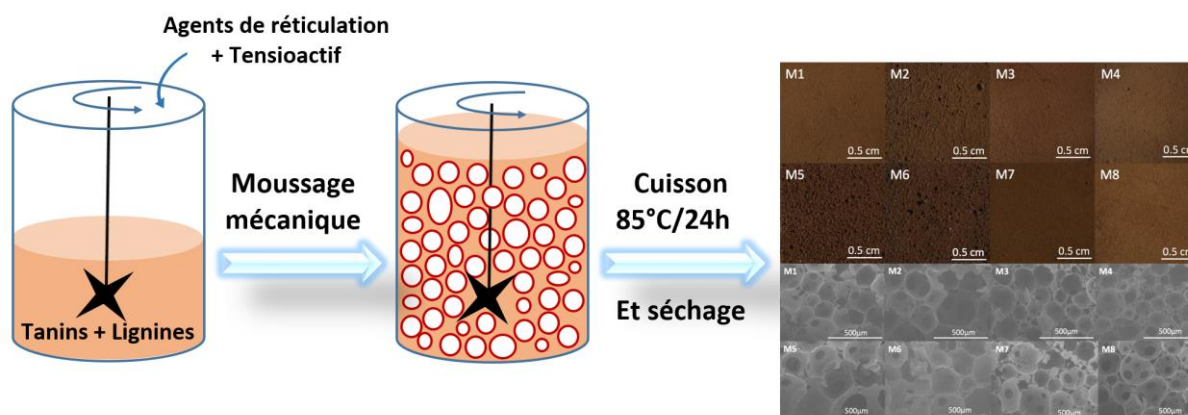


Figure 29: Processus d'élaboration des mousses phénoliques à base de tanins et de lignines¹⁴⁶

Diverses formulations ont été réalisées pour évaluer l'effet de chaque constituant et trouver un bon compromis entre les propriétés finales de matériaux. Les résultats obtenus montrent que les formulations contenant du tanin de chêne ont des densités apparentes les plus faibles et des diamètres de cellule les plus élevées comparées à celles élaborées avec du tanin de châtaignier. Les formulations contenant de lignine et un seul type de tanin ont une conductivité thermique plus élevée et une résistance plus faible par rapport à celle élaborées avec trois constituants de base : de tanin condensé, de tanin hydrolysable et de lignine. Aussi, Merle *et al.* ont constaté que les meilleurs propriétés mécaniques sont obtenus avec des fractions massiques du tanin hydrolysable inférieur ou égale à celle du tanin condensé¹⁴⁶. Dans tous les cas, une morphologie cellulaire macroporeuse ouverte a été observée avec une porosité moyenne de 90%. Les mousses obtenues formaient une multitude de billes collées les unes aux autres. Les cellules sont vides avec de l'air entre les cellules, ce qui devrait donner de bonnes propriétés thermiques et acoustiques¹⁴⁵.

Afin d'optimiser les propriétés finales du matériaux, Merle *et al.* ont étudié l'influence des constituants non phénoliques (hexamine, glyoxal, tensioactif, eau)¹⁴⁷. L'ajout de l'hexamine semble augmenter la viscosité de milieu. Par conséquent, l'introduction de bulles d'air pendant le processus de moussage devient plus difficile. Ceci a entraîné une augmentation de la densité et de la conductivité thermique et une diminution de la taille des cellules. L'ajout de faible quantité du glyoxal améliore significativement le module de résistance à la compression des mousses, elle passe de 3,5 MPa dans les formulations sans glyoxal à 22 MPa en sa présence. Mais aucune corrélation n'a été observé entre sa quantité et la densité. Le glyoxal influence également sur la morphologie de la mousse, il augmente la taille moyenne des cellules. Le tween 80 a été ajouté en tant que tensioactif non ionique afin d'augmenter la stabilité de mousse avant l'étape de cuisson. L'addition de 1,5 % pds de tween 80 réduit la densité du matériau et augmente le module de résistance à la compression jusqu'à 29 MPa. Le

solvant utilisé dans ces formulations est de l'eau, il influence directement sur la viscosité de milieu et donc il favorise l'injection de bulles d'air au cours du processus de moussage. L'ajout des quantités importantes de l'eau augmente la taille moyenne des cellules et réduit la résistance à la compression et la conductivité thermique des matériaux. La conductivité thermique du matériau isolant le plus courant varie de 0,02 à 0,05 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, de sorte que les mousses tannin-lignine peuvent être considérés comme des isolants thermiques raisonnablement bons, dans lesquelles leurs valeurs de conductivité thermique sont comprises entre 0.035 et 0.055 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ^{145,148}.

7. Applications des mousses phénoliques

Les mousses phénoliques sont des matériaux très polyvalents utilisées dans de nombreuses applications. Elles peuvent avoir une structure à cellule ouverte ou fermée dont chaque type ayant des caractéristiques différentes. Une mousse phénolique à structure cellulaire ouverte est généralement utilisée dans l'industrie florale en raison de son excellente propriété d'absorption de l'eau, alors que celle ayant une structure cellulaire fermée est principalement destinée à des applications d'isolation thermique des bâtiments en raison de sa faible conductivité thermique et de son excellente résistance au feu. Les mousses phénoliques sont classées parmi les meilleurs isolants thermiques disponibles sur le marché avec une valeur de conductivité thermique qui peut descendre jusqu'à 0,020 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Elles sont commercialisées sous forme de panneau sandwich pour l'isolation des murs, du sol, de la toiture et des combles ; ou en forme demi-cylindre de différents diamètres et protégées à l'extérieur par un pare-vapeur en feuille d'aluminium pour l'isolation des tuyaux.

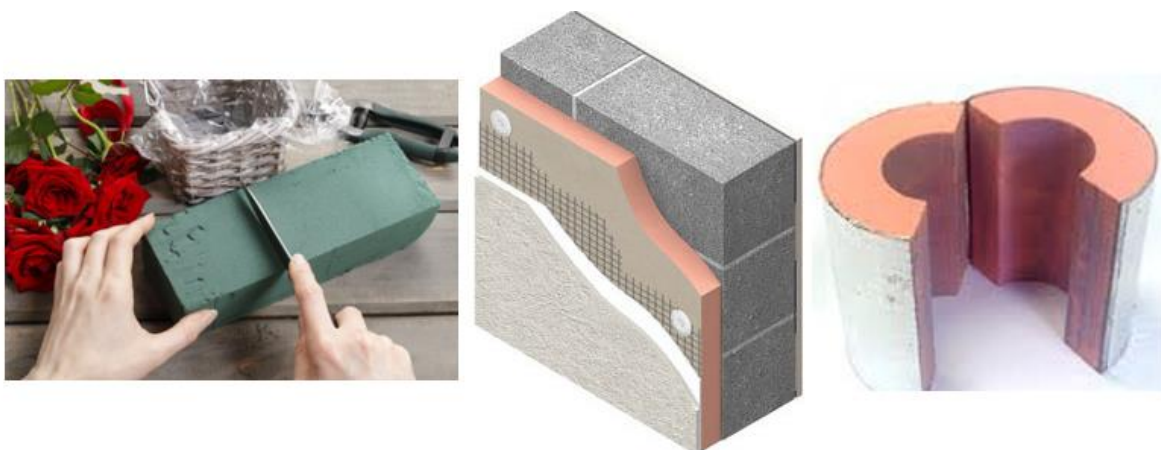


Figure 30: Exemples des mousses phénoliques commercialisées

Des mousses phénoliques douces et de faibles densités sont utilisées pour capturer l'empreinte de pied afin de fabriquer des pièces orthopédiques ou des chaussures sur-mesure.

Elles sont également employées pour combler les vides et stabiliser les parois rocheuses en ruine dans les industries minières et les tunnels. Aussi, les mousses phénoliques sont utilisées pour certaines applications très pointues, comme la construction de navettes spatiales, de navires et des portes coupe-feu et la décontamination des eaux polluées. Les mousses phénoliques qu'elles soient à base de précurseurs pétrochimiques ou biosourcés ont généralement une très bonne affinité avec l'eau et les solvants polaires du fait de leur structure cellulaire ouverte et du nombre élevé de groupements hydroxyles présents partout à la surface de la mousse. Cette structure lui confère une affinité pour absorber certains métaux lourds, colorants, tensioactifs et composés pharmaceutiques des eaux contaminées. Par exemple, les mousses à base de tanins ont pu adsorber jusqu'à 2,94 ; 3,62 ; 215 ; 65 et 25 mg.g⁻¹ de métaux lourds (Cu²⁺, Pb²⁺), colorant (bleu de méthylène), tensioactif (polyoxyéthylène (3,5) lauryl éther sulfate de sodium) et produit pharmaceutique (triméthoprime) respectivement ^{149,150}. Les mousses phénoliques ont également été utilisées pour produire des mousses de carbone. Ces dernières ont montré une forte capacité d'adsorption des polluants tels que les métaux lourds et les colorants ^{42,151-153}. Ainsi, les propriétés spécifiques des mousses phénoliques carbonées permettent de les exploiter pour le stockage d'énergie thermique, électrodes de dispositifs électrochimiques et stockage d'énergie électrique ¹⁵⁴.

Chapitre II: Biosorption des métaux lourds de l'eau sur des mousses phénoliques à base de tanins et de liqueur alcaline de lignine

La technologie de biosorption s'est avérée être un procédé efficace pour éliminer et récupérer les ions métalliques toxiques des eaux usées en raison de son coût faible, de sa capacité de sorption élevée, de la possibilité de récupération des métaux et de régénération des biosorbants et de la disponibilité de matière première en grande quantité. Ces dernières années, de nombreuses recherches scientifiques ont accordé une attention particulière aux matériaux dérivés de la biomasse et qui offrent de la valeur ajoutée. Les tanins et les lignines sont considérés comme d'excellents candidats pour fabriquer des biosorbants performants et peu coûteux. Dans notre laboratoire, Juliet Merle *et al.*¹⁵⁵ ont développé récemment des mousses phénoliques biosourcées contenant à la fois de tanins et de lignines. Ces matériaux ont été étudiés seulement pour une application d'isolation thermique et acoustique des bâtiments.

Dans ces travaux, nous souhaitons prouver la performance de ces mousses dans le traitement des eaux contaminées par des métaux lourds. Les mousses ont été produites à partir d'un mélange contenant de tanins hydrosolubles (chêne ou châtaignier), de tanins condensés de mimosa et une liqueur alcaline contenant de lignine. Ce dernier est un sous-produit de l'entreprise locale de pâte à papier (Rayonier Advanced Materials Avebene, Tartas), a été obtenu sous le nom de GSA.

1. Biosorption of heavy metals from water onto phenolic foams based on tannins and lignin alkaline liquor

Article publié dans International Journal of Environmental Research (2021);
<https://doi.org/10.1007/s41742-021-00313-5>.

Hamed Issaoui ^a, Fadoua Sallem ^b, Julie Lafaille ^c, Bruno Grassl ^d, Fatima Charrier - El Bouhtoury ^{a*}

^a University of Pau and Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, IUT des Pays de l'Adour, 371 Rue de Ruisseau, 40004 Mont de Marsan, France.

^b Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS/Université Bourgogne Franche-Comté, 21000 Dijon, France

^c Département de Chimie - UPPA PAU & PAYS ADOUR, UFR Sciences et Techniques, Avenue de l'Université, Pau, 64013, France

^d University of Pau and Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, 2 Avenue du Président Angot, Pau, 64053, France

*Corresponding author: Fatima Charrier - El Bouhtoury, fatima.charrier@univ-pau.fr

Résumé

Dans cette étude, des mousses phénoliques sans formaldéhyde, faciles à fabriquer et écologiques, ont été préparées par un procédé de moussage mécanique à partir de mélanges de tanins et de liqueur alcaline contenant de lignine. Puis, elles ont été caractérisées et examinées en tant que bio-adsorbants pour éliminer des métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+}) des solutions aqueuses. De nombreux paramètres expérimentaux ont été étudiés pour optimiser l'adsorption des métaux tels que le pH de la solution, la température, la concentration initiale en ion métallique et le temps de contact métaux-mousses. Les capacités d'adsorption des métaux étudiés sur les mousses biosourcées ont atteint 46,5 ; 41 ; 29,1 et 100,9 mg/g pour Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} et Pb^{2+} , respectivement. Leurs isothermes d'adsorption et leurs isothermes cinétiques ont été simulés en utilisant une régression non-linéaire afin de déterminer le meilleur ajustement aux données expérimentales. L'étude des isothermes a prouvé que le processus d'adsorption sur les mousses phénoliques biosourcées suit l'isotherme de Sips pour Zn^{2+} et l'isotherme de Redlich-Peterson pour les autres ions métalliques. L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle d'Elovich pour Cd^{2+} , le modèle d'Avrami pour Pb^{2+} et le modèle d'ordre général pour Cu^{2+} et Zn^{2+} correspondent davantage aux données expérimentales. Ces matériaux poreux pourraient être utilisés comme bio-adsorbants peu coûteux et efficaces pour éliminer des métaux lourds de l'eau polluée.

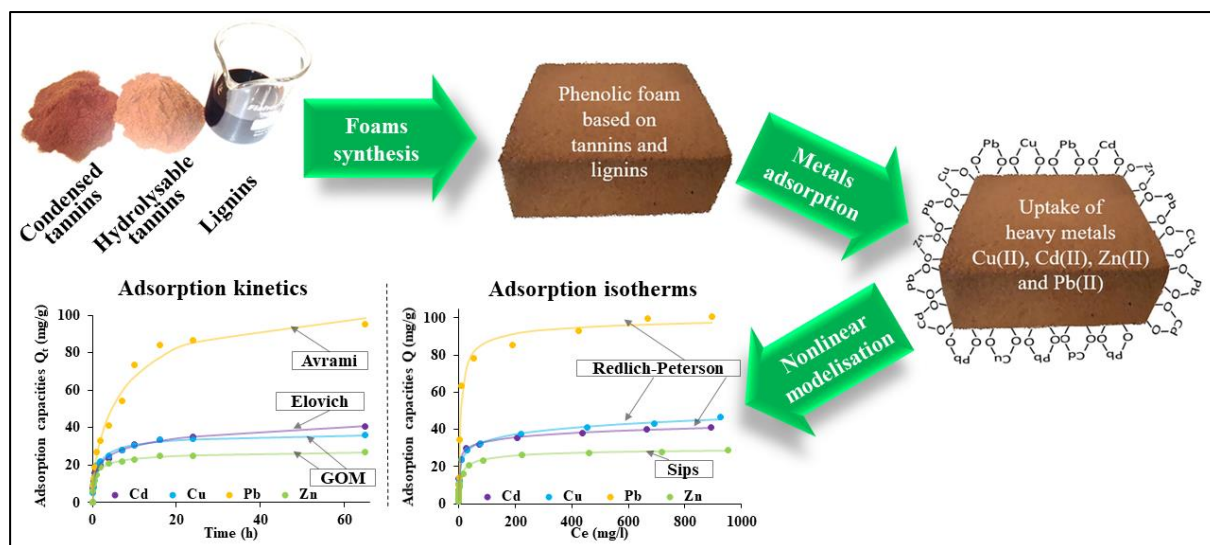
Abstract

In this study, easy to manufacture and ecological solid free-formaldehyde phenolic foams were prepared by a mechanical foaming process from mixtures of tannins and lignin alkaline liquor. The resulting biosourced phenolic foams were characterized and examined as bio-adsorbents for heavy metals (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) removal from aqueous solutions. Many experimental parameters were investigated to optimize metals adsorption such as solution pH, temperature, initial metal concentration and metals-foams contact time. The adsorption capacities of studied metals onto biosourced foams reached 46.5, 41, 29.1 and 100.9 mg/g for Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} , respectively. Their adsorption isotherms and kinetics isotherms were simulated using nonlinear regression to determine the best fit to the experimental data. The study of the obtained isotherms proved that the adsorption process on biosourced phenolic

foams follows the Sips isotherm for Zn^{2+} and Redlich-Peterson isotherm for Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . The kinetics adsorption study showed that the Elovich model for Cd^{2+} , the Avrami model for Pb^{2+} and the general order model for Cu^{2+} and Zn^{2+} fit more to experimental data. These porous materials could be used as low cost and efficient bio-adsorbents for heavy metals removal from polluted water.

Keywords: Adsorption, Heavy metal, Tannins, Lignin, Biosourced foams

Graphical abstract 1



1.1. Introduction

Industrial pollution in all its forms is a direct threat to the ecosystem and human life. In particular, water containing heavy metals ions, such as copper, lead, zinc and cadmium, is one of the of critical environmental problems resulting from human activities. It has been proved that these chemicals are dangerous for human health and ecosystems because they are carcinogenic or toxic even at very low concentrations^{156–159}. Heavy metals tend to accumulate in the living organisms and concentrate during material transfers in trophic chains. However, they cause diseases and disorders in living organisms at certain doses¹⁵⁶. According to the World Health Organization, the maximum acceptable concentrations for copper, zinc, cadmium and lead in drinking water are 2, 3, 0.003 and 0.01 mg/L respectively¹⁶⁰. Therefore, the elimination of heavy metals from wastewater is of great importance and has attracted the interest of researchers in the last decades.

One of the most commonly used techniques for wastewater treatment is adsorption. Its principle is based on the ability of an adsorbent to fix on its surface an adsorbate (pollutants/substances). In particular, biosorption is a green method that uses safe and low-cost natural materials. Tannins and lignin are natural and abundant polyphenols, which can be

obtained from by-products of the wood and paper industries. They are excellent candidates for developing bio-adsorbents of heavy metals. They have many functional groups such as phenolic and aliphatic hydroxyl, carboxylic and ethers groups, which can complex with metal ions or adsorb them by electrostatic interaction ¹⁶¹⁻¹⁶³. Up to now, various lignins-based adsorbents were manufactured and used to eliminate different kind of metal ions from aqueous media. Such adsorbents were used in different forms: activated carbon, composite with an organic or inorganic matrix and hydrogel ^{162,164-171}. Furthermore, tannins-based bio-adsorbents showed a high affinity for heavy metals in aqueous solutions and were used to adsorb copper ¹⁷², zinc ¹⁷³, lead ¹⁷⁴, chromium ¹⁷⁵, nickel ¹⁷⁶, mercury ¹⁷⁷, *etc.* Tannins were used under different form of products such as resins, gels, immobilization on supporting matrix and tannins-furfuryl alcohol based foams. Usually, lignins and tannins are water-soluble compounds, which limits their use as adsorbents in aqueous systems. Thus, these natural polyphenols require a transformation into water-insoluble compounds.

Formaldehyde is the most commonly used crosslinking agent for the polymerization of phenolic compounds. However, it is classified as carcinogenic to humans (group 1) by the ¹⁷⁸. Less toxic crosslinking agent such as hexamethylenetetramine, glyoxal, and glutaraldehyde were used in literature to replace formaldehyde for the development of wood adhesives and rigid foams ^{122,179}. Recently, Merle *et al.* ¹⁵⁵ developed biosourced phenolic foams (BPF) based on two types of tannins (hydrolyzable and condensed) and lignins (lignosulphonate, Kraft or soda lignins), without using formaldehyde, blowing agents, isocyanate and epoxy. Lower thermal conductivities and higher mechanical properties were obtained for these foams, showing their potential to be used for phonic and thermal insulation. This proves that foams based on tannins and lignins could be ecological alternatives to the conventional phenolic foams based on phenol and formaldehyde.

In our work, BPF foams based on tannins and lignin alkaline liquor were synthesized using hexamine and glyoxal as crosslinking agents. The presence of lignin in the formulations was justified by its large availability at the lowest possible price compared with that of tannins. An alkaline liquor containing lignin, a by-product obtained from a local pulping company, was directly used without any preliminary treatment or chemical modification of their structure. Indeed, this strategy offers a possibility for the high-value utilization of lignin as well as makes the manufacturing process more profitable on the industrial scale for economic reasons. To the best of our knowledge, this is the first study to remove heavy metal ions from water on rigid foams based on tannins and lignin alkaline liquor. The prepared BPF foams were initially characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis

(TGA) and zeta potential measurements. The effect of many parameters was investigated, such as the pH and the temperature of the solution, the initial concentration of metals and the contact time between foam and metal ions to determine the adsorption capacity of these foams. Five isotherms models and five kinetics models were used to analyze the experimental data using nonlinear regression to study the adsorption characteristics and mechanism of heavy metal ions adsorption on biosourced foams.

1.2. Materials and methods

Chemicals and materials

Lignin alkaline liquor from maritime pine was provided by the local company Rayonier Advanced Materials Avebene (France) under the name GSA (dry matter amount = 58 wt.% ; dynamic viscosity $\mu = 851 \pm 45$ mPa.s at 23 °C ; density $\rho = 1383$ kg.m⁻³ ; pH = 13.71). Mimosa condensed tannins namely Tanfood was kindly supplied by TANAC Inc (Brazil). Oak and chestnut hydrolysable tannins commercially named Tan'activ QP and Tan'activ C respectively were kindly provided by SilvaTeam (San Michele Mondovi, Italy). Hexamine (99%), glyoxal (40 % in water), Tween 80, nitric acid (HNO₃, 65%), copper sulfate pentahydrate (CuSO₄.5H₂O, 99%), zinc sulphate heptahydrate (ZnSO₄.7H₂O, 99.0%), cadmium nitrate tetrahydrate (Cd(NO₃)₂.4H₂O, 98.5%), lead nitrate (Pb(NO₃)₂, >99%), and polyethersulfone (PES) syringe filters 0.45 μ m were purchased from Fisher Scientific (France). All the products were used as received.

Preparation of biosourced phenolic foams

Two BPF foams, based on tannins and lignin alkaline liquor, were prepared following to the method of (Merle *et al.*, 2016)¹⁴⁹. Briefly, lignin alkaline liquor, mimosa tannins, hydrolyzable tannins (oak tannins for BPF1 and chestnut tannins for BPF2), glyoxal and hexamine were mixed in the appropriate proportion in deionized water (the composition of foams are given in Table 1). Then the obtained mixtures were transferred into a jacketed glass reactor, thermostated at 50 °C and maintained under mechanical stirring at 250 rpm for 10 min and then at 500 rpm for another 10 min in order to obtain a homogeneous mixtures. After that, the surfactant Tween 80 was added to the mixture under vigorous mechanical stirring (1800 rpm) for 30 min. The foaming process starts with the addition of Tween 80 that enables the formation of air bubbles. Finally, the obtained liquid foams were heated at 85 °C for 24 hours under air and the resulting rigid foams were then dried at room temperature.

Table 1. Composition of the foams

Samples	Lignin GSA (wt.%)	Mimosa tannin (wt.%)	Oak tannin (wt.%)	Chestnut tannin (wt.%)	Water (wt.%)	Glyoxal (wt.%)	Hexamine (wt.%)	Tween 80 (wt.%)
BF1	16.5	15.0	15.0	-	47.0	2.5	3.0	1.0
BF2	16.5	15.0	-	15.0	47.0	2.5	3.0	1.0

Characterization of foams

The identification of the main functional groups of the raw materials and the foams was carried out on a Spectrum Two FTIR Spectrometer PerkinElmer (USA) with a L1050231 Universal Attenuated Total Reflectance accessory (ATR). The FTIR spectra were recorded over a width of 600 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} and a number of 64 scans per measurement.

Thermal analyses of BPF foams were performed using a TA Instrument (TGA Q500 instrument). A heating ramp of 3 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ from 25 $^{\circ}\text{C}$ to 1000 $^{\circ}\text{C}$ was applied under air flow rate of 60 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

The zeta potential measurements were carried out with a Malvern Zetasizer NanoZS instrument supplied by a DTS Nano V7.11 software. The suspensions of powdered foams were prepared in 0.01 M NaCl aqueous solutions. The pH of the suspension was adjusted from 2 to 9 by the addition of HCl or NaOH solutions. The point of zero charge (PZC) of the foams was determined as follows: 0.3 g of each foam was added to 50 ml of 0.01 M NaCl solutions. The initial pH (pH_i) was adjusted between 4 and 9. The mixtures (foam and NaCl solution) was stirred for 24 hours at 298 K and then the final pH (pH_f) was measured. The intersection between the variation of ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) versus the initial pH_i gives the point of zero charge¹⁸⁰.

Adsorption of heavy metals by BPF foams

The adsorption equilibrium of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions on biosourced phenolic foams depends on many reaction parameters, such as pH, metal ions concentration, temperature and contact time between foams-and metals. This study aims to find the optimal adsorption conditions for each metal in order to retain the maximum of all of them. Four stock solutions of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} of 1000 $\text{mg}.\text{L}^{-1}$ were prepared. Different experimental solutions were prepared by dilution of stock solutions to obtain the required concentrations (C_0 in $\text{mg}.\text{L}^{-1}$). The concentration of diluted solutions was measured by an atomic absorption spectrometry (AAS). The pH of the prepared metal ions solutions was adjusted from 2 to 6 for Cu, 2 to 8 for

Cd and 2 to 7 for Zn and Pb using HCl (0.1 M) or NaOH (0.1 M) solutions. The solution temperature effect was studied at 30, 40, 50, 60 and 70 °C. The initial concentrations C_0 were varied from 1 to 1000 mg.L⁻¹. The adsorption time (t) was fixed at 10, 20, 30 min and 1, 2, 4, 7, 10, 16, 24 and 65 hours. The initial concentrations and the adsorption times were used to simulate the adsorption and kinetic isotherms respectively. Each experimental parameter was studied separately. The metal ion solution-foam system was kept under rotative stirring (12 rpm). At the end of the reaction, the solution was filtrated through a 0.45 µm membrane and analyzed by AAS to determine the equilibrium metal ion concentrations C_e (mg.L⁻¹). The adsorption capacity at equilibrium Q_e (mg/g) and the adsorption rate R (%) of each metal were calculated respectively using the following equations:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \text{ and } R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) * 100}{C_0}$$

Where V is the volume of the solution (50 mL) and m is the dry weight of biosourced foam (g).

Data analysis

The linear regression is the most commonly used method to determine the best fit of two-parameter models. However, it cannot be applied to models, which have more than two parameters. Besides, the linear regression can violate standard least-squares errors and the variance assumptions of normality following the conversion of nonlinear equation into linear form. For this, many researchers have recommended the nonlinear regression. It is based on the minimization or maximization of error distribution between the experimental data and the mathematical model without modifying the form of the latter.

In this study, five error functions (Table S1) were used to evaluate the fit of the isotherm models which are the sum of squares errors (SSE), the sum of the absolute errors (SAE), the average relative error (ARE), the hybrid fractional error function (Hybrid) and the Marquardt's percent standard deviation (MPSD). The model parameters were determined by minimizing the error functions, using the Solver add-in functionality of Microsoft Excel. The choice of the best error function is based on the calculation of the sum of normalized errors (SNE) and the corresponding coefficient of determination (R^2) that used to compare between different models. Indeed, the SNE of each model and for each error function is the sum of the values of the error function divided by the maximum error of that function. Thus, for one model, there are five SNE values where the smallest values determine the error function that minimizes at the best all the error functions.

1.3. Results and discussion

Characterization of the foams

The FTIR analysis was used to identify various functional groups provided by the raw materials (tannins and lignin alkaline liquor) and their change into the structure of the BPF foams. Corresponding results are displayed in Fig 1. The FTIR spectra reveals the phenolic nature of the resulting foams. Indeed, the broad band at 3720-3026 cm^{-1} is attributed to the hydroxyl groups in the aliphatic and phenolic structures. The band at 3026-2814 cm^{-1} is characteristic of the $-\text{CH}$ stretch vibrations in aromatic methoxyl groups and in methyl and methylene groups of side chains ¹⁸¹. The intense signal around 1723 cm^{-1} , seen in the spectra of the oak and chestnut tannins, is related to the stretching vibration of the carbonyl function. This functional group is a characteristic of hydrolysable tannins and attributed to ester groups linking polyphenolic acid units to a polyol core (carbohydrate) ¹⁸². This signal is absent in BPF foams. Indeed, it was shifted to lower energies (low peak at 1684 cm^{-1}), indicating the hydrolysis of hydrolysable tannins and the formation of amide groups between the formed carboxylate groups and hexamine ¹³³. The three bands situated at 1591, 1513 and 1448 cm^{-1} correspond to aromatic ring stretch vibrations ¹⁸³. The band at 1346 cm^{-1} is assigned to asymmetric stretching for C–O in aromatic $-\text{OH}$ groups ¹⁸⁴. Another significant peak at 1181 cm^{-1} , seen in oak and chestnut tannins, was assigned to stretch vibrations of C–O bond. However, it appears shifted to 1238 cm^{-1} in BPF foams and can be attributed to the formation of C–N linkage. This band confirms the reaction between tannins (hydrolysable and condensed) and decomposed hexamine via amide and $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$ linkages. This is in agreement with the works of (Karunanayake and Sumathirathne, 2017; Liu, 2017; Peña *et al.*, 2009) ^{133,185,186}. The bands situated at 1069 and 1042 cm^{-1} could be derived from secondary alcohols, aliphatic ethers (1069 cm^{-1}) and primary alcohols (1042 cm^{-1}) ¹⁸⁷. The band at 1042 cm^{-1} is related to C–O stretching within the structure of raw materials (lignin and tannins). The band observed at 1069 cm^{-1} in the structure of BPF foams can be attributed to the polycondensation reaction between glyoxal and polyphenolic compounds ($\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{Ar}$), as well as to the condensation reaction between hydroxyl groups ¹¹⁵. The band at 774 cm^{-1} is related to both OH waggings of aromatic alcohols and out of plane bending of aromatic C–H ¹⁸⁴. Moreover, it was noticed a multitude of small differences between the spectra of BPF foams. This is mainly due to the small difference between the structures of hydrolyzable tannins. Chestnut tannins seem to react better with crosslinking agents (hexamine and glyoxal), leading to the formation of a more reticulated structure in the case of BPF2 foam.

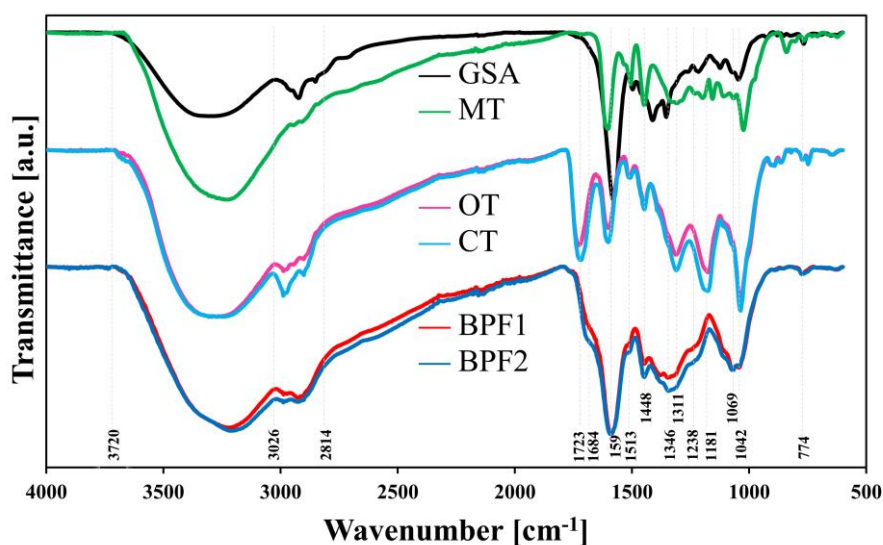


Fig 1 FTIR analysis of raw materials and BPF foams

Fig 2 shows the thermogravimetric analysis (TG) and derivative thermogravimetric curves (DTG) of the biosourced foams. The thermograms present three weight losses. The first weight loss is about 5 % and it takes place below 100 °C and corresponds to moisture (physisorbed water). The second weight loss is more important (30 %), it occurs at about 280 °C. This stage is probably due to the rupture of intermolecular weak bonds, further crosslinking and condensation reactions, and the total degradation of the carbohydrates attached to the structure of lignin and tannins. The third weight loss starts at around 375 °C and can be attributed to the decomposition of aromatic structures. However, small differences, in terms of thermal behavior, were also observed from the TG and DTG curves of the BPF foams. The degradation stages of BPF2 were less important and slightly shifted to high temperatures compared to that of BPF1. This difference seems to be linked to the small differences in the chemical structure of hydrolysable tannins as suggested by FTIR analysis.

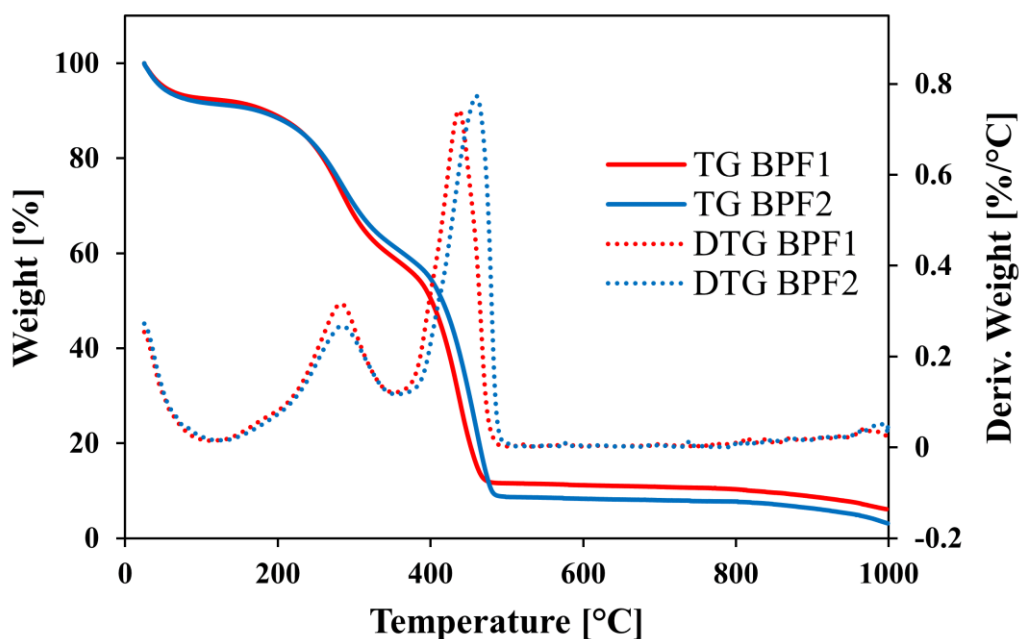


Fig 2 Weight loss curves of the prepared foams (BPF1, BPF2) under air flow

Fig 3 (a) presents the zeta potential measurements of rigid foams, dispersed in water at pH range between 2 and 9. The zeta potential values of BPF foams are negatives in the studied range of pH, which indicates that their isoelectric point (IEP) is below 2. Zeta potential values increase, in absolute terms, with the pH increase due to the gradual deprotonation of the foams. For pH values greater than 6, the zeta potential measurements reach their minimum at about -20 mV. The phenolic groups present in the lignin and tannins give to the foams an anionic character, due to their high deprotonation capacity¹⁸⁸. The phenolic groups act as weak acids as they can easily lose hydrogens and form the phenoxide ion, which is resonance-stabilized. Fig 3 (b) shows that the point of zero charge (PZC) of the studied foams is around 6.3. The difference between the point of zero charge and the isoelectric point is higher than zero, which indicates that the external foam surface is more negatively charged than the internal foam surface¹⁸⁹.

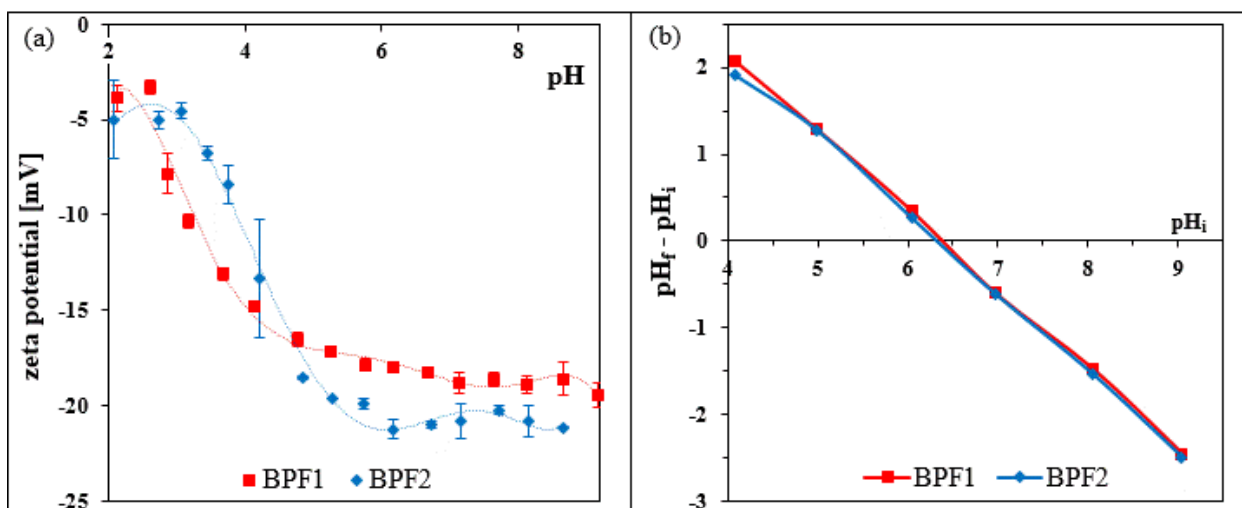


Fig 3 Zeta potential measurements (a) and point of zero charge (b) of rigid foams

The phenolic structure and the negative zeta potential of the biosourced foams suggest that these materials could be used as an effective bio-adsorbent for the treatment of water polluted by heavy metals. Metal ions could be adsorbed on the surface of the foams by reacting with negatively charged sites. However, it is important to determine the cationic forms of metals as a function of pH to ensure their removal by adsorption onto the biosourced phenolic foams and to avoid their recovery in the forms of hydroxide precipitates. The predominant types of free metals (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) were determined as a function of the medium pH using Visual MINTEQ software. The results are presented in Fig S1 show that the free Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} forms are predominant at pH below 6, 9, 8 and 7 respectively. The hydroxide forms appear at pH greater than 7 for Cu, Zn and Pb and 9 for Cd. Consequently, the working pH should not be greater than 6, 9, 7 and 7 for Cu, Cd, Zn and Pb respectively.

Study of the heavy metals adsorption

Comparison of the adsorption rates of heavy metals onto BPF foams were taken and the results were shown in Fig 4. It is seen that the BPF1 foam has the best adsorption yield for Cu of 87%, compared to 75% on BPF2 foam. Cd and Zn are slightly better adsorbed on BPF1 than on BPF2 with yields of 92 and 84% respectively. However, Pb is better removed on the foam BPF2 with a rate of 87% compared to 80% on the foam BPF1. In the rest of this work, BPF1 was chosen for the removal of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} , while BPF2 was used for the retention of Pb^{2+} .

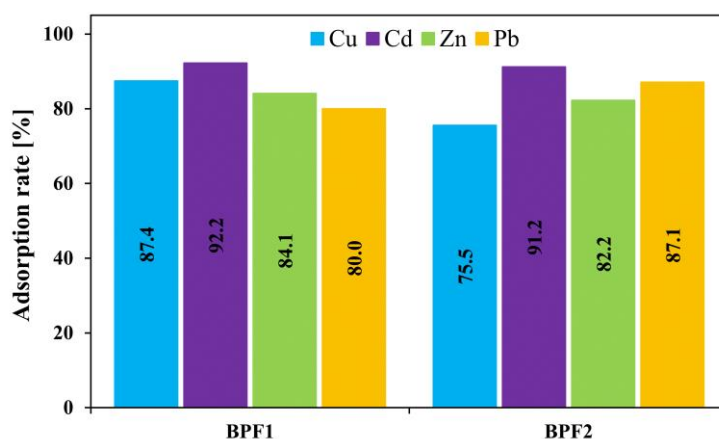


Fig 4 Comparison of adsorption rate of heavy metals (Cu, Cd, Zn and Pb) on BPF foams (metal initial conc. = 50 mg.L⁻¹, solution pH adjusted to 5.7; 7; 7 and 8 for Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ respectively, adsorbent weight = 0.3 g, adsorption time = 12 h, T= 25 °C)

The effect of the pH of the solution on the adsorption rate of Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ on BPF1 foam and of Pb²⁺ on BPF2 foam is show in Fig 5. At pH 2, the removal rates of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ are 40%, while for Zn²⁺ it is only 17.6%. When the pH of the solution increases, the adsorption capacity of the foams is increased until reaching a pH value of 4, at which the adsorption becomes constant for the four metals. However, it should be noticed that zinc has the lowest adsorption rate at pH 7 (89%) compared to the other metals (>90%). The increase in the adsorption capacity at higher pH could be explained by the increase of the deprotonation degree of the hydroxyl groups from lignin and tannins, which increases the electrostatic attraction between the cationic metal ions and the negatively charged surface of the foams¹⁷¹. Based on these results, the following experiments will be performed at pH 5 for Cu, 6 for Zn and Pb and 7 for Cd.

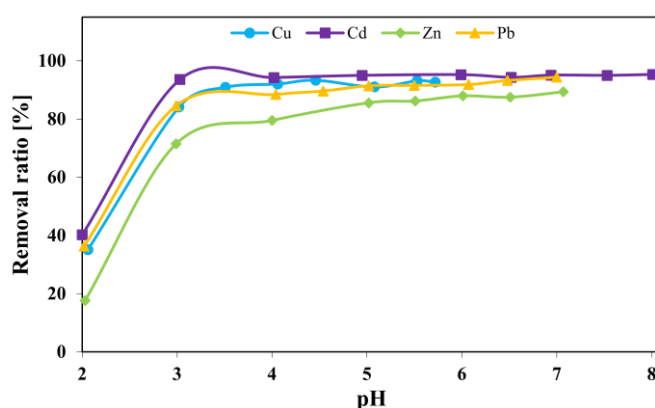


Fig 5 Effect of initial pH on the adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ on BPF1 and of Pb²⁺ on BPF2 (metal ion conc. = 50 mg.L⁻¹; adsorbent weight = 0.3 g, adsorption time = 12 h, T=25°C)

In previous works reported by (Tran *et al.*, 2017)¹⁸⁹ and (Kopinke *et al.*, 2018)¹⁹⁰, the authors criticized the methods for the determination of the sorption constant K. Consequently,

the derived thermodynamic parameters as the standard Gibbs free energy (ΔG°), standard enthalpy (ΔH°) and standard entropy (ΔS°) are considered not accurate. This is why in this work, the adsorption thermodynamic study is limited to the temperature effect and the results are shown in Fig 6. It can be noted that Cu^{2+} adsorption on the BPF1 decreases below 40 °C reaching 28.6 mg/g and then increases up to 38 mg/g at 70 °C. The Cd^{2+} adsorption behavior on BPF1 is similar to that of Cu^{2+} . Indeed, Cd^{2+} adsorption decreases to 26.6 mg/g from 30 °C to 50 °C and then increases to 30.2 mg/g at 70 °C. However, the amounts of the adsorbed Zn^{2+} on BPF1 decreases with the increase of temperature. In contrast to Zn^{2+} adsorption behavior, Fig 6 shows a proportional relation between the increase of temperature and the Pb^{2+} adsorption on the BPF2, which reaches 94.3 mg/g at 70 °C.

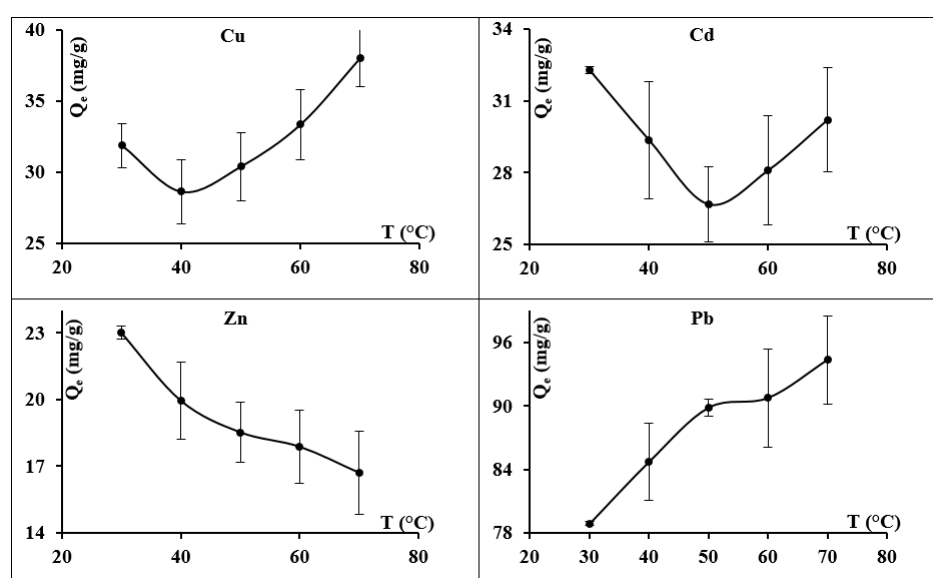


Fig 6 Effect of temperature on the adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} on BPF1 and of Pb^{2+} on BPF2 (metal ion conc. = 100 mg.L⁻¹; adsorbent weight = 0.03 g, adsorption time = 12 h)

Study of adsorption isotherms

The concentration dependence study was assessed by the variety of initial metal concentrations at room temperature. The variations of Q_e versus C_e were displayed in Fig 7. It is observed that the adsorption capacities onto BPF foams have a great increase at low metal concentrations. Then, almost constant values were reached at higher concentrations. This was due to the fact that the chelating active sites on BPF eventually become saturated with adsorbed metal ions. After that, further addition of metal ions not significantly increase the adsorption capacities.

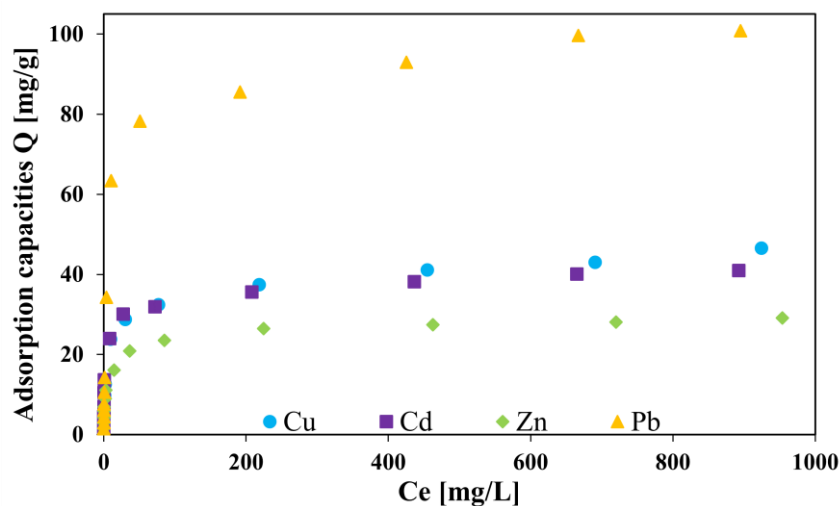


Fig 7 Initial metal concentration effect on adsorption capacities of heavy metal ions onto the BPF foams (metal initial conc. = 1-1000 mg.L⁻¹, adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, adsorption time = 12 h, T= 25 °C)

Five models named Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson (R-P) and Sips (Table S2) were used to describe the heavy metal adsorption onto biosourced foams.

Langmuir isotherm assumes the ideal monolayer adsorption on homogeneous surfaces. The adsorbent surface has a fixed number of accessible sites and all the active sites have equal adsorption energies. One site can hold at most one adsorbate, which does not laterally interact with the others.

Freundlich isotherm assumes a reversible and non-ideal adsorption over a heterogeneous adsorbent surface. Unlike the Langmuir model, Freundlich isotherm is used for the description of multilayer adsorption with non-equal energies of the adsorption sites.

The Temkin model supposes that the adsorption heat decreases linearly with the coverage of adsorbed molecules layer, due to adsorbate interactions on the surface.

The Redlich-Peterson (R-P) isotherm is a hybrid model incorporating Freundlich and Langmuir isotherms features and could be applied to heterogeneous or homogeneous systems over a wide range of adsorbate concentrations.

The Sips isotherm model is the combination of Langmuir and Freundlich isotherms, used for predicting the heterogeneous adsorption system and overcomes Freundlich isotherm limits of increased adsorbate concentration. This model reduces to the Freundlich isotherms at low adsorbate concentrations and predicts a monolayer adsorption capacity characteristic of the Langmuir isotherm when the concentration is sufficiently high.

The adsorption isotherm parameters, calculated by a nonlinear regression method that minimizes the sum of normalized errors, are presented in Table 2 and Table S3 to Table S6.

Table 2. Nonlinear isotherms parameters of ion metals adsorption obtained from the best error functions

Models	Parameters	Cu (II)	Cd (II)	Zn (II)	Pb (II)
Langmuir	Errors	HYBRID	ARE	HYBRID	HYBRID
	Q_m	38.120604	35.829869	24.717631	95.214589
	K_L	0.297354	0.862029	0.427186	0.154979
	SNE	3.399993	4.364982	3.561175	4.446336
	R^2	0.947049	0.953546	0.930271	0.991821
Freundlich	Errors	HYBRID	HYBRID	HYBRID	HYBRID
	K_F	7.429285	8.609998	6.503112	10.207146
	$1/n_F$	0.285992	0.252321	0.240174	0.364227
	SNE	2.742497	2.804560	3.106492	2.308972
	R^2	0.910206	0.879766	0.911910	0.819315
Tempkin	Errors	SAE	SAE	HYBRID	ARE
	B_T	4.852833	4.243068	2.988502	12.371445
	K_T	10.417647	21.311645	17.552626	4.325101
	SNE	2.600378	3.784557	2.925450	3.316845
	R^2	0.993355	0.993388	0.990175	0.976451
R-P	Errors	HYBRID	HYBRID	HYBRID	HYBRID
	K_{RP}	17.792879	38.799090	22.587545	15.446185
	a_{RP}	0.895555	1.693562	1.809705	0.188118
	g	0.878727	0.915353	0.870814	0.973975
	SNE	4.380405	3.126296	3.709612	3.058092
Sips	Errors	HYBRID	HYBRID	SAE	HYBRID
	Q_s	44.402774	38.403267	30.689360	94.563978
	K_s	0.231957	0.493685	0.296226	0.155678
	$1/n_s$	0.655914	0.694780	0.547583	1.030032
	SNE	2.840737	2.672464	3.092574	3.352946
	R^2	0.987605	0.984026	0.996396	0.991521

The copper adsorption isotherm parameters are presented in Table S3. As indicated by the SNE values, the HYBRID error provides the best fit of parameters for Langmuir, Freundlich, R-P and Sips. However, the best fit for Temkin isotherm is obtained with the SAE error. The R^2 value of 0.997 suggests that R-P model provides the best isotherm model for copper adsorption with the parameter values $K_{RP} = 17.7929$ L/g; $a_{RP} = 0.8955$ (mg/L)^{-g} and $g = 0.8787$. As illustrated with the graphical representation in Table S3, the R-P curves are the most consistent with the experimental data for all error functions. The R^2 value of the Temkin model is close to the R-P model, but their error functions are superior to those of the R-P model. The maximum adsorption capacity of copper on BPF1 is 46.5 mg/g, which is similar to that estimated by sips isotherm with the HYBRID and SAE errors functions.

The cadmium adsorption isotherm parameters are presented in Table S4. Basing on the lowest SNE values, the ARE and SAE errors provide the best Langmuir and Temkin fit

respectively, the HYBRID error provides the best fit of the rest isotherms model. The R^2 values evaluate the quality of the isotherm fit in the following order: Freundlich < Langmuir < Sips < Temkin < R-P. This arrangement is similar to that obtained for copper adsorption isotherms. The R^2 values of 0.9979 and 0.9934 obtained by R-P and Temkin isotherms respectively propose these two models as the best fitting of cadmium adsorption isotherm. The maximum adsorption capacity of cadmium is 41 mg/g. It is closed to that of copper and similar to that estimated by Sips isotherm with SSE and SAE errors (42.17 and 40.86 mg/g respectively).

Table S5 presents the isotherm parameters of zinc adsorption on BPF1. The maximum experimental adsorption capacity of zinc is 29.1 mg/g. This value is lower than that obtained for copper and cadmium. The SAE error for the Sips model and the HYBRID error for the other models give the best isotherm fit. According to R^2 values, the fit of the experimental data is classified as follows: Sips > R-P > Temkin > Langmuir > Freundlich. The data of Sips and R-P models are better associated with the experimental data as shown in inset figures of Table S5. The maximum adsorption Q_s estimated by Sips models is similar to the experimental one.

Table S6 presents the isotherm parameters corresponding to the lead adsorption. Based on the sum of normalized error, the HYBRID error provides the best fit for Langmuir, Freundlich, R-P and Sips, and the ARE error gives the best fit to the Temkin isotherm. Comparing the values of R^2 , the quality of the isotherm fit can be classified in the following order: R-P > Langmuir \simeq Sips > Temkin > Freundlich. The R^2 value of 0.9944 suggest that the R-P equation provided the better model of the lead adsorption with the parameter values $K_{RP} = 15.4462$ l/g; $a_{RP} = 0.1881$ (mg/L)^{-g} and $g = 0.9739$. The maximum adsorption capacity of lead is 100.9 mg/g, close to that estimated by Langmuir and Sips models (95 mg/g).

The fitting of the experimental data by the Langmuir and Freundlich isotherms is not recommended due to their higher error values, lower R^2 and significant deviation of the estimated data to the experimental one.

Study of adsorption kinetics

Kinetics experiments were carried out to study the dependence of the adsorption capacities with contact time. As is shown in Fig 8, metal ion adsorptions on BPF increase rapidly over the first 4h for Zn, 10h for Cu and Cd, and 16 h for Pb. After that, they were approximately constant. This indicates that the transport of metal ions from the solution to the interior of foam cells was achieved and all available adsorption sites became occupied.

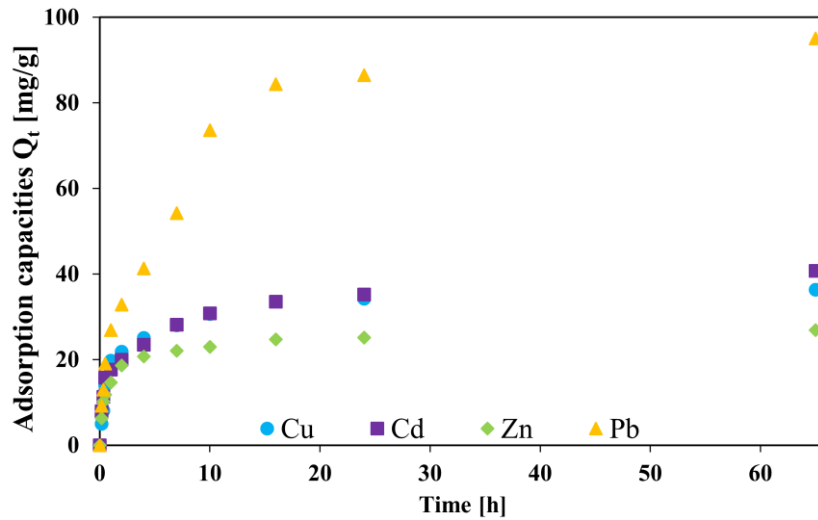


Fig 8 Contact time effect on adsorption capacities of heavy metal ions onto the BPF foams (metal initial conc. $\approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$, adsorbent dosage = 0.6 g, adsorption time = 10 min – 65 h, $T= 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Five kinetic models were used to simulate the adsorption mechanism.

- The pseudo first order model (PFO) was initially proposed by Lagergren in 1898. It has the following nonlinear form:

$$Q_t = Q_m(1 - e^{-K_1 t})$$

Where Q_m and Q_t are the adsorption capacity (mg/g) at equilibrium and at any time t (h), respectively; and K_1 (h^{-1}) is the rate constant of the PFO equation.

- The pseudo second order model (PSO) was initially proposed by Blanchard *et al.* in 1984 to describe the adsorption kinetics of heavy metals contained in water by natural zeolites. The following equation describes the PSO model:

$$Q_t = \frac{Q_m^2 K_2 t}{1 + K_2 Q_m t}$$

Where K_2 (g/mg/h) is the pseudo-second-order rate constant.

- The Elovich model was firstly proposed by Roginsky and Zeldovich in 1934 to describe the adsorption of carbon monoxide on manganese dioxide. This equation has been applied widely to describe chemisorption processes, and its integral form is expressed as:

$$Q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt)$$

Where A is the initial adsorption rate constant ($\text{mg/g}\cdot\text{h}$) and B is the desorption constant related to the extent of surface coverage and activation energy for chemisorption (g/mg).

- The Avrami model describe a fractional kinetic order: A kinetic system with a time dependency of rate coefficient. It has been shown that it can provide the best fit of metal ions uptake on solid adsorbents ^{191,192}. The integral form is

$$Q_t = Q_m - Q_m e^{(-Kt^n)}$$

Where K is the Avrami kinetic constant, and n is a constant that can be related to the adsorption mechanism.

- The general order model (GOM) was developed to determine the most accurately favorable order of adsorption kinetics and to avoid the correlation of orders only to PFO or PSO, which have predefined orders ^{180,193}. The general order model has the following equation:

$$Q_t = Q_m - \frac{Q_m}{[K_N(Q_m)^{(n-1)}t(n-1) + 1]^{1/(n-1)}}; n \neq 1$$

Where K_N is the general order constant rate and n is the order of kinetic adsorption that can be an integer or a fractional number.

The best fitting parameters of the kinetics models were obtained using nonlinear regression by minimizing the previous error functions. Table 3 and Table S7 to Table S10 describe the adsorption kinetic parameters.

Table 3. Nonlinear kinetics parameters of ion metals adsorption obtained from the best error functions.

Models	Parameters	Cu (II)	Cd (II)	Zn (II)	Pb (II)
PFO	Errors	HYBRID	HYBRID	SAE	HYBRID
	Q_m	30.615119	29.8672552	23.010409	82.4487387
	K_1	0.95502782	1.16078565	1.44309765	0.25244364
	SNE	4.52964285	4.24970618	4.14089816	2.80608308
	R^2	0.90762665	0.76089084	0.8993973	0.92636413
PSO	Errors	SSE	HYBRID	HYBRID	HYBRID
	Q_m	34.5342109	33.3411691	24.8304971	92.1318414
	K_2	0.02974168	0.04047313	0.07285046	0.00363738
	SNE	4.39401741	4.19321703	4.11572989	3.45205837
	R^2	0.97173869	0.88882817	0.97554742	0.95491424
Elovich	Errors	HYBRID	MPSD	ARE	HYBRID
	A	70.8245143	111.922049	150.980731	55.8980911
	B	0.16022781	0.17525083	0.25960866	0.05208895
	SNE	3.25312857	4.82191635	4.13075979	4.5091399
	R^2	0.94965749	0.99170168	0.95935558	0.96806855
Avrami	Errors	HYBRID	ARE	HYBRID	HYBRID
	Q_m	34.0942477	44.5357918	25.5586401	102.561586
	K	0.63324284	0.4571329	0.834144	0.27057008
	n	0.63675868	0.40255421	0.52119311	0.59377691
	SNE	2.85767813	4.29965335	3.92475403	3.93254693
	R^2	0.96737346	0.98949189	0.98821683	0.98256672

GOM	Errors	HYBRID	ARE	HYBRID	HYBRID
	Q _m	39.3859246	54.028932	30.2056343	125.790136
	K _N	0.00061542	2.1831E-09	0.00018553	6.72E-08
	n	3.03158031	6.07527969	3.7357784	4.18851131
	SNE	3.86387566	4.44569283	4.55307446	3.47100136
	R ²	0.98449451	0.97639995	0.99771515	0.96485158

The adsorption kinetic parameters of copper were depicted in Table S7. According to the lowest SNE values, the SSE error is more suitable for the PSO and the HYBRID error can best minimize all error estimators for the other models. Based on its closest R² of the unity, the quality of the kinetic fit can be arranged in the following order: GOM > PSO > Avrami > Elovich > PFO. The maximum amounts of copper adsorbed on BPF1 also matched well to that estimated by GOM models.

Table S8 presents the adsorption kinetic parameters of cadmium. The SNE indicate that the ARE for Avrami and GOM modes, the HYBRID for PFO and PSO models and the MPSD for Elovich model produced the best kinetic fit. Comparing the R² values obtained at the lowest SNE, the fitting degree follows this sequence: Elovich > Avrami > GOM > PSO > PFO. The Elovich and Avrami equations give a reasonable description of the experimental results with an R² of 0.99. The maximum adsorption quantity of cadmium is near to those estimated by the Avrami models (45 mg/g).

The fitting parameters of zinc adsorption kinetic are shown in Table S9. The SAE for PFO, the ARE for Elovich and the HYBRID for the rest models gives the lowest SNE. According to the higher value of R², the order of best fit is GOM > Avrami > PSO > Elovich > PFO. This arrangement is the same as that obtained in copper. GOM gives smaller error values and similar parameters.

Table S10 presents the kinetic parameters of lead adsorption onto BPF2. The SNE indicate that the HYBRID error function gives the best overall fit. The Avrami model has the best value of R² (0.982). It can be recommended for the analysis of the experimental data. According to Avrami models, the maximum lead adsorption capacity is 102.5 mg/g.

For all metals, the PFO fit cannot be accepted due to the low R² values, moreover, as illustrated in the graphics, it deviates significantly from the experimental data. PFO and PSO are the two most commonly used models in linear medialization of kinetics. With nonlinear regression, it is possible to better fit the experimental data with other models without changing the initial equation of the model.

Experimental data show that the adsorption capacities of metal ions onto BPF foams are different. It increases in the following order: Zn²⁺ (29.1 mg/g) < Cd²⁺ (41 mg/g) < Cu²⁺ (46.5

mg/g) < Pb²⁺ (100.9 mg/g). Lead ions have better adsorption affinity. This may be due to its lower radius of hydrated ions and its lower hydration energy compared to other studied metal ions¹⁹⁴. This difference in affinity may also be explained by the high electronegativity of lead. Indeed, the electronegativity order of the studied metals is as follow: lead (2.33), copper (1.90), cadmium (1.69), and zinc (1.65)^{195,196}. Compared to other adsorbents based on tannins or lignin, the adsorption efficiencies of the obtained biosourced foams toward heavy metals is higher than other usual kind of adsorbents as tabulated in Table 4^{197–201}.

Table 4. Adsorption capacities of heavy metals by some biosorbents reported in literatures

Adsorbent	Heavy metals	Adsorption capacities	Reference
Lignin microspheres	Pb ²⁺	33.9 mg/g	197
Alkaline lignin grafted with methylamine and formaldehyde	Pb ²⁺	60.5 mg/g	198
Softwood organosolv lignin Hardwood organosolv lignin Hardwood kraft lignin Softwood kraft lignin	Cu ²⁺ ; Cd ²⁺	21.5 ; 8.2 μmol/g 40 ; 18.3 μmol/g 66.7 ; 25.2 μmol/g 80.6 ; 28.7 μmol/g	199
Porous lignin-based sphere	Pb ²⁺	27.1 mg/g	200
Lignin xanthate resin	Pb ²⁺	64.9 mg/g	201
Tannins and lignin alkaline liquor based foam	Pb ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Zn ²⁺	100.9 mg/g 46.5 mg/g 41 mg/g 29.1 mg/g	Present study

The synthesized biosourced foams are alternative materials to phenolic foams based on phenol and formaldehyde. According to (Lee *et al.*, 2015)¹⁹⁵, the heavy metals removal onto biosourced foams followed the same affinity order than on phenol-formaldehyde carbon foam. However, the adsorption capacity of biosourced foams is lower than that obtained from petroleum products. This could be explained by the presence of salts in lignin alkaline liquor and by the complex chemical structures of biosourced products. Therefore, three solutions are proposed to enhance the adsorption capacities of heavy metals from water; precipitation and purification of lignin from the alkaline liquor to eliminate the salts, chemical activation with ZnCl₂, H₃PO₄ or Fe₂O₃ that can increase the surface area of foams^{152,202} and surface modification with molecules which contain sulfur, nitrogen or oxygen, able to chelate metal ions by electron pair donation¹⁶³. This work demonstrates that tannins-lignin based foams can be used as bio-adsorbents for water depollution.

1.4. Conclusions

In this study, biosourced phenolic foams containing condensed tannins, hydrolysable tannins and lignin alkaline liquor were synthesized via a mechanical foaming process and successfully used as a bio-adsorbent for the elimination of heavy metals Cu, Cd, Zn and Pb from aqueous solution. The maximum adsorption capacities of copper, cadmium, zinc and lead ions reached to 46.5, 41, 29.1 and 100.9 mg/g respectively. The best fit of the experimental data was determined using nonlinear regression. It was concluded that Sips isotherm for Zn and Redlich-Peterson isotherm for Cu, Cd and Pb fit well the equilibrium data. The Elovich model for Cd, the Avrami model for Pb and the general order model for Cu and Zn provide the best fit to the kinetics data. Due to their environmentally friendly characteristics, their anionic nature and their low-cost manufacturing, the tannins-lignin based foams have great potential for the elimination of heavy metals from water.

2. Supplementary data: Biosorption of heavy metals from water onto phenolic foams based on tannins and lignin alkaline liquor

Determination of the predominant types of free metals (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+}) were determined as a function of the medium pH

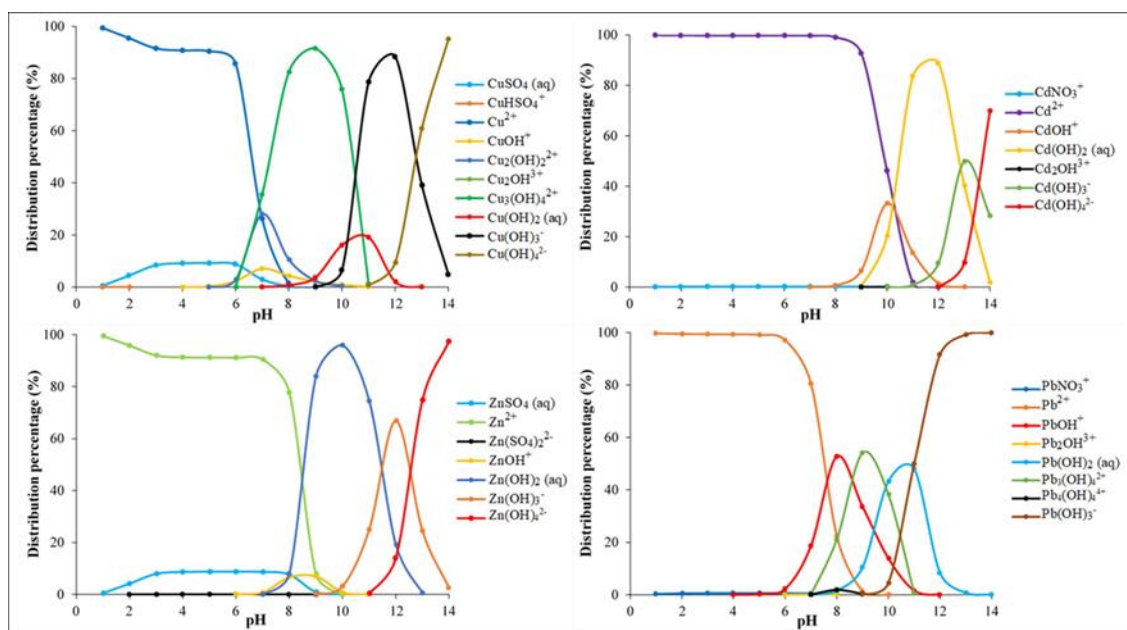


Fig S1 Distribution of chemical species of Cu, Cd, Zn and Pb in aqueous solution at different pHs calculated by using Visual MINTEQ, 3.0. Version, (Initial conc. = 50 mg.L^{-1})

Table S1. Summary of the used error functions

Error functions	Equations	Eq.
Sum of squares errors	$SSE = \sum_{i=1}^n (Q_{cat} - Q_e)^2$	(1)
Sum of absolute errors	$SAE = \sum_{i=1}^n Q_{cat} - Q_e $	(2)
Average relative errors	$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{Q_{cat} - Q_e}{Q_e} \right $	(3)
Hybrid fractional error function	$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \frac{(Q_{cat} - Q_e)^2}{Q_e}$	(4)
Marquardt's percent standard deviation	$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_{cat} - Q_e}{Q_e} \right)^2}$	(5)
The coefficient of determination	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Q_{cat} - Q_e)^2}{\sum_{i=1}^n (Q_e - \bar{Q}_e)^2}$	(6)

Models Used for the Adsorption of heavy metal adsorption on the biosourced foams

Table S2. Definition of the isotherm models

Isotherm models	Nonlinear form	Parameters	Eq.
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	Q_m (mg/g): Maximum adsorption capacity per unit weight of adsorbent assuming a monolayer of adsorbate, formed over the surface of the adsorbent. K_L (L/mg): Langmuir equilibrium constant.	(7)
Freundlich	$Q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n_F}$	K_F [(mg/g)/(L/mg) ^{1/n}]: Freundlich constant related to the adsorption capacity. $1/n_F$: Empirical coefficient characterizes the adsorption intensity and the surface heterogeneity.	(8)
Temkin	$Q_e = B_T \cdot \ln(K_T \cdot C_e)$	K_T (L/g): Temkin isotherm equilibrium binding constant. B_T : Constant related to adsorption heat ($B_T = \frac{R \cdot T}{b}$), where R is the gas constant (8.314 J/mol.K), T: absolute temperature (K) and b: Temkin isotherm constant (J/mol).	(9)
Redlich-Peterson	$Q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot (C_e)^g}$	K_{RP} (L/g) and a_{RP} [(mg/L) ^{-g}]: Redlich–Peterson isotherm constants g: Redlich–Peterson exponent.	(10)
Sips	$Q_e = \frac{Q_s \cdot K_S \cdot (C_e)^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot (C_e)^{1/n_S}}$	K_S [(L/mg) ^{1/n_S}]: Sips equilibrium constant. Q_s (mg/g): Maximum adsorption capacity. n_s : Sips model exponent.	(11)

Table S3. Nonlinear isotherms parameters of copper adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
Langmuir						
Q_m	40.335135	41.539138	33.823907	38.120604	35.680409	
K_L	0.183360	0.217596	0.363261	0.297354	0.378102	
SSE	157.170905	179.204291	348.708251	190.800708	267.136076	
SAE	40.224341	38.219524	46.263425	39.430088	45.210847	
ARE	25.241945	20.582703	15.555186	16.520883	16.109264	
HYBRID	82.929272	74.354284	81.104247	59.413280	68.282201	
MPSD	34.406818	28.482464	20.821556	21.662507	19.469114	
SNE	4.320186	3.879867	4.199394	3.399993	3.770745	
R^2	0.956382	0.950267	0.903226	0.947049	0.925864	
Freundlich						
K_F	10.758225	9.225656	5.917530	7.429285	5.216600	
$1/n_F$	0.221711	0.244329	0.316891	0.285992	0.353413	
SSE	187.895112	214.686793	465.878503	323.558541	673.482831	
SAE	44.109859	42.609410	60.747073	53.283156	77.409960	
ARE	54.982421	41.672252	29.136190	32.479491	31.745469	
HYBRID	295.837977	192.704722	174.486077	144.755005	220.120122	
MPSD	117.637952	88.979278	42.879346	58.079856	39.599858	
SNE	3.848812	3.034897	2.960714	2.742497	3.658056	
R^2	0.947855	0.940420	0.870709	0.910206	0.813094	
Tempkin						
B_T	5.041968	4.852833	4.822380	4.843092	4.433920	
K_T	8.427737	10.417647	10.866652	9.745859	10.935613	
SSE	18.153332	23.944631	26.209096	23.987639	98.130090	
SAE	13.223278	13.605596	13.880955	14.989750	30.063257	
ARE	14.007490	10.270826	9.618282	11.415063	11.021965	
HYBRID	21.559344	17.617759	19.732386	15.769248	27.505268	
MPSD	28.346545	15.024860	15.578517	16.608273	12.746036	
SNE	3.408667	2.600378	2.682441	2.717198	4.236513	
R^2	0.994962	0.993355	0.992726	0.993343	0.972767	
R-P						
K_{RP}	18.192416	15.213243	15.106015	17.792879	16.262962	
a_{RP}	0.915269	0.770250	0.756208	0.895555	0.775389	
g	0.878768	0.879083	0.880926	0.878727	0.888265	
SSE	10.719715	15.514206	15.179560	10.779455	11.984697	
SAE	10.589735	9.519781	9.524366	10.519007	10.264426	
ARE	9.195723	7.943520	7.935872	9.048745	8.642074	
HYBRID	10.441957	14.130556	14.057266	10.368229	11.086296	
MPSD	15.212810	15.189219	15.203447	14.825031	14.245647	
SNE	4.429924	4.761240	4.735020	4.380405	4.402558	
R^2	0.997025	0.995694	0.995787	0.997008	0.996674	
Sips						
Q_s	48.809363	46.763472	39.615709	44.402774	39.428648	
K_s	0.227995	0.230928	0.273030	0.231957	0.282339	
$1/n_s$	0.536900	0.568592	0.767424	0.655914	0.830917	
SSE	30.928015	33.644853	105.973699	44.662418	119.959885	
SAE	16.734892	16.010543	24.482786	19.035795	29.261053	
ARE	18.143663	15.231551	11.321190	12.081748	12.417633	
HYBRID	38.414394	30.268680	32.275300	22.753019	37.282802	
MPSD	42.412977	35.697454	18.526105	23.737564	17.645417	
SNE	3.829737	3.296742	3.621077	2.840737	4.070987	
R^2	0.991417	0.990663	0.970590	0.987605	0.966709	

Table S4. Nonlinear isotherms parameters of cadmium adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
Langmuir						
Q _m	35.977269	35.829034	35.829869	34.915690	34.242420	
K _L	0.692476	0.865689	0.862029	0.873680	0.878376	
SSE	134.80102	141.44890	141.17761	143.97761	152.96447	
SAE	33.991888	31.337361	31.343394	32.613094	33.581848	
ARE	15.101852	11.850285	11.848381	12.108326	12.359932	
HYBRID	49.400120	43.661829	43.610141	42.196032	43.009777	
MPSD	19.381985	16.565538	16.524979	16.101748	15.992794	
SNE	4.881257	4.369843	4.364982	4.387391	4.502154	
R ²	0.955644	0.953456	0.953546	0.952624	0.949667	
Freundlich						
K _F	12.354655	12.223049	7.668455	8.609998	6.081042	
1/n _F	0.189168	0.187229	0.263920	0.252321	0.316982	
SSE	214.56974	218.45096	438.13791	365.39685	701.75555	
SAE	47.496013	46.228425	59.385066	57.241727	80.096685	
ARE	59.535778	58.883772	32.956196	35.253670	34.315768	
HYBRID	351.785187	348.433303	183.417222	172.03550	251.62375	
MPSD	128.439970	127.471194	53.060229	62.683077	43.134413	
SNE	3.898745	3.860428	2.853818	2.804560	3.627499	
R ²	0.929396	0.928119	0.855831	0.879766	0.769088	
Tempkin						
B _T	4.219578	4.243068	4.243068	4.331467	4.341068	
K _T	24.168728	21.311645	21.311645	20.985949	20.701283	
SSE	17.537090	20.095540	20.095540	19.725327	20.134717	
SAE	13.022378	12.320592	12.320592	13.612667	13.752991	
ARE	10.110417	6.143071	6.143071	6.394583	6.518547	
HYBRID	11.540256	8.643830	8.643830	7.893528	7.930490	
MPSD	16.113030	8.605016	8.605016	8.369275	8.272543	
SNE	4.817864	3.784557	3.784557	3.805349	3.845345	
R ²	0.994229	0.993388	0.993388	0.993509	0.993375	
R-P						
K _{RP}	43.519692	43.519209	33.127323	38.799090	32.290267	
a _{RP}	1.977170	1.977190	1.364880	1.693562	1.225226	
g	0.908348	0.908328	0.925175	0.915353	0.941415	
SSE	4.947123	4.947201	12.840383	6.306606	23.280454	
SAE	6.777347	6.776709	10.516785	7.966836	14.564549	
ARE	9.161988	9.161681	8.350866	8.353359	8.907198	
HYBRID	9.755880	9.755286	11.238965	8.104850	13.573961	
MPSD	21.657176	21.656035	14.569468	17.316396	14.353535	
SNE	3.396553	3.396383	3.685813	3.126296	4.634952	
R ²	0.998372	0.998372	0.995775	0.997925	0.992340	
Sips						
Q _s	42.174208	40.863178	35.837261	38.403267	33.536154	
K _s	0.417307	0.404298	0.852572	0.493685	1.033770	
1/n _s	0.529673	0.584021	0.995206	0.694780	1.070872	
SSE	25.492202	30.485868	139.554485	48.547133	181.864595	
SAE	16.378560	16.032241	31.221197	22.554049	35.908123	
ARE	21.589031	16.173870	11.868339	14.978258	12.273471	
HYBRID	52.256063	34.794546	47.061031	29.341233	53.629378	
MPSD	51.003343	36.390797	17.264757	27.364178	16.410343	
SNE	3.570688	2.725574	3.402593	2.672464	3.890255	
R ²	0.991612	0.989969	0.954080	0.984026	0.940158	

Table S5. Nonlinear isotherms parameters of zinc adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
Langmuir						
Q _m	26.381203	26.973507	23.894642	24.717631	21.543166	
K _L	0.248010	0.242838	0.704506	0.427186	0.728556	
SSE	77.408374	79.419371	149.429548	98.006464	205.954850	
SAE	28.206421	27.284377	34.601495	32.310645	40.419120	
ARE	26.296034	26.167237	17.691199	22.319108	18.643471	
HYBRID	73.557995	75.103599	77.918752	57.099026	79.797898	
MPSD	38.769774	38.864343	25.330229	28.044992	23.193019	
SNE	3.993070	3.996927	3.882595	3.561175	4.305753	
R ²	0.944926	0.943496	0.893686	0.930271	0.853470	
Freundlich						
K _F	8.415372	7.953289	5.549455	6.503112	5.120165	
1/n _F	0.194064	0.201577	0.260220	0.240174	0.288839	
SSE	81.974750	84.485985	169.954424	123.814581	241.172457	
SAE	29.468445	28.567968	39.565555	35.543886	48.232150	
ARE	36.645193	32.633055	24.544761	26.326591	25.677126	
HYBRID	129.446553	108.165505	88.097273	74.986771	108.841481	
MPSD	75.531131	67.178711	33.592428	42.181566	31.171257	
SNE	3.950872	3.558146	3.320129	3.106492	3.954212	
R ²	0.941678	0.939891	0.879083	0.911910	0.828413	
Tempkin						
B _T	3.120848	3.028715	2.974062	2.988502	2.667244	
K _T	14.689677	15.687584	17.644399	17.552626	21.896970	
SSE	11.120877	13.215119	14.616437	13.809802	59.058204	
SAE	10.613561	10.436154	11.301527	11.104499	22.362408	
ARE	11.822047	11.151906	11.083081	11.163717	12.029025	
HYBRID	16.227072	14.484666	13.296375	13.268603	24.759244	
MPSD	27.151629	23.914818	19.626599	19.849909	15.901772	
SNE	3.301108	3.083338	2.934112	2.925450	4.585665	
R ²	0.992088	0.990598	0.989601	0.990175	0.957982	
R-P						
K _{RP}	18.517321	18.614835	23.668976	22.587545	24.989791	
a _{RP}	1.353008	1.211116	2.029073	1.809705	2.157904	
g	0.886343	0.906405	0.860424	0.870814	0.857488	
SSE	11.077256	15.851747	16.109233	12.711309	16.587695	
SAE	10.976219	10.642823	11.281583	11.286456	11.999910	
ARE	8.390443	8.627020	6.173874	6.669809	6.323110	
HYBRID	8.932971	13.073927	8.125728	7.352462	8.090907	
MPSD	12.023007	13.014475	8.407896	8.683924	8.155034	
SNE	4.162153	4.842541	3.894502	3.709612	3.978413	
R ²	0.992119	0.988722	0.988539	0.990956	0.988198	
Sips						
Q _s	31.856326	30.689360	29.734707	30.665962	28.449455	
K _s	0.295066	0.296226	0.302902	0.299689	0.337045	
1/n _s	0.506113	0.547583	0.596087	0.549208	0.626485	
SSE	4.055035	5.065066	8.299489	5.086965	13.817199	
SAE	6.422760	5.982005	7.393439	6.234944	10.967697	
ARE	8.856541	6.798405	5.758130	6.983345	6.709081	
HYBRID	7.921443	6.511420	7.851212	6.474662	9.389288	
MPSD	17.552145	12.628218	10.710879	12.740291	10.375367	
SNE	3.722752	3.092574	3.371350	3.140574	4.348645	
R ²	0.997115	0.996396	0.994095	0.996381	0.990169	

Table S6. Nonlinear isotherms parameters of lead adsorption obtained from each error functions and graphical representations of the isotherm model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 1 - 1000 mg.L⁻¹, reaction time = 12 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
Langmuir						
Q _m	95.373432	94.375517	96.403941	95.214589	96.649550	
K _L	0.159170	0.160626	0.144446	0.154979	0.135680	
SSE	177.776204	182.386540	188.434547	179.240281	205.235936	
SAE	35.444659	34.938069	37.845162	35.904604	41.468069	
ARE	12.321921	12.218125	11.453799	11.968943	12.387136	
HYBRID	27.522650	27.578774	28.898862	27.050448	33.705204	
MPSD	20.236700	20.148101	17.245052	18.989339	16.623958	
SNE	4.532255	4.531410	4.464991	4.446336	4.821476	
R ²	0.991888	0.991678	0.991402	0.991821	0.990635	
Freundlich						
K _F	21.237382	13.461070	6.958766	10.207146	5.898233	
1/n _F	0.244801	0.307901	0.410303	0.364227	0.459545	
SSE	2221.94648	3120.18718	5395.21565	3959.80108	6375.28129	
SAE	152.624462	141.177415	177.086752	154.920478	205.754782	
ARE	148.459860	74.247416	39.486402	49.283870	40.257498	
HYBRID	2057.37528	773.06336	748.89305	617.043493	847.605529	
MPSD	287.926381	143.05479	54.223894	87.250820	49.554055	
SNE	4.090304	2.548279	2.525243	2.308972	2.855258	
R ²	0.898613	0.857627	0.753818	0.819315	0.709098	
Tempkin						
B _T	12.590931	12.516512	12.371445	11.371174	11.366017	
K _T	4.764878	4.311449	4.325101	5.642119	4.446079	
SSE	456.447907	488.946011	516.093803	728.483357	1005.71639	
SAE	58.911554	50.809504	51.713838	79.452287	86.483752	
ARE	49.298824	47.918614	11.811531	47.295488	45.311795	
HYBRID	332.373833	403.540995	395.808637	262.055748	373.829287	
MPSD	127.297029	150.184945	147.976504	86.862216	19.489871	
SNE	3.806285	4.045674	3.316845	3.830161	3.975270	
R ²	0.979172	0.977690	0.976451	0.966760	0.954109	
R-P						
K _{RP}	18.566095	19.016230	13.705757	15.446185	12.998505	
a _{RP}	0.257102	0.284586	0.128561	0.188118	0.121382	
g	0.953030	0.938552	1.019905	0.973975	1.018953	
SSE	96.412514	108.126887	260.921961	122.994496	261.318098	
SAE	29.159719	26.113064	41.152666	30.879604	44.578610	
ARE	17.498162	17.828146	11.484257	12.299463	12.405870	
HYBRID	37.072632	40.758185	34.488614	23.847399	37.518422	
MPSD	32.045467	33.369996	17.034578	20.680638	16.542116	
SNE	3.874440	3.999551	3.922449	3.058092	4.112089	
R ²	0.995601	0.995066	0.988094	0.994388	0.988076	
Sips						
Q _s	96.442523	94.414198	93.638680	94.563978	91.380146	
K _s	0.170147	0.162138	0.145861	0.155678	0.163569	
1/n _s	0.928522	0.992099	1.137133	1.030032	1.137082	
SSE	170.044496	181.401468	228.224582	185.819113	263.762495	
SAE	37.045919	34.898562	37.137192	35.330124	42.185778	
ARE	17.336246	12.593609	9.889845	11.031339	10.491176	
HYBRID	40.521246	28.298593	34.835524	26.429330	34.188854	
MPSD	32.347564	21.286709	15.207711	16.898787	13.883503	
SNE	4.522849	3.597863	3.645883	3.352946	3.878083	
R ²	0.992241	0.991723	0.989586	0.991521	0.987965	

Table S7. Kinetic models parameters of copper calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 98.59 mg. L⁻¹, reaction time = 10 min – 65 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
PFO						
Q _m	31.4617835	30.6627602	30.6627351	30.615119	29.8117949	
K ₁	0.82989383	1.03665637	1.03665884	0.95502782	1.03413983	
SSE	104.500591	114.120008	114.120231	109.349386	120.136433	
SAE	29.4661917	27.3832515	27.383285	28.034119	29.1528232	
ARE	12.5400271	10.1524236	10.1524211	10.7113562	10.6438838	
HYBRID	47.9697519	46.6809787	46.681006	44.8866712	46.3584838	
MPSD	15.5757187	13.7475776	13.7475764	13.3650411	13.6775281	
SNE	4.86984929	4.54459472	4.544598	4.52964285	4.6626376	
R ²	0.91172269	0.90359665	0.90359646	0.90762665	0.89851425	
PSO						
Q _m	34.5342109	35.8946655	33.6334426	34.2121139	34.1121494	
K ₂	0.02974168	0.02423921	0.03102141	0.03105697	0.03071675	
SSE	33.4550719	39.5552238	37.5725414	33.7951943	34.1607065	
SAE	16.8808201	15.8147377	17.0998753	17.2487851	17.1131169	
ARE	7.13449983	7.28369361	6.90202824	7.40361364	7.18238694	
HYBRID	16.5988396	21.6797378	17.6516361	16.4308413	16.5453898	
MPSD	9.23513534	10.9905527	9.34589233	9.18973389	9.23761918	
SNE	4.39401741	4.90066346	4.5380504	4.45277478	4.42519577	
R ²	0.97173869	0.96658556	0.96826044	0.97145137	0.9711426	
Elovich						
A	108.7462	128.737536	43.4207817	70.8245143	53.4326179	
B	0.17942879	0.18242023	0.1330038	0.16022781	0.14506644	
SSE	47.2234677	51.2296822	129.538926	59.5942708	88.5001778	
SAE	18.695253	16.6433858	24.9661693	21.1009499	22.5450442	
ARE	13.6293406	14.0989267	9.66991349	11.6572337	10.2977155	
HYBRID	46.5078902	60.1392827	55.9213948	34.1709953	40.7162984	
MPSD	25.3692883	30.2190159	15.8033916	16.7075812	14.4694794	
SNE	3.69291768	4.06211467	4.13868818	3.25312857	3.47246115	
R ²	0.96010778	0.95672351	0.89057146	0.94965749	0.92523911	
Avrami						
Q _m	35.6943258	36.9186758	34.9489235	34.0942477	32.0076263	
K	0.616055	0.63180768	0.52570991	0.63324284	0.73754954	
n	0.52986946	0.44862215	0.6320336	0.63675868	0.77888682	
SSE	29.9542992	38.9039063	54.9144368	38.6225275	65.2066461	
SAE	14.5205249	13.1163228	15.6356487	17.3027936	23.1848315	
ARE	11.4311506	13.8858816	7.87074505	9.63149449	9.49480072	
HYBRID	36.3789579	68.9552612	37.8740894	27.1156687	33.1359113	
MPSD	22.3586768	33.8335559	14.9676978	14.6234372	12.5456314	
SNE	3.0973068	4.16235349	3.07501587	2.85767813	3.53512028	
R ²	0.97469598	0.96713576	0.9536108	0.96737346	0.94491642	
GOM						
Q _m	42.3527735	42.5184297	43.3205523	39.3859246	36.8371737	
K _N	4.7846E-05	4.941E-05	5.8972E-05	0.00061542	0.00462754	
n	3.69756798	3.66802765	3.54399264	3.03158031	2.49642118	
SSE	16.4867034	17.0870063	27.9485587	18.3550378	23.3016875	
SAE	11.0049389	10.5812179	11.2315219	11.5912422	13.4317999	
ARE	7.56214228	6.8610549	5.42149273	6.59878926	6.36241355	
HYBRID	14.0952058	12.8850968	17.4081041	12.1313863	13.3287516	
MPSD	12.3247825	10.8280766	10.1375898	9.5476629	8.87081712	
SNE	4.21890651	3.92517625	4.37565141	3.86387566	4.16050358	
R ²	0.98607279	0.98556568	0.97639034	0.98449451	0.9803158	

Table S8. Kinetic models parameters of cadmium calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 90.82 mg.L⁻¹, reaction time = 10 min – 65 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
PFO						
Q_m	32.1968509	30.7839098	28.1785079	29.8672552	27.3589892	
K₁	0.7669307	1.0360444	1.54392158	1.16078565	1.59065304	
SSE	244.007347	257.22788	333.625582	273.672135	363.460879	
SAE	44.6951193	44.3395428	45.7190603	45.3960432	48.2073396	
ARE	21.2194334	19.1537106	16.2162482	18.5872057	16.6997432	
HYBRID	131.069855	116.050709	123.21365	114.34916	128.108506	
MPSD	28.9362904	24.618542	21.8361232	23.3423284	21.6900959	
SNE	4.59848764	4.2663306	4.32520248	4.24970618	4.51398972	
R²	0.78680916	0.77525829	0.70850911	0.76089084	0.68244181	
PSO						
Q_m	35.4180874	35.6401794	31.2528314	33.3411691	31.2939459	
K₂	0.02763322	0.02751878	0.05463477	0.04047313	0.05485151	
SSE	112.25724	112.57465	169.05362	127.241596	168.421534	
SAE	29.4569182	29.2441107	32.1432097	30.1260414	32.1487629	
ARE	14.3381882	14.2311573	11.2744753	12.4006917	11.2901626	
HYBRID	61.9123063	62.014169	59.2202571	52.9541082	59.1777952	
MPSD	20.1896304	20.1001784	14.6992977	15.8425924	14.6957612	
SNE	4.57865988	4.56366522	4.46916118	4.19321703	4.46582916	
R²	0.9019201	0.90164278	0.85229673	0.88882817	0.85284899	
Elovich						
A	116.864931	105.741175	105.476543	115.38371	111.922049	
B	0.17668477	0.17278881	0.17245058	0.17647965	0.17525083	
SSE	9.37783555	9.93255045	9.95182981	9.40277575	9.49782762	
SAE	7.32924054	7.06193228	7.08177016	7.34772042	7.26044508	
ARE	3.70719801	3.25179822	3.25104659	3.65666729	3.51793897	
HYBRID	5.73428362	6.05716677	6.06758967	5.71809728	5.76016905	
MPSD	5.86194976	5.89388231	5.89678052	5.8181125	5.78552004	
SNE	4.87896875	4.83411659	4.84076027	4.86025769	4.82191635	
R²	0.99180652	0.99132186	0.99130502	0.99178473	0.99170168	
Avrami						
Q_m	45.4905293	44.5358787	44.5357918	43.7240336	41.2162203	
K	0.46096452	0.45713087	0.4571329	0.4780798	0.51341881	
n	0.37740296	0.40255323	0.40255421	0.39886127	0.4295717	
SSE	10.4014457	12.0270602	12.0270416	11.0338681	14.2457817	
SAE	8.17996767	7.24720152	7.24721763	8.04201795	9.19147094	
ARE	5.00952557	4.09718697	4.09718588	4.56760509	4.52678453	
HYBRID	9.63685922	9.52116436	9.52112373	9.08509159	9.92028743	
MPSD	9.13806398	8.12637571	8.12635769	8.26790751	7.9144378	
SNE	4.59152356	4.29965919	4.29965335	4.38184933	4.76973106	
R²	0.99091219	0.98949188	0.98949189	0.99035964	0.98755337	
GOM						
Q_m	56.0243954	56.1444888	54.028932	54.0287018	52.8196569	
K_N	1.3498E-09	1.3498E-09	2.1831E-09	2.1831E-09	2.1831E-09	
n	6.11215975	6.13063071	6.07527969	6.075285	6.12782943	
SSE	24.6191427	26.8922395	27.0114137	27.011924	31.7759771	
SAE	12.7242924	12.6086782	13.3026746	13.3030145	14.6827628	
ARE	5.8903514	5.38997573	5.28610002	5.28620119	5.40356872	
HYBRID	13.2500921	13.5485714	12.3589647	12.3589647	12.9969465	
MPSD	8.6330263	8.14403698	7.59719493	7.59717836	7.3804456	
SNE	4.61935617	4.56345735	4.44569283	4.44574729	4.73155296	
R²	0.97849009	0.97650407	0.97639995	0.9763995	0.97223712	

Table S9. Kinetic models parameters of zinc calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 101.34 mg.L⁻¹, reaction time = 10 min – 65 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
PFO						
Q_m	23.4419618	23.010409	22.0369311	22.9035674	22.1939001	
K₁	1.21915256	1.44309765	1.85943444	1.42618019	1.64944915	
SSE	46.4312583	49.8654509	68.9629067	49.6309832	59.7346017	
SAE	20.8168226	19.6243303	21.6009338	19.8585047	20.9230784	
ARE	12.3848959	10.5675728	10.2505241	10.7823196	10.4836391	
HYBRID	32.4305341	29.8756789	37.4459297	29.7659313	32.2254775	
MPSD	16.3199956	14.0062955	14.1365708	14.1160769	13.4037357	
SNE	4.50304185	4.14089816	4.69387501	4.16947458	4.36318401	
R²	0.90632572	0.8993973	0.86086851	0.89987033	0.87948646	
PSO						
Q_m	25.1811262	24.2155097	24.0599214	24.8304971	24.4484037	
K₂	0.06533813	0.078852	0.08776416	0.07285046	0.07973072	
SSE	11.2940229	15.1670705	17.8065901	12.1202373	14.1953776	
SAE	10.1993653	9.70325394	10.4568852	9.95185063	10.1534983	
ARE	5.92541686	4.7629345	4.67080612	5.15320127	4.89563093	
HYBRID	7.56274639	7.64917748	8.8159903	6.83319697	7.30278165	
MPSD	7.70326697	6.37487685	6.5053144	6.45994308	6.14602703	
SNE	4.46747825	4.27871427	4.63275397	4.11572989	4.22059673	
R²	0.9772145	0.96940069	0.96407551	0.97554742	0.97136107	
Elovich						
A	205.809534	166.965541	150.980731	147.760838	116.341665	
B	0.28272662	0.26513524	0.25960866	0.2631751	0.24660094	
SSE	16.681978	19.0109014	20.1461042	18.9947219	24.9652849	
SAE	10.8812917	9.90836267	10.216984	11.2986318	12.4897542	
ARE	6.99747672	5.94985785	5.80049118	6.36412073	6.65289759	
HYBRID	14.151432	12.8654861	12.3831008	11.8508329	13.3725101	
MPSD	12.5283232	10.9144574	10.044999	9.66602458	8.88249066	
SNE	4.53942444	4.18541118	4.13075979	4.1839291	4.60470753	
R²	0.96634439	0.96164583	0.95935558	0.96167847	0.94963296	
Avrami						
Q_m	26.1453728	25.9573812	25.763141	25.5586401	24.8649744	
K	0.80496838	0.83492792	0.84523894	0.834144	0.89497241	
n	0.47327297	0.4701928	0.47508729	0.52119311	0.57881866	
SSE	4.95716572	5.28432676	5.41198458	5.84052991	8.79214191	
SAE	5.92655243	5.12744184	5.18327693	6.71219071	7.86486244	
ARE	4.12865336	3.75102105	3.74139484	4.16111427	4.21713554	
HYBRID	5.59305124	6.51288573	6.38734912	4.69011571	5.53018579	
MPSD	8.29599768	9.28603744	9.10862666	6.50189282	5.90849431	
SNE	4.04853534	4.14244266	4.12339864	3.92475403	4.48539176	
R²	0.989999	0.98933896	0.98908141	0.98821683	0.982262	
GOM						
Q_m	30.6415997	31.1734615	31.1657708	30.2056343	29.5798039	
K_N	0.00011094	5.7771E-05	5.8419E-05	0.00018553	0.000374	
n	3.87959484	4.06134343	4.05821889	3.7357784	3.54172005	
SSE	1.10803924	1.14314187	1.14195592	1.13252723	1.23986349	
SAE	2.97429582	2.91015732	2.91018437	3.03374675	3.20791358	
ARE	1.89976664	1.93578826	1.93480805	1.87366872	1.88563491	
HYBRID	0.87207893	0.96732872	0.9655009	0.84821274	0.88189934	
MPSD	2.79227003	3.10318405	3.09841721	2.63512302	2.57687001	
SNE	4.60358596	4.82917082	4.82429071	4.55307446	4.71617226	
R²	0.99776455	0.99769373	0.99769612	0.99771515	0.9974986	

Table S10. Kinetic models parameters of lead calculated using nonlinear regression and graphical representations of the kinetic model fits (Adsorbent dosage = 0.6 g.L⁻¹, initial concentration = 101.02 mg.L⁻¹, reaction time = 10 min – 65 h)

	SSE	SAE	ARE	HYBRID	MPSD	
PFO						
Q_m	89.7720435	93.1782627	54.3933649	82.4487387	62.4036206	
K₁	0.17492585	0.14754821	0.82104943	0.25244364	0.61007331	
SSE	566.564641	611.485353	4213.84878	749.420279	2702.93391	
SAE	65.8463171	64.6579789	150.685223	77.7930474	133.08515	
ARE	26.7355605	27.8492151	22.2023093	24.617848	23.1722257	
HYBRID	287.018879	329.762691	585.660214	252.504562	420.626811	
MPSD	41.4797941	44.5845862	29.4357347	35.5276651	28.2971567	
SNE	2.95188278	3.13726775	4.45745508	2.80608308	3.70959506	
R²	0.944331	0.93991722	0.58595941	0.92636413	0.73441754	
PSO						
Q_m	100.951608	100.957309	87.7371318	92.1318414	76.0896702	
K₂	0.00234544	0.002461	0.0059231	0.00363738	0.00771796	
SSE	352.732934	359.326005	853.723739	458.854956	1266.54634	
SAE	51.849659	50.0720875	71.8962505	64.5125919	93.8250459	
ARE	19.9653267	19.3122322	15.5481818	18.5495887	16.5154831	
HYBRID	162.069633	156.048253	208.534488	138.930129	207.225541	
MPSD	31.0000625	29.8540372	23.2606668	25.0131635	20.4501877	
SNE	3.60830432	3.49600961	3.96943817	3.45205837	4.48061352	
R²	0.96534148	0.96469367	0.91611558	0.95491424	0.87555282	
Elovich						
A	53.8302667	64.6166894	64.6166853	55.8980911	62.5707644	
B	0.05060828	0.05781468	0.05781482	0.05208895	0.05648294	
SSE	319.426378	432.18314	432.189815	324.978506	396.18403	
SAE	49.4984075	48.6914022	48.6914204	49.0472626	48.7714854	
ARE	9.88764279	8.67773088	8.67772387	9.43061252	8.84875677	
HYBRID	61.3318997	70.8309609	70.8315976	60.5160568	66.7288071	
MPSD	12.5100444	11.3652456	11.3652506	11.9868327	11.3093446	
SNE	4.6049715	4.76979547	4.76981996	4.5091399	4.64303296	
R²	0.96861409	0.95753494	0.95753428	0.96806855	0.9610721	
Avrami						
Q_m	98.9944442	96.3399198	100.444672	102.561586	104.754993	
K	0.26898732	0.29340362	0.26869618	0.27057008	0.26389007	
n	0.64317819	0.64477903	0.57218434	0.59377691	0.57649824	
SSE	161.866084	178.869854	280.416003	177.425154	197.546498	
SAE	34.7780182	32.4002375	38.1093711	35.8010189	37.4933413	
ARE	8.55114906	7.49667794	6.74053806	6.93917044	7.08070164	
HYBRID	45.8417931	49.0235024	52.5330771	39.767316	40.8383704	
MPSD	11.9374895	11.300485	10.0148999	9.4534402	9.29997887	
SNE	4.36244718	4.24458201	4.62720632	3.93254693	4.07279317	
R²	0.98409551	0.98242477	0.97244713	0.98256672	0.98058965	
GOM						
Q_m	120.503249	110.173724	125.778812	125.790136	111.316031	
K_N	6.0331E-06	4.9756E-05	1.2522E-07	6.72E-08	1.2522E-07	
n	3.22382777	2.89535119	4.09137018	4.18851131	4.20257341	
SSE	302.318612	466.663887	416.374813	357.718885	683.623979	
SAE	52.4378622	47.2503805	48.486105	54.6659568	69.1824559	
ARE	17.053462	13.3637241	11.3778989	13.3702294	12.1640419	
HYBRID	111.279395	129.853856	107.157297	86.0508553	113.749046	
MPSD	24.3835296	20.5078116	17.2641997	17.3334943	15.3878253	
SNE	4.05715285	3.99030336	3.51034554	3.47100136	4.2203407	
R²	0.97029505	0.95414696	0.95908822	0.96485158	0.93282909	

Acknowledgment

The authors are grateful to “Conseil Général des Landes (CD40)” for financial support. We also thank Tembec Avebene, Tanac Inc., and SilvaTeam for providing us raw materials.

Chapitre III: Etude de l'effet des catalyseurs et de la température de durcissement sur les propriétés des mousses phénoliques biosourcées

Dans les travaux antérieurs, des mousses phénoliques étaient fabriquées à partir d'un mélange de tanins et de lignine/liqueur alcaline industrielle. Ces matériaux présentaient de bonnes propriétés isolantes et adsorbantes, mais elles souffrent d'un problème de fissuration après l'étape de cuisson ¹⁵⁵. Cependant, afin de mieux maîtriser le procédé de préparation des mousses phénoliques biosourcées et d'obtenir des propriétés finales de haute qualité, la composition de la formulation et les conditions expérimentales doivent être soigneusement sélectionnées. Les principaux ingrédients pour produire des mousses phénoliques sont : une résine phénolique (produite à partir d'au moins un composé phénolique et un agent de réticulation), un agent gonflant, un tensioactif et un catalyseur.

Dans des travaux préliminaires à ce chapitre, nous avons constaté que la baisse de la température de cuisson en dessous de 80 °C, l'augmentation de la quantité d'eau et l'essai d'autres modes d'agitations n'apportent pas de solution appropriée au problème de fissuration, mais contribue plutôt à d'autres difficultés (drainage ou la mousse ne se produit pas). L'ajout d'un humectant (le glycérol) aux formulations résout le problème de fissuration, mais le matériau final absorbe de l'humidité. Pour pallier cet inconvénient, il a été nécessaire d'ajouter un plastifiant tel que le polyéthylène glycol 400 ou l'éthylène glycol aux formulations. Ces additifs permettent de produire des blocs de mousses intacts et qui ne présentent aucune fissuration même après plusieurs mois de leur fabrication.

Par la suite, un travail approfondi explore l'effet de trois types de catalyse (acide, alcaline et thermique) et de différentes températures de cuisson (80, 100 et 120 °C) sur les propriétés finales des matériaux dans le but de mieux comprendre le processus de fabrication de mousses à partir de tanins et d'une liqueur alcaline et de réduire la consommation énergétique et le temps de production. En effet, le choix du système catalytique lors du processus de fabrication de la mousse est crucial, car il influence fortement sur le mécanisme et la cinétique de réaction entre les composés phénoliques et les agents de réticulation, affecte la viscosité de la formulation liquide, provoque la gélification de la résine et fournit une partie de l'énergie nécessaire à la volatilisation de l'agent gonflant. En revanche, l'augmentation de la température de cuisson permet de produire des mousses le plus rapidement possible.

1. Effect of catalysts and curing temperature on the properties of biosourced phenolic foams

Article publié dans ACS Sustainable Chemistry & Engineering (2021)

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08234>

Hamed Issaoui^a, *Pedro L. de Hoyos-Martinez*^b, *Virginie Pellerin*^c, *Marie-Anne Dourges*^d, *Hervé Deleuze*^d, *Serge BOURBIGOT*^e, *Fatima Charrier – El Bouhtoury*^{a*}

^a University of Pau and Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, IUT des Pays de l'Adour, 371 Rue de Ruisseau, 40004 Mont de Marsan, France.

^b University of the Basque Country UPV/EHU, Chemical and environmental engineering department, Plaza Europa, 1, 20018, Donostia-San Sebastián, Spain.

^c University of Pau and Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, 2 Avenue du Président Angot, Pau, 64053, France

^d University of Bordeaux, Institut des Sciences Moléculaires (ISM), CNRS, UMR 5255), 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

^e Unité Matériaux et Transformations (UMET) – CNRS UMR 8207, R2Fire Group – Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, CS 90108, 59652, Villeneuve d'Ascq, France

***Corresponding author:** Fatima Charrier - El Bouhtoury, fatima.charrier@univ-pau.fr

Résumé

Des mousses phénoliques biosourcées à base de tanins et de liqueur alcaline riche en lignine ont été synthétisées avec succès sans utiliser de formaldéhyde ni d'agent gonflant. L'influence de trois types de catalyse (acide, alcaline et thermique) et de différentes températures de cuisson (80, 100 et 120 °C) sur les propriétés finales des mousses a été étudiée. Concernant la morphologie des mousses, des observations en microscopie électronique à balayage ont montré qu'une faible température de durcissement pouvait réduire significativement la taille des cellules et améliorer l'homogénéité structurale des mousses phénoliques. Il a également été prouvé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier que la catalyse alcaline favorise les fonctions aromatiques, alors que la réaction de polycondensation et les liaisons éther étaient dominantes en catalyse acide. L'analyse thermogravimétrique, la calorimétrie au cône et le test au bec Bunsen ont révélé que les mousses préparées sous catalyse alcaline présentaient la meilleure stabilité thermique et résistance au feu. Les mousses obtenus présentaient une résistance à la compression élevée (0,11-1,65 MPa)

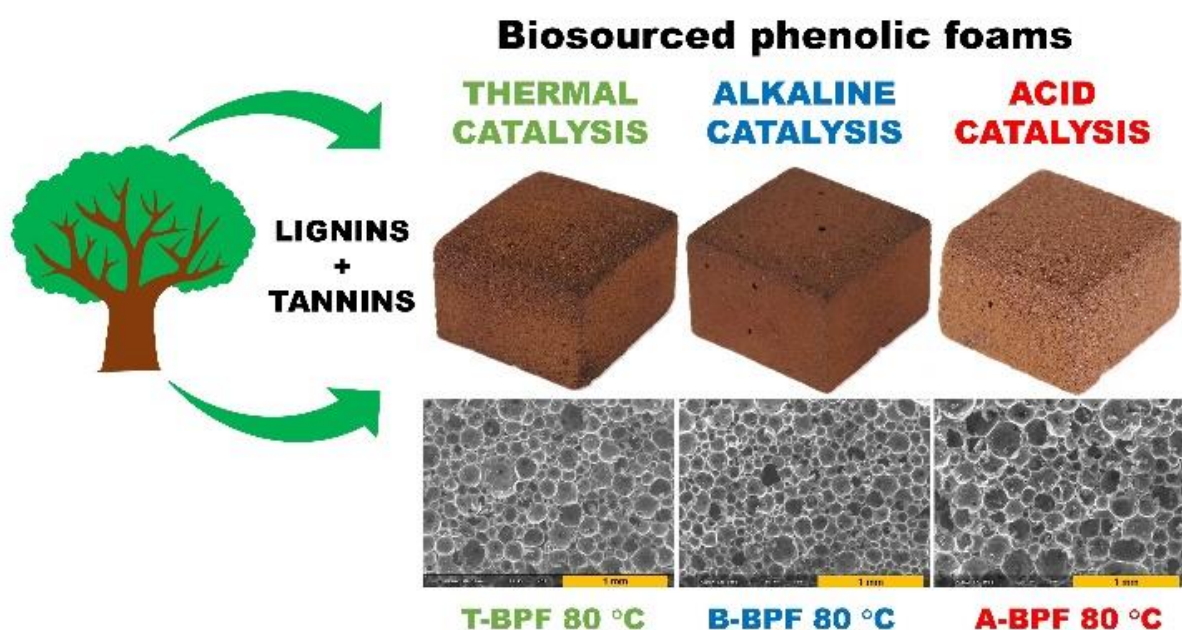
et une bonne conductivité thermique (41,5-50,55 mW/m.K), qui sont linéairement proportionnelles aux densités apparentes des mousses. En conséquence, ils pourraient être utilisés comme isolant thermique pour la construction ou la rénovation de bâtiments.

ABSTRACT

Biosourced phenolic foams (BPFs) based on lignin alkaline liquor and tannins were successfully synthesized without using formaldehyde and any blowing agent. The influence of three sorts of catalysis (acid, alkaline and thermal) and different curing temperatures (80, 100 and 120 °C) on the final properties of the foams was investigated. Concerning foams morphology, scanning electron microscopy observations showed that a low curing temperature could reduce significantly the cell size and improve the structural homogeneity of phenolic foams. It was also proved by Fourier transform infrared spectroscopy analysis that alkaline catalysis promotes aromatic functions, whereas polycondensation reaction and ether linkages were dominant under acid catalysis. Thermogravimetric analysis, cone calorimetry, and Bunsen burner test revealed that the foams prepared under alkaline catalysis displayed the best thermal stability and fire resistance. The obtained BPFs exhibited a high compressive strength (0.11-1.65 MPa) and good thermal conductivity (41.5-50.55 mW/m.K), which are linearly proportional to the foams densities. Accordingly, they could be used as a thermal insulator for construction or retrofitting of buildings.

KEYWORDS: Biosourced foams, lignins, tannins, catalyst, fireproofing

Graphical abstract 2



1.1. INTRODUCTION

Phenolic foams are materials drawing a great deal of attention in the industry lately, due to their low thermal conductivity, high chemical resistance and excellent fireproofing properties as a low flammability without dripping and low emission of toxic gas during ignition. These characteristics make phenolic foams more wanted as insulating materials compared to other commercial polymeric foams such as expanded polystyrene and polyurethane foams. This is a reality especially in fields such as building materials, aircraft, chemical pipelines and naval structures^{203,204}, in which fire resistance is crucial. Phenolic foams are thermosetting polymers generally obtained by the polycondensation reaction between phenol and formaldehyde. However, the disadvantages of these two latter components that they are petroleum derivatives and are considered as potentially carcinogenic to humans. This is why, there is a current trend towards the replacement of these petroleum-derivative products by others which are environmental friendly sources such as wood products^{67,205}.

Lignin and tannins are the most abundant sources of natural polyphenolic biomolecules extracted from biomass. Lignin is a polyphenolic compound with a complex aromatic structure, formed by three main moieties, namely p-hydroxyphenyl (H), guacyl (G) and syringyl (S)⁶⁵. It can be considered as a by-product of the pulping industry, in which only less than 5% of lignin is used to produce higher-value products. Despite this situation, lignin has been already reported as partial substitute of phenol in the synthesis of phenolic foams, in different forms e.g. technical, nanoparticle, depolymerized and chemically modified^{67,206,207}. Phenol substitution by lignin displays a great influence on the final properties of the foams, as it can modify their cell morphology, density, thermal conductivity, mechanical properties, thermal stability and fire-resistance. Hence, the lignin effects are strongly dependent on its form and properties, foam formulation and substitution ratio^{208,209}. On the other hand, tannins are water-soluble phenolic compounds with lower molecular weight compared to lignin. They are largely present in the bark of plants and they can be extracted from wood sawdust. As in the case of lignin, tannins also represent a renewable alternative to phenol for phenolic foam preparation owing to their phenolic structure. In fact, it has been confirmed that they are excellent precursors in the preparation of tannin/furanic foams²⁰⁵. Thus, they are able to substitute phenol in phenol-formaldehyde resins and can copolymerize with hexamine, glyoxal, glutaraldehyde, furfural or, furfuryl alcohol. Besides the use of lignin and tannins separately, as substitutes of phenol, new formulations based on a mixture of both have been developed recently achieving high quality

biobased aerogels, adhesives and foams^{155,210,211}. Tannins-lignin based foams have recently been developed using mechanical aeration and heating of resins at 85 °C¹⁵⁵. The obtained materials exhibit a good compressive strength and low thermal conductivity. Moreover, the development of formaldehyde-free foams is considered as an interesting approach, due to the environmental and health reasons. In this sense, formaldehyde can be replaced by other crosslinking agents such as hexamethylenetetramine, glyoxal and glutaraldehyde for the development of new foaming formulations. These chemicals are non-volatile and non-toxic but less reactive than formaldehyde¹²².

In the industry, the manufacturing of phenolic foams typically requires the use of a catalyst that starts the polymerization reaction between the phenolic compounds and the crosslinking agents. There are different types of catalysis for this reaction but the most common are based on the use of inorganic and/or organic acids and alkaline compounds. Concerning the acid catalysis, one interesting option is the use of phosphoric acid, which can additionally improve the fire properties of foams⁴¹. Sulfuric acid and chlorhydric acid represent another option used, especially for the heat-supported foams but can cause corrosion problems associated with their applications. In contrast to the latter, moderately strong organic acids including phenol sulphonic acid and p-toluene sulphonic acid are effective in the synthesis of phenolic foams^{205,212}. Organic acids are generally used alone or with small amounts of inorganic acid (boric and/or phosphoric acid) to increase the reaction speed and fire resistance of foams⁴¹. Regarding the alkaline catalysis, it is known that biobased phenolic foams can be produced in alkaline conditions with or without the support of external heat²¹³. These type of foams have showed excellent fire resistance in some works from the literature, proving flame-self-extinction properties^{213,214}. In this respect, sodium hydroxide is the most common alkaline catalyst²¹². In addition to the previous types of catalysis, there is another greener alternative based only on the use of external heat during the foaming process¹⁵⁵. The choice of the catalysis system during the synthesis of the foams is a decisive part of process, since the nature of the catalyst highly influences the reaction mechanism between the constituents. Therefore, it can modify the final properties of the materials. For example, when using an acid catalyst with an amount of formaldehyde to phenol less than an equimolar, novolac-type resin is obtained. However, with a molar ratio of formaldehyde to phenol greater than one and under basic condition, resol-type resin is produced²¹².

Concerning the foaming process, different options have been investigated in the literature for the synthesis of phenolic foams. They can be achieved using chemical, physical or mechanical foaming approach or by combination of these methods²³. The mechanical

foaming process is not only fast and economical, but also more environmental friendly. Thereby it can avoid the addition of blowing agents such as hexane, pentane, diethyl ether, 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate, etc. Moreover, it can make possible to adjust the foam properties by modifying its composition²¹⁵. The mechanical method consists in introducing air into an aqueous resin solution containing a surfactant, using strong stirring. Once a liquid and stable foam are obtained, they have to be placed in an oven for their curing. This later step is essential since it leads to obtaining a rigid thermosetting material.

In the present research, lignin industrial liquor and tannins were used as phenol alternatives for the production of BPF. Hexamine and glyoxal as crosslinking agents were used as alternatives to formaldehyde in the formulations. To the best of our knowledge, it is the first time that lignin-tannin-based foams are synthesized by using three different types of catalysis (acid, basic and thermal) and cured at different temperatures. All formulations contain a plasticizer, which prevents the appearance of cracks in the materials after curing and drying steps. The final properties of foams namely cell morphology, chemical structure, thermal behavior, density, compressive strength, thermal conductivity and fire resistance, were investigated to evaluate their potential application as a thermal insulator.

1.2. MATERIALS AND METHODS

Materials

Lignin alkaline liquor from maritime pine (dry matter amount = 58 wt.% ; dynamic viscosity $\mu = 851 \pm 45$ mPa.s at 23 °C ; density $\rho = 1383$ kg.m⁻³ ; pH = 13.71) was provided by the local company Rayonier Advanced Materials Avebene (France) under the name GSA. Mimosa condensed tannin powder commercialized under the name Tanfood was supplied by TANAC Inc (Brazil). Oak hydrolysable tannin powder commercialized under the name Tan'activ QP was provided by SilvaTeam (San Michele Mondovi, Italy). The other chemicals such as hexamethylenetetramine (C₆H₁₂N₄, 99%), glyoxal (C₂H₂O₂, 40 wt.% solution in water), Tween 80, polyethylene glycol 400 (PEG 400), phosphoric acid (H₃PO₄, 98%) and sodium hydroxide (NaOH, 98.5%) were purchased from Fisher Scientific (France). A commercial phenol-formaldehyde foam (PFF) of resol-type was purchased for comparison purposes. This foam was manufactured by the Kingspan company, and it has these technical characteristics (dimension: 1.2 × 0.4 × 0.09 m³; apparent density = 40 kg/m³; Pink tint; Thermal resistance R = 4.05 m².K/W; Thermal conductivity at 200 °C = 22 mW/m.K). All products were used as received.

Preparation of biosourced foams

The preparation of the biosourced phenolic foams based on lignin and tannins was carried out in a 2l beaker, by using mechanical stirring and under three sorts of catalysis, namely acid (A-BPF), alkaline (B-BPF) and thermal (T-BPF). The different foam formulations are given in Table 3.1. Firstly, the catalyst (phosphoric acid or sodium hydroxide for acid and alkaline catalysis respectively) was dissolved in distilled water. After that, the corresponding amounts of GSA liquor, glyoxal, oak hydrolysable tannin (OT), mimosa condensed tannin (MT) and hexamine were added simultaneously to the previous aqueous solution under magnetic stirring. Then, the obtained mixture was stirred mechanically at 500 rpm for 10 minutes using a disperser blade. Following to that, tween 80 (surfactant) was added and the stirring speed was increased to 1800 rpm, starting the foaming process. Ten minutes later, a determined amount of polyethylene glycol 400 (plasticizer) was added to the previous mixture and the vigorous stirring was kept for 30 additional minutes.

For thermal catalysis, the same process described above was followed but without the addition of either phosphoric acid or sodium hydroxide. It should be noted that the mixture was kept during the foaming process in a thermostatic water bath (Heidolph instruments made in Germany) at 50 °C. All the obtained liquid foams were poured into a silicone mold ($21.5 \times 8 \times 8 \text{ cm}^3$), which was covered by a perforated aluminum foil. Finally, the mentioned mold was placed in oven for curing at different temperatures and times: at 80 °C for 24, 28 and 32 h, at 100 °C for 12, 16 and 20 h and at 120 °C for 4, 8 and 12 h. The obtained rigid foams were dried at room temperature and cut into rectangular parallelepiped pieces of $3 \times 3 \times 2 \text{ cm}^3$ for characterizations.

Table 3.1. Composition of the biosourced phenolic foams

Samples	Components (wt.%)										
	Solvent		Catalysis			Phenolic compounds			Crosslinking agents		Surfactant
	Total water	H ₃ PO ₄	NaOH	Thermal (°C)	GSA	Mimosa tannins	Oak tannins	Glyoxal	Hexamine	Tween 80	PEG 400
A-BPF	51.13	1.39			9.38	13.86	13.86	1.85	2.77	1.15	4.62
B-BPF	51.13		1.39		9.38	13.86	13.86	1.85	2.77	1.15	4.62
T-BPF	51.85			50	9.51	14.05	14.05	1.87	2.81	1.17	4.68

Foams characterizations

The characterization of the foams was carried out concerning its curing kinetics, cell morphology (SEM), chemical structure (FTIR analysis), density, total porosity, mechanical (compressive strength) and thermal (TGA analysis, heat transfer and fire resistance) properties.

Kinetic study: water content evolution in the foams

Water content evolution in the foams was measured using a moisture analyzer, model IR-60. This test was determined by detecting the weight loss during heating and drying at 105 °C by infrared rays. The foams were crushed in a mortar and the resulting powder was applied on the sample pan in a thin and even layer at an approximately height of 2 mm to facilitate the heat transfer. Each measurement was repeated three times.

Scanning-electron microscopy investigations

The morphology of BPF was observed using a HIROX SH-3000 scanning electron microscopy at a voltage of 25 kV and magnification between $\times 50$ and $\times 2000$. A 0.5 cm² fresh fractured surface was first attached to sample support with a thin layer carbon tape and then metallized with gold to reduce the effects of surface charging.

Fourier transformed infrared spectroscopy analysis

This test was performed on a Spectrum Two FTIR Spectrometer PerkinElmer (USA) with a L1050231 Universal Attenuated Total Reflectance accessory (ATR). First, a background spectrum was collected to subtract it from the spectrum of the sample. Then, few mg of the sample were analyzed, with a number of 64 scans accumulated in transmission mode and a resolution of 4 cm⁻¹. The spectra were obtained in the range of 4000–600 cm⁻¹.

Thermogravimetric analysis

This analysis was executed with a TA instrument thermogravimetric analysis Q500 equipment. About 5 mg of the samples were heated in a temperature range of 30–1000 °C at a constant heating rate of 10 °C.min⁻¹ under air flow of 60 ml.min⁻¹.

Densities and porosity of foams

The apparent density of the foams, ρ_a (g.cm⁻³), was obtained from the ratio of the weight and total volume of the samples. The weight was measured by an analytical balance with a precision of 0.0001 g and the dimension measurement was determined by a digital caliper with an accuracy of 0.01 mm. The density measurement was repeated in triplicate for each sample.

The skeletal density, ρ_s (g.cm⁻³), defined as the density of the solid that constitutes the material without porosity, was determined using a Micromeritics Accucyc II

1340 helium pycnometer. Beforehand, the foams were crushed into a fine powder and heated at 80 °C for 24 hours, in order to avoid errors due to closed porosity or to humidity.

The total porosity (Φ ; [%]) of BPF was calculated from the following equation:

$$\Phi = (1 - (\rho_a/\rho_s)) \times 100$$

Mechanical properties

Compression strength measurements were carried out using a texture analyzer TA-XT2, equipped with a 250 N load-cell and 11.47 mm diameter cylindrical probe, which was attached to the upper movable jaw of the machine. The measurements were carried out at 0.1 mm.s⁻¹ of crosshead speed in the growing direction of the foam and stopped at 5 mm of displacement. Three repetitions were performed for each foam.

Thermal conductivity measurement

This test was performed using the hot disc instrument (TPS 1500) equipped with a probe of 6.403 mm radius (Ref. 5501, Kapton insulation). The samples were prepared with a size of 3 × 3 × 2 cm³, where the thickness direction is that of foam growing. Two symmetrical parts of each sample were set in the upper and the lower part of the probe. The tests were carried out at 20 mW of heating power during 80 s of measurement time. The thermal conductivity was measured in triplicate for each of the samples.

Cone calorimetry studies

FTT (Fire Testing Technology) Mass Loss Calorimeter (MLC) was used to carry out measurements on samples following the procedure defined in ASTM E 906. The equipment is identical to that used in oxygen consumption cone calorimetry (ASTM E-1354-90), except that a thermopile in the chimney is used to obtain heat release rate (HRR) rather than employing the oxygen consumption principle. Our procedure involved exposing specimens measuring 100 × 100 × 20 mm³ horizontal orientation. External heat flux of 35 kW/m² was used to perform the experiments. This flux corresponds to common heat flux in mild fire scenario. MLC was used to determine heat release rate (HRR) and total heat release (THR). When measured at 35 kW/m², HRR and THR are repeatable to within ±10%. Time to ignition (tig), time to flame out (tfout) and time of flaming (tflaming) are also reported and are repeatable to within ±15%.

Resistance to fire

The fire resistance test was carried out in open-air atmosphere using a Bunsen burner flame. The facial face of foam was exposed to the flame (1200 °C) for 10 min. The evolution of the weight loss of the foams during the burning process was monitored every 20 s to assess their performance.

1.3. RESULTS AND DISCUSSION

Kinetic study

In this work, the development of phenolic foams based on tannins and lignin alkaline liquor was carried out following two-step approach: liquid BPF synthesis and curing process. This approach needs heating to avoid the phase separation and to produce rigid thermosetting materials. Therefore, it is crucial to determine the optimal curing time for each curing temperature and each sort of catalyst. Indeed, on one hand, an insufficient curing time could lead to an incomplete water evaporation and limited condensation reaction between the bioproducts (tannins and lignin) and the curing agents. On the other hand, a long curing time can cause materials cracking and is undesirable owing to economic considerations. The water content measurements in the obtained foams as a function of the curing time was used to determine the optimal curing time as it is shown in Figure 3.1.

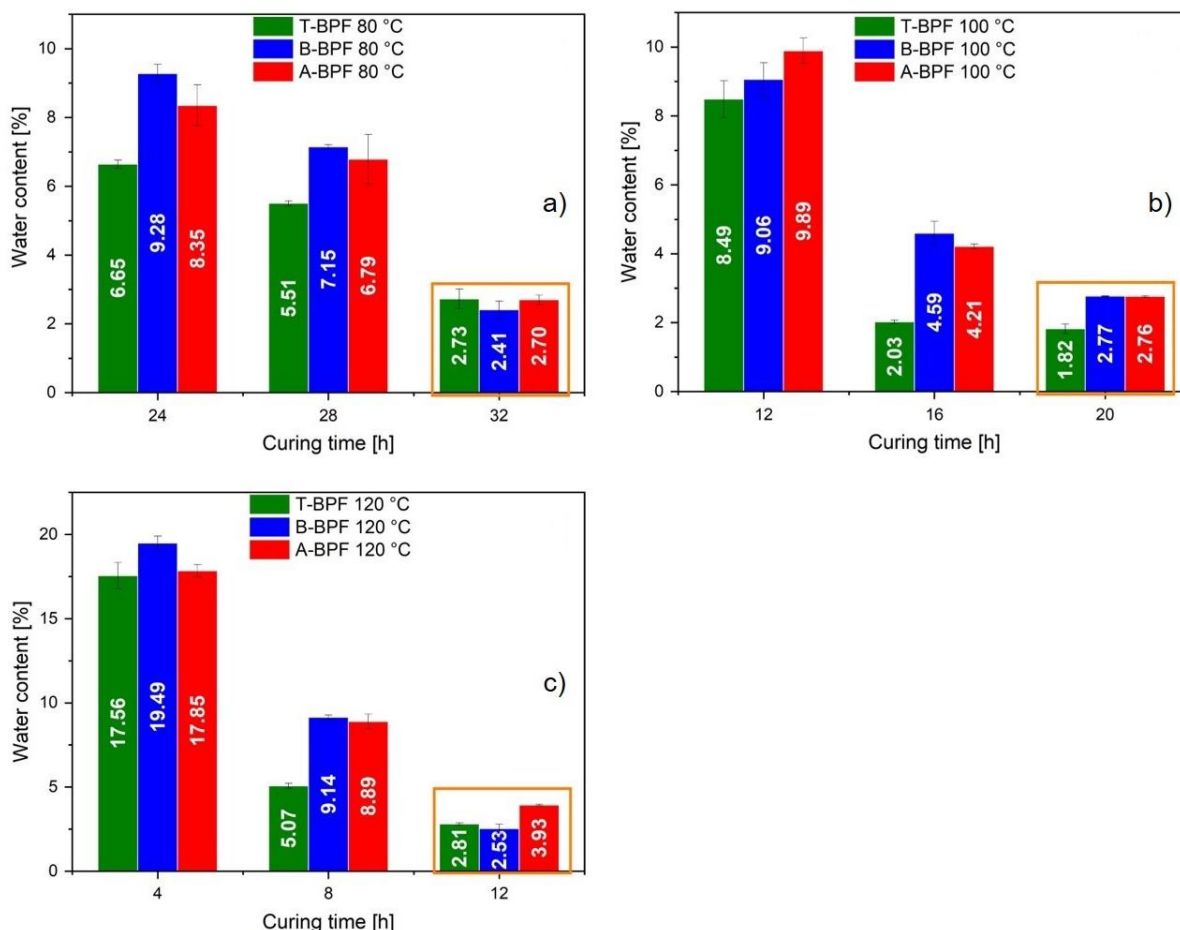


Figure 3.1: Water content variation in different foam formulations depending on the reaction time at (a) 80 °C, (b) 100 °C and (c) 120 °C curing temperature

First, it was observed that the highest water content, around 17.5-19.5 wt.%, was obtained for a curing time of 4h to 120 °C and then it is greatly decreased for 8 hours where it

reached 5.06-8.89 wt.% (Figure 3.1 c). Similar values to the latter (6.64-9.89 wt.%) were observed for 12 and 24 h at lower curing temperature (100 and 80 °C respectively) (Figure 3.1 a, b). Then, the water content in the foams converged to values lower than 3 wt.% of the initial values, for curing times of 12, 20 and 32 h and curing temperatures of 120, 100 and 80 °C respectively. According to these data, the optimal curing times of BPF synthesis for the three kinds of catalysis were 12, 20 and 32 h at 120, 100 and 80 °C curing temperatures respectively.

Analysis of the morphology of the foams (SEM)

The morphology of BPF was observed using scanning electron microscopy to observe the effect of the curing temperature and type of catalysis on the cellular structure. Photographs and SEM images of the foams are displayed in Figure 3.2 and Figure 3.3 respectively.

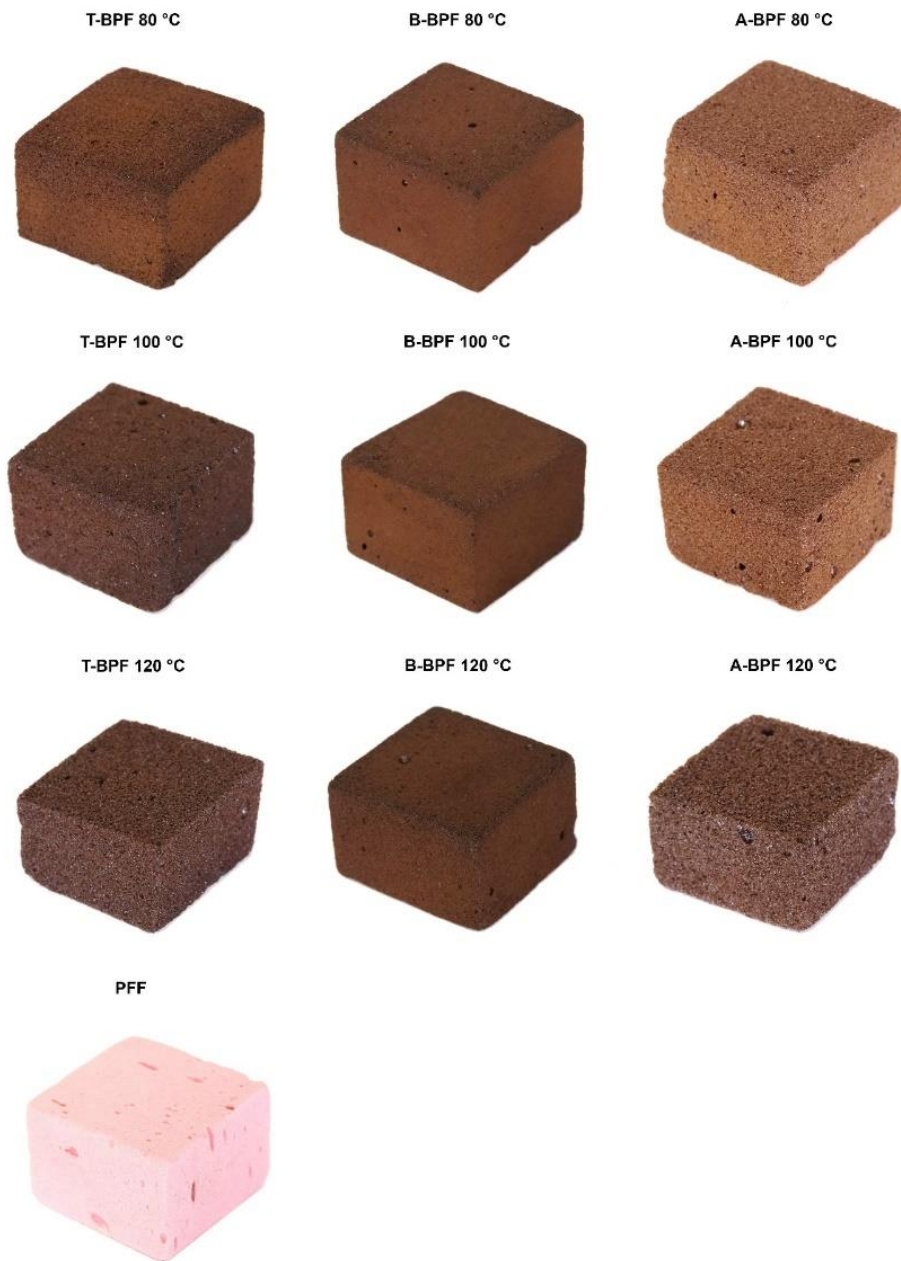


Figure 3.2: Photographs of different foams

It was observed from Figure 3.2 that BPF foams have a brown color. It gradually changes from light to dark when switching from acid to alkaline and thermal catalysis and when the curing temperature increases.

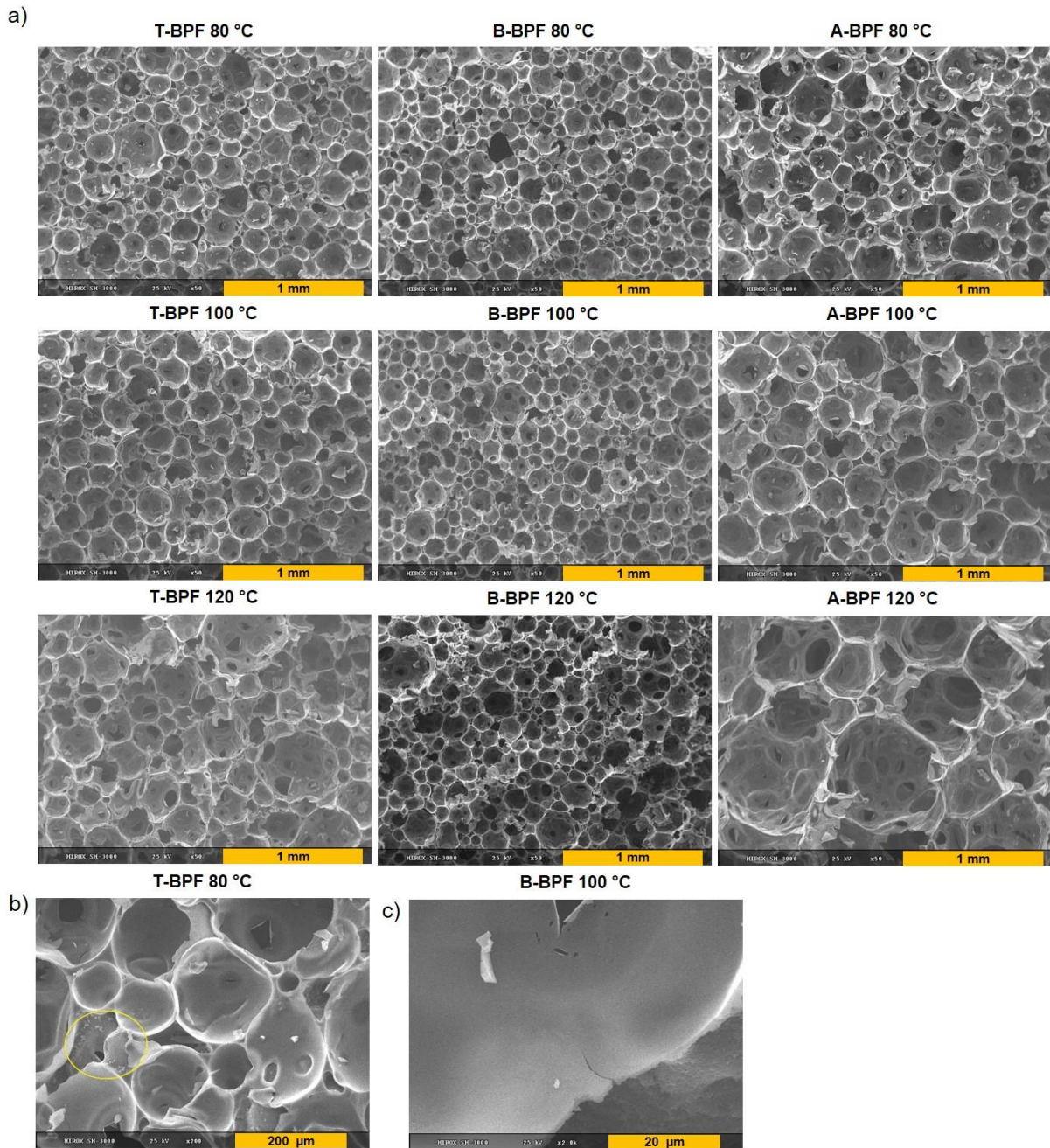


Figure 3.3: SEM images of different BPF formulations at various scales: (a) at 50× magnification, (b) at 200× magnification and (c) at 2000× magnification

It was clear from the previous figure that the morphology of all BPF tended to a partially open cell structure. Moreover, the cells morphology of the BPF exhibited in general a spherical shape containing perforations in their walls. These features would allow the evaporation of water trapped inside the foam cells. This is due to the thinning of certain areas of their walls during bubbles growth. As an exception, the formulation A-BPF-120 °C displayed irregular pore shapes, suggesting the coalescence of several cells during expansion. In addition, small debris can be seen in SEM images, which were mainly due to the cutting of samples before analysis.

The BPF cells structure appeared to have been modified by the changes in the curing temperatures and the type of catalysis. Indeed, the foams, which are cured at high temperature, displayed apparently larger cell size than those prepared at a low temperature. However, the latter had relatively more homogeneous cells, as their shapes became more spherical. Thereby, BPF prepared at 120 °C for 12 hours, exhibit large cell radius were obtained, while the cells size decreased remarkably in the formulations cured at 80 °C for 32 hours. In fact, the formation of large cells in the former case could be due to the high water vapor pressure inside the cells at high curing temperature (120 °C). Furthermore, significant differences, in terms of cell size, were also observed between the BPF foam synthesized by the three different kind of catalysis (Figure 3.3 a). This difference in cell morphology seems to be linked to the chemical structure of the foams as suggested by FTIR analysis. Thereby, biosourced phenolic foams obtained under thermal (T-BPF) and alkaline catalysis (B-BPF) lead to the formation of lower cell sizes due to the rigidity of the aromatic linkages. Whereas, BPF prepared under acid catalysis (A-BPF) have larger cell sizes due to inherently flexible ether linkages in their chemical structure, which appeared to facilitate the bubble growth.

Moreover, it was also seen a multitude of small beads stuck on the outside face of bubbles (Figure 3.3 b). This type of structure have been already reported in tannin furanic foams²¹⁵. In our case, it could be caused by the complex formed between the used bioproducts (lignin and tannins) and the curing agents (hexamine and glyoxal), which remained insoluble even with strong agitation. When assessing the SEM images of the foams at higher scale, it appeared that the cell walls were smooth in the inside face of bubbles and rough in their outside face (Figure 3.3 c).

Evaluation of the chemical structure of the foams: FTIR analysis

This analysis was used to identify various functional groups provided by the polyphenolic compounds (lignin and tannins) into the foams structure and to study the changes of these functional groups between the different BPF formulations. These variations showed in Figure 3.4, were related to the type of catalysis and the curing temperature employed during the synthesis of the foams.

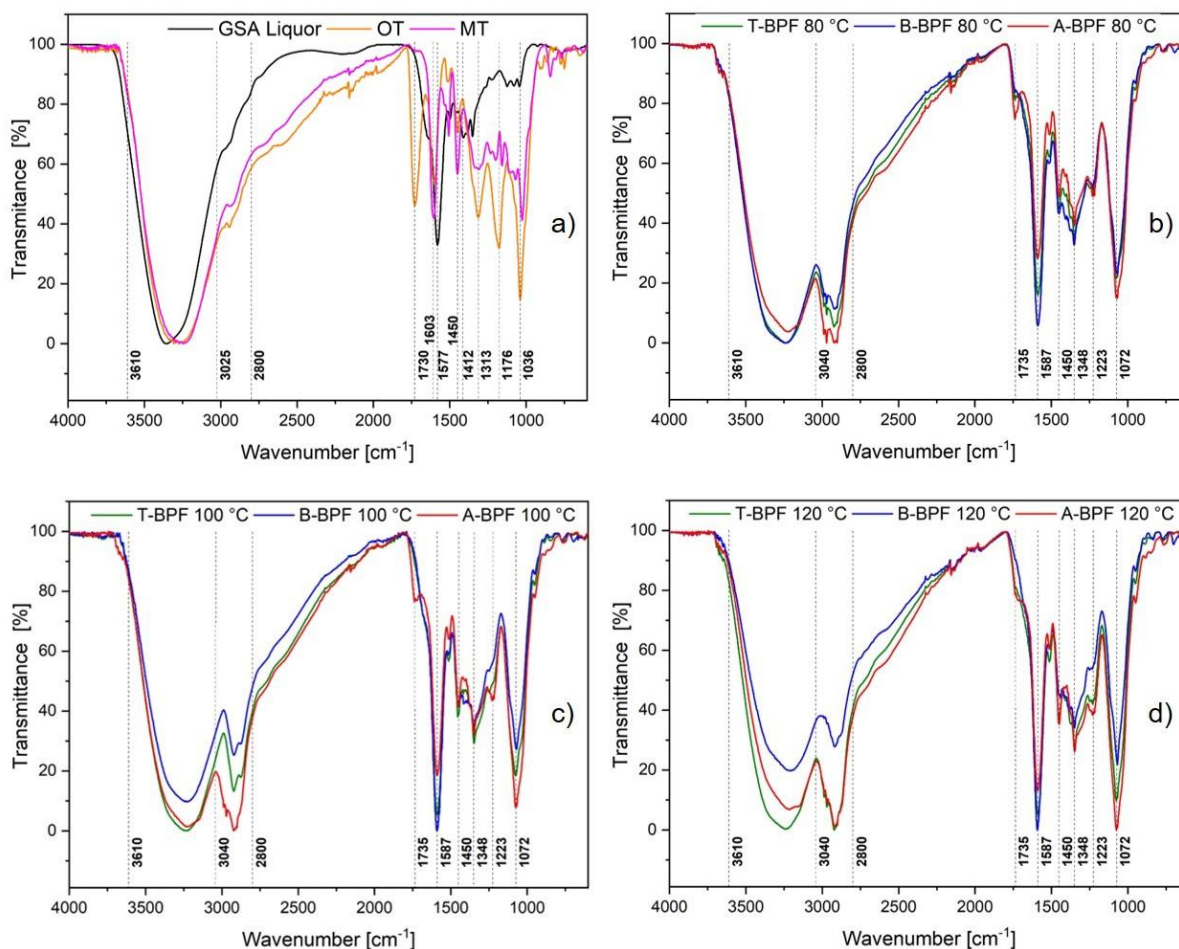


Figure 3.4: Transmittance curves obtained from the FTIR analysis: a) Spectra of the polyphenolic compounds, b) Spectra of the foams cured at 80 °C, c) Spectra of the foams cured at 100 °C and d) Spectra of the foams cured at 120 °C

It was noticed in all the spectra the presence of a broad band at 3600-3040 cm^{-1} , which was attributed to the hydroxyl groups in the aliphatic and phenolic structures. Another intense signal was detected between 3040-2800 cm^{-1} associated with the C-H stretching of methoxyl, methyl and methylene groups. In all foam formulation, it was noted a clear increase of the intensity of this band compared to the same signal in the polyphenolic compounds (lignin and tannins). This could be associated with the crosslinking reactions between the polyphenolic compounds and curing agents via methylene, benzylamine and glyoxalene bridges^{216,217}. This band was more intense in the case of A-BPF compared to T-BPF and especially B-BPF (formulation with the lowest intensity). Around 1735 cm^{-1} a signal of low-moderate intensity was seen in the spectra of the BPF formulations derived from the C=O of carbonyl groups. This functional group is introduced mainly by the hydrolysable tannins extract (oak tannin) employed as raw material (Figure 3.4 a), since this type of tannins is characterized by ester groups linking polyphenolic acid units to a polyol core (carbohydrate)¹⁸². This signal displayed

a different behavior between the BPF formulations. Thus, in the case of A-BPF, it decreased as low-moderate intensity peak compared to the oak tannin spectra. On the other hand, in the B-BPF and T-BPF formulations, it remains as a small peak or it was shifted to 1670 cm^{-1} (Figure S1). These tendencies can be explained by the hydrolysis of hydrolysable tannins and the shifting of the C=O bands to lower energies, indicating the formation of amide groups between the formed carboxylate groups and hexamine¹³³. In addition, a strong peak was found in the range $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, related to the vibration of the linkages C=C from the aromatic rings. The significant intensity of this peak was due to the use of polyphenolic compounds such as lignin and tannins in the synthesis of the foams, with abundant aromatic rings within their structure. This signal was more intense in the case of the B-BPF and it displayed the lowest in the case of A-BPF. This was because under alkaline conditions autocondensation reactions were more promoted than crosslinking reactions, leading to an increment in the rate of aromatic cycles^{72,98,133}. Furthermore, the intensity of this signal was increased with the curing temperature (Figure S1). This means, that the autocondensation reactions were favored at higher temperatures as well. The fact that a high rate of aromatic structures was found in the B-BPF owing to the autocondensation reactions, could be linked to the minor intensity of the bands located at $3040\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, previously commented. Accordingly, the steric hindrance derived from the elevated rate of aromatic could cause a small ratio of substitution of the polyphenolic compounds with the curing agents (hexamine and glyoxal), reducing the formation of methylene, benzylamine and glyoxalene bridges between them.

In the range $1510\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ several peaks were detected for all foams formulations. The first peaks at 1510 and 1450 cm^{-1} is related to C-C=C linkages of the aromatic rings¹⁸². In this interval, the most intense peak is encountered around 1348 cm^{-1} for all formulations. This signal was attributed to phenolic stretch vibration of O-H and aliphatic C-H deformation in methyl groups¹⁸¹. Another significant peak was seen at 1223 cm^{-1} , which is related to the linkage C-N. This band confirms the reaction between tannins and decomposed hexamine. This is in agreement with the works of Liu *et al.*²¹⁸ and Karunanayake *et al.*¹⁸⁵, which already pointed out the presence of this peak around 1235 cm^{-1} .

A prominent signal was found around $980\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ related to stretching and deformations of C-O linkages. This could be derived from secondary alcohols, aliphatic ethers (1072 cm^{-1}) and primary alcohols (1036 cm^{-1})¹⁸⁷. The band at 1036 cm^{-1} is related to C-O stretching within the structure of polyphenolic compounds. The intense band at 1072 cm^{-1} in the structure of all foams can be attributed to the crosslinking reaction between hydroxyl groups of the polyphenolic compounds and hydroxyl groups of the PEG 400 (C-O-C)²¹⁹, as well as to

the crosslinking reaction between glyoxal and polyphenolic compounds ($\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{Ar}$)¹¹⁵. Concerning the type of catalysis, this peak displayed the opposite tendency to that of aromatic groups and therefore the highest intensity was seen in the case of A-BPF. This could indicate that a lower degree of autocondensation increased the availability of hydroxyl groups in the polyphenolic compounds. Consequently, the reaction between them and PEG 400 following the formation of ether bridges would be promoted. The curing temperature did also provide a significant over this signal as shown in Figure S1. It was observed that its intensity was increased in A-BPF and T-BPF foams as the curing temperature increased. This could be related to the fact that the reaction of formation of ether bridges between the polyphenolic compounds and PEG 400 was favored at higher temperature.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric curves (DTG) were carried to assess the thermal resistance of the foams and their raw materials. Corresponding results are displayed in Figure 3.5.

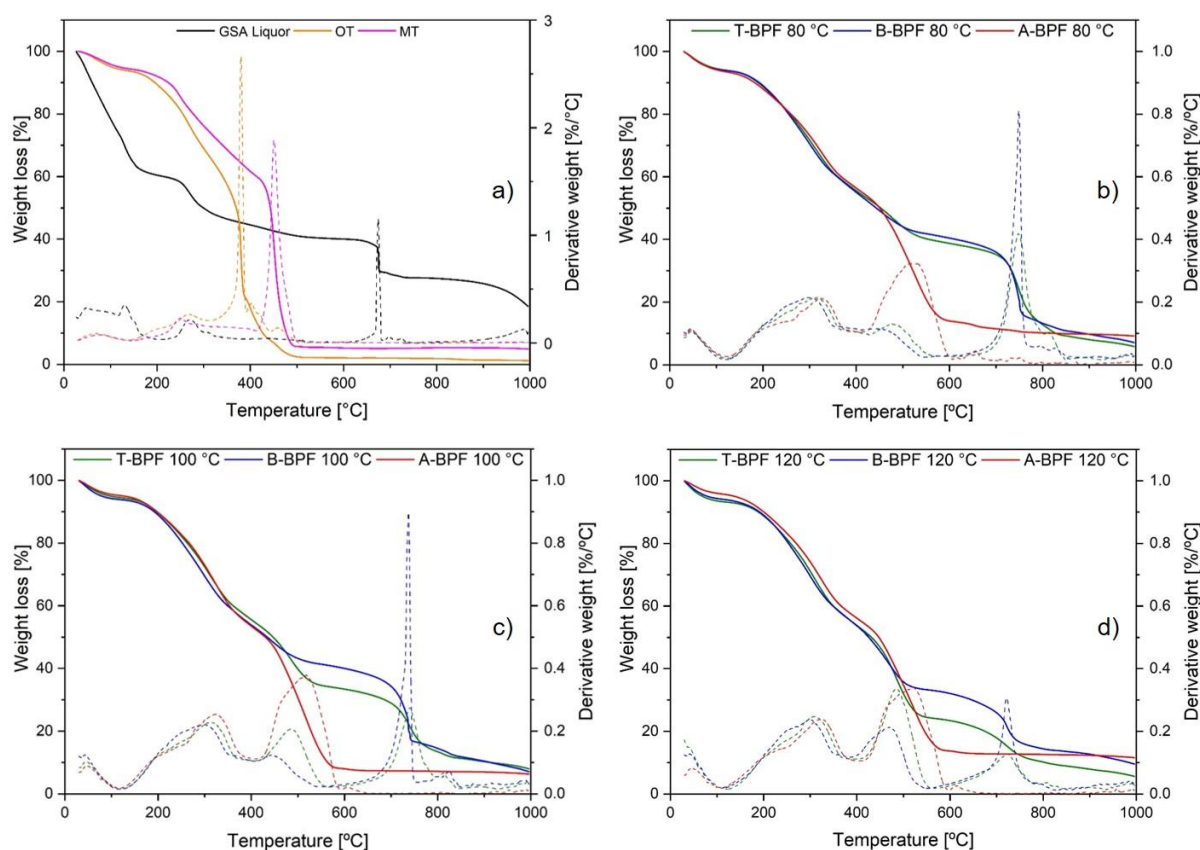


Figure 3.5: Thermo-oxidative decomposition of the phenolic compounds and foams formulations from 30-1000 °C: a) TG and DTG curves of raw materials, b) TG and DTG curves of the foams cured at 80 °C, c) TG and DTG curves of the foams cured at 100 °C and d) TG and DTG curves of the foams cured at 120 °C

As seen from the TG and DTG curves, the formulations of BPF foams showed several stages of thermal decomposition. The first weight loss occurs below 120 °C and represented 5 wt.% approximately. This stage corresponds mainly to the release of the remaining water (during curing step) and absorbed water (during drying step) on the foam. The second step of degradation is found between 120 and 380 °C with a mass loss around 30 wt.%. In this step, the remaining additives unreacted such as the curing agents, surfactant and plasticizer as well as the carbohydrates attached to the structure of lignin and tannins were totally degraded. In addition, the partial decomposition of the crosslinked foam structure started. The rupture of intermolecular weak bonds, such as ether bonds (β -O-4) from the lignin structure, and their conversion into more stable structures⁷¹. The third step of thermal decomposition is located in the temperature range 400-550 °C for B-BPF and T-BPF formulations, whereas it was extended until 600 °C in the case of A-BPF. The structure of these later formulations was almost completely broken down (only around 8-12 wt.% remaining). Finally, the previous tendency was rather different under thermal catalysis conditions (T-BPF) and furthermore under alkaline catalysis (B-BPF). In both cases, a last phase of thermal degradation was detected above 700 °C. This stage could be attributed to the decomposition of highly condensed aromatic structures derived from the autocondensation reactions between polyphenolic compounds, commented in the previous section²²⁰⁻²²³. Furthermore, it could be related to the better incorporation of the lignin into the foams structure, since the temperature of degradation was the same to that of GSA. This stage of degradation was more important for the B-BPF formulation than for T-BPF. In fact, for the latter formulation the importance of this stage was changing depending on the curing temperature. Hence, at a lower curing temperature (80 °C) the behavior was comparable to that of B-BPF, while at higher temperatures it was becoming intermediate between that of A-BPF and B-BPF.

After comparing the results of the thermal analysis of the foams, it was observed that the maximum temperature of degradation was higher in the cases of alkaline (B-BPF) and thermal catalysis (T-BPF) compared to that of acid catalysis (A-BPF). In fact, beyond 500 °C, the B-BPF foams have the highest thermal resistance for all curing temperatures, followed by T-BPF and A-BPF formulations. All formulations exhibited better thermal behavior than those of the tannins alone. The total thermal decomposition of OT and MT was less than 500 °C, versus at least 40 wt.% of BPF was thermally resistant at the same temperature due to the introduction of lignin alkaline liquor into the formulations and especially the autocondensation reactions between polyphenolic compounds.

Compared to commercial PFF foam (Figure S2), BPF foams are less thermally stable during the first two stages of degradation. This can be explained by the presence of carbohydrates attached to the polyphenolic compounds and the aliphatic side chains in the structure of lignin. During the third stage of degradation, A-BPF was completely degraded as PFF, but it has a higher residue level due to the presence of inorganic compounds from GSA liquor and phosphoric acid. However, T-BPF and B-BPF are more stable during the last two stages of thermal degradation. This is due to the formation of thermally stable aromatic networks following autocondensation reactions between polyphenolic compounds.

Reaction mechanism

The reaction routes of BPF foams are very complex compared to PFF foam, due to the presence of several constituents in the formulation where some of these components have a very complex structure (lignin). Regarding the PFF foams, the reaction mechanism was widely described in the literature ²¹². They can be produced by two routes strongly dependent on the type of the pH of the medium and the molar ratio of the reactants (Figure S3). In brief, an exothermic polycondensation reaction between the two main constituents (phenol and formaldehyde) occurs in two stages. First, formaldehyde reacts with phenol to form methylol functions in the reactive ortho and para phenol positions. These methylol functions are very abundant in the resol resin than in the novolac resin due to excess formaldehyde. Then, these intermediate methylol react with other phenol or methylol, leading to the formation of methylene or dimethyl ether bridges respectively. The later (dimethyl ether) then converts to methylene bonds with emission of formaldehyde during the curing. Concerning, BPF foams, various reactions can occur between the different constituents and they can be divided into two types: crosslinking and autocondensation reactions. The possible reaction paths are proposed in Figure 3.6.

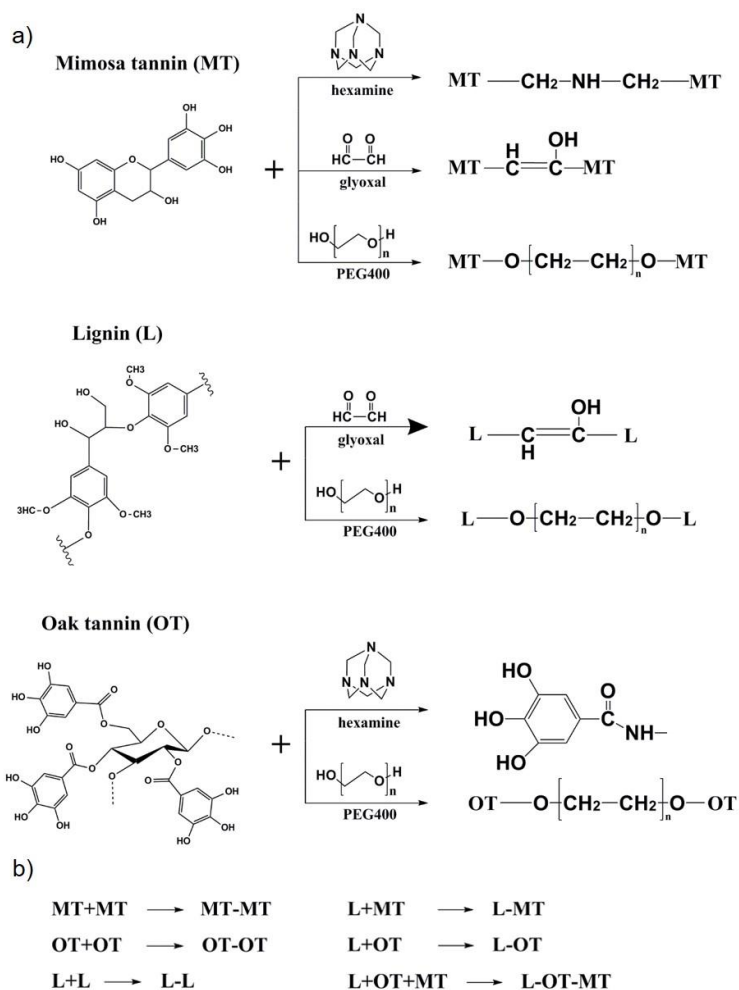


Figure 3.6: Mechanisms proposed for: a) the crosslinking and b) autocondensation reactions

In the first type of reaction (crosslinking), the polyphenolic compounds react with glyoxal, hexamine and PEG 400, to form glyoxalene, benzylamine and polyether bridges, as suggested in FTIR analysis. Moreover, the carboxylate groups, especially those derived from hydrolysable tannins can react with hexamine to form amide bonds. Concerning the second type of reaction (autocondensation), different rearrangements and condensation reactions can occur between the polyphenolic compounds, leading to the formation of more complex structures. These reactions were identified in our work when we react only phenolic compounds between themselves, under thermal, acidic and alkaline catalysis (Table 3.S1). The reactions were carried with the same mass ratio between the water, the phenolic compounds and the catalyst as in the formulation of BPF foams. After one hour of magnetic stirring, the mixture was heated at 100 °C for 6 hours for curing. Then, the resulting products were characterized by FTIR and TGA. Compared to raw materials, significant changes in the chemical structure and great improvement in the thermal properties were observed as shown in Figure S4 and Figure

S5 respectively. These changes confirm the autocondensation between lignin/lignin, tannins/tannins, and lignin/tannins.

Densities and total porosities measurements

The apparent density is a fundamental parameter, which directly influences on the final characteristics of the foams such as their thermal conductivities and their mechanical properties. Usually, a higher density corresponds to higher thermal conductivity and mechanical properties^{215,224}. The values of the densities and the total porosities of BPF are shown in Figure 3.7.

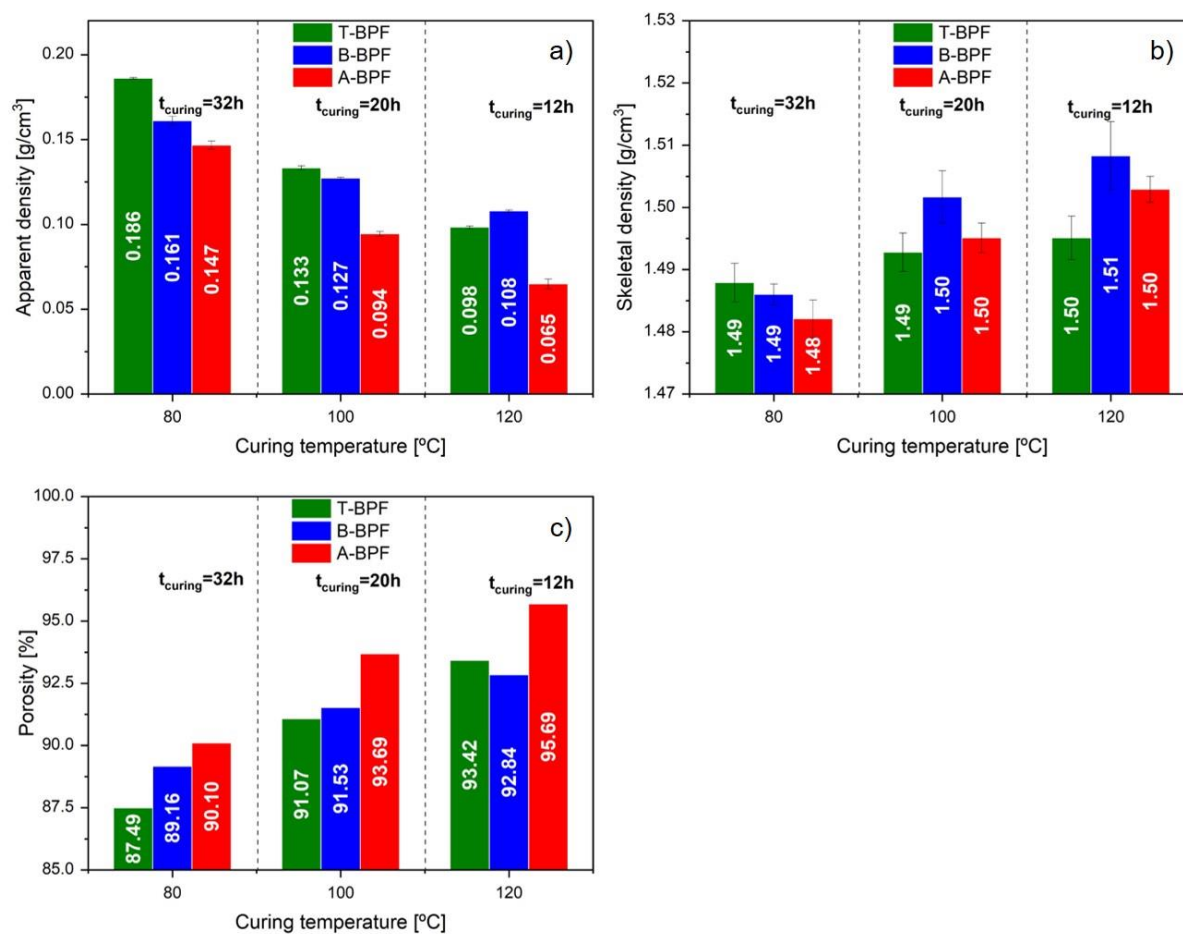


Figure 3.7: Evolution of the densities and the total porosity of the BPF as function of the curing temperature: a) apparent density, b) skeletal density and c) total porosity

As shown in the previous figure, the apparent density varies significantly with the curing temperature and the nature of the catalysis. The apparent density of the BPF foams is greatly decreased, with the increase of curing temperature. Hence, densities values are in the range 0.147-0.186 g.cm⁻³ for samples cured at 80 °C, decreased to 0.065-0.108 g.cm⁻³ for samples heated at 120 °C (Figure 3.7 a). This behavior can be attributed to the fact that at a higher curing temperature, water evaporation occurred faster, accelerating the growth of the bubbles in the foams and leading to the formation of a low-density foam. This result is in accordance with the

SEM observations. The apparent densities were close to those of other biosourced phenolic foams reported in the literature with values in the range 0.02-0.20 g.cm⁻³ ^{155,208,209,225,226}.

Concerning the type of catalysis, A-BPF foams displayed a lower apparent density compared to B-BPF and T-BPF at all curing temperatures. This result was mainly attributed to the diverse chemical structures between the different foam formulations. Foams prepared under acid catalysis favored predominantly the formation of ether linkages between phenolic compounds and the long molecular chains of PEG 400 rather than the aromatic chains. This could give more flexibility between the macromolecular segments, leading to an increased expanding ability during the foaming process and resulting in lower densities of the A-BPF foams ²²⁷. In contrast, B-BPF foams promoted the formation of a more dense structure (high content of aromatic groups via autocondensation reaction). This could increase the viscosity of the mixture ¹³³, which restricts the bubble formation ²²⁵, resulting in a higher density of the final foam.

The obtained biobased phenolic foams possess an average skeletal density of about 1.495± 0.008 g.cm⁻³ (Figure 3.7 b), which is typical of biosourced phenolic foams based on tannins and/or lignin ^{41,155,228}. It was noted a slight increase in the skeletal density with the increase of curing temperature.

The corresponding total porosities of the different foams are ranged from 87.49, 89.16 and 90.10 to 93.42, 92.84 and 95.68 % for thermal, alkaline and acid catalysis respectively (Figure 3.7 c). Independently to the catalysis type, the total porosities increased with the increase of curing temperature.

Analysis of the mechanical properties of the foams

The effects of the type of catalysis and the curing temperature on the compressive strength of the resulting foams are shown in Figure 3.8.

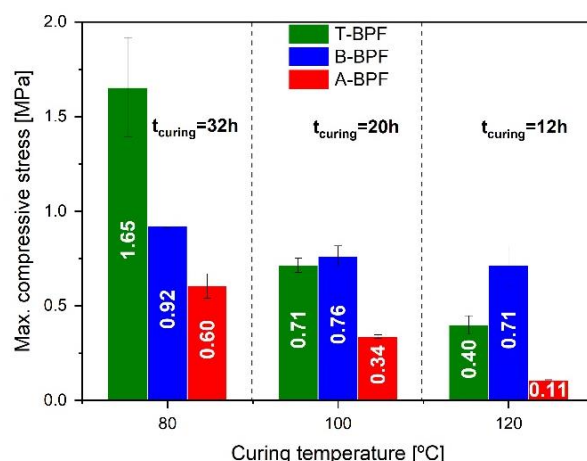


Figure 3.8: Mechanical properties of the BPF formulations for the different types of catalysis and curing temperatures

It can be seen that the compressive strength of the BPF formulations increases with decreasing of the curing temperature. Hence, it increases from 0.11-0.71 to 0.6-1.65 MPa for curing temperatures 120 and 80 °C respectively. It could be seen from the graph that the compressive strength of B-BPF and T-BPF foams were significantly better than that of A-BPF foams. This was associated with a remarkably higher apparent density and lower radius of spherical cells. The maximum compressive strength was achieved by T-BPF formulations cured at 80 °C reaching 1.65 MPa. It is worth the remark that this value is higher compared to the values obtained for other kinds of biosourced phenolic foams based on tannins and/or lignins from the literature ^{155,208,215}. Furthermore, the compressive strength of BPF formulations is linearly linked to its apparent density (Figure S6).

Thermal conductivity measurement

The thermal conductivity measures the ability of the foams to transfer heat through the solid polymer, gases (mainly air in our case) and thermal radiation ²²⁹. The heat transfer through the solid polymer is generally related to the densities (apparent and skeletal), the wall thickness and the diameter of cells. Besides, thermal conductivity is an important parameter to evaluate the quality of a material for a thermal insulation application. The effects of the catalysts and curing temperature on the thermal conductivity of BPF foams are shown in Figure 3.9.

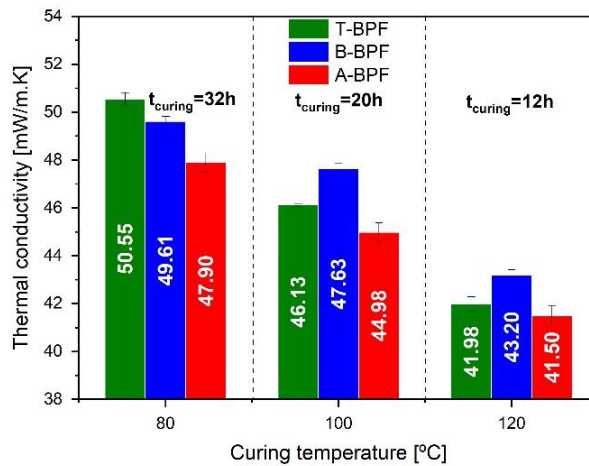


Figure 3.9: Thermal conductivity of the different formulations of the foams

All BPF formulations presented low thermal conductivity values, which ranged from 41.5 to 50.55 mW/m.K. These values are included in the thermal conductivity interval of the common building insulation materials^{230,231}. Moreover, the thermal conductivity of BPF foams is linearly increased with its apparent density as displayed in Figure S7. This phenomenon could be mainly attributed to the increase of heat transfer through the solid polymer. According to the results obtained and focusing on the application of these foams as a thermal insulator, it would be important to increase the curing temperature to reduce the thermal conductivity. This would be a positive point at the industrial scale, as high curing temperatures allow reducing the cost and the time of manufacturing process.

Cone calorimetry studies

The fire resistance properties of different foams (PFF and BPF) were investigated by using a mass loss calorimeter. The HRR curves are shown in Figure 3.10 and the relative data are summarized in Table 3.2. The heat release rate (HRR) and the total heat release (THR) are fundamental properties of fire and should usually be taken into account in assessing the fire resistance of materials²³². In general, the smaller the THR and HRR values, the lower the heat release when the foam burned, which decreased the risk of the material igniting.

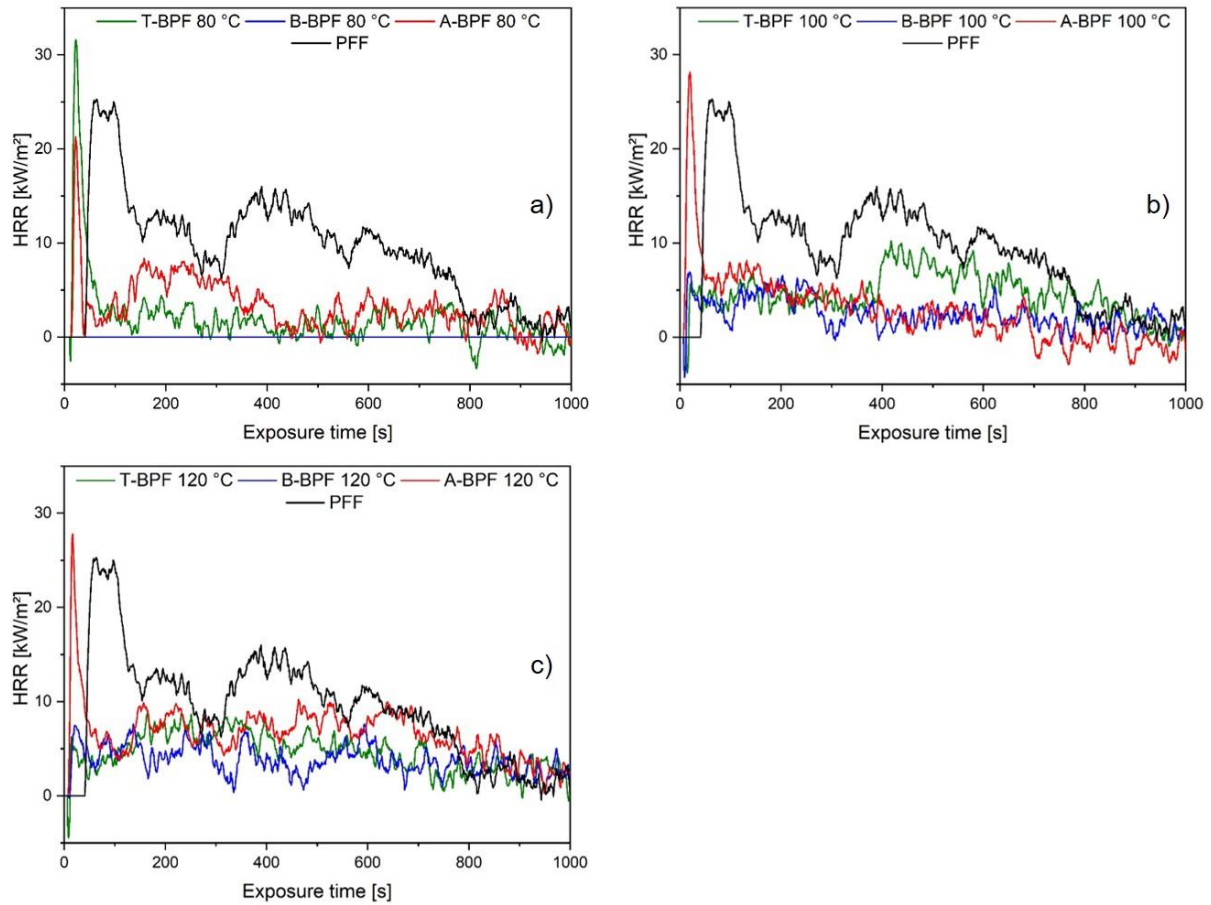


Figure 3.10: Heat-release rate curves of PFF and BPF foams: a) curing at 80 °C, b) curing at 100 °C and c) curing at 120 °C

Table 3.2. Combustion properties of PFF and different BPF Foams measured by mass loss calorimeter

Samples	residues [wt.%]	tig [s]	tfout [s]	tflaming [s]	pHRR [kW/m ²]	tpHRR [s]	THR [MJ/m ²]
PFF	11.00	44	112	68	25.20	64	3.81
A-BPF 80 °C	12.50	16	28	12	21.08	23	1.17
A-BPF 100 °C	13.28	9	34	25	27.97	20	1.73
A-BPF 120 °C	12.34	11	19	8	27.77	17	1.73
B-BPF 80 °C	34.72	-	-	-	-	-	-
B-BPF 100 °C	23.59	10	17	7	6.91	20	0.84
B-BPF 120 °C	22.11	12	18	6	7.55	137	0.99
T-BPF 80 °C	26.91	13	27	14	31.57	23	1.13
T-BPF 100 °C	19.21	15	21	6	6.56	145	0.89
T-BPF 120 °C	17.01	9	17	8	8.81	166	1.02

According to Table 3.2, Figure 3.10, and Figure S8, the A-BPF foams exhibit peak heat release rate (pHRR) and residue values approximate to that of PFF. The B-BPF and T-BPF exhibit higher residue values and much lower pHRR (except T-BPF 80 °C) compared to these of A-BPF and PFF. In addition, the THR of all BPF foams were lower than that of PFF foam

and those of B-BPF and T-BPF were lower than these of A-BPF. This indicates that the combustion of PPF and A-BPF is the most violent, and there is greater risk of fire. The fire resistance of B-BPF and T-BPF foams can be well correlated to the autocondensation reactions, which are more favorable in alkaline and thermal catalysis. The reason was that the condensed aromatic networks of B-BPF and T-BPF promote the formation of char during the combustion process. Therefore, the formed char acts as a protective barrier by limiting the transfer of heat and oxygen to the foams and thus retards the propagation of the flame and aids to self-extinction

233

Resistance to fire

The evolution of weight loss of BPF formulations as a function to the time of exposure to fire was also used to evaluate the fire resistance of foams. As seen from Figure 3.11, the weight loss of foams cured at 80 °C is less important compared to that of the formulations cured at higher temperatures. Furthermore, the thermal behavior of B-BPF and T-BPF formulations was confirmed to be more resistant to fire than that of A-BPF. This result was consistent with that of the thermogravimetric and cone calorimetry analysis. In addition, no smoke, no dripping and no fire propagation were observed during the combustion of the different BPF formulations, as shown in the video in the supplementary information. This is of great interest and convenience not only in fireproofing materials, but also in materials whose intended application is the thermal insulation.

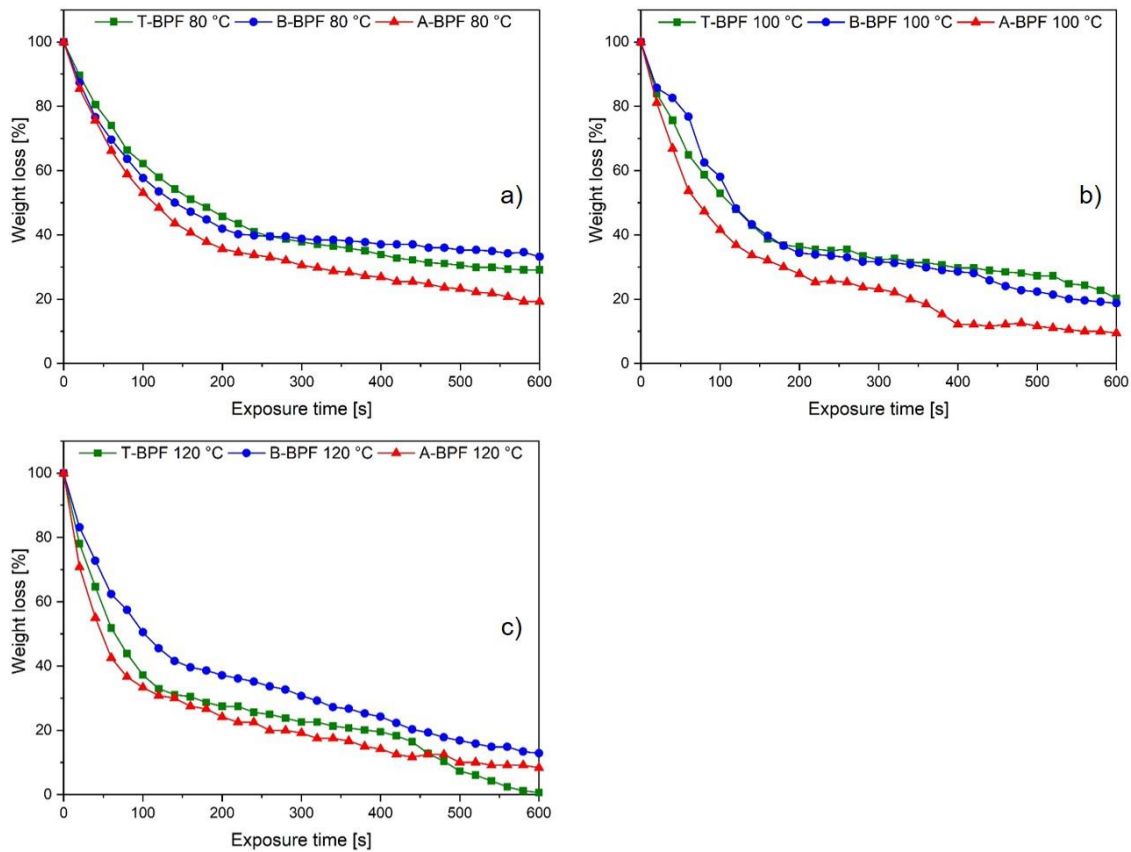


Figure 3.11: Resistance to fire of BPF foams: a) foams cured at 80 °C, b) foams cured at 100 °C and c) foams cured at 120 °C

Comparison with other biosourced and petroleum derived foam

Comparisons of the properties of BPF and some biosourced and petroleum-derived foams are summarized in Table 3.3.

Table 3.3. Comparison of different properties between standard and biosourced phenolic foams

Foam type	Apparent density [kg/m ³]	Porosity [%]	Compressive strength [MPa]	Thermal conductivity [mW/m.K]	Morphology	Thermal stability and fire performance	Ref
P + F	43	-	0.18	34	closed cells with some perforations and rupture	thermally stable up to 200 °C	209
P + L + F	40 – 108		0.15 – 0.41	33 – 40			
P + F	20 – 80		Up to 0.4	30 – 38		THR : 10.8-11 MJ/m ² HRR: 44.88-45.06 kW/m ³ tig: 2-3 s	208
P + L + F		Up to 1.01	30 – 48				
P + B + F	78.2 – 174.1	-	0.44 – 1.19	38 – 51	-	-	234
T + FA + F	40-120	92.5 – 97.5	Up to 0.1	40	open cells	pHRR: 12 kW/m ²	41,235
T + FA + F + WF	60 - 230	85 – 96	0.09 – 1.22	36.3 – 46.2	-	thermally stable up to 240 °C	236
T + H	< 200	88 – 98.3	0.05 – 1	39 – 59	open cells	pHRR : 117 kW/m ² tig: 9 s	215,237
T + L + H + G	130 - 180	87.93 – 90.1	0.04 – 0.49	35 – 55	open cells	-	155
This work	65 - 186	87.5 – 95.7	0.11 – 1.65	41.5 – 50.55	partially open cells	thermally stable up to 200 °C; tig: 9-16 s pHRR : 6.56 – 27.97 THR : 0.84 – 1.73	

P: Phenol, F: Formaldehyde, T: Tannins, L: Lignin, B: Birch bark, FA: Furfuryl alcohol, H: Hexamine, G: Glyoxal, WF: Wood fiber

It appears that the porosities of our foams are high and similar to those of other biosourced products. They are generally between 85 and 98 %. In addition, the apparent densities of our foam are higher than the ones of petroleum-derived foams (43 Kg/m^3) and comparable to other biosourced foams ($40 - 230 \text{ Kg/m}^3$). However, this increase in densities is commonly associated with an increase in compressive strength and thermal conductivity. Overall, comparison presented in Table 3.3 shows that the thermal insulation performance reached by our foams remains low to really compete with petroleum-derived products. The interesting point is that our foam can achieve a relatively high compressive strength (1.65 MPa) compared to other products ($<1.22 \text{ MPa}$). Regarding the thermal stability and the fire performance, our foams have thermal stability similar to other foams, up to $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Thus, the THR of our foams ($0.84 - 1.73 \text{ KW/m}^2$) is lower than those of other products, leading to the conclusion that the BPF foams present outstanding fire retardance. The biosourced phenolic foams prepared in this study seem to be promising alternatives to replace phenol-formaldehyde foam for two reasons: eliminates the use of petrochemicals and contains 20% by dry weight of industrial alkaline liquor without any pretreatment. This makes the manufacturing process more economically profitable.

1.4. CONCLUSIONS

In this study, it was shown that the final properties of foams considerably depend on synthesis parameters, such as the type of catalysis and the curing temperature used. On the one hand, the catalysis system influenced the intrinsic chemical structure of the foams. On the other hand, the curing temperature affect the water evaporation, allowing the growing of bubbles into the resin and simultaneously leading to the transformation of the liquid foam into a thermosetting rigid foam. The higher the curing temperature was used, the faster the water evaporation rate and the crosslinking reaction were obtained. Thereby, it was confirmed that both parameters modified significantly the final properties of the BPFs.

2. SUPPORTING INFORMATION FOR PUBLICATION: Effect of catalysts and curing temperature on the properties of biosourced phenolic foams

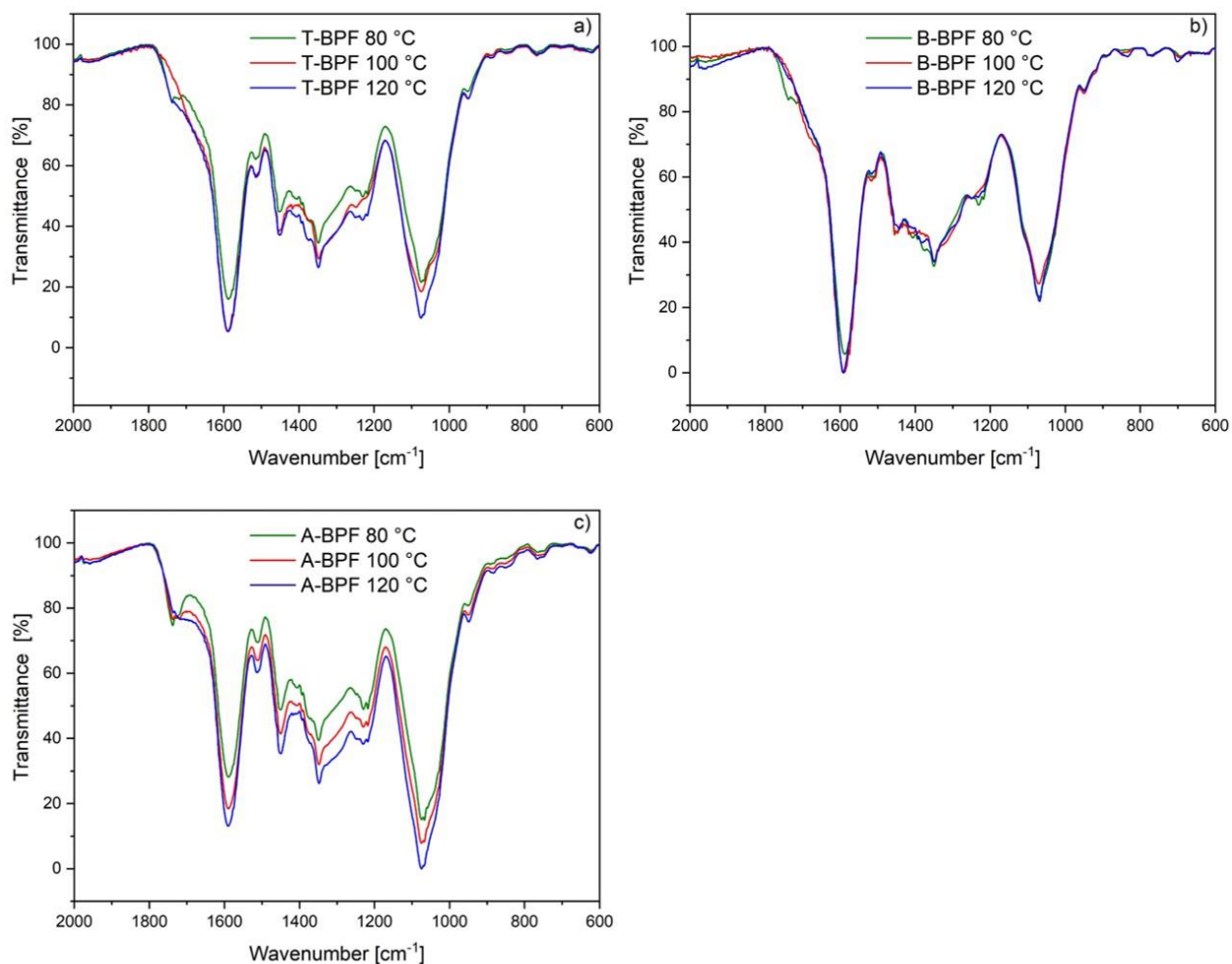


Figure S1: Transmittance curves obtained from the FTIR analysis: a) Spectra of the T-BPF foams, b) Spectra of the B-BPF foams and c) Spectra of the A-BPF foams

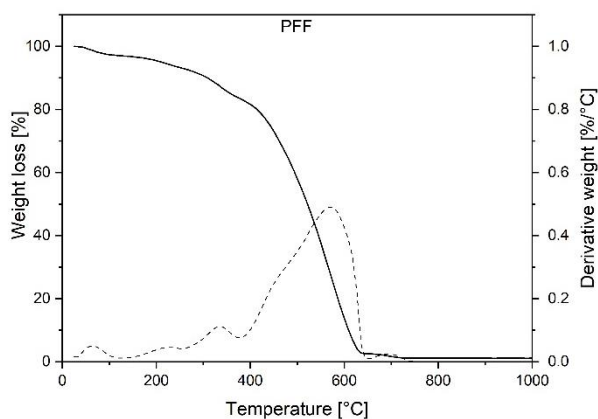


Figure S2: TG and DTG curves of the commercial phenol-formaldehyde foam (PFF) under oxidative atmosphere

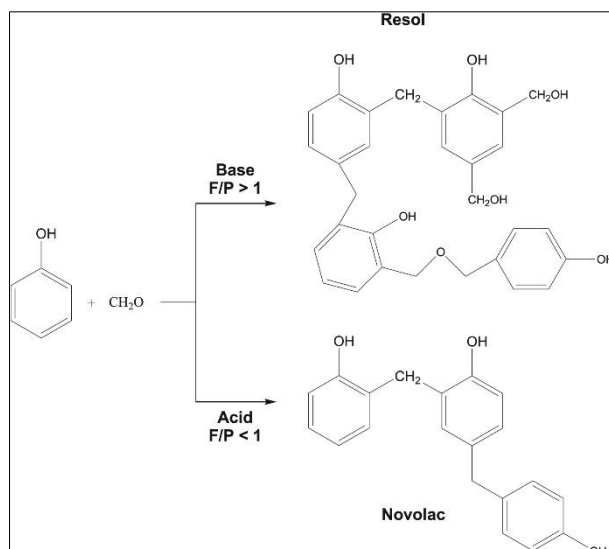


Figure S3: Synthetic routes in phenol-formaldehyde foams

Table 3.S1. Mixtures of phenolic compound for the study of autocondensation

Samples	Components (g)						
	Solvent		Catalysis			Phenolic compounds	
	Water	H ₃ PO ₄	NaOH	Thermal (°C)	GSA liquor	Mimosa tannins	Oak tannins
A-GSA	9	0.3			3.5		
B-GSA	9		0.3		3.5		
T-GSA	9			50	3.5		
A-MT	9	0.3				3	
B-MT	9		0.3			3	
T-MT	9			50		3	
A-OT	9	0.3					3
B-OT	9		0.3				3
T-OT	9			50			3
T-(OT+GSA)	9			50	3.5		3
T-(MT+GSA)	9			50	3.5	3	
T-(OT+MT+GSA)	9			50	3.5	3	3

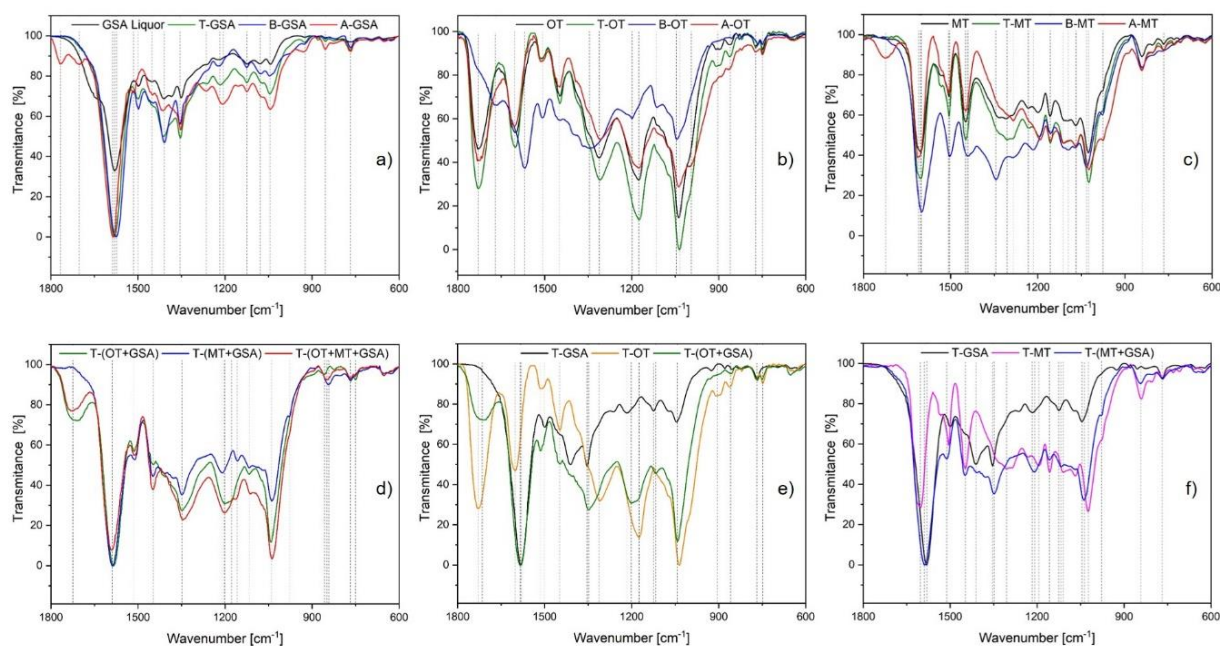


Figure S4: Spectra of the autocondensed polyphenolic compounds: a) GSA liquor, b) OT, c) MT under thermal, alkaline and acid catalysis; d) OT+GSA, MT+GSA, OT+MT+GSA, e) OT+GSA and f) MT+GSA under thermal catalysis

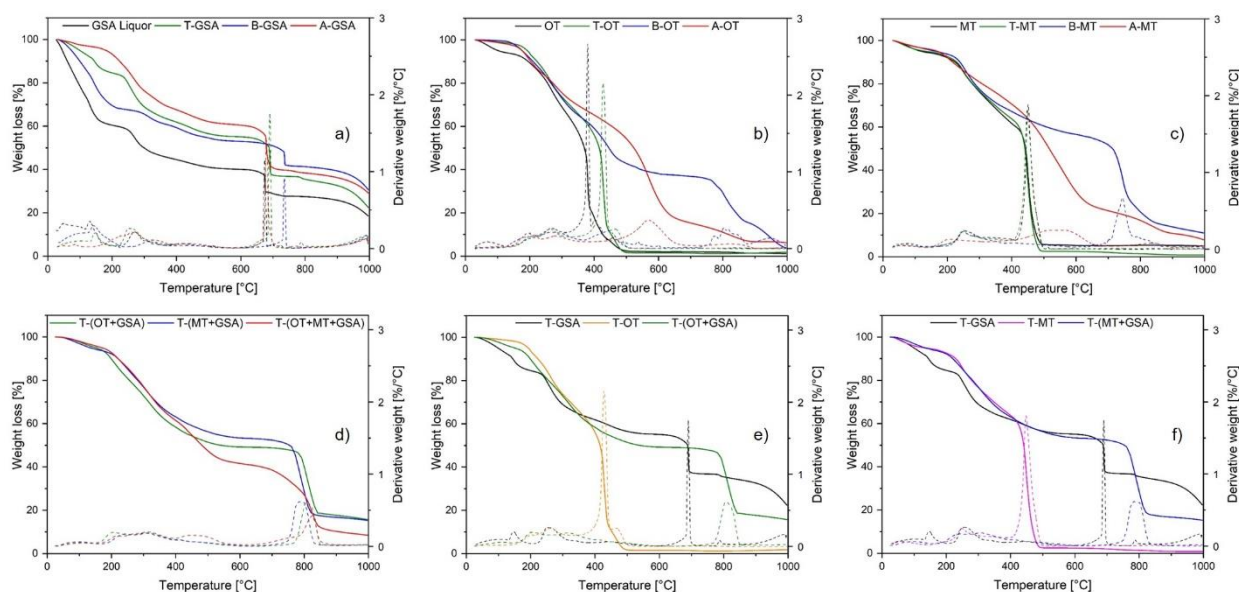


Figure S5: Thermo-oxidative decomposition of the autocondensed polyphenolic compounds from 30-1000 °C: TG and DTG curves of the autocondensed a) GSA liquor, b) OT, c) MT under thermal, alkaline and acid catalysis; d) OT+GSA, MT+GSA, OT+MT+GSA, e) OT+GSA and f) MT+GSA under thermal catalysis

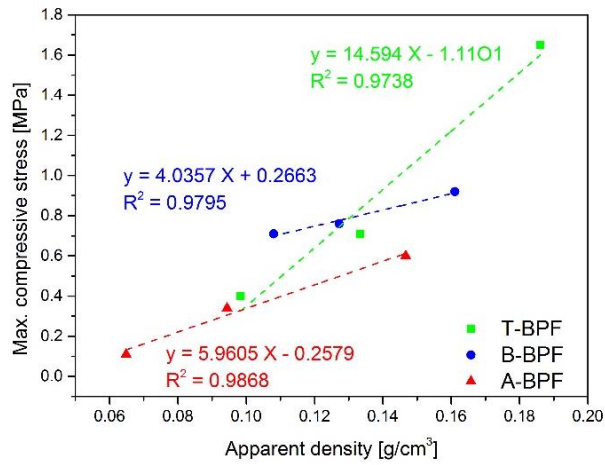


Figure S6: Evolution of compressive strength as a function of density for BPF foams, with linear trend equation and coefficient of determination (R^2)

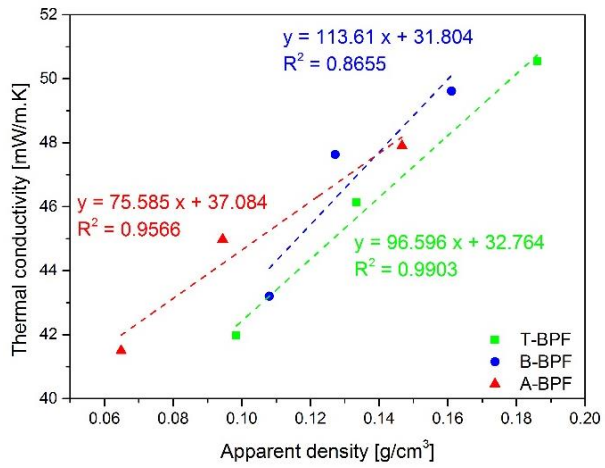


Figure S7: Evolution of thermal conductivity as a function of density for BPF foams, with linear trend equation and coefficient of determination (R^2)



Figure S8: Photographs of residues after the cone calorimeter tests

Chapitre IV: Développement de mousses phénoliques biosourcées à base d'une liqueur alcaline industrielle et de tanins condensés pour une application d'isolation thermique

Afin de rentabiliser économiquement le processus de fabrication, le temps de cuisson le plus faible a été utilisé, les tanins hydrolysables ont été éliminés des formulations et la substitution progressive des tanins condensés de mimosa par de liqueur alcaline industrielle sans aucun prétraitement a été étudiée. Par la suite, la formulation la plus riche en liqueur alcaline a fait l'objet de travaux d'optimisation de leurs propriétés isolantes. Nous avons donc fait varier les quantités de cinq catalyseurs acides et les combinaisons d'agents de réticulation, dans le but de développer des mousses ayant des conductivités thermiques les plus faibles, sans altérer excessivement leurs comportements thermiques et leurs résistances mécaniques.

1. Effets des composés phénoliques sur les propriétés finales des mousses

Development of biobased phenolic foams using condensed tannins and industrial alkaline liquor without any pretreatments

Hamed Issaoui ^{a*}, Pedro Luis De Hoyos Martinez ^b, Frédéric Leonardi ^c, Fatima Charrier-El Bouhtoury ^{a*}

^a University of Pau and Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS IPREM UMR5254, IUT des Pays de l'Adour, 371 Rue de Ruisseau, 40004 Mont de Marsan, France.

^b Chemical and environmental engineering department, University of the Basque Country UPV/EHU, Plaza Europa, 1, 20018, Donostia-San Sebastián, Spain.

^c University of Pau and Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS IPREM UMR5254, Equipe de Physique et Chimie des Polymères, 2, Avenue du Président Angot, 64053 Pau, France

Résumé

Dans le présent travail, de nouvelles formulations pour la synthèse de mousses phénoliques biosourcées ont été préparées à partir de diverses combinaisons de deux matières premières renouvelables, à savoir la liqueur alcaline industrielle et les tanins condensés de mimosa, en utilisant une catalyse thermique et un procédé de moussage mécanique. La liqueur alcaline industrielle en tant que sous-produit viable et peu coûteux a été introduite dans les

formulations de mousse en grande quantité (jusqu'à 52 % en poids sec) et sans aucun prétraitement. La morphologie, la structure chimique, le comportement thermique, la densité, la résistance à la compression, la conductivité thermique et le pouvoir calorifique des mousses ont été étudiés. Les mousses résultantes possédaient des structures cellulaires partiellement ouvertes avec un aspect asymétrique de petites billes ou d'agrégats entourant les parois cellulaires. En outre, un excellent comportement thermique, une densité apparente satisfaisante (63-162 kg/m³), une faible conductivité thermique (37-46 mW/m.K), une haute résistance à la compression (jusqu'à 0,77 MPa) et un faible dégagement de chaleur lors d'une combustion totale (17,1-18,5 MJ/kg) ont été atteints. De plus, les propriétés finales des mousses variaient de manière opposée lorsqu'une faible quantité d'acide phosphorique ou de polyéthylène glycol 400 (1,1 %) était ajoutée à la formulation de mousse. L'acide phosphorique réduit la densité apparente et la conductivité thermique de mousse, tandis que le polyéthylène glycol 400 améliore le comportement thermique et la résistance à la compression de mousse. Les mousses résultantes conviendraient à des applications dans le domaine de la construction en tant qu'ignifugeant et isolant thermique.

Abstract

In the current work, new formulations for the synthesis of biobased phenolic foams (BPF) based on different combinations of two renewable feedstocks, namely industrial alkaline liquor and mimosa-condensed tannins were prepared, using thermal catalysis and a mechanical foaming process. The industrial alkaline liquor as a viable and inexpensive by-product was introduced into the foam formulations in large amount (up to 52 dry-wt.%) and without any pretreatment. The morphology, chemical structure, thermal behavior, density, compressive strength, thermal conductivity and calorific value of the foams were studied. The resulting BPF foams possessed partially open-cell structures with a dissimilar appearance of small beads or aggregates surrounding the cell walls. Besides, excellent thermal behavior (weight loss up 50% at 600 °C under oxidizing atmosphere), satisfactory apparent density (63-162 kg/m³), low thermal conductivity (37-46 mW/m.K), high compressive strength (up to 0.77 MPa), and low heat release during combustion (17.1-18.5 MJ/kg) were achieved. Additionally, when a small content of phosphoric acid or polyethylene glycol 400 (1.1%) was added to the foam formulation, the final properties of BPF were oppositely varied. Phosphoric acid reduces the apparent density and thermal conductivity of BPF, while polyethylene glycol 400 enhances the

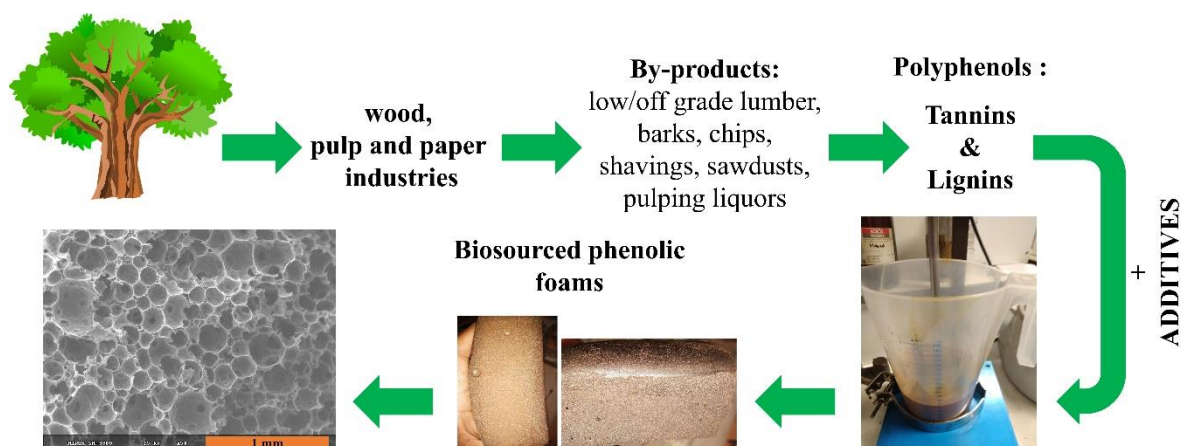
thermal behavior and compressive strength of BPF. The resulting BPF foams would be suitable for applications in the field of construction as fireproofing and thermal insulator.

Keywords: Foams, tannins, industrial alkaline liquor, phosphoric acid, polyethylene glycol

Highlights

- Biobased phenolic foams containing 80 dry-wt.% of condensed mimosa tannins and industrial alkaline liquor have been successfully prepared.
- The introduction of a large amount of industrial alkaline liquor into the foam formulations without any pretreatment.
- The addition of a small amount of phosphoric acid or polyethylene glycol 400 (only 1.1%) to the foam formulations significantly influence on the final properties of the materials.
- Polyethylene glycol 400 enhances the thermal behavior and compressive strength of foams.
- Phosphoric acid reduces the apparent density and thermal conductivity of foams, which makes it possible to obtain a cheaper liquor-rich formulation with similar properties to the tannins-rich formulation.

Graphical abstract 3



1.1. Introduction

Tannins-based phenolic foams (TF) are attractive materials known since 1994²¹³. They have attracted the great interest of scientists, who have suggested their ability to replace synthetic phenol-formaldehyde foams (PFF) due to their similar properties and eco-friendly composition²³⁸. They exhibit low thermal conductivity, low density, excellent resistance to chemicals (strong acid, bases and solvents) and a noticeable fire resistance including self-extinguish properties and low smoke emission^{41,225,235}. Due to their higher reactivity, condensed tannins are the most commonly precursor used in TF preparation¹¹⁵. They are

ubiquitous in vascular plants, which can be extracted from barks, needles, leaves, cones, fruits, and wood using various extraction techniques^{95,97}. They can be used alone or in combination with furfuryl alcohol for total replacement of phenol in the TF synthesis through chemical, physical and mechanical foaming methods^{215,239}. However, despite the advantages of TF, its production on an industrial scale is limited by economic reasons. Furthermore, another impediment is the restricted tannin availability, which is greatly demanded by other sectors such as leather tanning, pharmaceutical and wood-adhesive industries. For those reasons, the substitution/replacement of tannins by other renewable and abundant feedstock at low-cost is a promising route for the commercialization of biobased phenolic foams.

Nowadays, the valorization of lignin for chemical synthesis is one of the most important challenges. Lignin has a hyperbranched phenolic structure; composed of three monolignols units (syringyl (S), guaiacyl (G), and p-hydroxyphenyl (H)) interconnected by a multitude of C–O–C and C–C bonds. It is the most abundant terrestrial source of phenolic biomacromolecules, widely available as a by-product of biorefinery, pulp and paper industries. It is estimated that the annual worldwide production of lignin is around 100 million tons⁵⁸. However, only 2% of lignin is used to make high-value products of commercial interest such as dispersants, adhesives and surfactants. Moreover, the majority of the lignin produced worldwide is currently burned as low-cost fuel to produce heat and power, owing to its heterogeneous structure and lower reactivity.

In recent decades, lignin has attracted great attention of the scientific community due to its abundance, multi-functionality, biological activity, and low cost. Their prices can range of 50-280, 200-300, 180-500, 260-500 and 280-520 US\$/t for lignin with low purity, soda lignin, liginosulphonate, kraft lignin, and organosolv lignin, respectively²⁴⁰. Lignin has been considered a potential precursor for manufacturing various advanced products like foams, resins, films, aerogels, hydrogels, flame-retardants, carbon fibers, activated carbon and composite materials^{241,242}. Among these diverse materials, the valorization of lignin in the preparation of biobased phenolic foams is a very promising approach for its value-added utilization. Several attempts have been investigated to incorporate lignin as a phenolic compound for the production of biobased PFF, because of its thermal stability and phenolic functionalities⁶⁷. In this sense, there are two main approaches for upgrading lignin in the production of phenolic foams: direct use of lignin without any preliminary treatment and chemical modification of their structure before use in foam synthesis. In the first method, the substitution rate of phenol by lignin is low due to the higher molecular weight, great steric hindrance and the abundant methoxyl content in lignin, which reduce the reactivity of raw lignin

with formaldehyde²⁴³. In the second approach, the reactivity of lignin can be further improved and the phenol substitution rate can achieve 50%²⁴. The main strategies reported in the literature, to overcome the challenge of reactivity are hydroxymethylation, phenolation, demethylation, and depolymerization^{85,244}. However, at the industrial scale the implementation of the lignin modification can lead to an increase of the production costs, which represents in the end a significant barrier. For this reason, the direct use of lignin constitutes a more promising and viable option²⁴⁵. Although the incorporation of lignin into PFF has improved the environmental profile, dispensing the use of petroleum chemicals remains the greatest challenge.

We reported in previous works that it was possible to manufacture biobased phenolic foams by mechanical stirring from industrial alkaline liquor, condensed tannins and hydrolyzable tannins using three sorts of catalysis (acid, alkaline, and thermal) and different curing temperatures (80, 100, and 120 °C)^{246,247}. In the present study, the main objective was to render the manufacturing process of biobased phenolic foams more profitable so that their production at industrial scale becomes more attractive. To this end, the lowest curing time was used, the hydrolyzable tannins were eliminated from the formulations, the amount of tannins was decreased and the amount of industrial alkaline liquor without any pretreatment was increased. The absence of hydrolyzable tannins was justified by their lower reactivity, lower availability and higher cost as compared with that of condensed tannins. To evaluate the applicability of BPF foams as thermal insulation materials, their morphologies, chemical structures, thermal behaviors, densities, total porosities, compressive strengths, thermal conductivities and higher heating values were investigated.

1.2. Experimental

1.2.1. Chemicals and materials

An industrial untreated alkaline liquor from maritime pine collected from a local company Rayonier Advanced Materials Avebene (France) under the name GSA was used. Its main physico-chemical properties were: dry matter amount = 58 wt.% ; dynamic viscosity = 851 ± 45 mPa.s at 23 °C ; density $\rho = 1383$ kg/m³ and pH = 13.71. Mimosa condensed tannin powder (MT) commercialized under the name WEIBULL Black was supplied by TANAC SA (Brazil). Glyoxal (C₂H₂O₂, 40 % in water), Ethylene glycol, Hexamethylenetetramine (hexamine) (C₆H₁₂N₄, 99%), Tween 80, Phosphoric acid (H₃PO₄, 98%) and Polyethylene glycol 400 (PEG400) were purchased from Fisher Scientific (France). All the products were used without any previous modification.

1.2.2. Preparation of biobased phenolic foams

BPF foams were prepared from untreated industrial alkaline liquor and condensed tannins by mechanically mixing under thermal catalysis. The different foam formulations prepared are given in Table 4.1.

Table 4.1. Composition of the biobased phenolic foams

Samples	Components (wt.%)									Polyphenolic compounds (dry-wt.%)	
	H ₃ PO ₄	Water	GSA	Glyoxal	Ethyene glycol	Mimosa tannins	Hexamine	Tween 80	PEG 400	GSA	Tannins
BPF1		56.57	12.86	3.73	0.75	22.37	2.24	1.49		20.83	62.50
BPF2		53.87	19.28	3.73	0.75	18.64	2.24	1.49		31.25	52.08
BPF3		52.52	22.50	3.73	0.75	16.78	2.24	1.49		36.46	46.88
BPF4		51.17	25.71	3.73	0.75	14.91	2.24	1.49		41.66	41.67
BPF5		49.82	28.93	3.73	0.75	13.05	2.24	1.49		46.88	36.46
BPF6		48.47	32.14	3.73	0.75	11.19	2.24	1.49		52.08	31.25
BPF6-A	1.11	47.93	31.79	3.69	0.74	11.06	2.21	1.47		50.51	30.30
BPF6-P		47.93	31.79	3.69	0.74	11.06	2.21	1.47	1.11	50.51	30.30

First, industrial alkaline liquor was diluted in water under mechanical stirring at 900 rpm for 3 min using disperser blade of 100 mm diameter. Then, glyoxal was added to the solution and the mechanical stirring was continued for 2 min. In the next step, ethylene glycol as a plasticizer, was added and the mixture was placed in a thermostatic water bath (Heidolph instruments made in Germany) heated at 60 °C. After 10 min of mechanical stirring, condensed tannin of mimosa and hexamine were added simultaneously to the mixture. The rotation speed of the blade was progressively increased to 1800 rpm during the addition of tannins. After 5 min, tween 80 (surfactant) was added, which started the foaming process and the stirring continued for additional 35 minutes. Concerning the additives addition, H₃PO₄ was firstly dissolved in distilled water and PEG 400 was added 5 min after the addition of Tween 80. Finally, the obtained liquid foams were poured into a 8 × 21.5 × 8 cm³ silicone mold, which was covered by a perforated aluminum foil and placed in an oven at 120 °C for 12 h for curing. The obtained rigid foams were dried at room temperature and cut into pieces of 3 × 3 × 2 cm³ for the characterization analyses.

1.2.3. Foams characterizations

Scanning-electron microscopy investigations

The morphology of the biobased phenolic foams was investigated using a scanning electronic microscopy (SEM) in a HIROX SH-3000 microscope. A 0.5 cm² fresh fractured surface of the BPF foams was first attached onto a thin layer carbon tape to ensure a good conductivity and then were gold coated for 90 s at 30 mA to reduce the effects of surface charging using a sputter coater. The SEM was operated in the secondary electron beam mode using an acceleration voltage of 25 kV and taked at several different magnifications between $\times 50$ and $\times 2000$.

Fourier transformed infrared spectroscopy analysis

This test was performed on a Spectrum Two FTIR Spectrometer PerkinElmer (USA) with a L1050231 Universal Attenuated Total Reflectance accessory (ATR). First, a background spectrum was collected to subtract it from the spectrum of the sample. Then, few mg of the sample were analyzed, with a number of 64 scans accumulated in transmission mode and a resolution of 4 cm⁻¹. The spectra were obtained in the range of 4000–600 cm⁻¹. Then the obtained spectra were baseline corrected and min-max normalized from 0 to 100% of transmittance.

Thermogravimetric analysis (TGA)

This analysis was executed with a TA instrument thermogravimetric analysis Q500 equipment. Aproximately 5 mg of the samples were heated in a temperature range of 30–1000 °C at a constant heating rate of 10 °C.min⁻¹ under airflow of 60 mL.min⁻¹.

Densities and porosity of foams

The apparent density of the foams, ρ_a (kg/m³), was obtained from the ratio of the weight and total volume of the samples. The weight was measured by an analytical balance with a precision of 0.0001 g and the dimension measurement was determined by a digital caliper with an accuracy of 0.01 mm. The density measurement was repeated in triplicate for each sample.

The skeletal density, ρ_s (kg/m³), defined as the density of the solid that constitutes the material without porosity, was determined using a Micromeritics Accupyc II 1340 helium pycnometer. Beforehand, the foams were crushed into a fine powder and heated at 80 °C for 24 hours, in order to avoid errors due to closed porosity or to humidity.

The total porosity (Φ ; [%]) of BPF was calculated from the following equation:

$$\Phi = (1 - (\rho_a/\rho_s)) \times 100$$

Mechanical properties

Compression strength measurements were carried out using a texture analyzer TA-XT2, equipped with a 250 N load-cell and 11.47 mm diameter cylindrical probe, which was attached to the upper movable jaw of the machine. The measurements were carried out at 0.1 mm.s⁻¹ of crosshead speed in the growing direction of the foam and stopped at 25% of strain. Five repetitions were performed for each foam.

Thermal conductivity measurement

This test was performed using the hot disc instrument (TPS 1500) equipped with a probe of 6.403 mm radius (Ref. 5501, Kapton insulation). The samples were prepared with a size of 3 × 3 × 2 cm³, where the thickness direction is that of foam growing. Two symmetrical parts of each sample were set in the upper and the lower part of the probe. The tests were carried out at 20 mW of heating power during 80 s of measurement time. The thermal conductivity was measured in triplicate for each sample.

Measurement of the gross calorific values

The gross calorific values (also known higher heating values (HHV) or gross energy) of BPF foams were determined by means of a Parr 6200 calorimeter equipped with a Parr 1108 oxygen bomb. Before analyzing any samples, the bomb calorimeter was standardized with a benzoic acid pellet, which has a known HHV (26.454 MJ/kg). Approximately one gram of crushed sample was put into the circular sample holder of the oxygen bomb. Then a tungsten filament was put in contact with the sample and connected between the two poles of the oxygen bomb, in which the current was applied to produce the spark leading to the combustion. The oxygen bomb was then hermetically closed and it was pressurized up to 30 bars using oxygen gas. Following to this, the bomb was introduced into an oval bucket filled with 2L of distilled water, which previously placed in the calorimeter. After that, the poles of the oxygen bomb were connected to the wires producing the current, the machine cover was closed and the analysis was then started. This analysis was performed three times for each sample.

1.3. Results and discussion

1.3.1. Scanning electron microscopy investigations (SEM)

The morphologies of BPF foams synthesized with different amounts of lignin alkaline liquor and condensed tannins were examined with scanning electron microscopy. The SEM images of the BPF foams are shown in Figure 4.1 and Figure 4.2.

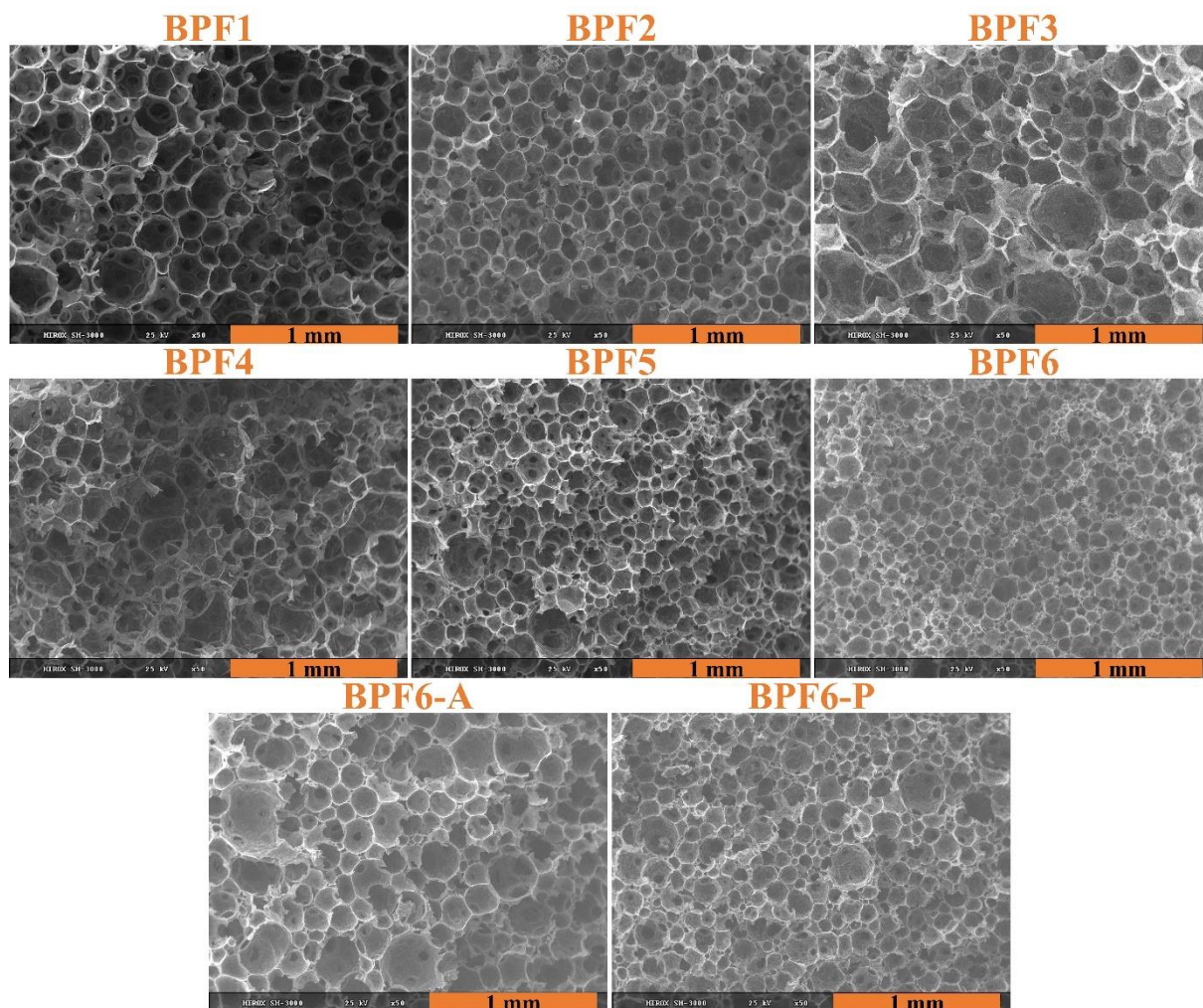


Figure 4.1: SEM images of different BPF formulations at 50× magnification

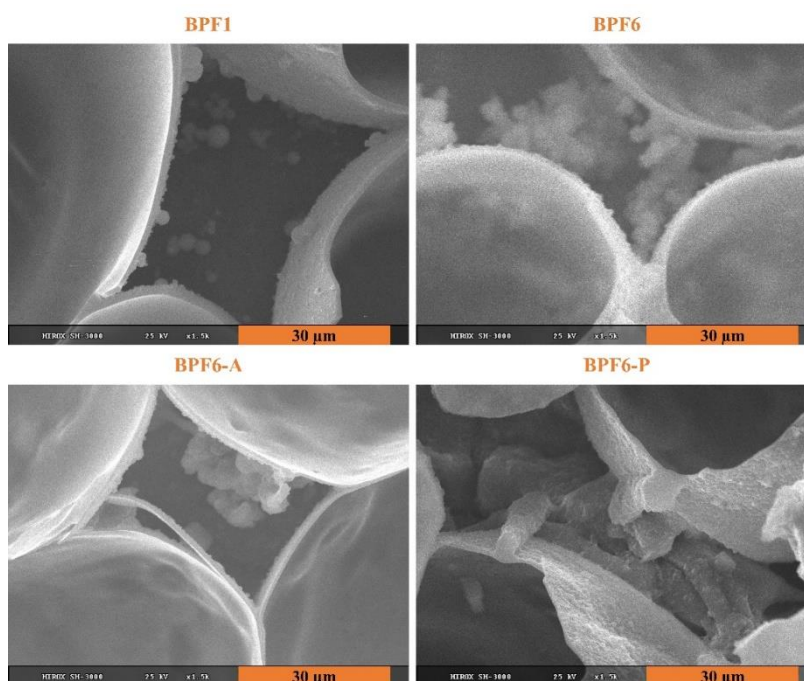


Figure 4.2: SEM images of different BPF formulations at 1500× magnification

It can be seen from the previous figure that the morphology of all BPF tended to partially open cell structures with thin walls. Indeed, the cells of foams display some perforations that is due to the thinning of certain wall areas during bubbles growth. Such morphology allows water evaporation trapped inside the foam cells. Moreover, the cells shape of the foams are spherical for higher amounts of tannins or GSA (BPF 1, 2, 5, 6, 6-A and 6-P) and polyhedral for intermediate quantities (BPF 3 and 4).

In addition, at high-magnified SEM images (Figure 4.2), small beads situated between the outside faces of the cell walls or attached to them were observed in BPF1 and BPF2 foams. This may be mainly attributed to the complex formed between tannins and the crosslinking agents (hexamine and glyoxal) that remained insoluble even with strong agitation²¹⁵. Similarly, a multitude of aggregates surrounding the cell walls was observed in BPF5 and BPF6 foams, which can be explained by insoluble complexes formed through the reaction between lignin and crosslinking agents. However, the addition of H₃PO₄ to the formulation BPF6 results in a decrease in aggregates, while the addition of PEG400 leads to the formation of denser aggregates as if it were a continuous network.

1.3.2. FTIR analysis

FTIR spectroscopy is a fast and effective instrument that provides valuable information on the chemical structure of foams. Figure 4.3 demonstrate the FTIR spectra of raw materials and BPF foams produced with various contents of GSA alkaline liquor.

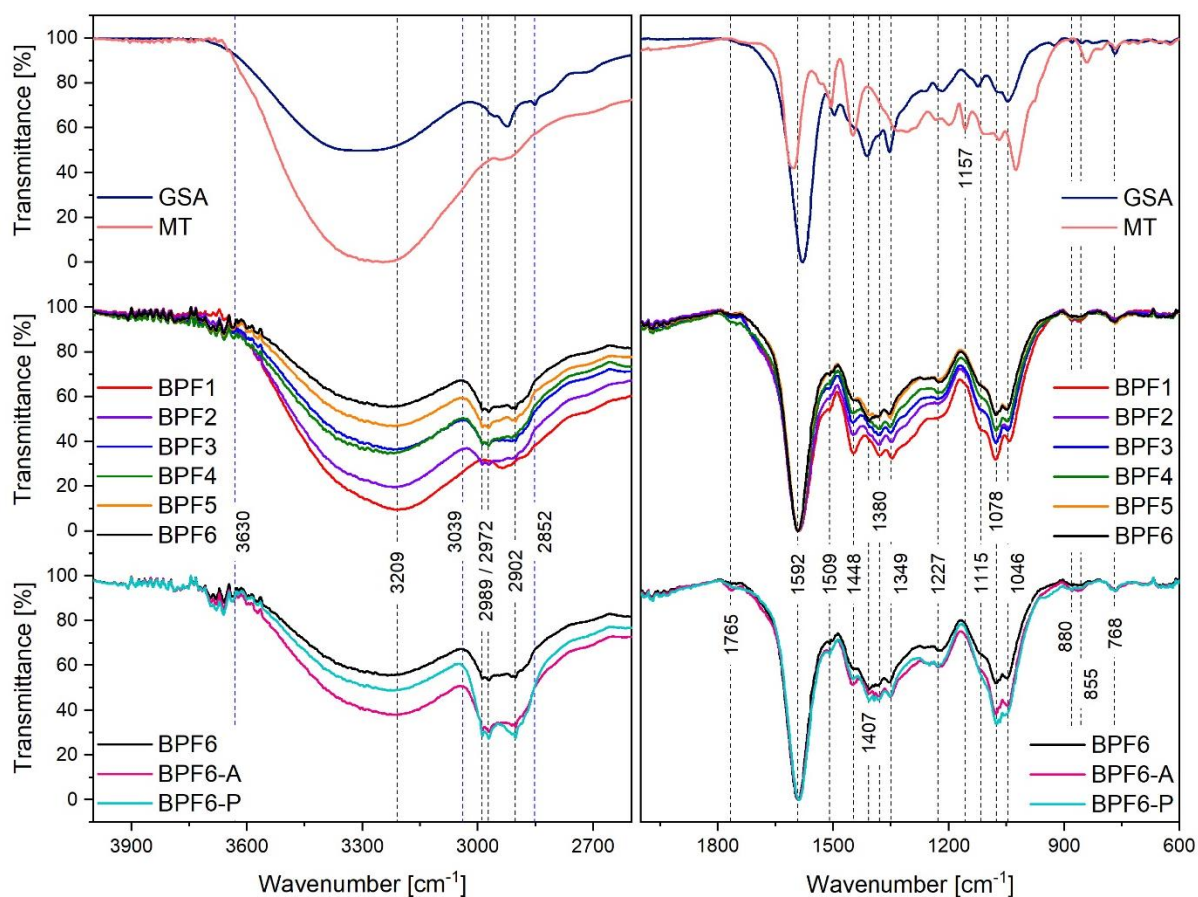


Figure 4.3: FTIR spectra of the raw materials and different BPF foams: (on the left) the wavenumber from 2600 to 4000 cm^{-1} ; (on the right) the wavenumber from 600 to 2000 cm^{-1}

As expected, all spectra show a broad band in the region of 3630 - 3039 cm^{-1} , correspond to the stretching vibration of phenolic hydroxyl and aliphatic hydroxyl groups. The intensity of this band in the spectrum of condensed tannins is greater than that in the spectrum of GSA. This indicates that the proportions of hydroxyl groups available are higher in the tannins than in the industrial alkaline liquor. This difference was directly influenced on the band intensity of foams (BPF1-BPF6) that significantly reduced when the tannin content decrease. However, compared to BPF6 foam, the FTIR spectrum of BPF6-A and BPF6-P shows a higher absorption band, which is because of the increase in the hydroxyl groups following the acid-catalyzed cleavage of ether bonds in polyphenolic compounds (lignin and tannins) and the addition of PEG400, respectively. Furthermore, it is important to note that this band shifts to a lower wavenumber region (3209 cm^{-1}) for all foams spectra as compared with GSA and tannins spectra. This suggests the formation of new intermolecular hydrogen bonds between lignin, tannins, EG, PEG, and glyoxal^{248,249}. The bands located at 3039-2852 cm^{-1} , mainly associated to asymmetric and symmetrical C-H stretching in methylene groups of side chains (2989-2902 cm^{-1}) and in aromatic methoxyl groups (2852 cm^{-1} in GSA). In all foam formulation, it was noted a clear

increase of these band intensities compared to that in the polyphenolic compounds. This involves that condensation reactions have occurred between the phenolic units of tannins and lignin on the one side; and hexamine, glyoxal, EG and PEG on the other side. Thereby various covalent bridges were formed such as methylene ($-\text{CH}_2-$), benzylamine ($-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$), glyoxalene ($-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$), and glycolic ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) bridges^{216,217,250}. The weak signal at 1765 cm^{-1} corresponds to the transformation of the carboxylate functions into the form of carboxylic acid. Furthermore, the bands located at 1592 and 1509 cm^{-1} were related to aromatic ring stretching vibration and those at 1448 and 1407 cm^{-1} were assigned to aromatic ring vibration combined with aromatic C–H bending vibrations^{251–254}. It is worth remarking here that the absorption band around 1509 cm^{-1} has appeared in polyphenolic compounds, and barely visible for BPF foams, due to the crosslinking reactions between components that lead to an increase in the ring substituent¹³³. The band around 1380 cm^{-1} was attributed to O–H stretching of phenolic groups and aliphatic C–H deformation in methyl groups¹⁸¹. The band at 1349 cm^{-1} band was related to aromatic C–O stretching of the syringyl ring (in lignin), while the 1227 cm^{-1} band is associated with C–O stretching of the guaiacyl ring (in lignin) combined with C–O stretching (in tannins), C–C deformation, and C–N stretching (derived from the reaction between decomposed hexamine and polyphenolic compounds)^{133,218,255}. The bands at 1350 – 1280 and 1157 cm^{-1} in mimosa tannins were assigned to C–O–C asymmetric stretching band of the cyclic ether²⁵⁶. These bands do not appear in all foams suggesting the opening of the pyran cycle of condensed tannins. This can lead to an autocondensation reaction between the polyphenolic compounds⁹⁸. The intense band appeared at 1078 cm^{-1} was assigned to C–O deformations of secondary alcohols and aliphatic ethers²⁵⁵. This band could be derived from the crosslinking reaction between glyoxal and polyphenolic compounds ($\text{Ar}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{Ar}$) as well as to the etherification reaction between hydroxyl groups of ethylene glycol and polyphenolic compounds^{248,250,257}. The intensity of this band increases considerably in the formulations BPF6-P and BPF6-A compared to BPF6. This means that the PEG400 structure was successfully introduced into tannins and lignin macromolecules in the first case (BPF6-P) and confirms that the crosslinking reactions are more favorable with the addition of phosphoric acid in the second case (BPF6-A)^{246,248}. The band at 1046 cm^{-1} is related to C–O stretching in primary alcohols and aromatic C–H in plane deformation. The weak bands at the region of 900 – 700 cm^{-1} were related to the aromatic C–H out of plane deformation. The less absorption in this region may be due to the high steric hindrance and indicates that the network of the tannins-lignin foams is very compact²⁵⁴.

1.3.3. Thermal stability analysis

High thermal stability is crucial in materials for their subsequent applications in many areas, such as building construction, aircraft, pipelines, aerospace and defense. Thermogravimetric analysis was performed under oxidative atmosphere to evaluate the influence of tannins and GSA alkaline liquor contents on the thermal stabilities of the BPF foams. Figure 4.4 illustrates the TGA and DTG curves of raw materials and foams.

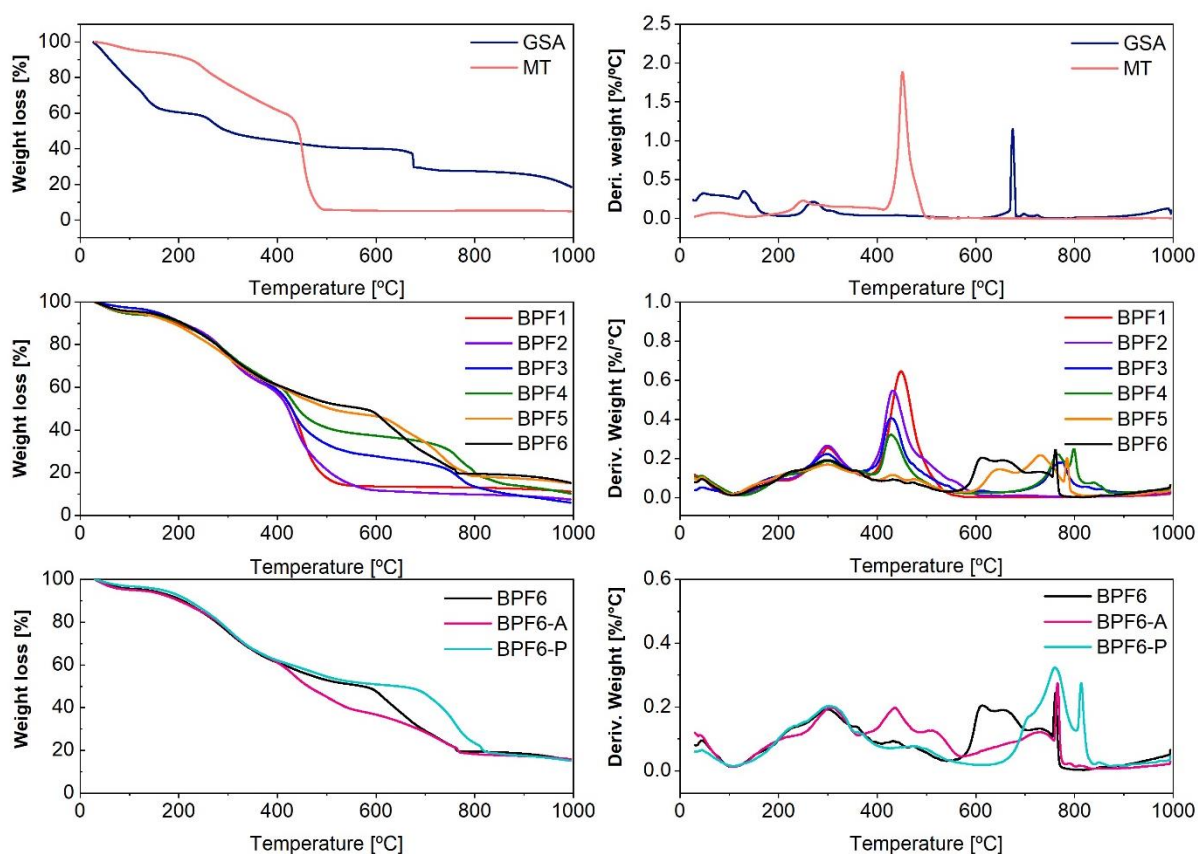


Figure 4.4: The TGA (on the left) and the DTG (on the right) curves of raw materials and different BPF foams heated at 10 °C/min under air

As seen, the thermal degradation behavior of foams can generally divide into three or four regions. The initial thermal event, occurring below 110 °C, is attributed to the evaporation of residual water in the foam with a weight loss up to 6%. The second stage appeared in a wide temperature range, from 110 to 360 °C with a mass loss of around 30 wt.%. This region could be ascribed to the total degradation of the carbohydrates attached to the structure of lignin and tannins and some unreacted additives in the formulation such as the crosslinking agents, surfactant, and plasticizer. In addition, the degradation of the aliphatic side chains (cross-linked and embedded to polyphenols) started. The rupture of intermolecular weak bonds, such as ether bonds (β -O-4) from the lignin structure, and their conversion into more stable structures also happened²¹⁹. The third stage occurs at temperatures ranging from 360 to about 565 °C, which

was characterized by the total degradation of condensed tannins and the thermal stability of GSA. The first event results in the generation of low-molecular-weight products such as catechol, pyrogallol, resorcinol and its methylated derivative (orcinol) through the cleavage of the pyranyl ring and the liberation of phenyl rings A and B ^{258,259}. On the other hand, the latter could be justified by several rearrangements and autocondensation reactions of the lignin aromatic structures that lead to the formation of more complex crosslinked network, which then decompose at around 675 °C ^{260,261}. Therefore, the results showed that the thermal stability of BPF foams was greatly improved by increasing the GSA alkaline liquor content in the foams. With the exception of the BPF1 and BPF 2 foams, which were completely destroyed, all the other formulations exhibited better thermal behavior than that of condensed tannin alone. For example, the weight loss at 565 °C was limited to 71, 62 and 50% for the BPF3, BPF4 and BPF6 foams, respectively. However, it should be noted that the addition of phosphoric acid was affected the thermal behavior of the foam. This is in agreement with the works of Chollet *et al.* 2019, which already pointed out the thermo-oxidative degradation of the phosphorylated kraft lignin microparticles ²⁶⁰. Finally, the fourth degradation region occurs was in the range of 565-900 °C, could be attributed to the decomposition of highly condensed aromatic structures. The reason cannot only be related to the better incorporation of lignin into the structure of the foams but it may also be attributed to the autocondensation reactions between lignin and tannins as mentioned in our previous work ²⁴⁶. In addition, it was noticed that the thermal degradation of the foam BPF6-P was shifted to higher temperatures, compared to that of BPF6. This result indicates that the slight addition of PEG400 in the formulation improves the thermal stability of the BPF foam and it is in accordance with the results reported by Gao *et al.* ²⁶².

1.3.4. Density of foams

Apparent density is one of the most important parameters, which influences on the final properties of the foams such as their thermal conductivities and their mechanical performances and consequently on the subsequent applications. In general, a higher density corresponds to higher thermal conductivity and mechanical properties. The apparent densities and the calculated total porosities of BPF foams as a function of the different formulations are presented in Figure 4.5.

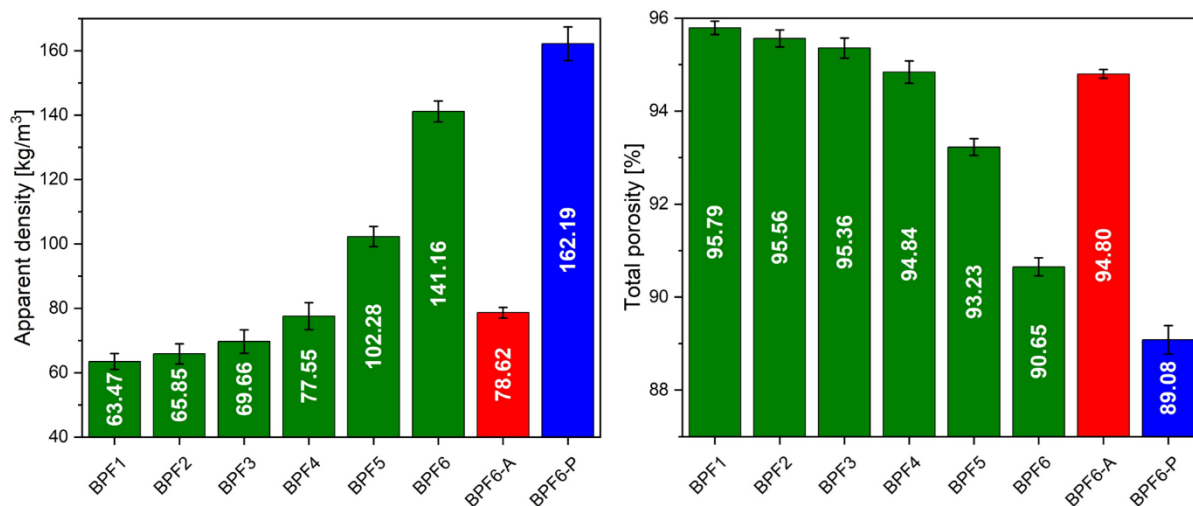


Figure 4.5: The apparent density (on the left) and the total porosity (on the right) of different BPF foams

It can be seen that the foam density varies significantly with the tannins and GSA alkaline liquor contents as well as with the addition of additives (H_3PO_4 and PEG400). It increased with the substitution of the tannins by the GSA, ranging from 63 to 141 kg/m^3 when the GSA content increased from 20.83 to 52.08 dry-wt.%. This was mainly due to the high molecular weights and steric effect of GSA compared to condensed tannins, which increase the mixture viscosity and consequently restrict the bubble formation²⁴. However, in comparison to the density of BPF6 (141 kg/m^3), 44% lower and 15% higher values were obtained in BPF6-A and BPF6-P foams, respectively. A possible reason for these variations could be related to the percentage of aggregates surrounding cell walls, which decreased with the incorporation of H_3PO_4 and increased with the addition of PEG400, as seen in SEM images. Therefore, the mass of solid polymer per unit volume became lower in the case of H_3PO_4 and greater in the case of PEG400 than that without additive.

The average skeletal density of BPF foams obtained in Helium pycnometry is $1501.26 \pm 10.28 kg/m^3$, which is typical of other biobased phenolic foams^{155,246,263}. From both measured densities, the total porosity of all foams was calculated. Due to the small variation in the skeletal densities, the evolution of the total porosities of foams neatly opposed to that of the apparent densities. As seen, all BPF foams presented high porosity ranging from 89 up to 96 %.

1.3.5. Mechanical properties

The foam mechanical properties are complicated and they depend on numerous factors such as the initial precursor compositions, foam density, cell size, close-cell ratio, homogeneity

of cells, and toughness of cell wall ^{225,264}. The compressive stress-strain curves of different BPF foams are shown in Figure 4.6 and the resulting data summarized in Table 4.2.

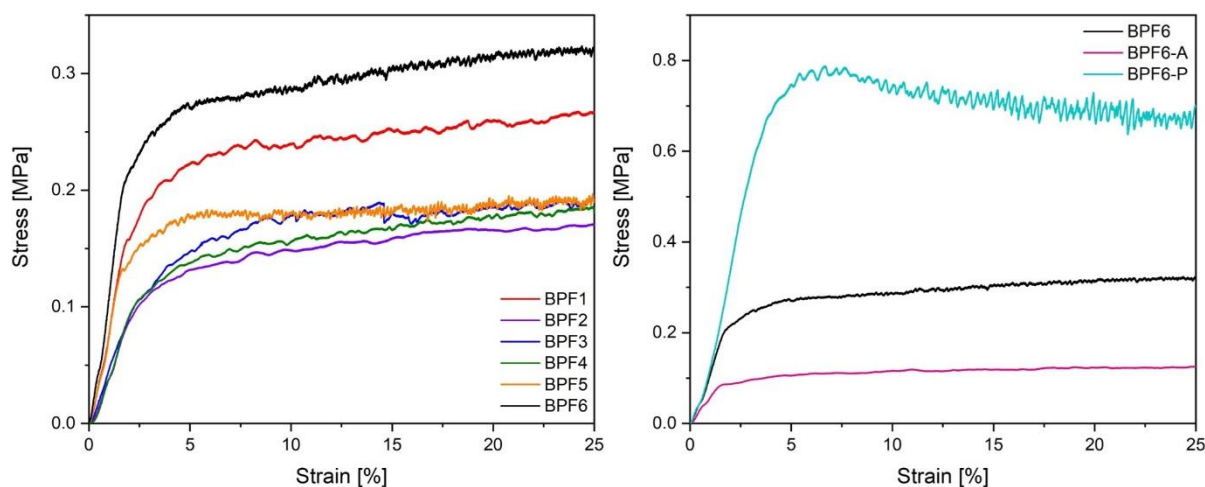


Figure 4.6: The compressive stress-strain curves of different BPF foams: without H₃PO₄/PEG 400 additives (on the left) and with additives (on the right)

Table 4.2. Compressive strength and compressive modulus of BPF foams

Samples	BPF1	BPF2	BPF3	BPF4	BPF5	BPF6	BPF6-A	BPF6-P
Compressive modulus (MPa)	9.71 ± 2.11	5.02 ± 0.54	5.05 ± 0.83	5.46 ± 0.39	9.03 ± 1.19	13.72 ± 1.97	5.61 ± 0.58	21.21 ± 3.82
Compressive strength at 10% of strain (MPa)	0.25 ± 0.03	0.15 ± 0.01	0.19 ± 0.02	0.17 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.77 ± 0.04

The sufficient value of compressive strength at 10% of strain for many rigid polyurethane foam (PUR/PIR) applications is 0.1 MPa ²⁶⁵. As depicted by the values in Table 4.2, all samples have a compressive strength greater than 0.1 MPa, exceeding the minimum recommended value. The differences between formulations induce a significant difference in terms of compressive strength and modulus. The foams produced with higher amounts of condensed tannins (BPF1) or GSA (BPF6) have compressive strengths of 0.25 and 0.29 MPa, respectively. While the intermediate formulations (BPF2 to BPF5) have lower compressive strengths, around 0.17 ± 0.02 MPa. Furthermore, compared to BPF6 foam, the compressive strength and the compressive modulus of BPF6-P foam increases by 165.5% (from 0.29 to 0.77 MPa) and by 54.6% (from 13.72 to 21.21 MPa), respectively, whereas the compressive strength and its modulus of BPF6-A foam decreases by 58.6% (from 0.29 to 0.12 MPa) and by 59.1% (from 13.72 to 5.61 MPa), respectively. These indicate that the addition of PEG400 greatly improves the mechanical properties of BPF foams, as opposed to the addition of H₃PO₄. The reason for this improvement effect may attributed to the presence of aggregates surrounding the cell walls, which act as reinforcements to the foam structure. It has also been mentioned in numerous studies that the terminal hydroxyl groups of PEG400 may chemically bond with the

hydroxyl groups in phenolic foam, thus incorporating long and flexible chains into the rigid phenolic backbone and thereby improving the toughness, flexural and compression properties of the foam^{38,262}. In this study, no relationship between compressive strength and the corresponding apparent density of BPF foams was identified.

1.3.6. Thermal conductivity measurements

Thermal conductivity is an important factor for evaluating the thermal insulating performances of polymer foams, which affected by different parameters, such as the foam density, cell morphology and heat transfer through of the solid polymer and the phase gaseous²²⁵. The thermal conductivity of the BPF foams and its evolution as a function of foam apparent density are presented in Figure 4.7.

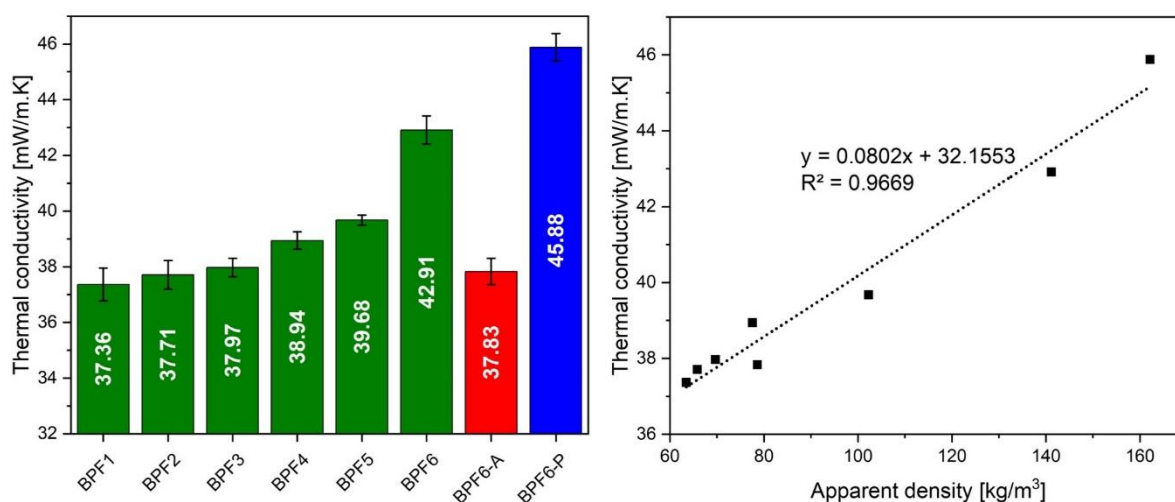


Figure 4.7: Evolution of the thermal conductivities according to the different BPF formulations (on the left) and the apparent densities (on the right)

All BPF foams exhibit thermal conductivity values lower than 46 mW/m.K, which can be classified in the category of the most commonly insulation materials used today in buildings (having a values ranging between 20 and 50 mW/m.K)²⁶⁶. In fact, the thermal conductivity of the BPF foams was significantly increased from 37.36 to 42.91m W/m.K when the GSA content increased from 20.83 to 52.08 dry-wt.%, indicating that the substitution of condensed tannins by GSA will reduce the thermal insulating performance of the foams. In addition, when PEG400 was added, the thermal conductivity of BPF6-P reached to 45.88 mW/m.K, which increased 6.9% compared to the BPF6. However, the addition of small amount of phosphoric acid (only 1.1%) seems beneficial for the increase of thermal insulation properties. BPF6-A exhibited a thermal conductivity of 37.83 mW/m.K, which was 11.8% lower than that of BPF6. This can be considered as more profitable for industrialists because pulping liquors are widely available

as low-cost by-products compared to tannins. The addition of phosphoric acid to the foam formulation makes it possible to find properties close to BPF 1 (density and thermal conductivity), thereby obtaining a cheaper formulation with similar properties. As shown on the right of the Figure 4.7, the measured thermal conductivities of BPF foams are directly proportional to the foam apparent densities, confirming that foam density is a prominent parameter affecting thermal insulation properties.

1.3.7. Measurement of the gross calorific value

The gross calorific value refers to the amount of heat released by a specified quantity of the foam undergoing complete combustion with oxygen, which takes into account the latent heat of vaporization of water in the combustion products. It gives an estimate of the amount of energy available per unit mass of foam involved in the event of a fire where it is applied^{267,268}. The higher heating values of the resultant foams are presented in Figure 4.8.

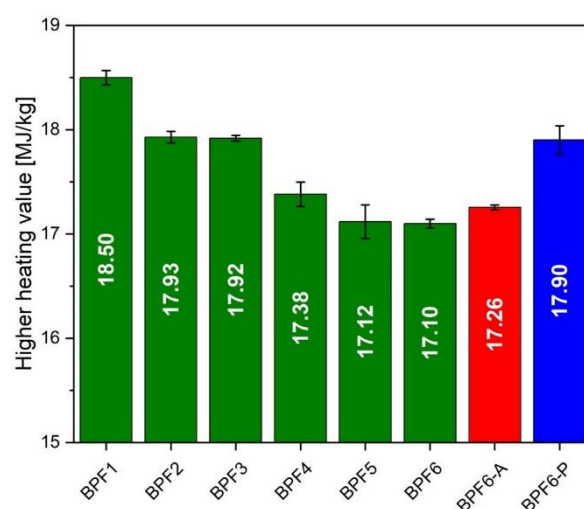


Figure 4.8: Higher heating values of different BPF formulations

The measured higher heating values of the BPF were between 17.1 and 18.5 MJ/kg, which are lower than the results reported in the case of commercial phenolic foam (around 26.9 MJ/kg)²⁶⁹. As stated in the literature²⁷⁰, the lower calorific values of BPF foams in comparison to commercial phenolic foams may be related to their higher molecular weights. Biobased polyphenolic compounds have higher molecular weights than phenol (the main precursor in commercial phenolic foam), resulting in more condensed aromatic networks in the case of BPF foams. Moreover, the lower calorific values of BPF foams may also be associated with the presence of a greater amount of inorganic matter in the GSA. These compounds, which take part typically of pulping liquors, are reported to decrease the heat of combustion^{267,271}. In addition, the BPF foams revealed a clear tendency to decrease their heating values with the

substitution of condensed tannins by GSA. This could also be attributed to the two previous reasons and prove that the use of GSA alkaline liquor without any treatment improves the thermal performance of these foam formulations regarding the heat release during combustion. Concerning the formulations BPF6-A and BPF6-P, their caloric values were accrued compared to that of BPF6. The potential reason in the case of BPF6-A could be related to the acid-breakdown of ether linkage in polyphenolic compounds, which reduce their molecular weights²⁷². While in the case of BPF6-P, the obtained result may be explained by the increase of carbon and hydrogen contents in the material²⁶⁷.

1.4. Conclusion

Innovative biobased phenolic foams were successfully elaborated from a combination of mimosa-condensed tannins and industrial alkaline liquor as alternatives to phenol. The gradual increase of industrial alkaline liquor content up to 52 dry-wt.% without any pretreatments not only reduces the cost of foams but also influences on their final properties. Biobased phenolic foams present partially open-cell structures with a dissimilar appearance of small beads or aggregates surrounding the cell walls. BPF foams have shown a tendency to increase their thermal stability, apparent density and thermal conductivity and to reduce their calorific value with the incorporation of large amounts of industrial alkaline liquor. Adding H₃PO₄ or PEG400 to the formulation usually induces an opposite effect on the foam properties. Phosphoric acid increases foam porosity and consequently enhances their thermal insulation performance, while PEG400 improves the thermal behavior and mechanical performance of the foam. The developed BPF foams seem to be promising alternatives to replace the commercial phenol-formaldehyde foam, where they fulfill the main requirements of thermal insulation application such as (i) low thermal conductivity, (ii) good thermal behavior and (iii) mechanical performance.

Acknowledgements

The authors are grateful to “Conseil Général des Landes (CD40)” for financially supporting this work. We also thank Rayonier Advanced Materials Avebene (France) and Tanac SA (Brazil) for providing us raw materials.

2. Optimisation des formulations de mousses

2.1. Introduction

Des formulations de mousses ont été élaborées avec succès à partir de différentes combinaisons de tanins condensés de mimosa et d'une liqueur alcaline industrielle sans aucun prétraitement. La formulation BPF6 contenant 52% en masse sèche de liqueur industrielle semble être la plus prometteuse pour une production à l'échelle industrielle. Ceci peut être justifié par des raisons économiques, environnementales et bien évidemment la grande disponibilité de liqueur de lignine provenant des industries de la pâte à papier dans le monde et dans la région Nouvelle-Aquitaine (France) en particulier. Pour une utilisation dans une application d'isolation thermique, il est préférable que la mousse ait une conductivité thermique plus faible afin que son efficacité isolante soit meilleure et que moins de matériau soit nécessaire.

Dans le travail précédent, nous avons constaté que l'ajout de l'acide phosphorique permet de réduire la valeur de conductivité thermique de 42,91 mW/m.K pour BPF6 à 37,83 mW/m.K pour BPF6-A. Aussi, merle *et al.*¹⁴⁷ ont rapporté que la quantité de l'agent de réticulation influence sur la taille des cellules, la densité apparente, la résistance à la compression et la conductivité thermique des mousses contenant de lignosulfonate de sodium (appelé Arbo BL).

Dans la suite, deux approches ont été adoptées afin d'améliorer la performance isolante des mousses contenant le maximum possible de liqueur industrielle sans aucun traitement préalable. La première approche consiste à optimiser la quantité et le type d'acide à ajouter à la formulation et la deuxième approche repose sur la manipulation de différentes combinaisons d'agents de réticulations. Les mousses obtenues ont été caractérisées avec les mêmes instruments et méthodes que ceux décrits précédemment.

Aussi, il est important de noter qu'un nouveau lot de liqueur alcaline industrielle (GSA) a été utilisé dans la suite de travail. La nouvelle GSA est légèrement différente de la précédente GSA, où elle a les propriétés physico-chimiques suivantes : teneur en matière sèche = 56,49 % en poids ; viscosité dynamique = 801 ± 30 mPa.s à 23 °C ; densité = 1365 kg/m³ et pH = 13,12).

2.2. Effet des acides sur les propriétés finales des mousses

Le but de cette partie était de comparer l'effet de cinq acides, à savoir l'acide phosphorique (PA), l'acide para toluène sulfonique (pTSA), l'acide adipique (AA), l'acide sébacique (SA) et l'acide oxalique (OA) sur les caractéristiques finales des matériaux.

2.2.1. Préparation et caractérisation des mousses

Les mousses ont été préparé de la même manière que la mousse BPF6-A dans laquelle l'acide a été initialement dissous dans de l'eau distillée. Nous avons fait varier la quantité ajoutée de chaque acide de 0, 1, 3, 5 et 10 g. Les compositions de différentes formulations de mousses sont présentées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1: Les compositions de différentes formulations de mousses

Formulations	Les constituants de formulations (g)								Composés polyphénoliques (% en masse sèche)	
	Acide	Eau	GSA (56,49%)	Glyoxal (40%)	Ethylene glycol	Tanins de mimosa	Hexamine	Tween 80	GSA	Tanins
0 Acid H₃PO₄	0								52,08	31,25
1 PA	1								51,55	30,93
3 PA	3								50,51	30,30
5 PA	5								49,50	29,70
10 PA	10								47,17	28,30
pTSA										
1 pTSA	1								51,55	30,93
3 pTSA	3								50,51	30,30
5 pTSA	5								49,50	29,70
10 pTSA	10								47,17	28,30
Acide Adipique										
1 AA	1	130	88,52	10	2	30	6	4	51,55	30,93
3 AA	3								50,51	30,30
5 AA	5								49,50	29,70
10 AA	10								47,17	28,30
Acide sébasique										
1 SA	1								51,55	30,93
3 SA	3								50,51	30,30
5 SA	5								49,50	29,70
10 SA	10								47,17	28,30
Acide oxalique										
1 OA	1								51,55	30,93
3 OA	3								50,51	30,30
5 OA	5								49,50	29,70
10 OA	10								47,17	28,30

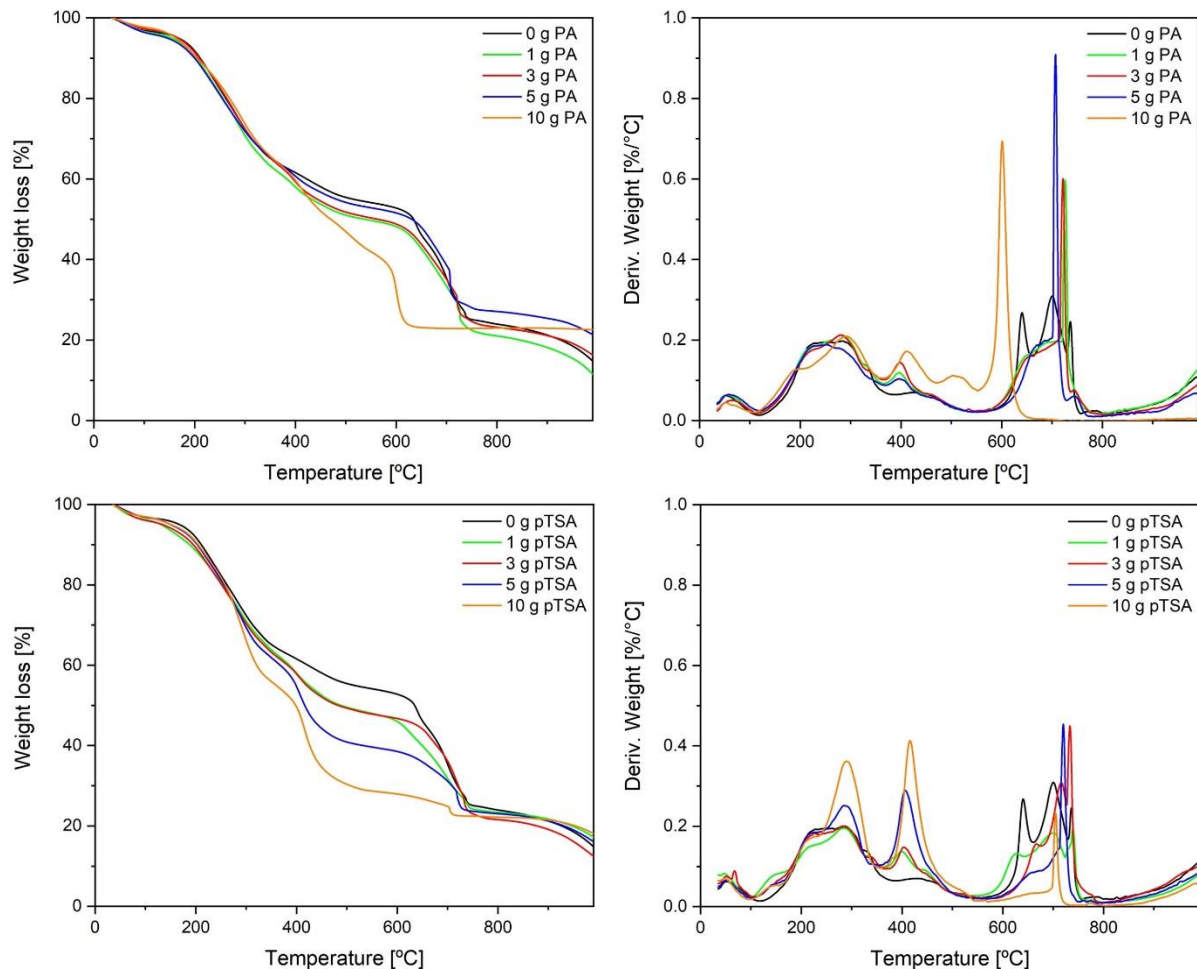
Après l'étape de cuisson à 120 °C pendant 12 h, nous avons noté que toutes les mousses sont bien produites sauf le cas des formulations 10 pTSA et 10 SA dans laquelle on a obtenu que 60,89% et 76,76 % en masse sèche de mousses, respectivement. Les restes (39,11% pour

la formulation 10 pTSA et 23,24% pour la formulation 10 SA) ont été collectés au fond du moule en tant que de la matière qui a été sédimenté lors du durcissement de la mousse. Les mousses rigides obtenues ont été laissées à température ambiante dans un dessiccateur contenant de gel de silice jusqu'à refroidissement complète et ensuite ont été découpées en morceaux de $3 \times 3 \times 2 \text{ cm}^3$ afin de les caractériser en termes de comportement thermique, densité apparente, résistance à la compression et conductivité thermique.

2.2.2. Résultats et discussion

2.2.2.1. Analyse thermique des mousses

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée pour évaluer l'effet d'ajout d'acide à la formulation sur la stabilité thermique des mousses. La Figure 4.9 montre les tracés des courbes thermogravimétrie (ATG, à gauche) et thermogravimétrie différentielle (DTG, à droite) de différentes mousses en atmosphère oxydante de 30 à 1000 °C.



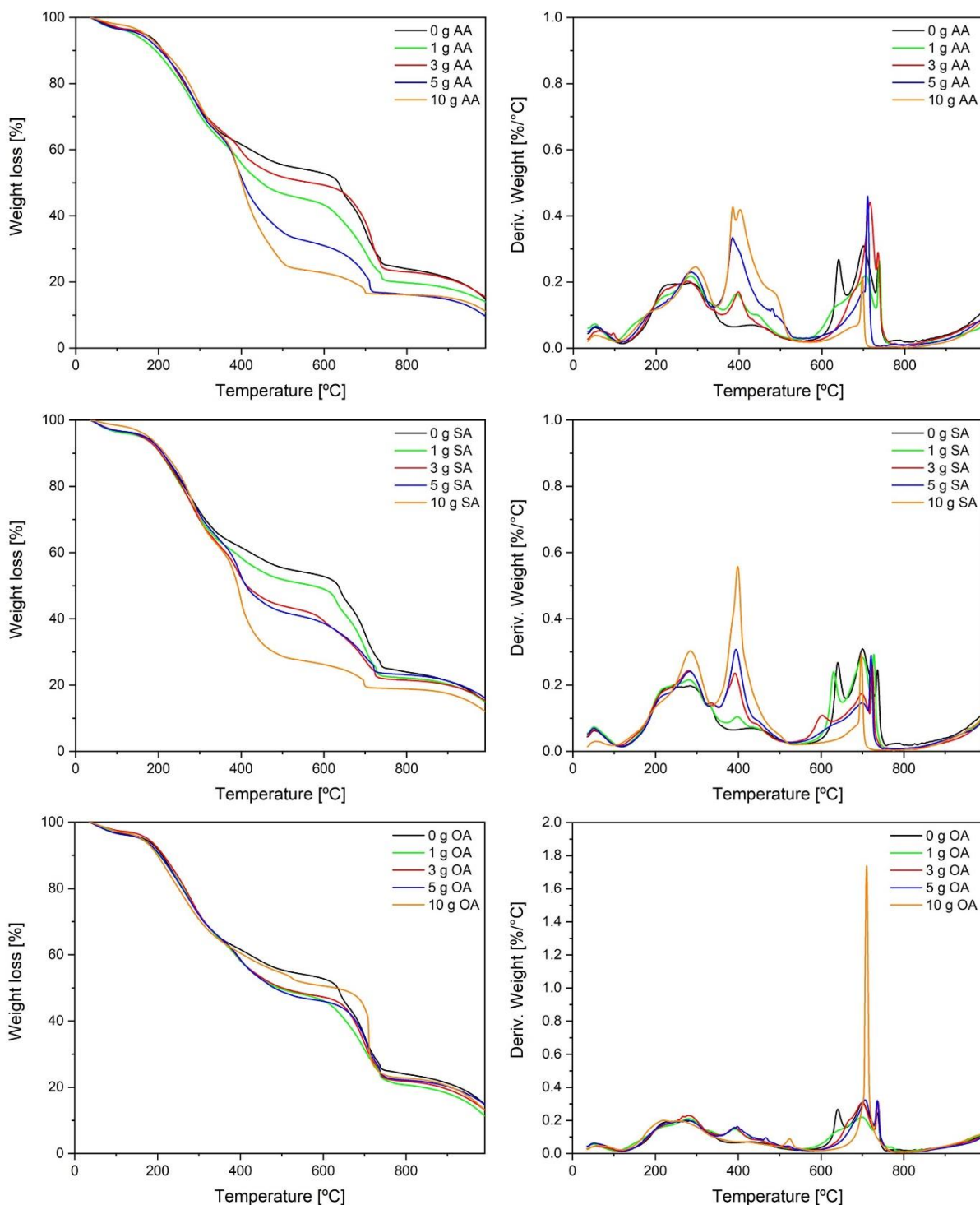


Figure 4.9: Profils ATG (à gauche) et DTG (à droite) des différentes mousses élaborées avec: (de haut en bas) l'acide phosphorique, l'acide para toluène sulfonique, l'acide adipique, l'acide sébacique et l'acide oxalique

Comme le montrent les profils ATG et DTG, les mousses obtenues se sont dégradées thermiquement en quatre étapes principales ($< 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $110 - 350 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350 - 550 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $> 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) comme précédemment décrit pour les formulations contenant différents teneurs en polyphénols. Généralement, l'ajout d'un acide dans la formulation n'introduit pas de

changement du comportement thermique lors des deux premiers stades de dégradation. Dès le début de la troisième étape de dégradation thermique, on constate une augmentation de la perte en masse des mousses contenant de l'acide par rapport à celle produite sans ajout d'acide. Selon le comportement thermique, les différentes mousses peuvent être classées en deux groupes : celle s qui ont subi une légère perte de masse (formulations élaborées avec l'acide phosphorique (à l'exception de 10 PA) ou l'acide oxalique) et celles qui se sont drastiquement dégradées avec l'augmentation de la quantité d'acide (formulations produites avec l'acide para toluène sulfonique, l'acide adipique ou l'acide sébacique).

2.2.2.2. Densité apparente des mousses

La densité joue un rôle essentiel pour contrôler les propriétés mécaniques et thermiques des mousses. La Figure 4.10 illustre les effets d'ajout d'acide à la formulation sur la densité apparente des mousses.

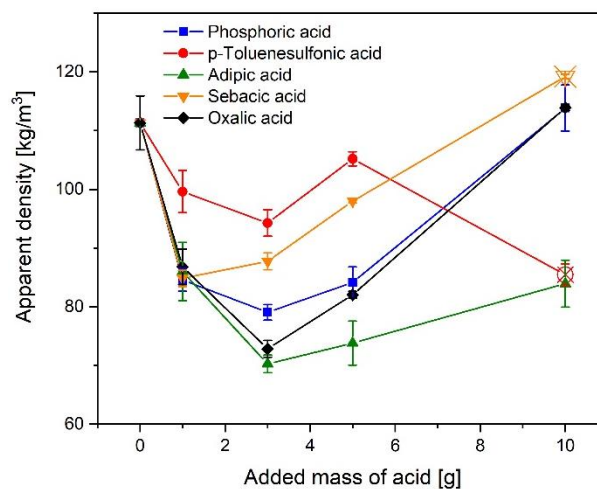


Figure 4.10: Effets d'ajout d'acide à la formulation sur la densité apparente des mousses

L'évolution de la densité apparente des mousses montre une tendance à la baisse avec l'ajout de 1 g d'acide sébacique et 3 g des autres acides. Plus précisément, la densité apparente des mousses est passée de 111 kg/m^3 pour la formulation réalisée sans ajout d'acide à 85, 94, 79, 72 et 70 kg/m^3 pour les formulations produites avec ajout de 1 g d'acide sébacique et 3 g d'acide para toluène sulfonique, acide phosphorique, acide oxalique et acide adipique, respectivement (sans compter les formulations 10 pTSA et 10 SA). Cette baisse de la densité apparente est souhaitable pour les applications d'isolation ou d'emballage. Cependant, une augmentation supplémentaire de la quantité d'acide introduite dans la formulation conduit à une augmentation de la densité des mousses, allant jusqu'à 114 kg/m^3 . Ainsi, l'ajout d'une quantité de 1g d'acide sébacique et de 3 g des autres acides semble être optimal pour synthétiser des mousses biosourcés riches en liqueur industrielle et ayant de faibles densités.

2.2.2.3. Résistance à la compression des mousses

Les courbes contrainte-déformation des mousses et l'évolution de la résistance à la compression à 10 % de déformation en fonction de la quantité d'acide ajoutée à la formulation sont illustrées à la Figure 4.11.

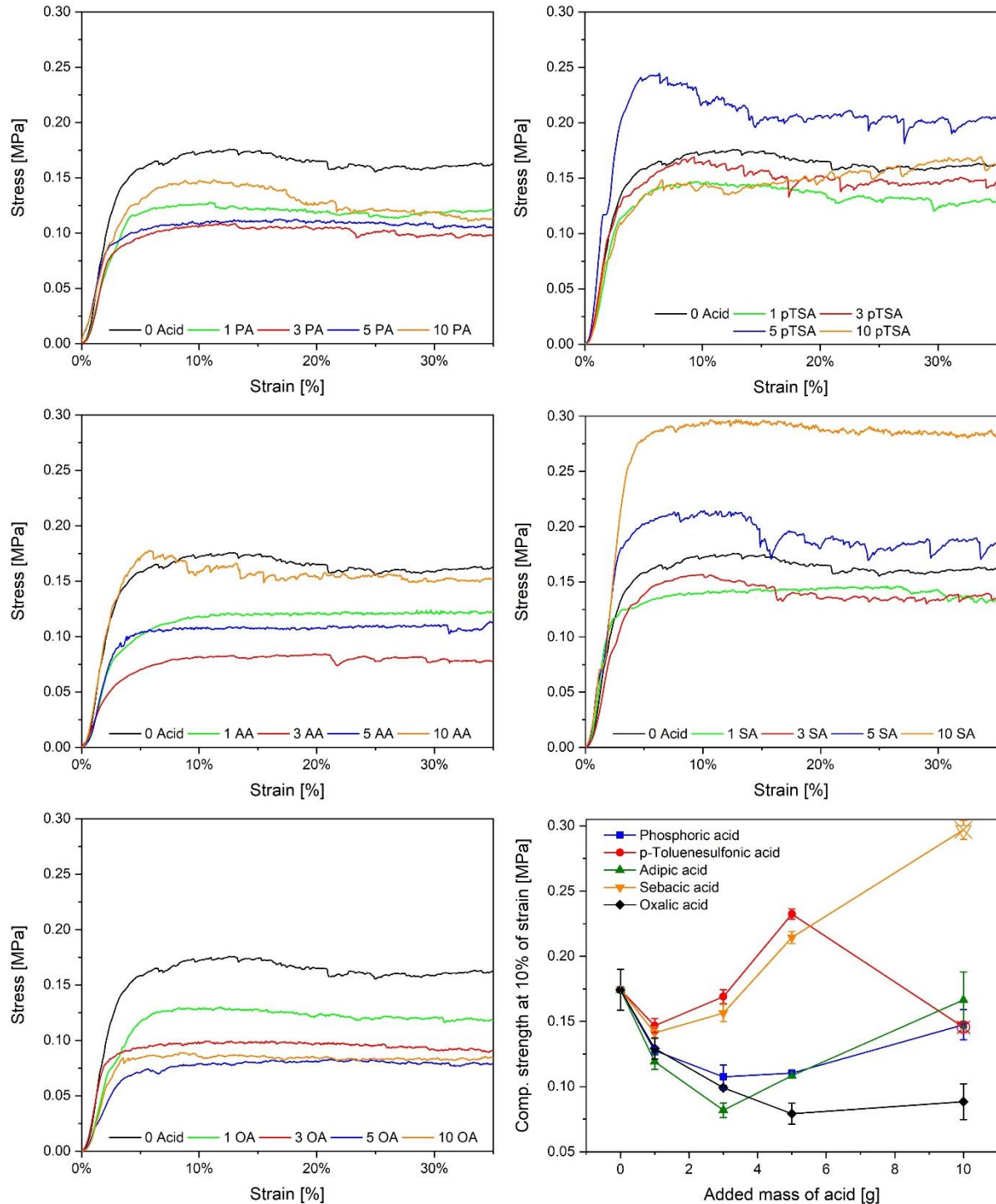


Figure 4.11: Effets d'ajout d'acide à la formulation sur la résistance à la compression des mousses

Il est important de noter que l'évolution de la résistance à la compression des mousses en fonction de la quantité d'acide ajouté montre une tendance similaire à celle de la densité

apparente. On peut observer que la mousse de référence sans ajout d'acide a une résistance à la compression importante de 0,174 MPa. Ce dernier a basculé au départ dans une étape de diminution, étant limité à 0,147 ; 0,141 ; 0,107 ; 0,081 et 0,079 MPa avec l'ajout d'1 g d'acide para toluène sulfonique ou d'acide sébacique, 3 g d'acide phosphorique ou d'acide adipique et 5 g d'acide oxalique, respectivement, suivi d'une augmentation progressive avec l'introduction des quantités supérieures d'acide dans la formulation. Il est intéressant de noter que les mousses préparées avec une addition de 5 g d'acide para toluène sulfonique, 5 et 10 g d'acide sébacique ont des résistances à la compression de 0,23, 0,21 et 0,30 MPa, respectivement, nettement supérieure à celle de toutes les autres mousses. Cela indiquait que l'addition d'une quantité précise de certains acides dans la formulation des mousses biosourcées pourrait améliorer la résistance à la compression du matériau.

2.2.2.4. Conductivité thermique des mousses

L'application de mousse phénolique en tant que matériau d'isolation thermique dépend dans une large mesure de leur valeur de conductivité thermique. La Figure 4.12 montre les effets d'ajout d'acide à la formulation sur la conductivité thermique des mousses.

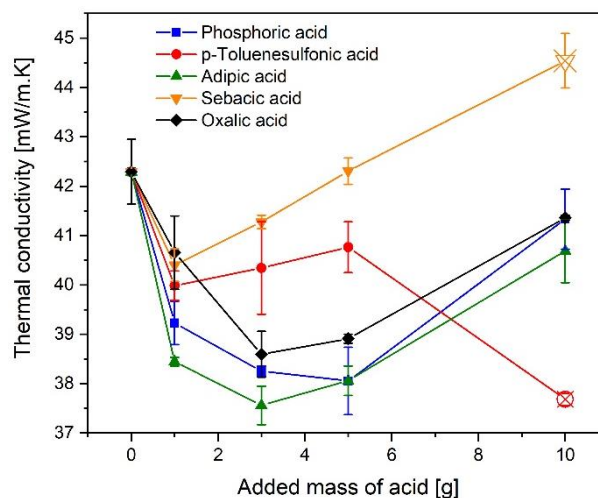


Figure 4.12: Effets de l'ajout d'acide à la formulation sur la conductivité thermique des mousses

Toutes les mousses présentent une faible conductivité thermique allant de 37,5 à 44,5 mW/m.k. A l'exception des formulations 5 pTSA et 10 pTSA, toutes les autres mousses possèdent des conductivités thermiques inférieures à celle de la mousse référence (sans addition d'acide, 42.3 mW/m.k) et passent par un minimum de 40,4 ; 40 ; 38,6 ; 37,6 et 38 mW/m.k avec l'ajout d'1 g d'acide sébacique ou d'acide para toluène sulfonique, 3 g d'acide oxalique ou d'acide adipique et 5 g d'acide phosphorique, respectivement, au formulation. Ainsi, l'introduction d'un acide dans la formulation a un effet positif sur la conductivité thermique et les mousses biosourcées résultantes peuvent être considérées comme de bons isolants thermique

puisque la conductivité thermique de la plupart des matériaux isolants les plus courants est comprise entre 20 et 50 mW/m.K²⁶⁵.

2.3. Effet des agents de réticulations sur les propriétés finales des mousses

Le but de cette partie était de comparer l'effet de différentes combinaisons d'agents de réticulations (hexamine, glyoxal, alcool furfurylique et glutaraldéhyde) sur les caractéristiques des matériaux finaux. L'acide phosphorique a été choisi comme catalyseur de durcissement pour la production de mousses BPF. L'alcool furfurylique et le glutaraldéhyde (50% dans l'eau) ont été achetés chez Fisher Scientific (France).

2.3.1. Préparation et caractérisation des mousses

Les compositions de différentes formulations de mousses sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2: Les compositions de différentes formulations de mousses

Formulations	Les constituants de formulations (g)									
	Eau	GSA (56,49%)	Hexamine	Glyoxal (40%)	Alcool furfurylique	Glutaraldéhyde (50%)	pH	Éthylène glycol	Tanin de mimosa	Tween 80
H10	140,00		10							
H7,5 Gly2,5	136,25		7,5	6,25						
H5 Gly5	132,50		5	12,5						
H2,5 Gly7,5	128,75		2,5	18,75						
Gly10				25						
H7,5 AF 2,5	140,00		7,5		2,5					
H5 AF5	140,00	88,5	5		5		7	2	30	4
H2,5 AF7,5	140,00		2,5		7,5					
AF10					10					
H7,5 Glu2,5	137,50		7,5			5				
H5 Glu5	135,00		5			10				
H2,5 Glu7,5	132,50		2,5			15				
Glu10						20				

Dans un premier temps, l'eau distillée, la liqueur alcaline industrielle (GSA, 56,49%) et les agents de réticulations ont été mis sous agitation mécanique à 900 tr/min pendant 5 min à l'aide d'une lame de dispersion de 100 mm de diamètre. Ensuite, le pH du mélange a été ajusté

à 7 par ajout de l'acide phosphorique (85%). Dans l'étape suivante, de l'éthylène glycol en tant que plastifiant a été ajouté et le mélange a été placé dans un bain-marie thermostatique (instrument Heidolph fabriqué en Allemagne) chauffé à 60 °C. Après 10 min d'agitation mécanique à 900 tr/min, des tanins condensés de mimosa ont été ajoutés au mélange. La vitesse de rotation de la pale est progressivement augmentée jusqu'à 1800 tr/min lors de l'ajout de tanins. Au bout de 5 minutes, du tween 80 (tensioactif) a été ajouté, ce qui a déclenché le processus de moussage et l'agitation a été poursuivie pendant 35 minutes supplémentaires. Enfin, les mousses liquides obtenues ont été coulées dans des moules en silicone de $8 \times 21,5 \times 8 \text{ cm}^3$, recouvertes d'une feuille d'aluminium perforée et placées dans une étuve à 120 °C pendant 12 h pour la cuisson.

Après cette étape, nous avons constaté que toutes les mousses étaient bien produites sauf celles sans hexamine, dans lesquelles la mousse liquide s'effondrait complètement et une pâte visqueuse est obtenue. Les mousses solides résultantes ont été laissées à température ambiante dans un dessiccateur contenant de gel de silice jusqu'à refroidissement complète et ensuite ont été découpées en morceaux de $3 \times 3 \times 2 \text{ cm}^3$ afin de les caractériser en termes de comportement thermique, densité apparente, résistance à la compression et conductivité thermique.

2.3.2. Résultats et discussion

2.3.2.1. Analyse thermique des mousses

La stabilité thermique de tous les échantillons de mousse a été étudiée par ATG dans la plage de température de 30 °C à 1000 °C à une vitesse de chauffage constante de 10 °C/min et sous un flux d'air de 60 ml/min. La Figure 4.13 affiche les profils de thermogravimétrie (ATG, à gauche) et thermogravimétrie différentielle (DTG, à droite) des mousses. On voit bien que la dégradation thermique des mousses pourrait être grossièrement divisée en quatre étapes (< 110 °C, 110 - 340 °C, 340 - 540 °C et > 540 °C). L'effet du combiner l'hexamine avec un autre agent de réticulation (glyoxal, alcool furfurylique et glutaraldéhyde) sur la dégradation thermique des mousses peut être suivi. On peut constater que la perte en masse de la mousse élaborée uniquement avec l'hexamine (H10) est très important durant la deuxième et la troisième étape de dégradation, ce qui suggère que l'utilisation de l'hexamine seul dans préparation de mousse réduit sa stabilité thermique. Dans les combinaisons d'agents de réticulation contenant 25 à 50 % d'hexamine, les courbes ATG des mousses se sont déplacées vers les hautes températures, ce qui indique que les réactions réticulations jouait un rôle important sur la stabilité thermique des mousses. La réduction de la quantité d'hexamine dans la formulation peut être considérée comme un point positif d'un point de vue écologique car ce

produit est obtenu à la suite d'une réaction de condensation entre le formaldéhyde et l'ammoniac. Une combinaison optimale d'agents de réticulation doit contenir 25 à 50 % d'hexamine et 50 à 75 % de glyoxal, d'alcool furfurylique ou de glutaraldéhyde pour que le matériau final convient aux applications d'isolation thermique où un bon comportement thermique est requis.

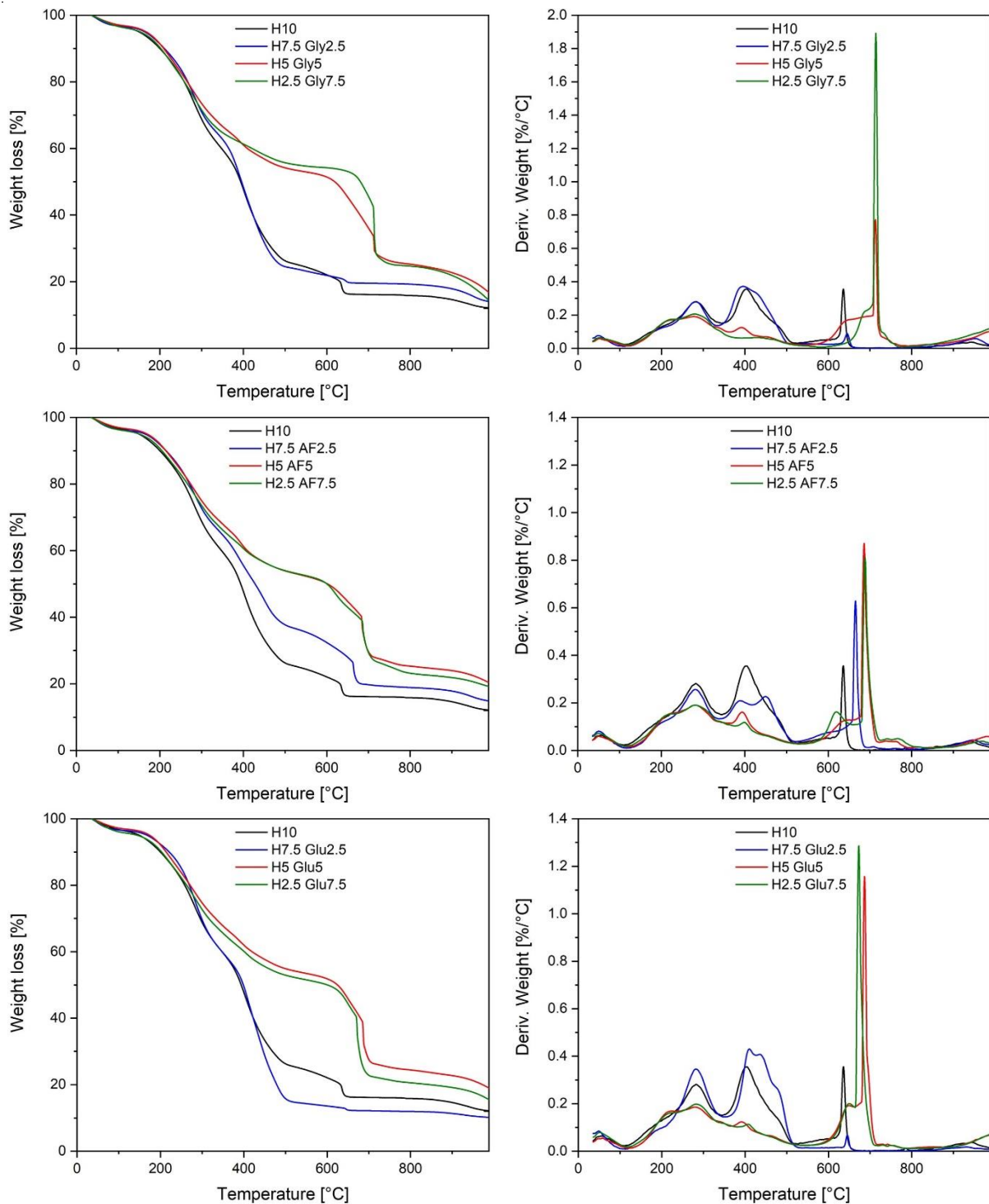


Figure 4.13: Profils ATG (à gauche) et DTG (à droite) des différentes mousses élaborées avec différentes combinaisons d'agents de réticulation: (de haut en bas) hexamine et glyoxal, hexamine et alcool furfurylique et hexamine et glutaraldéhyde

2.3.2.2. Densité apparente des mousses

La Figure 4.14 montre la densité apparente des mousses. Il est évident que la densité des mousses diminue considérablement avec le niveau de substitution d'hexamine par le glyoxal, l'alcool furfurylique ou le glutaraldéhyde. Comme on peut le voir, la densité apparente de la mousse H10 est de 128 kg/m^3 , réduite de moitié avec le remplacement de 75 % d'hexamine, ce qui est souhaitable pour les applications d'isolation thermique.

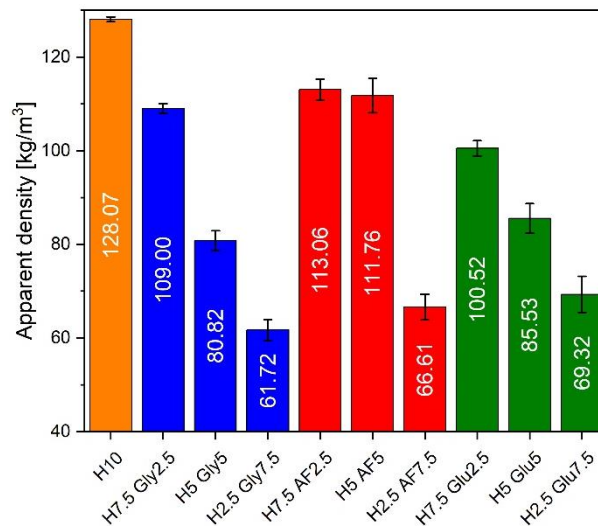


Figure 4.14: Evolution de la densité apparente des mousses en fonction des combinaisons d'agents de réticulation

2.3.2.3. Résistance à la compression des mousses

La Figure 4.15 illustre les effets des niveaux de substitution d'hexamine par le glyoxal, l'alcool furfurylique ou le glutaraldéhyde sur les résistances à la compression des mousses (à 10 % de déformation) et les modules de compression. On peut constater que la résistance à la compression de la mousse H10 est de 0,04 MPa à 10 % de déformation, a été augmentée jusqu'à 0,12; 0,13 et 0,155 MPa avec le remplacement de 25% d'hexamine par le glutaraldéhyde, l'alcool furfurylique et le glyoxal, respectivement. Les modules de compression des mousses montrent la même tendance que la résistance à la compression, fournissant 2,051 ; 7,521 ; 8,737 et 9,446 MPa pour les mousses H10 ; H7,5Glu2,5 ; H7,5AF2,5 et H7,5Gly2,5 respectivement. Cependant, la résistance à la compression des mousses a généralement diminué lorsque le taux de substitution d'hexamine par le glyoxal, l'alcool furfurylique ou le glutaraldéhyde est supérieur à 25 %, mais reste supérieure à celle de la mousse H10.

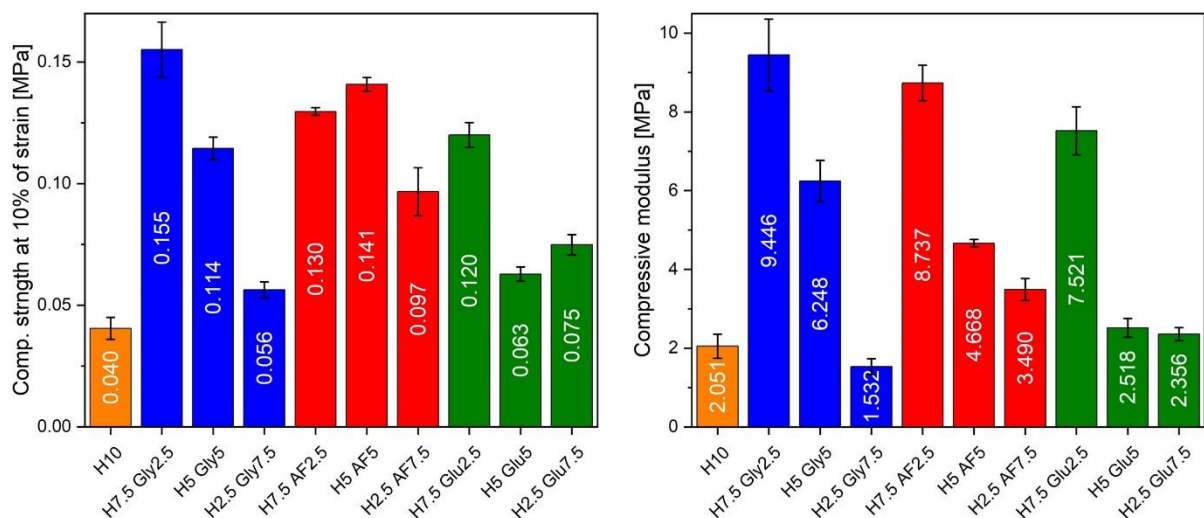


Figure 4.15: Evolution de la résistance à la compression et le module de compression des mousses en fonction des combinaisons d'agents de réticulation

2.3.2.4. Conductivité thermique des mousses

En général, l'isolation thermique peut être influencée par la densité du matériau et la structure cellulaire, y compris la taille des cellules, le contenu des cellules fermées et la morphologie des cellules. Les mesures de conductivité thermique de différentes mousses sont présentées dans la Figure 4.16. Une valeur de conductivité thermique de 45,05 mW/m.K a été obtenue pour la mousse H10. En présence de deux agents de réticulation dans la formulation, la performance d'isolation thermique des mousses résultantes a considérablement augmenté. La conductivité thermique diminue jusqu'à environ 40 mW/m.K lorsque 25% de la quantité d'hexamine est remplacé par le glyoxal, l'alcool furfurylique ou le glutaraldéhyde, et a continué de diminuer pour atteindre un minimum d'environ 37 mW/m.K lorsque le taux de substitution d'hexamine par le glyoxal, l'alcool furfurylique ou le glutaraldéhyde a atteint 75 %. Ainsi, on peut conclure de cette enquête que les bonnes performances d'isolation thermique sont obtenues avec une combinaison d'agent de réticulation de 25 % d'hexamine et 75 % du glyoxal, d'alcool furfurylique ou du glutaraldéhyde.

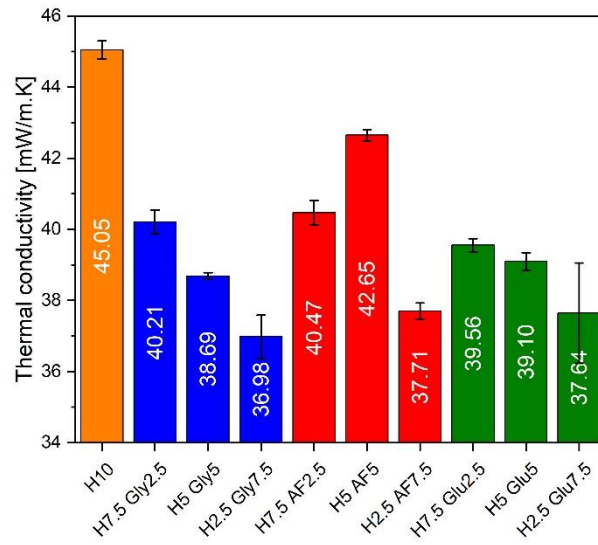


Figure 4.16: Evolution de la conductivité thermique des mousses en fonction des combinaisons d'agents de réticulation

Conclusions générales et perspectives

1. Conclusions générales

Ce projet de thèse a été consacré au développement et caractérisation des mousses phénoliques biosourcées à base de liqueur alcaline industrielle et de tannins. Ces ressources naturelles sont largement disponibles dans la région Nouvelle-Aquitaine. La liqueur alcaline industrielle est un sous-produit de l'industrie papetière, disponible en grande quantité, peu valorisé jusqu'à présent et économiquement attractifs. Elle a été récupérée de l'entreprise landaise de pâte à papier (Rayonier Advanced Materials Avebene) sous le nom de GSA. Les tannins sont également présents dans les sous-produits des industries du bois (écorces, branches, feuilles, aiguilles, sciures de bois, plaquettes, chutes courtes de bois, copeaux d'usinage, poussières de ponçage) et peuvent être obtenus par divers procédés d'extraction. Dans le présent travail, nous n'avons utilisé que des tanins commerciaux car la synthèse des mousses nécessite une grande quantité difficile à produire en laboratoire.

Les mousses développées lors de ce travail sont synthétisées par un procédé de moussage mécanique et constituées d'environ 80% en masse sèche de tannins et de liqueur alcaline. Pour des raisons économiques, ce dernier a été introduit dans les formulations sans aucun prétraitement. Les mousses obtenues ont été étudiées pour des applications environnementales et énergétiques: La dépollution des eaux contaminées par des métaux lourds et l'isolation thermique des bâtiments.

1.1. Dépollution des eaux contaminées par des métaux lourds

Deux mousses phénoliques ont été synthétisées à partir de tanins condensés de mimosa (30%), de tanins hydrolysables de chêne ou de châtaignier (30%) et de liqueur alcaline industrielle (20%) et utilisées pour l'adsorption de quatre métaux lourds (Cu, Zn, Pb et Cd) dans des solutions aqueuses.

Tout d'abord, les deux mousses ont été caractérisées au niveau de leurs structures chimiques, leurs comportements thermiques et leurs densités de charge électrique. La spectroscopie FTIR a prouvé le caractère phénolique des mousses. L'analyse thermogravimétrique a montré que les profils thermiques des deux mousses sont similaires et présentent trois pertes de masses (5% en dessous de 100 °C, 30% entre 200 °C et 350 °C et 50% commence à environ 375 °C). Les mesures du potentiel zêta et du point de zéro charge des mousses ont également été réalisées. Les mesures du potentiel zêta ont été effectuées dans une plage de pH comprise entre 2 et 9 et des valeurs négatives qui diminuent avec l'augmentation

du pH (jusqu'à pH = 6) ont été trouvées, ce qui indique que le point isoélectrique (IEP) des matériaux est inférieur à 2. Pour des valeurs de pH supérieures à 6, le potentiel zêta des quatre mousses se stabilise à environ -20 mV. En effet, les groupes OH phénoliques présents dans la lignine et les tanins, confèrent aux mousses un caractère anionique en raison de leurs déprotonations. Ainsi, un point de zéro charge (PZC) de 6,3 a été obtenu pour les deux mousses. La différence (PZC - IEP) est donc supérieure à zéro, ce qui indique que la surface externe de la mousse est plus chargée négativement que leur surface interne. Ces analyses montrent que les mousses peuvent adsorber les métaux lourds présents dans des eaux usées.

Afin d'assurer l'élimination des métaux lourds par adsorption sur les mousses et d'éviter leur récupération sous formation d'hydroxydes, Nous avons préparé des solutions aqueuses de Cu, Cd, Zn et Pb ayant des pHs inférieurs à 6, 9, 7 et 7 respectivement. Ces pHs garantissent que les métaux lourds sont présents en solution sous des formes cationiques et sont ainsi plus faciles à retenir à la surface des mousses.

Afin de trouver les conditions optimales d'adsorption pour chaque métal, nous avons étudié l'effet du pH, de la température, de la concentration initiale en ion métallique et du temps de contact sur le phénomène d'adsorption.

Commençant par l'effet du pH, la capacité d'absorption des mousses augmente avec le pH (jusqu'à pH 4), puis elle devient constante pour les quatre métaux. Cette augmentation pourrait être expliquée par l'augmentation du degré d'ionisation des groupements hydroxyles de la lignine et des tanins, ce qui augmente l'attraction électrostatique entre les ions métalliques cationiques et les mousses (négativement chargées). Sur la base de ces résultats, la suite des expériences a été effectuée à pH 5, 6, 6 et 7 pour Cu, Zn, Pb et Cd respectivement.

Concernant l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption, les solutions des métaux lourds ont été conditionnées à des températures de 30, 40, 50, 60 et 70 °C durant toutes les expériences. L'adsorption du cuivre diminue lorsque la température diminue à 40 °C. Il atteint 28,6 mg/g à 40 °C puis il augmente jusqu'à 38 mg/g à 70 °C. L'adsorption de cadmium est similaire à celle du cuivre. L'adsorption de zinc diminue avec l'augmentation de la température alors que l'adsorption de plomb est favorable avec l'augmentation de la température et elle atteint 94,3 mg/g à 70 °C.

Concernant l'effet de la concentration initiale en ion métallique et le temps d'adsorption, nous avons appliqué une régression non-linéaire sur les résultats obtenus afin de déterminer le modèle d'isotherme et le modèle de cinétique d'adsorption les mieux ajustés aux données expérimentales. Pour cela, on a appliqué une minimisation de cinq fonctions d'erreurs (sum of squares errors, sum of the absolute errors, average relative error, hybrid fractional error function

and Marquardt's percent standard deviation) sur cinq modèles d'isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson and Sips) et cinq modèles de cinétiques d'adsorption (pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, Avrami, general order). Le meilleur ajustement des données expérimentales a été attribué à l'isotherme de Sips pour Zn et de Redlich-Peterson pour les autres métaux. La cinétique d'adsorption est bien simulée par le modèle Elovich pour Cd, le modèle de pseudo-second ordre pour Pb et le modèle d'ordre général pour Cu et Zn. Les capacités d'adsorption des métaux sur les mousses atteignent 46,5 ; 41 ; 29,1 et 100,9 mg/g pour le Cu^{2+} , le Cd^{2+} , le Zn^{2+} et le Pb^{2+} respectivement. Cette étude montre que les mousses phénoliques biosourcées à base de tanins et de liqueur alcaline pourraient être utilisées comme un biosorbant efficace pour le traitement des eaux polluées par les métaux lourds.

1.2. Développement des mousses phénoliques biosourcées pour des applications d'isolation thermique

Pour une application d'isolation thermique, l'inconvénient majeur des mousses antérieures réside dans leurs fissurations après l'étape de cuisson. L'ajout d'un plastifiant (polyéthylène glycol 400 ou éthylène glycol) aux formulations permet de surmonter cet obstacle. Ensuite, une étude paramétrique a été menée pour évaluer les effets de catalyseurs, de températures de cuisson, des ratios tanins-liqueur alcaline, des agents de réticulations sur les propriétés finales des mousses. Les mousses obtenues ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse afin d'évaluer leurs structures cellulaires, leurs structures chimiques, leurs comportements thermiques, leurs densités et porosités, leurs résistances mécaniques et leurs performances isolantes.

Il a été trouvé que les mousses obtenues présentaient généralement une structure cellulaire partiellement ouverte avec de petites billes ou d'agrégats attachés sur les faces extérieures des parois cellulaires. La présence de billes/agrégats a été expliquée par la formation des complexes entre les polyphénols (lignine et tanins) et les agents de réticulations (hexamine et glyoxal), dont ils restent insolubles même avec forte agitation. Cependant, l'ajout de H_3PO_4 à certaine formulation entraîne une diminution des agrégats, tandis que l'ajout de PEG400 conduit à la formation d'un réseau continu d'agrégats plus denses.

Concernant la structure chimique, la spectroscopie FTIR a révélé que toutes les mousses présentaient une large bande des groupements hydroxyles phénoliques et hydroxyles aliphatiques, ce qui confirme la nature phénolique de tous les matériaux. En outre, l'analyse FTIR a permis d'identifier deux principaux mécanismes réactionnels : des réactions

d'autocondensations entre les polyphénols de type tanins condensés + tanins condensés, tanins hydrolysables + tanins hydrolysables, lignine + lignine et tanins + lignine) et des réactions de polycondensations entre les polyphénols et les agents de réticulation (hexamine, glyoxal, EG et PEG 400), entraînant la formation de divers ponts covalents de types méthylène ($-\text{CH}_2-$), benzylamine ($-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$), glyoxalène ($-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$) et glycolique ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$). Les réactions d'autocondensations étaient plus favorisées avec l'utilisation d'un catalyseur alcalin et une température de cuisson plus élevée tandis que les réactions de polycondensations et la formation des liaisons éther étaient plus dominante dans le cas de catalyse acide.

La stabilité thermique de tous les échantillons de mousse a été étudiée par ATG dans la plage de température de 30 °C à 1000 °C en atmosphère oxydante. La dégradation thermique des mousses pourrait être grossièrement divisée en trois ou quatre régions (< 110 °C, $110 - 350$ °C, $350/380 - 550/600$ °C et > 550 °C) ± 10 °C. Le meilleur comportement thermique a été attribué aux formulations de mousses préparées sous catalyse alcaline, contenant une grande quantité de liqueur alcaline et une combinaison d'agents de réticulation (25 à 50 % d'hexamine et 50 à 75 % de glyoxal, d'alcool furfurylique ou de glutaraldéhyde), avec l'ajout de PEG400, et durcies à faible température de cuisson.

Les mousses biosourcées présentaient également une satisfaisante voir excellente résistance à la compression (0,11-1,65 MPa) et une faible conductivité thermique (37-50,55 mW/m.K).

En vue de rendre possible l'industrialisation des mousses biosourcées à l'avenir, leur coût de fabrication a été réduit, en baissant le temps de cuisson, augmentant la quantité de liqueur alcaline de 20 à 52 % en masse sèche et réduisant la quantité des tannins dans les formulations. Cependant, nous avons constaté que l'augmentation de la quantité de liqueur alcaline dans les formulations conduit à une augmentation de la conductivité thermique des mousses jusqu'à 42-43 mW/m.K. Par optimisation de la quantité d'acide (phosphorique, adipique, sébacique, oxalique ou para toluène sulfonique) ajouté aux formulations et des combinaisons de deux agents de réticulation (hexamine/glyoxal, hexamine/glutaraldéhyde ou hexamine/alcool furfurylique), il a été possible de réduire la conductivité thermique des mousses jusqu'à 40-37 mW/m.K.

Au regard des résultats obtenus, les mousses biosourcées développées durant la thèse semblent être des alternatives prometteuses pour remplacer la mousse phénol-formaldéhyde commerciale, où elles répondent aux principales exigences de l'application d'isolation thermique telles que (i) une faible conductivité thermique, (ii) un bon comportement thermique et (iii) une satisfaisant résistance mécanique.

2. Perspectives

Il a été démontré qu'il est possible de préparer des mousses phénoliques biosourcées contenant jusqu'à 52% en masse sèche de liqueur alcaline industrielle sans aucun prétraitement, bien que cela n'est qu'une première étape encourageante vers la production des matériaux à haute valeur ajoutée. Il existe encore de nombreux points ou pistes de développement qu'il serait très importants de les explorer dans le futur.

Du point de vue synthèse, il serait intéressant de :

- Utiliser des extraits de tanins qui peuvent être produits localement comme ceux de pin maritime.
- Augmenter la teneur de liqueur alcaline et étudier d'autre type de liqueur.
- Etudier les effets de la viscosité, temps et vitesse d'agitation mécanique.
- Utiliser d'autres agents de réticulation et d'autres tensioactifs.
- Ajouter aux formulations des nanoparticules afin d'améliorer certaines propriétés telles que la résistance à la compression et la résistance au feu.
- Ajouter aux formulations des retardateurs de flamme
- Réduire le temps de cuisson des mousses.
- Essayer d'autres procédés de fabrication
- Optimiser les formulations par des plans d'expériences
- Fabriquer les mousses à une échelle pilote puis à une échelle industrielle

En ce qui concerne les applications, des améliorations de performances adsorbante et isolante peuvent être apporter aux mousses et des nouvelles applications pourraient être envisagés.

- L'améliorer de la capacité d'adsorption des métaux lourds sur les mousses peut être obtenu par un processus d'activation physique en injectant un gaz tel que le CO₂, la vapeur d'eau ou l'air au cours d'un processus de carbonisation, par un processus d'activation chimique en utilisant un agent activateur tel que KOH, ZnCl₂ ou H₃PO₄, par micro-onde ou par des modifications chimiques des groupements fonctionnels.
- Il est important d'étudier les mousses développées pour l'élimination des colorants organiques comme le bleu de méthylène, des tensioactifs, des produits pharmaceutiques, pour la récupération de métaux nobles (Pd, Au et Pt) et pour la dépollution de l'air (CO₂, SO₂ et H₂S).

- Pour aller plus loin dans le développement du meilleur isolant thermique, il est nécessaire de développer un procédé de préparation de mousses à cellules petites, uniformes et fermées.
- Il serait également très intéressant d'étudier la carbonisation et la graphitisation de ces matériaux afin d'explorer d'autres applications liées à la catalyse, à la séparation de gaz, à l'électrode des batteries, au supercondensateur, à l'aérospatiale, à la défense, au blindage électromagnétique...

Références bibliographique

- (1) Pfaltzgraff, L. A.; Clark, J. H. 1 - Green Chemistry, Biorefineries and Second Generation Strategies for Re-Use of Waste: An Overview. In *Advances in Biorefineries*; Waldron, K., Ed.; Woodhead Publishing, 2014; pp 3–33. <https://doi.org/10.1533/9780857097385.1.3>.
- (2) Welsby, D.; Price, J.; Pye, S.; Ekins, P. Unextractable Fossil Fuels in a 1.5 °C World. *Nature* **2021**, 597 (7875), 230–234. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03821-8>.
- (3) Les forêts de nos territoires <https://www.onf.fr/onf/forets-et-espaces-naturels/+20::les-forets-de-nos-territoires.html> (accessed 2021 -09 -02).
- (4) Le Conseil national de l'industrie publie son rapport annuel 2016 | Conseil national de l'industrie <https://www.conseil-national-industrie.gouv.fr/actualites/conseil-national-de-l-industrie-publie-rapport-annuel-2016> (accessed 2021 -09 -14).
- (5) Rio, E.; Drenckhan, W.; Salonen, A.; Langevin, D. Unusually Stable Liquid Foams. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 205, 74–86. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.023>.
- (6) Mouquet, A. Structure et Élasticité Des Films Moussés : Effets de La Distribution Des Tailles Des Bulles. These de doctorat, Paris Est, 2018.
- (7) Ritacco, H. A. Complexity and Self-Organized Criticality in Liquid Foams. A Short Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, 285, 102282. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102282>.
- (8) Deleurence, R. Super-Stabilisation de Mousses Aqueuses Par Des Fluides Complexes. PhD Thesis, Paris 6, 2015.
- (9) Andrieux, S.; Quell, A.; Stubenrauch, C.; Drenckhan, W. Liquid Foam Templating – A Route to Tailor-Made Polymer Foams. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2018**, 256, 276–290. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.03.010>.
- (10) Hill, C.; Eastoe, J. Foams: From Nature to Industry. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, 247, 496–513. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.013>.
- (11) Salvo, L.; Martin, G.; Suard, M.; Marmottant, A.; Dendievel, R.; Blandin, J.-J. Processing and Structures of Solids Foams. *Comptes Rendus Phys.* **2014**, 15 (8), 662–673. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2014.10.006>.
- (12) Obi, B. E. 5 - Fundamentals of Polymeric Foams and Classification of Foam Types. In *Polymeric Foams Structure-Property-Performance*; Obi, B. E., Ed.; William Andrew Publishing: Oxford, 2018; pp 93–129. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7755-6.00005-7>.
- (13) Jin, F.-L.; Zhao, M.; Park, M.; Park, S.-J. Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers* **2019**, 11 (6), 953. <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.
- (14) Hu, X.; Wouterson, E. M.; Liu, M. Polymer Foam Technology. In *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*; Nee, A. Y. C., Ed.; Springer: London, 2015; pp 125–168. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4670-4_23.
- (15) Altan, M. Thermoplastic Foams: Processing, Manufacturing, and Characterization. *Recent Res. Polym.* **2017**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71083>.
- (16) Suethao, S.; Shah, D. U.; Smitthipong, W. Recent Progress in Processing Functionally Graded Polymer Foams. *Materials* **2020**, 13 (18), 4060. <https://doi.org/10.3390/ma13184060>.
- (17) Song, W.; Barber, K.; Lee, K.-Y. Heat-Induced Bubble Expansion as a Route to Increase the Porosity of Foam-Templated Bio-Based Macroporous Polymers. *Polymer* **2017**, 118, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.058>.

- (18) Michałowski, S.; Prociak, A.; Zajchowski, S.; Tomaszewska, J.; Mirowski, J. Porous Product with Reduced Apparent Density Keeps Good Mechanical Properties. Extruded Composites of Poly(Vinyl Chloride) Blown under Microwave Irradiation. *Polym. Test.* **2017**, *64*, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.007>.
- (19) Baekeland, L. H. Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde. US942699A, December 7, 1909.
- (20) Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop, A. *Phenolic Resins*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04101-7>.
- (21) Landrock, A. H. HANDBOOK OF PLASTIC FOAMS: Types, Properties, Manufacture and Applications. **1995**.
- (22) *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Pilato, L., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5>.
- (23) Mougel, C.; Garnier, T.; Cassagnau, P.; Sintes-Zydowicz, N. Phenolic Foams: A Review of Mechanical Properties, Fire Resistance and New Trends in Phenol Substitution. *Polymer* **2019**, *164*, 86–117. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.050>.
- (24) Li, B.; Wang, Y.; Mahmood, N.; Yuan, Z.; Schmidt, J.; Xu, C. (Charles). Preparation of Bio-Based Phenol Formaldehyde Foams Using Depolymerized Hydrolysis Lignin. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *97*, 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.063>.
- (25) Delgado-Sánchez, C.; Fierro, V.; Li, S.; Pasc, A.; Pizzi, A.; Celzard, A. Stability Analysis of Tannin-Based Foams Using Multiple Light-Scattering Measurements. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 318–330. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.12.036>.
- (26) Xu, P.; Yu, Y.; Chang, M.; Chang, J. Preparation and Characterization of Bio-Oil Phenolic Foam Reinforced with Montmorillonite. *Polymers* **2019**, *11* (9), 1471. <https://doi.org/10.3390/polym11091471>.
- (27) Huang, C.; Huang, Z.; Wang, Q. Effect of High-Temperature Treatment on the Mechanical and Thermal Properties of Phenolic Syntactic Foams. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58* (12), 2200–2209. <https://doi.org/10.1002/pen.24835>.
- (28) Astarloa-Aierbe, G.; Echeverría, J. M.; Vázquez, A.; Mondragon, I. Influence of the Amount of Catalyst and Initial PH on the Phenolic Resol Resin Formation. *Polymer* **2000**, *41* (9), 3311–3315. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00519-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00519-4).
- (29) Hu, X.-M.; Zhao, Y.-Y.; Cheng, W.-M. Effect of Formaldehyde/Phenol Ratio (F/P) on the Properties of Phenolic Resins and Foams Synthesized at Room Temperature. *Polym. Compos.* **2015**, *36* (8), 1531–1540. <https://doi.org/10.1002/pc.23060>.
- (30) Rickle, G. K.; Denslow, K. R. The Effect of Water on Phenolic Foam Cell Structure. *J. Cell. Plast.* **1988**, *24* (1), 70–78. <https://doi.org/10.1177/0021955X8802400104>.
- (31) Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Chimie et physico-chimie des polymères*; Dunod, 2014.
- (32) Denslow, K. R.; Rickle, G. K. Surfactant Effects in Phenolic Foam Resins. *J. Cell. Plast.* **1989**, *25* (1), 31–42. <https://doi.org/10.1177/0021955X8902500102>.
- (33) Ashida, K.; Iwasaki, K. 2 - THERMOSETTING FOAMS. In *Handbook of Plastic Foams*; Landrock, A. H., Ed.; William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ, 1995; pp 11–220. <https://doi.org/10.1016/B978-081551357-5.50004-8>.
- (34) Hu, X.; Cheng, W.; Li, C.; Wang, G.; Lin, X.; Liu, Z. Effects of Surfactants on the Mechanical Properties, Microstructure, and Flame Resistance of Phenol–Urea–Formaldehyde Foam. *Polym. Bull.* **2016**, *73* (1), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1470-9>.
- (35) Li, B.; Yuan, Z.; Schmidt, J.; Xu, C. (Charles). New Foaming Formulations for Production of Bio-Phenol Formaldehyde Foams Using Raw Kraft Lignin. *Eur. Polym. J.* **2019**, *111*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.011>.

- (36) Kingspan Holdings (Ireland) Limited. US Patent for Phenolic foam Patent (Patent # 9,896,559 issued February 20, 2018) - Justia Patents Search <https://patents.justia.com/patent/9896559> (accessed 2021 -03 -05).
- (37) Xu, Q.; Gong, R.; Cui, M.; Liu, C.; Li, R. Preparation of High-Strength Microporous Phenolic Open-Cell Foams with Physical Foaming Method. *High Perform. Polym.* **2015**, *27* (7), 852–867. <https://doi.org/10.1177/0954008314564197>.
- (38) Liu, L.; Fu, M.; Wang, Z. Synthesis of Boron-Containing Toughening Agents and Their Application in Phenolic Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (7), 1962–1970. <https://doi.org/10.1021/ie504851y>.
- (39) Zhou, J.; Yao, Z.; Chen, Y.; Wei, D.; Xu, T. Fabrication and Mechanical Properties of Phenolic Foam Reinforced with Graphene Oxide. *Polym. Compos.* **2014**, *35* (3), 581–586. <https://doi.org/10.1002/pc.22698>.
- (40) Crombie, D. CFCS AND THE EFFECTS OF RECENT LEGISLATION ON REFRIGERATION INDUSTRIES. **1991**, 290.
- (41) Tondi, G.; Zhao, W.; Pizzi, A.; Du, G.; Fierro, V.; Celzard, A. Tannin-Based Rigid Foams: A Survey of Chemical and Physical Properties. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (21), 5162–5169. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.055>.
- (42) Lee, C.-G.; Jeon, J.-W.; Hwang, M.-J.; Ahn, K.-H.; Park, C.; Choi, J.-W.; Lee, S.-H. Lead and Copper Removal from Aqueous Solutions Using Carbon Foam Derived from Phenol Resin. *Chemosphere* **2015**, *130*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.055>.
- (43) Wang, K.; Yang, L.; Li, H.; Zhang, F. Surfactant Pyrolysis-Guided in Situ Fabrication of Primary Amine-Rich Ordered Mesoporous Phenolic Resin Displaying Efficient Heavy Metal Removal. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (24), 21815–21821. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03063>.
- (44) Chuang, W.; Lei, P.; Zhen-hai, S.; Bing-liang, L.; Ke-zhi, L. Preparation, Thermal Stability and Deflection of a Density Gradient Thermally-Conductive Carbon Foam Material Derived from Phenolic Resin. *Results Phys.* **2019**, *14*, 102448. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102448>.
- (45) Depardieu, M.; Janot, R.; Sanchez, C.; Bentaleb, A.; Gervais, C.; Birot, M.; Demir-Cakan, R.; Backov, R.; Morcrette, M. Carbonaceous Multiscale-Cellular Foams as Novel Electrodes for Stable, Efficient Lithium–Sulfur Batteries. *RSC Adv.* **2014**, *4* (46), 23971–23976. <https://doi.org/10.1039/C4RA03110E>.
- (46) Li, Q.; Chen, L.; Ding, J.; Zhang, J.; Li, X.; Zheng, K.; Zhang, X.; Tian, X. Open-Cell Phenolic Carbon Foam and Electromagnetic Interference Shielding Properties. *Carbon* **2016**, *104*, 90–105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.055>.
- (47) Qu, J.; Han, Q.; Gao, F.; Qiu, J. Carbon Foams Produced from Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin for Oil/Water Separation. *New Carbon Mater.* **2017**, *32* (1), 86–91. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60109-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60109-4).
- (48) Faris, A. H.; Rahim, A. A.; Mohamad Ibrahim, M. N.; Hussin, M. H.; Alkurdi, A. M.; Salehabadi, A. Investigation of Oil Palm Based Kraft and Auto-Catalyzed Organosolv Lignin Susceptibility as a Green Wood Adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2017**, *74*, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.01.006>.
- (49) Tarasov, D.; Leitch, M.; Fatehi, P. Lignin–Carbohydrate Complexes: Properties, Applications, Analyses, and Methods of Extraction: A Review. *Biotechnol. Biofuels* **2018**, *11* (1), 269. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1262-1>.
- (50) Liu, Q.; Luo, L.; Zheng, L. Lignins: Biosynthesis and Biological Functions in Plants. *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19* (2). <https://doi.org/10.3390/ijms19020335>.

- (51) Chen, H. Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. In *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*; Chen, H., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2014; pp 25–71. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2.
- (52) Tribot, A.; Amer, G.; Abdou Alio, M.; de Baynast, H.; Delattre, C.; Pons, A.; Mathias, J.-D.; Callois, J.-M.; Vial, C.; Michaud, P.; Dussap, C.-G. Wood-Lignin: Supply, Extraction Processes and Use as Bio-Based Material. *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>.
- (53) Azadi, P.; Inderwildi, O. R.; Farnood, R.; King, D. A. Liquid Fuels, Hydrogen and Chemicals from Lignin: A Critical Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *21*, 506–523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>.
- (54) Yoo, C. G.; Meng, X.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J. The Critical Role of Lignin in Lignocellulosic Biomass Conversion and Recent Pretreatment Strategies: A Comprehensive Review. *Bioresour. Technol.* **2020**, *301*, 122784. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122784>.
- (55) Tymchyshyn, M.; Rezayan, A.; Yuan, Z.; Zhang, Y.; Xu, C. C. Reductive Hydroprocessing of Hydrolysis Lignin over Efficient Bimetallic Catalyst MoRu/AC. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01151>.
- (56) Becker, J.; Wittmann, C. A Field of Dreams: Lignin Valorization into Chemicals, Materials, Fuels, and Health-Care Products. *Biotechnol. Adv.* **2019**, *37* (6), 107360. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.02.016>.
- (57) Wang, Z.; Ganewatta, M. S.; Tang, C. Sustainable Polymers from Biomass: Bridging Chemistry with Materials and Processing. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *101*, 101197. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.101197>.
- (58) Bajwa, D. S.; Pourhashem, G.; Ullah, A. H.; Bajwa, S. G. A Concise Review of Current Lignin Production, Applications, Products and Their Environmental Impact. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *139*, 111526. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>.
- (59) Gillet, S.; Aguedo, M.; Petitjean, L.; Morais, A. R. C.; da Costa Lopes, A. M.; Łukasik, R. M.; Anastas, P. T. Lignin Transformations for High Value Applications: Towards Targeted Modifications Using Green Chemistry. *Green Chem.* **2017**, *19* (18), 4200–4233. <https://doi.org/10.1039/C7GC01479A>.
- (60) Liao, J. J.; Latif, N. H. A.; Trache, D.; Brosse, N.; Hussin, M. H. Current Advancement on the Isolation, Characterization and Application of Lignin. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *162*, 985–1024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>.
- (61) Rakotoveloa, A.; Peruch, F.; Grelier, S. Lignine : structure, production et valorisation chimique. *Tech. Ing.* **2019**, *IN235 VI*, 1–33.
- (62) Mandlekar, N.; Cayla, A.; Rault, F.; Giraud, S.; Salaün, F.; Malucelli, G.; Guan, J.-P. An Overview on the Use of Lignin and Its Derivatives in Fire Retardant Polymer Systems. *Lignin - Trends Appl.* **2018**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72963>.
- (63) Windeisen, E.; Wegener, G. Lignin as Building Unit for Polymers. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09240-7>.
- (64) Windeisen, E.; Wegener, G. Lignin as Building Unit for Polymers. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Elsevier, 2012; pp 255–265. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00263-6>.
- (65) Laurichesse, S.; Avérous, L. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (7), 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- (66) Li, J.; Wang, W.; Zhang, S.; Gao, Q.; Zhang, W.; Li, J. Preparation and Characterization of Lignin Demethylated at Atmospheric Pressure and Its Application in Fast Curing

- Biobased Phenolic Resins. *RSC Adv.* **2016**, *6* (71), 67435–67443. <https://doi.org/10.1039/C6RA11966B>.
- (67) Londoño Zuluaga, C.; Du, J.; Chang, H.-M.; Jameel, H.; Gonzalez, R. W. Lignin Modifications and Perspectives towards Applications of Phenolic Foams: A Review. *BioResources* **2018**, *13* (4), 9158–9179. https://doi.org/10.15376/biores.13.4.Londono_Zuluaga.
- (68) Yang, S.; Wen, J.-L.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-C. Characterization and Phenolation of Biorefinery Technical Lignins for Lignin–Phenol–Formaldehyde Resin Adhesive Synthesis. *RSC Adv* **2014**, *4* (101), 57996–58004. <https://doi.org/10.1039/C4RA09595B>.
- (69) Jiang, X.; Liu, J.; Du, X.; Hu, Z.; Chang, H.; Jameel, H. Phenolation to Improve Lignin Reactivity toward Thermosets Application. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (4), 5504–5512. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00369>.
- (70) Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A.; Rodríguez, J. J. Modification of Ammonium Lignosulfonate by Phenolation for Use in Phenolic Resins. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96* (9), 1013–1018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.09.009>.
- (71) Hu, L.; Zhou, Y.; Zhang, M.; Liu, R. Characterization and Properties of a Lignosulfonate-Based Phenolic Foam. *BioResources* **2012**, *7*, 554–564.
- (72) Chemical Modification of Lignin. In *Lignin Chemistry and Applications*; Huang, J., Fu, S., Gan, L., Eds.; Elsevier, 2019; pp 51–78. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813941-7.00003-5>.
- (73) de Carvalho, G.; Pimenta, J. A.; dos Santos, W. N.; Frollini, E. Phenolic and Lignophenolic Closed Cells Foams: Thermal Conductivity and Other Properties. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2003**, *42* (4), 605–626. <https://doi.org/10.1081/PPT-120023098>.
- (74) Carvalho, G. de; Frollini, E. LIGNIN IN PHENOLIC CLOSED CELL FOAMS: THERMAL STABILITY AND APPARENT DENSITY. *J. Macromol. Sci. Part A* **2002**, *39* (7), 643–656. <https://doi.org/10.1081/MA-120004509>.
- (75) Van Nieuwenhove, I.; Renders, T.; Lauwaert, J.; De Roo, T.; De Clercq, J.; Verberckmoes, A. Biobased Resins Using Lignin and Glyoxal. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (51), 18789–18809. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07227>.
- (76) El Mansouri, N.; Pizzi, A.; Salvadó, J. Lignin-Based Wood Panel Adhesives without Formaldehyde. *Holz Als Roh- Werkst.* **2007**, *65* (1), 65–70. <https://doi.org/10.1007/s00107-006-0130-z>.
- (77) El Mansouri, N.; Pizzi, A.; Salvado, J. Lignin-Based Polycondensation Resins for Wood Adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103* (3), 1690–1699. <https://doi.org/10.1002/app.25098>.
- (78) Navarrete, P.; Pizzi, A.; Pasch, H.; Delmotte, L. Study on Lignin–Glyoxal Reaction by MALDI-TOF and CP-MAS 13C-NMR. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2012**, *26*, 1069–1082. <https://doi.org/10.1163/016942410X550030>.
- (79) Mansouri, N.-E. E.; Yuan, Q.; Huang, F. STUDY OF CHEMICAL MODIFICATION OF ALKALINE LIGNIN BY THE GLYOXALATION REACTION. *BioResources* **2011**, *6* (4), 4523–4536.
- (80) Machado, G.; Leon, S.; Santos, F.; Lourega, R.; Dullius, J.; Mollmann, M. E.; Eichler, P. Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Nat. Resour.* **2016**, *07* (03), 115–129. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73012>.
- (81) Lee, Y.; Kwon, E. E.; Lee, J. Polymers Derived from Hemicellulosic Parts of Lignocellulosic Biomass. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2019**, *18* (2), 317–334. <https://doi.org/10.1007/s11157-019-09495-z>.

- (82) Li, X.; Jia, P.; Wang, T. Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C₄ and C₅ Chemicals. *ACS Catal.* **2016**, *6* (11), 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>.
- (83) Mariscal, R.; Maireles-Torres, P.; Ojeda, M.; Sádaba, I.; López Granados, M. Furfural: A Renewable and Versatile Platform Molecule for the Synthesis of Chemicals and Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (4), 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>.
- (84) Zhang, X.-Y.; Xu, Z.-H.; Zong, M.-H.; Wang, C.-F.; Li, N. Selective Synthesis of Furfuryl Alcohol from Biomass-Derived Furfural Using Immobilized Yeast Cells. *Catalysts* **2019**, *9* (1), 70. <https://doi.org/10.3390/catal9010070>.
- (85) Dongre, P.; Driscoll, M.; Amidon, T.; Bujanovic, B. Lignin-Furfural Based Adhesives. *Energies* **2015**, *8* (8), 7897–7914. <https://doi.org/10.3390/en8087897>.
- (86) Zhang, J.; Wang, W.; Zhou, X.; Liang, J.; Du, G.; Wu, Z. Lignin-Based Adhesive Crosslinked by Furfuryl Alcohol–Glyoxal and Epoxy Resins. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2019**, *34* (2), 228–238. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0042>.
- (87) Liang, J.; Zhang, J.; Du, G.; Feng, S.; Xi, X.; Lei, H. Lignin-Based Grinding Wheels with Aluminum Oxide: Synthesis and Characterization. *BioResources* **2018**, *13* (1), 1388–1400. <https://doi.org/10.15376/biores.13.1.1388-1400>.
- (88) Guigo, N.; Mija, A.; Vincent, L.; Sbirrazzuoli, N. Eco-Friendly Composite Resins Based on Renewable Biomass Resources: Polyfurfuryl Alcohol/Lignin Thermosets. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46* (5), 1016–1023. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.02.010>.
- (89) Zhang, J.; Xi, X.; Zhou, X.; Liang, J.; Du, G.; Cai, J. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LIGNIN-BASED ADHESIVE CROSS-LINKED WITH FURFURYL ALCOHOL–FORMALDEHYDE AND EPOXY RESINS. *Cellul. Chem. Technol.* **2019**, *53* (5–6), 449–458. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.45>.
- (90) da Silva, C. G.; Grelier, S.; Pichavant, F.; Frollini, E.; Castellan, A. Adding Value to Lignins Isolated from Sugarcane Bagasse and Miscanthus. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *42*, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.040>.
- (91) Demarque, D. P.; Callejon, D. R.; de Oliveira, G. G.; Silva, D. B.; Carollo, C. A.; Lopes, N. P. The Role of Tannins as Antiulcer Agents: A Fluorescence-Imaging Based Study. *Rev. Bras. Farmacogn.* **2018**, *28* (4), 425–432. <https://doi.org/10.1016/j.bjp.2018.03.011>.
- (92) Ky, I.; Le Floch, A.; Zeng, L.; Pechamat, L.; Jourdes, M.; Teissedre, P.-L. Tannins. In *Encyclopedia of Food and Health*; Elsevier, 2016; pp 247–255. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00683-8>.
- (93) Molino, S.; Casanova, N. A.; Rufián Henares, J. Á.; Fernandez Miyakawa, M. E. Natural Tannin Wood Extracts as a Potential Food Ingredient in the Food Industry. *J. Agric. Food Chem.* **2020**, *68* (10), 2836–2848. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b00590>.
- (94) Arbenz, A.; Avérous, L. Tannins: A Resource to Elaborate Aromatic and Biobased Polymers. In *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*; Kalia, S., Avérous, L., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2016; pp 97–148. <https://doi.org/10.1002/9781119117360.ch4>.
- (95) Hernes, P. J.; Hedges, J. I. Tannin Signatures of Barks, Needles, Leaves, Cones, and Wood at the Molecular Level | Associate Editor: C. Arnosti. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (6), 1293–1307. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.015>.
- (96) Pizzi, A. Tannins: Prospectives and Actual Industrial Applications. *Biomolecules* **2019**, *9* (8), 344. <https://doi.org/10.3390/biom9080344>.
- (97) De Hoyos-Martínez, P. L.; Merle, J.; Labidi, J.; Charrier-El Bouhtoury, F. Tannins Extraction: A Key Point for Their Valorization and Cleaner Production. *J. Clean. Prod.* **2019**, *206*, 1138–1155. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>.

- (98) Arbenz, A.; Avérous, L. Chemical Modification of Tannins to Elaborate Aromatic Biobased Macromolecular Architectures. *Green Chem.* **2015**, *17* (5), 2626–2646. <https://doi.org/10.1039/C5GC00282F>.
- (99) Shirmohammadli, Y.; Efhamisizi, D.; Pizzi, A. Tannins as a Sustainable Raw Material for Green Chemistry: A Review. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *126*, 316–332. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034>.
- (100) Serrano, J.; Puupponen-Pimiä, R.; Dauer, A.; Aura, A.-M.; Saura-Calixto, F. Tannins: Current Knowledge of Food Sources, Intake, Bioavailability and Biological Effects. *Mol. Nutr. Food Res.* **2009**, *53* (S2), S310–S329. <https://doi.org/10.1002/mnfr.200900039>.
- (101) Jourdes, M.; Pouységu, L.; Deffieux, D.; Teissedre, P.-L.; Quideau, S. Hydrolyzable Tannins: Gallotannins and Ellagitannins. In *Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes*; Ramawat, K. G., Mérillon, J.-M., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 1975–2010. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6_65.
- (102) Landete, J. M. Ellagitannins, Ellagic Acid and Their Derived Metabolites: A Review about Source, Metabolism, Functions and Health. *Food Res. Int.* **2011**, *44* (5), 1150–1160. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.027>.
- (103) Niemetz, R.; Gross, G. G. Enzymology of Gallotannin and Ellagitannin Biosynthesis. *Phytochemistry* **2005**, *66* (17), 2001–2011. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2005.01.009>.
- (104) Khanbabae, K.; Ree, T. van. Tannins: Classification and Definition. *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18* (6), 641–649. <https://doi.org/10.1039/B101061L>.
- (105) Pouységu, L.; Deffieux, D.; Malik, G.; Natangelo, A.; Quideau, S. Synthesis of Ellagitannin Natural Products. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28* (5), 853. <https://doi.org/10.1039/c0np00058b>.
- (106) Macáková, K.; Kolečkář, V.; Cahlíková, L.; Chlebek, J.; Hošťálková, A.; Kuča, K.; Jun, D.; Opletal, L. Chapter 6 - Tannins and Their Influence on Health. In *Recent Advances in Medicinal Chemistry*; Atta-ur-Rahman, Choudhary, M. I., Perry, G., Eds.; Elsevier, 2014; pp 159–208. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803961-8.50006-3>.
- (107) Pizzi, A. Chapter 8 - Tannins: Major Sources, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N., Gandini, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 179–199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00008-9>.
- (108) Bennick, A. Interaction of Plant Polyphenols with Salivary Proteins. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **2002**, *13* (2), 184–196. <https://doi.org/10.1177/154411130201300208>.
- (109) Pasch, H.; Pizzi, A.; Rode, K. MALDI–TOF Mass Spectrometry of Polyflavonoid Tannins. *Polymer* **2001**, *42* (18), 7531–7539. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00216-6).
- (110) Meikleham, N.; Pizzi, A.; Stephanou, A. Induced Accelerated Autocondensation of Polyflavonoid Tannins for Phenolic Polycondensates. I. ¹³C-NMR, ²⁹Si-NMR, X-Ray, and Polarimetry Studies and Mechanism. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54* (12), 1827–1845. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070541206>.
- (111) Koopmann, A.-K.; Schuster, C.; Torres-Rodríguez, J.; Kain, S.; Pertl-Obermeyer, H.; Petutschnigg, A.; Hüsing, N. Tannin-Based Hybrid Materials and Their Applications: A Review. *Molecules* **2020**, *25* (21), 4910. <https://doi.org/10.3390/molecules25214910>.
- (112) Imbs, T. I.; Zvyagintseva, T. N. Phlorotannins Are Polyphenolic Metabolites of Brown Algae. *Russ. J. Mar. Biol.* **2018**, *44* (4), 263–273. <https://doi.org/10.1134/S106307401804003X>.

- (113) Sathya, R.; Kanaga, N.; Sankar, P.; Jeeva, S. Antioxidant Properties of Phlorotannins from Brown Seaweed *Cystoseira Trinodis* (Forsskål) C. Agardh. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S2608–S2614. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.039>.
- (114) Singh, I. P.; Bharate, S. B. Phloroglucinol Compounds of Natural Origin. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23* (4), 558–591. <https://doi.org/10.1039/B600518G>.
- (115) Tondi, G. Tannin-Based Copolymer Resins: Synthesis and Characterization by Solid State ¹³C NMR and FT-IR Spectroscopy. *Polymers* **2017**, *9*, 223. <https://doi.org/10.3390/polym9060223>.
- (116) Roux, D. G.; Ferreira, D.; Hundt, H. K.; Malan, E. Structure, Stereochemistry, and Reactivity of Natural Condensed Tannins as Basis for Their Extended Industrial Application. In *Appl. Polym. Symp.*; 1975; Vol. 28, pp 335–353.
- (117) Can, M.; Bulut, E.; Örnek, A.; Özacar, M. Synthesis and Characterization of Valonea Tannin Resin and Its Interaction with Palladium (II), Rhodium (III) Chloro Complexes. *Chem. Eng. J.* **2013**, *221*, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.043>.
- (118) Özacar, M.; Soykan, C.; Şengül, İ. A. Studies on Synthesis, Characterization, and Metal Adsorption of Mimosa and Valonia Tannin Resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (1), 786–797. <https://doi.org/10.1002/app.23944>.
- (119) Can, M.; Bulut, E.; Özacar, M. Synthesis and Characterization of Gallic Acid Resin and Its Interaction with Palladium(II), Rhodium(III) Chloro Complexes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (17), 6052–6063. <https://doi.org/10.1021/ie300437u>.
- (120) Rossouw, D. du T.; Pizzi, A.; McGillivray, G. The Kinetics of Condensation of Phenolic Polyflavonoid Tannins with Aldehydes. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18* (12), 3323–3343. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.170181201>.
- (121) Vázquez, G.; Santos, J.; Freire, M. S.; Antorrena, G.; González-Álvarez, J. DSC and DMA Study of Chestnut Shell Tannins for Their Application as Wood Adhesives without Formaldehyde Emission. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108* (2), 605–611. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2138-9>.
- (122) Lacoste, C.; Basso, M. C.; Pizzi, A.; Laborie, M.-P.; Garcia, D.; Celzard, A. Bioresourced Pine Tannin/Furanic Foams with Glyoxal and Glutaraldehyde. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *45*, 401–405. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.032>.
- (123) Tondi, G. Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovateurs: Mousses rigides et produits de préservation bois, 2009.
- (124) Ballerini, A.; Despres, A.; Pizzi, A. Non-Toxic, Zero Emission Tannin-Glyoxal Adhesives for Wood Panels. *Holz Als Roh- Werkst.* **2005**, *63* (6), 477–478. <https://doi.org/10.1007/s00107-005-0048-x>.
- (125) Ramires, E. C.; Megiatto, J. D.; Gardrat, C.; Castellan, A.; Frollini, E. Biobased Composites from Glyoxal–Phenolic Resins and Sisal Fibers. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (6), 1998–2006. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.005>.
- (126) Phuriragpitikhon, J.; Ghimire, P.; Jaroniec, M. Tannin-Derived Micro-Mesoporous Carbons Prepared by One-Step Activation with Potassium Oxalate and CO₂. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *558*, 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.071>.
- (127) Hemmilä, V.; Adamopoulos, S.; Karlsson, O.; Kumar, A. Development of Sustainable Bio-Adhesives for Engineered Wood Panels – A Review. *RSC Adv.* **2017**, *7* (61), 38604–38630. <https://doi.org/10.1039/C7RA06598A>.
- (128) Hexamethylenetetramine (Hexamine). In *Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes*; Maxwell, G. R., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2004; pp 333–336. https://doi.org/10.1007/0-306-48639-3_17.
- (129) Kamoun, C.; Pizzi, A.; Zanetti, M. Upgrading Melamine–Urea–Formaldehyde Polycondensation Resins with Buffering Additives. I. The Effect of Hexamine Sulfate

- and Its Limits. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90* (1), 203–214. <https://doi.org/10.1002/app.12634>.
- (130) Pichelin, F.; Kamoun, C.; Pizzi, A. Hexamine Hardener Behaviour: Effects on Wood Glueing, Tannin and Other Wood Adhesives. *Holz Als Roh- Werkst.* **1999**, *57* (5), 305–317. <https://doi.org/10.1007/s001070050349>.
- (131) Pichelin, F.; Nakatani, M.; Pizzi, A. P.; Wieland, S.; Despres, A.; Rigolet, S. Structural Beams from Thick Wood Panels Bonded Industrially with Formaldehyde-Free Tannin Adhesives. *For. Prod. J.* **2006**, *56*.
- (132) Kain, G.; Güttler, V.; Lienbacher, B.; Barbu, M.-C.; Petutschnigg, A.; Richter, K.; Tondi, G. Effects of Different Flavonoid Extracts in Optimizing Tannin-Glued Bark Insulation Boards. *Wood Fiber Sci. J. Soc. Wood Sci. Technol.* **2015**.
- (133) Peña, C.; de la Caba, K.; Retegi, A.; Ocando, C.; Labidi, J.; Echeverria, J. M.; Mondragon, I. Mimosa and Chestnut Tannin Extracts Reacted with Hexamine in Solution. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *96* (2), 515–521. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8352-9>.
- (134) Foo, L. Y.; Hemingway, R. W. Condensed Tannins: Reactions of Model Compounds with Furfuryl Alcohol and Furfuraldehyde. *J. Wood Chem. Technol.* **1985**, *5* (1), 135–158. <https://doi.org/10.1080/02773818508085184>.
- (135) Zhang, J.; Xiong, L.; Zhou, X.; Du, G.; Liang, J.; China, P. R.; Xi, X. DEVELOPMENT OF MIMOSA TANNIN-BASED ADHESIVE CROSS-LINKED BY FURFURYL ALCOHOL- FORMALDEHYDE AND EPOXY RESINS. *WOOD Res.* **2019**, *64*, 12.
- (136) Zhang, J.; Xi, X.; Liang, J.; Pizzi, A.; Du, G.; Deng, S. Tannin-Based Adhesive Cross-Linked by Furfuryl Alcohol-Glyoxal and Epoxy Resins. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2019**, *94*, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.012>.
- (137) Abdullah, U. H. B.; Pizzi, A. Tannin-Furfuryl Alcohol Wood Panel Adhesives without Formaldehyde. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2013**, *71* (1), 131–132. <https://doi.org/10.1007/s00107-012-0629-4>.
- (138) Pizzi, A. Tannin-Based Adhesives. *J. Macromol. Sci. Part C* **1980**, *18* (2), 247–315. <https://doi.org/10.1080/00222358008081043>.
- (139) Ohara, S.; Hemingway, R. W. Condensed Tannins: The Formation of a Diarylpropanol-Catechinic Acid Dimer from Base-Catalyzed Reactions of (+)-Catechin. *J. Wood Chem. Technol.* **1991**, *11* (2), 195–208. <https://doi.org/10.1080/02773819108050270>.
- (140) Meikleham, N. E.; Pizzi, A. Acid- and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53* (11), 1547–1556. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070531117>.
- (141) Tondi, G.; Pizzi, A.; Olives, R. NATURAL TANNIN-BASED RIGID FOAMS AS INSULATION FOR DOORS AND WALL PANELS. *Maderas Cienc. Tecnol.* **2008**, *10* (3), 219–227. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2008000300005>.
- (142) Tondi, G.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Tannin-Based Carbon Foams. *Carbon* **2009**, *47* (6), 1480–1492. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.041>.
- (143) Szczurek, A.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Stauber, M.; Celzard, A. A New Method for Preparing Tannin-Based Foams. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *54*, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.012>.
- (144) Delgado-Sánchez, C.; Santiago-Medina, F.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Optimisation of “Green” Tannin-Furanic Foams for Thermal Insulation by Experimental Design. *Mater. Des.* **2018**, *139*, 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.064>.
- (145) Merle, J.; Birot, M.; Deleuze, H.; Mitterer, C.; Carré, H.; Bouhtoury, F. C.-E. New Biobased Foams from Wood Byproducts. *Mater. Des.* **2016**, *91*, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.076>.

- (146) Merle, J.; Birot, M.; Deleuze, H.; Trinsoutrot, P.; Carré, H.; Huyette, Q.; Charrier-El Bouhtoury, F. Valorization of Kraft Black Liquor and Tannins via Porous Material Production. *Arab. J. Chem.* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.09.006>.
- (147) Merle, J.; Trinsoutrot, P.; Charrier-El Bouhtoury, F. Optimization of the Formulation for the Synthesis of Bio-Based Foams. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 577–588. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.044>.
- (148) PP02_Thermal_insulation_materials_-_PP02_20130715.Pdf.
- (149) Tondi, G.; Oo, C. W.; Pizzi, A.; Trosa, A.; Thevenon, M. F. Metal Adsorption of Tannin Based Rigid Foams. *Ind. Crops Prod.* **2009**, *29* (2–3), 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.06.006>.
- (150) Sánchez-Martín, J.; Beltrán-Heredia, J.; Delgado-Regaña, A.; Rodríguez-González, M. A.; Rubio-Alonso, F. Adsorbent Tannin Foams: New and Complementary Applications in Wastewater Treatment. *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 575–582. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.009>.
- (151) Lee, C.-G.; Song, M.-K.; Ryu, J.-C.; Park, C.; Choi, J.-W.; Lee, S.-H. Application of Carbon Foam for Heavy Metal Removal from Industrial Plating Wastewater and Toxicity Evaluation of the Adsorbent. *Chemosphere* **2016**, *153*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.034>.
- (152) Lee, C.-G.; Lee, S.; Park, J.-A.; Park, C.; Lee, S. J.; Kim, S.-B.; An, B.; Yun, S.-T.; Lee, S.-H.; Choi, J.-W. Removal of Copper, Nickel and Chromium Mixtures from Metal Plating Wastewater by Adsorption with Modified Carbon Foam. *Chemosphere* **2017**, *166*, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.093>.
- (153) Zhang, Y.; Wang, Q.; Li, R.; Lou, Z.; Li, Y. A Novel Phenolic Foam-Derived Magnetic Carbon Foam Treated as Adsorbent for Rhodamine B: Characterization and Adsorption Kinetics. *Crystals* **2020**, *10* (3), 159. <https://doi.org/10.3390/cryst10030159>.
- (154) Inagaki, M.; Qiu, J.; Guo, Q. Carbon Foam: Preparation and Application. *Carbon* **2015**, *87*, 128–152. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.021>.
- (155) Merle, J.; Birot, M.; Deleuze, H.; Mitterer, C.; Carré, H.; Charrier-El Bouhtoury, F. New Biobased Foams from Wood Byproducts. *Mater. Des.* **2016**, *91*, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.076>.
- (156) Singh, R.; Gautam, N.; Mishra, A.; Gupta, R. Heavy Metals and Living Systems: An Overview. *Indian J. Pharmacol.* **2011**, *43* (3), 246–253. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>.
- (157) Farooq, U.; Kozinski, J. A.; Khan, M. A.; Athar, M. Biosorption of Heavy Metal Ions Using Wheat Based Biosorbents – A Review of the Recent Literature. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (14), 5043–5053. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>.
- (158) Fu, F.; Wang, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *J. Environ. Manage.* **2011**, *92* (3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- (159) Sud, D.; Mahajan, G.; Kaur, M. P. Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions – A Review. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (14), 6017–6027. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>.
- (160) World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality, Third Edition Incorporating the First and Second Addenda, Volume 1 Recommendations, ISBN 978 92 4 154761 1*; Geneva, 2008; Vol. 1.
- (161) Bacelo, H. A. M.; Santos, S. C. R.; Botelho, C. M. S. Tannin-Based Biosorbents for Environmental Applications – A Review. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 575–587. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.044>.
- (162) Ge, Y.; Li, Z. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (5), 7181–7192.

- (163) Supanchaiyamat, N.; Jetsrisuparb, K.; Knijnenburg, J. T. N.; Tsang, D. C. W.; Hunt, A. J. Lignin Materials for Adsorption: Current Trend, Perspectives and Opportunities. *Bioresour. Technol.* **2019**, *272*, 570–581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>.
- (164) Demirbas, A. Adsorption of Lead and Cadmium Ions in Aqueous Solutions onto Modified Lignin from Alkali Glycerol Delignification. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *109* (1), 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.002>.
- (165) Ge, Y.; Li, Z.; Kong, Y.; Song, Q.; Wang, K. Heavy Metal Ions Retention by Bi-Functionalized Lignin: Synthesis, Applications, and Adsorption Mechanisms. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (6), 4429–4436. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.011>.
- (166) Guo, X.; Zhang, S.; Shan, X. Adsorption of Metal Ions on Lignin. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151* (1), 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>.
- (167) Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Single, Binary and Multi-Component Adsorption of Copper and Cadmium from Aqueous Solutions on Kraft Lignin—a Biosorbent. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297* (2), 489–504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>.
- (168) Šćiban, M. B.; Klačnja, M. T.; Antov, M. G. Study of the Biosorption of Different Heavy Metal Ions onto Kraft Lignin. *Ecol. Eng.* **2011**, *37* (12), 2092–2095. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.08.006>.
- (169) Srivastava, S. K.; Singh, A. K.; Sharma, A. Studies on the Uptake of Lead and Zinc by Lignin Obtained from Black Liquor – a Paper Industry Waste Material. *Environ. Technol.* **1994**, *15* (4), 353–361. <https://doi.org/10.1080/09593339409385438>.
- (170) Suhas; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L. Lignin – from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98* (12), 2301–2312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>.
- (171) Xu, Q.; Wang, Y.; Jin, L.; Wang, Y.; Qin, M. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cr (VI) from Aqueous Solutions Using Black Wattle Tannin-Immobilized Nanocellulose. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *339*, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.005>.
- (172) Şengil, İ. A.; Özacar, M.; Türkmenler, H. Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Biosorption onto Valonia Tannin Resin. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162* (2–3), 1046–1052. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.160>.
- (173) Sánchez-Martín, J.; Beltrán-Heredia, J.; Gibello-Pérez, P. Adsorbent Biopolymers from Tannin Extracts for Water Treatment. *Chem. Eng. J.* **2011**, *168* (3), 1241–1247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.022>.
- (174) Özacar, M.; Şengil, İ. A.; Türkmenler, H. Equilibrium and Kinetic Data, and Adsorption Mechanism for Adsorption of Lead onto Valonia Tannin Resin. *Chem. Eng. J.* **2008**, *143* (1–3), 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.005>.
- (175) Alvares Rodrigues, L.; Koibuchi Sakane, K.; Alves Nunes Simonetti, E.; Patrocínio Thim, G. Cr Total Removal in Aqueous Solution by PHENOTAN AP Based Tannin Gel (TFC). *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, *3* (2), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.006>.
- (176) Meethale Kunnambath, P.; Thirumalaisamy, S. Characterization and Utilization of Tannin Extract for the Selective Adsorption of Ni (II) Ions from Water. *J. Chem.* **2015**, *2015*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/498359>.
- (177) Torres, J.; Olivares, S.; De La Rosa, D.; Lima, L.; Martínez, F.; Munita, C. S.; Favaro, D. I. T. Removal of Mercury(II) and Methylmercury from Solution by Tannin Adsorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *240* (1), 361–365. <https://doi.org/10.1007/BF02349180>.
- (178) International Agency for Research on Cancer. *Chemical Agents and Related Occupations, Volume 100 F, A Review of Human Carcinogens, IARC Monographs on*

- the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*; Lyon, France, 2012; Vol. volume 100 F.
- (179) Navarrete, P.; Mansouri, H. R.; Pizzi, A.; Tapin-Lingua, S.; Benjelloun-Mlayah, B.; Pasch, H.; Rigolet, S. Wood Panel Adhesives from Low Molecular Mass Lignin and Tannin without Synthetic Resins. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2010**, *24* (8–10), 1597–1610. <https://doi.org/10.1163/016942410X500972>.
- (180) Ribas, M. C.; Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Feris, L. A.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Calvete, T. Comparison of a Homemade Cocoa Shell Activated Carbon with Commercial Activated Carbon for the Removal of Reactive Violet 5 Dye from Aqueous Solutions. *Chem. Eng. J.* **2014**, *248*, 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.054>.
- (181) Chupin, L.; Motillon, C.; Charrier-El Bouhtoury, F.; Pizzi, A.; Charrier, B. Characterisation of Maritime Pine (*Pinus Pinaster*) Bark Tannins Extracted under Different Conditions by Spectroscopic Methods, FTIR and HPLC. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *49*, 897–903. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.045>.
- (182) Grasel, F. dos S.; Ferrão, M. F.; Wolf, C. R. Development of Methodology for Identification the Nature of the Polyphenolic Extracts by FTIR Associated with Multivariate Analysis. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, *153*, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.020>.
- (183) Falcão, L.; Araújo, M. E. M. Tannins Characterization in Historic Leathers by Complementary Analytical Techniques ATR-FTIR, UV-Vis and Chemical Tests. *J. Cult. Herit.* **2013**, *14* (6), 499–508. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.11.003>.
- (184) Ricci, A.; Olejar, K. J.; Parpinello, G. P.; Kilmartin, P. A.; Versari, A. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2015**, *50* (5), 407–442. <https://doi.org/10.1080/05704928.2014.1000461>.
- (185) Karunanayake, L.; Sumathirathne, L. Synthesis of Novel Porous Tannin-Phenol-Formaldehyde Cation Exchange Resin from Terminalia Arjuna (Kumbuk). *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka* **2017**, *45* (3), 219–227. <https://doi.org/10.4038/jnsfsr.v45i3.8186>.
- (186) Liu, C. A High-Performance Bio-Adhesive Derived from Soy Protein Isolate and Condensed Tannins. *RSC Adv.* **2017**, *8*.
- (187) Jasiukaitytė-Grojzdek, E.; Kunaver, M.; Crestini, C. Lignin Structural Changes During Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol. *J. Wood Chem. Technol.* **2012**, *32* (4), 342–360. <https://doi.org/10.1080/02773813.2012.698690>.
- (188) Yin, C.-Y. Emerging Usage of Plant-Based Coagulants for Water and Wastewater Treatment. *Process Biochem.* **2010**, *45* (9), 1437–1444. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.030>.
- (189) Tran, H. N.; You, S.-J.; Hosseini-Bandegharai, A.; Chao, H.-P. Mistakes and Inconsistencies Regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solutions: A Critical Review. *Water Res.* **2017**, *120*, 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- (190) Kopinke, F.-D.; Georgi, A.; Goss, K.-U. Comment on “Mistakes and Inconsistencies Regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solution: A Critical Review, Published by Tran et al. [Water Research 120, 2017, 88–116].” *Water Res.* **2018**, *129*, 520–521. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.055>.
- (191) Lopes, E. C. N.; dos Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R. An Alternative Avrami Equation to Evaluate Kinetic Parameters of the Interaction of Hg(II) with Thin Chitosan Membranes. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263* (2), 542–547. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00326-6).

- (192) Vaghetti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; da Cunha, B. M.; Cardoso, N. F.; Brasil, J. L.; Dias, S. L. P. Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162* (1), 270–280. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.039>.
- (193) Alencar, W. S.; Lima, E. C.; Royer, B.; Santos, B. D. dos; Calvete, T.; Silva, E. A. da; Alves, C. N. Application of Aqai Stalks as Biosorbents for the Removal of the Dye Procion Blue MX-R from Aqueous Solution. *Sep. Sci. Technol.* **2012**, *47* (3), 513–526. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.616568>.
- (194) Li, Y.; Bai, P.; Yan, Y.; Yan, W.; Shi, W.; Xu, R. Removal of Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺ from Aqueous Solution by Synthetic Clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *273*, 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.010>.
- (195) Lee, C.-G.; Jeon, J.-W.; Hwang, M.-J.; Ahn, K.-H.; Park, C.; Choi, J.-W.; Lee, S.-H. Lead and Copper Removal from Aqueous Solutions Using Carbon Foam Derived from Phenol Resin. *Chemosphere* **2015**, *130*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.055>.
- (196) Shi, T.; Jia, S.; Chen, Y.; Wen, Y.; Du, C.; Guo, H.; Wang, Z. Adsorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) onto a Vanadium Mine Tailing from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169* (1), 838–846. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.020>.
- (197) Ge, Y.; Qin, L.; Li, Z. Lignin Microspheres: An Effective and Recyclable Natural Polymer-Based Adsorbent for Lead Ion Removal. *Mater. Des.* **2016**, *95*, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.102>.
- (198) Ge, Y.; Song, Q.; Li, Z. A Mannich Base Biosorbent Derived from Alkaline Lignin for Lead Removal from Aqueous Solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.021>.
- (199) Harmita, H.; Karthikeyan, K. G.; Pan, X. Copper and Cadmium Sorption onto Kraft and Organosolv Lignins. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (24), 6183–6191. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.093>.
- (200) Li, Z.; Ge, Y.; Wan, L. Fabrication of a Green Porous Lignin-Based Sphere for the Removal of Lead Ions from Aqueous Media. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *285*, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.033>.
- (201) Li, Z.; Kong, Y.; Ge, Y. Synthesis of Porous Lignin Xanthate Resin for Pb²⁺ Removal from Aqueous Solution. *Chem. Eng. J.* **2015**, *270*, 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.123>.
- (202) Tondi, G.; Pizzi, A.; Delmotte, L.; Parmentier, J.; Gadiou, R. Chemical Activation of Tannin–Furanic Carbon Foams. *Ind. Crops Prod.* **2010**, *31* (2), 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.11.013>.
- (203) Shen, H.; Nutt, S. Mechanical Characterization of Short Fiber Reinforced Phenolic Foam. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2003**, *34* (9), 899–906. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00136-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00136-2).
- (204) Wang, G.; Liu, X.; Zhang, J.; Sui, W.; Jang, J.; Si, C. One-Pot Lignin Depolymerization and Activation by Solid Acid Catalytic Phenolation for Lightweight Phenolic Foam Preparation. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *124*, 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.080>.
- (205) Tondi, G.; Petutschnigg, A. Tannin-Based Foams: The Innovative Material for Insulation Purposes. In *Handbook of Composites from Renewable Materials*; Thakur, V. K., Thakur, M. K., Kessler, M. R., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp 93–105. <https://doi.org/10.1002/9781119441632.ch4>.

- (206) Zhuang, X. W.; Li, S. H.; Ma, Y. F.; Zhang, W.; Xu, Y. Z.; Wang, C. P.; Chu, F. X. Preparation and Characterization of Lignin-Phenolic Foam. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 236–238, 1014–1018. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.1014>.
- (207) Zhou, M.; Shi, H.; Li, C.; Sheng, X.; Sun, Y.; Hou, M.; Niu, M.; Pan, X. Depolymerization and Activation of Alkali Lignin by Solid Acid-Catalyzed Phenolation for Preparation of Lignin-Based Phenolic Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59 (32), 14296–14305. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01753>.
- (208) Li, B.; Yuan, Z.; Schmidt, J.; Xu, C. (Charles). New Foaming Formulations for Production of Bio-Phenol Formaldehyde Foams Using Raw Kraft Lignin. *Eur. Polym. J.* **2019**, 111, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.011>.
- (209) Li, B.; Wang, Y.; Mahmood, N.; Yuan, Z.; Schmidt, J.; Xu, C. (Charles). Preparation of Bio-Based Phenol Formaldehyde Foams Using Depolymerized Hydrolysis Lignin. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 97, 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.063>.
- (210) Grishechko, L. I.; Amaral-Labat, G.; Szcurek, A.; Fierro, V.; Kuznetsov, B. N.; Pizzi, A.; Celzard, A. New Tannin–Lignin Aerogels. *Ind. Crops Prod.* **2013**, 41, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.052>.
- (211) Mansouri, H. R.; Navarrete, P.; Pizzi, A.; Tapin-Lingua, S.; Benjelloun-Mlayah, B.; Pasch, H.; Rigolet, S. Synthetic-Resin-Free Wood Panel Adhesives from Mixed Low Molecular Mass Lignin and Tannin. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2011**, 69 (2), 221–229. <https://doi.org/10.1007/s00107-010-0423-0>.
- (212) *Phenolic Resins: A Century of Progress*; Pilato, L., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5>.
- (213) Meikleham, N. E.; Pizzi, A. Acid- and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 53 (11), 1547–1556. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070531117>.
- (214) Basso, M. C.; Giovando, S.; Pizzi, A.; Lagel, M. C.; Celzard, A. Alkaline Tannin Rigid Foams. *J. Renew. Mater.* **2014**, 2 (3), 182–185. <https://doi.org/10.7569/JRM.2013.634137>.
- (215) Szcurek, A.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Stauber, M.; Celzard, A. A New Method for Preparing Tannin-Based Foams. *Ind. Crops Prod.* **2014**, 54, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.012>.
- (216) Navarrete, P.; Pizzi, A.; Pasch, H.; Delmotte, L. Study on Lignin–Glyoxal Reaction by MALDI-TOF and CP-MAS 13C-NMR. **2012**, 26 (8–9), 1069–1082. <https://doi.org/10.1163/016942410X550030>.
- (217) Pizzi, A.; Tekely, P. Mechanism of Polyphenolic Tannin Resin Hardening by Hexamethylenetetramine: CP–MAS 13C-NMR. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 56 (12), 1645–1650. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070561215>.
- (218) Liu, C.; Zhang, Y.; Li, X.; Luo, J.; Gao, Q.; Li, J. A High-Performance Bio-Adhesive Derived from Soy Protein Isolate and Condensed Tannins. *RSC Adv.* **2017**, 7 (34), 21226–21233. <https://doi.org/10.1039/C7RA01210A>.
- (219) Nge, T. T.; Tobimatsu, Y.; Yamamura, M.; Takahashi, S.; Takata, E.; Umezawa, T.; Yamada, T. Effect of Heat Treatment on the Chemical Structure and Thermal Properties of Softwood-Derived Glycol Lignin. *Molecules* **2020**, 25, 1167. <https://doi.org/10.3390/molecules25051167>.
- (220) Costes, L.; Laoutid, F.; Brohez, S.; Dubois, P. Bio-Based Flame Retardants: When Nature Meets Fire Protection. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2017**, 117, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.04.001>.
- (221) Lisperguer, J.; Saravia, Y.; Vergara, E. STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOR OF TANNINS FROM Acacia Dealbata BARK AND THEIR REACTIVITY TOWARD

- FORMALDEHYDE. *J. Chil. Chem. Soc.* **2016**, *61* (4), 3188–3190. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072016000400007>.
- (222) Poletto, M. Assessment of the Thermal Behavior of Lignins from Softwood and Hardwood Species. *Maderas Cienc. Tecnol.* **2017**, *19* (1), 63–74. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2017005000006>.
- (223) Taleb, F.; Ammar, M.; Mosbah, M. ben; Salem, R. ben; Moussaoui, Y. Chemical Modification of Lignin Derived from Spent Coffee Grounds for Methylene Blue Adsorption. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 11048. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68047-6>.
- (224) Lacoste, C.; Pizzi, A.; Laborie, M.-P.; Celzard, A. Pinus Pinaster Tannin/Furanic Foams: Part II. Physical Properties. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *61*, 531–536. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.034>.
- (225) Li, J.; Zhang, A.; Zhang, S.; Gao, Q.; Zhang, W.; Li, J. Larch Tannin-Based Rigid Phenolic Foam with High Compressive Strength, Low Friability, and Low Thermal Conductivity Reinforced by Cork Powder. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *156*, 368–377. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.005>.
- (226) Yu, Y.; Wang, Y.; Xu, P.; Chang, J. Preparation and Characterization of Phenolic Foam Modified with Bio-Oil. *Materials* **2018**, *11*, 2228. <https://doi.org/10.3390/ma11112228>.
- (227) Tian, H.; Yao, Y.; Liu, W.; Wang, K.; Fu, L.; Xiang, A. Polyethylene Glycol: An Effective Agent for Isocyanate-Based Polyimide Foams with Enhanced Foaming Behavior and Flexibility. *High Perform. Polym.* **2019**, *31* (7), 810–819. <https://doi.org/10.1177/0954008318801906>.
- (228) Despaux, M.; Creunier, P.; Birot, M.; Deleuze, H. Carbon Foam Derived from Lignosulfonates: A Preliminary Study. *Green Mater.* **2013**, *1* (4), 225–230. <https://doi.org/10.1680/gmat.12.00024>.
- (229) Biedermann, A.; Kudoke, C.; Merten, A.; Minogue, E.; Rotermund, U.; Seifert, H.; Ebert, H.-P.; Heinemann, U.; Fricke, J. Heat-Transfer Mechanisms in Polyurethane Rigid Foam. *High Temp.-High Press.* **2001**, *33* (6), 699–706. <https://doi.org/10.1068/htwu71>.
- (230) Al-Homoud, Dr. M. S. Performance Characteristics and Practical Applications of Common Building Thermal Insulation Materials. *Build. Environ.* **2005**, *40* (3), 353–366. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.05.013>.
- (231) Pargana, N.; Pinheiro, M. D.; Silvestre, J. D.; de Brito, J. Comparative Environmental Life Cycle Assessment of Thermal Insulation Materials of Buildings. *Energy Build.* **2014**, *82*, 466–481. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.05.057>.
- (232) Ma, Y.; Wang, J.; Xu, Y.; Wang, C.; Chu, F. Preparation and Characterization of Phenolic Foams with Eco-Friendly Halogen-Free Flame Retardant. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *114* (3), 1143–1151. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3180-6>.
- (233) Hobbs, C. Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials. *Polymers* **2019**, *11*, 224. <https://doi.org/10.3390/polym11020224>.
- (234) Li, B.; Feng, S. H.; Niasar, H. S.; Zhang, Y. S.; Yuan, Z. S.; Schmidt, J.; Xu, C. Preparation and Characterization of Bark-Derived Phenol Formaldehyde Foams. *RSC Adv.* **2016**, *6* (47), 40975–40981. <https://doi.org/10.1039/C6RA05392K>.
- (235) Celzard, A.; Fierro, V.; Amaral-Labat, G.; Pizzi, A.; Torero, J. Flammability Assessment of Tannin-Based Cellular Materials. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (4), 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.014>.
- (236) Wu, X.; Yan, W.; Zhou, Y.; Luo, L.; Yu, X.; Luo, L.; Fan, M.; Du, G.; Zhao, W. Thermal, Morphological, and Mechanical Characteristics of Sustainable Tannin Bio-Based Foams Reinforced with Wood Cellulosic Fibers. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *158*, 113029. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113029>.
- (237) Delgado-Sánchez, C.; Sarazin, J.; Santiago-Medina, F. J.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Bourbigot, S.; Celzard, A. Impact of the Formulation of Biosourced Phenolic Foams on

- Their Fire Properties. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *153*, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.006>.
- (238) Tondi, G.; Petutschnigg, A. Tannin-Based Foams: The Innovative Material for Insulation Purposes. In *Handbook of Composites from Renewable Materials*; Thakur, V. K., Thakur, M. K., Kessler, M. R., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp 93–105. <https://doi.org/10.1002/9781119441632.ch4>.
- (239) Delgado-Sánchez, C.; Santiago-Medina, F.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Optimisation of “Green” Tannin-Furanic Foams for Thermal Insulation by Experimental Design. *Mater. Des.* **2018**, *139*, 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.064>.
- (240) Ludmila, H.; Michal, J.; Andrea, Š.; Aleš, H. LIGNIN, POTENTIAL PRODUCTS AND THEIR MARKET VALUE. *WOOD Res.* **2015**, *60* (6), 973–986.
- (241) Tribot, A.; Amer, G.; Abdou Alio, M.; de Baynast, H.; Delattre, C.; Pons, A.; Mathias, J.-D.; Callois, J.-M.; Vial, C.; Michaud, P.; Dussap, C.-G. Wood-Lignin: Supply, Extraction Processes and Use as Bio-Based Material. *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>.
- (242) Issaoui, H.; Charrier-El Bouhtoury, F. Bio-Based Products from Wood Materials. In *Biobased Products and Industries*; Elsevier, 2020; pp 245–277. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818493-6.00007-5>.
- (243) Hu, L.; Zhou, Y.; Liu, R.; Zhang, M.; Yang, X. Synthesis of Foaming Resol Resin Modified with Oxidatively Degraded Lignosulfonate. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *44*, 364–366. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.034>.
- (244) Sarika, P. R.; Nancarrow, P.; Khansaheb, A.; Ibrahim, T. Bio-Based Alternatives to Phenol and Formaldehyde for the Production of Resins. *Polymers* **2020**, *12* (10), 2237. <https://doi.org/10.3390/polym12102237>.
- (245) Zhang, W.; Ma, Y.; Wang, C.; Li, S.; Zhang, M.; Chu, F. Preparation and Properties of Lignin–Phenol–Formaldehyde Resins Based on Different Biorefinery Residues of Agricultural Biomass. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *43*, 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.037>.
- (246) Issaoui, H.; De Hoyos-Martinez, P. L.; Pellerin, V.; Dourges, M.-A.; Deleuze, H.; Bourbigou, S.; Charrier-El Bouhtoury, F. Effect of Catalysts and Curing Temperature on the Properties of Biosourced Phenolic Foams. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (18), 6209–6223. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08234>.
- (247) Issaoui, H.; Sallem, F.; Lafaille, J.; Grassl, B.; Charrier-El Bouhtoury, F. Biosorption of Heavy Metals from Water onto Phenolic Foams Based on Tannins and Lignin Alkaline Liquor. *Int. J. Environ. Res.* **2021**, *15* (2), 369–381. <https://doi.org/10.1007/s41742-021-00313-5>.
- (248) Mu, L.; Shi, Y.; Wang, H.; Zhu, J. Lignin in Ethylene Glycol and Poly(Ethylene Glycol): Fortified Lubricants with Internal Hydrogen Bonding. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (3), 1840–1849. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00049>.
- (249) Kadla, J. F.; Kubo, S. Miscibility and Hydrogen Bonding in Blends of Poly(Ethylene Oxide) and Kraft Lignin. *Macromolecules* **2003**, *36* (20), 7803–7811. <https://doi.org/10.1021/ma0348371>.
- (250) Delgado-Sánchez, C.; Amaral-Labat, G.; Grishechko, L. I.; Sánchez –Sánchez, A.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Fire-Resistant Tannin–Ethylene Glycol Gels Working as Rubber Springs with Tuneable Elastic Properties. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (28), 14720–14732. <https://doi.org/10.1039/C7TA03768F>.
- (251) Wang, S.; Lin, H.; Ru, B.; Sun, W.; Wang, Y.; Luo, Z. Comparison of the Pyrolysis Behavior of Pyrolytic Lignin and Milled Wood Lignin by Using TG–FTIR Analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *108*, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.014>.

- (252) Falcão, L.; Araújo, M. E. M. Application of ATR–FTIR Spectroscopy to the Analysis of Tannins in Historic Leathers: The Case Study of the Upholstery from the 19th Century Portuguese Royal Train. *Vib. Spectrosc.* **2014**, *74*, 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.08.001>.
- (253) Grasel, F. dos S.; Ferrão, M. F.; Wolf, C. R. Development of Methodology for Identification the Nature of the Polyphenolic Extracts by FTIR Associated with Multivariate Analysis. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, *153*, 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.08.020>.
- (254) Tondi, G.; Link, M.; Chuan, O.; Petutschnigg, A. A Simple Approach to Distinguish Classic and Formaldehyde-Free Tannin Based Rigid Foams by ATR FT-IR. *J. Spectrosc.* **2015**, *2015*, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2015/902340>.
- (255) Kubo, S.; Kadla, J. F. Hydrogen Bonding in Lignin: A Fourier Transform Infrared Model Compound Study. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (5), 2815–2821. <https://doi.org/10.1021/bm050288q>.
- (256) Falcao, L.; Araújo, M. E. M. Vegetable Tannins Used in the Manufacture of Historic Leathers. *Molecules* **2018**, *23* (5), 1081. <https://doi.org/10.3390/molecules23051081>.
- (257) De Hoyos-Martínez, P. L.; Robles, E.; Khoukh, A.; Charrier-El Bouhtoury, F.; Labidi, J. Formulation of Multifunctional Materials Based on the Reaction of Glyoxalated Lignins and a Nanoclay/Nanosilicate. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (9), 3535–3546. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b00799>.
- (258) Sebestyén, Z.; Jakab, E.; Badea, E.; Barta-Rajnai, E.; Şendrea, C.; Czégény, Zs. Thermal Degradation Study of Vegetable Tannins and Vegetable Tanned Leathers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *138*, 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.022>.
- (259) Gaugler, M.; Grigsby, W. Thermal Degradation of Condensed Tannins from Radiata Pine Bark. *J. Wood Chem. Technol.* **2009**, *29*, 305–321. <https://doi.org/10.1080/02773810903165671>.
- (260) Chollet, B.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Laoutid, F.; Ferry, L. Lignin Nanoparticles as A Promising Way for Enhancing Lignin Flame Retardant Effect in Polylactide. *Materials* **2019**, *12* (13), 2132. <https://doi.org/10.3390/ma12132132>.
- (261) Zhang, Y.; Li, N.; Chen, Z.; Ding, C.; Zheng, Q.; Xu, J.; Meng, Q. Synthesis of High-Water-Resistance Lignin-Phenol Resin Adhesive with Furfural as a Crosslinking Agent. *Polymers* **2020**, *12* (12), 2805. <https://doi.org/10.3390/polym12122805>.
- (262) Gao, M.; Yang, Y. L.; Xu, Z. Q. Mechanical and Flame Retardant Properties of Phenolic Foam Modified with Polyethyleneglycol as Toughening Agent. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *803*, 21–25. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.803.21>.
- (263) Delgado-Sánchez, C.; Letellier, M.; Fierro, V.; Chapuis, H.; Gérardin, C.; Pizzi, A.; Celzard, A. Hydrophobisation of Tannin-Based Foams by Covalent Grafting of Silanes. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *92*, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.002>.
- (264) Hu, X. M.; Wang, D. M.; Cheng, W. M.; Zhou, G. Effect of Polyethylene Glycol on the Mechanical Property, Microstructure, Thermal Stability, and Flame Resistance of Phenol–Urea–Formaldehyde Foams. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49* (4), 1556–1565. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7838-z>.
- (265) Federation of European Rigid Polyurethane Foam Associations. Thermal Insulation Materials Made of Rigid Polyurethane Foam. (PUR/PIR). Properties—Manufacture. Report No. 1, October 2006. 2006.
- (266) Hung Anh, L. D.; Pásztor, Z. An Overview of Factors Influencing Thermal Conductivity of Building Insulation Materials. *J. Build. Eng.* **2021**, *44*, 102604. <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.102604>.

- (267) Sheng, C.; Azevedo, J. L. T. Estimating the Higher Heating Value of Biomass Fuels from Basic Analysis Data. *Biomass Bioenergy* **2005**, *28* (5), 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>.
- (268) Àgueda, A.; Liodakis, S.; Pastor, E.; Planas, E. Characterization of the Thermal Degradation and Heat of Combustion of Pinus Halepensis Needles Treated with Ammonium-Polyphosphate-Based Retardants. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98* (1), 235–243. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0134-0>.
- (269) McKenna, S. T.; Jones, N.; Peck, G.; Dickens, K.; Pawelec, W.; Oradei, S.; Harris, S.; Stec, A. A.; Hull, T. R. Fire Behaviour of Modern Façade Materials – Understanding the Grenfell Tower Fire. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *368*, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.077>.
- (270) Araújo, L. C. P.; Yamaji, F. M.; Lima, V. H.; Botaro, V. R. Kraft Lignin Fractionation by Organic Solvents: Correlation between Molar Mass and Higher Heating Value. *Bioresour. Technol.* **2020**, *314*, 123757. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123757>.
- (271) Martínez-Pérez, R.; Pedraza-Bucio, F. E.; Orihuela-Equihua, R.; Lopez-Albarran, P.; Rutiaga-Quiñones, J. Calorific Value and Inorganic Material of Ten Mexican Wood Species. *Wood Res.* **2015**, *60*, 281–292.
- (272) Liu, X.; Li, T.; Wu, S.; Ma, H.; Yin, Y. Structural Characterization and Comparison of Enzymatic and Deep Eutectic Solvents Isolated Lignin from Various Green Processes: Toward Lignin Valorization. *Bioresour. Technol.* **2020**, *310*, 123460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123460>.

Annexe 1 : Productions scientifiques

Chapitre de livre

- Hamed Issaoui, and Fatima Charrier-El Bouhtoury, ‘Bio-Based Products from Wood Materials’, in *Biobased Products and Industries* (Elsevier, 2020), pp. 245–77
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818493-6.00007-5>

Articles

- Hamed Issaoui, Fadoua Sallem, Julie Lafaille, Bruno Grassl, and Fatima Charrier-El Bouhtoury, ‘Biosorption of Heavy Metals from Water onto Phenolic Foams Based on Tannins and Lignin Alkaline Liquor’, *International Journal of Environmental Research*, 15.2 (2021), 369–81 <<https://doi.org/10.1007/s41742-021-00313-5>>
- Hamed Issaoui, Pedro Luis de Hoyos-Martinez, Virginie Pellerin, Marie-Anne Dourges, Hervé Deleuze, Serge Bourbigot, and Fatima Charrier-El Bouhtoury, ‘Effect of Catalysts and Curing Temperature on the Properties of Biosourced Phenolic Foams’, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9.18 (2021), 6209–23
<<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08234>>
- Pedro Luis de Hoyos-Martínez, Hamed Issaoui, René Herrera, Jalel Labidi, and Fatima Charrier-El Bouhtoury, ‘Wood Fireproofing Coatings Based on Biobased Phenolic Resins’, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9.4 (2021), 1729–40
<<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07505>>
- Hamed Issaoui, Pedro Luis de Hoyos-Martinez, Frédéric Leonardi, Fatima Charrier-El Bouhtoury, ‘Development of biobased phenolic foams using condensed tannins and industrial alkaline liquor without any pretreatments’, soumis le 16/10/2021 dans la revue ‘Process Safety and Environmental Protection’

Annexe 2 : Congrès et communications

- International Conference on Materials & Energy (ICOME 18), ‘Biobased Foams For Insulating Applications’, Hamed ISSAOUI, Fatima CHARRIER - EL BOUHTOURY, Date : 30 avril – 04 mai 2018, Lieu : San Sébastian (Espagne)
- 7^{èmes} journées du GDR 3544 (Sciences du bois), ‘Elimination des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par adsorption sur des mousses bio-sourcées à base de tanins et de lignines’, Hamed ISSAOUI, Fatima CHARRIER – EL BOUHTOURY, Date : 20-22 novembre 2018, Lieu : Cluny (France)
- 5th International Symposium on Green Chemistry (ISGC 2019), ‘Bio-sourced phenolic foams based on tannins and lignin’, Hamed ISSAOUI, Fatima CHARRIER – EL BOUHTOURY, Date : 13-17 mai 2019, Lieu : La Rochelle (France)
- Journées de l’Ecole Doctorale (UPPA), ‘Development and characterization of bio-sourced porous materials’, Hamed ISSAOUI, Fatima CHARRIER – EL BOUHTOURY, Date : 20-21 juin 2019, Lieu : Pau (France)
- XV^{ème} Congrès Mondial de l’IUFRO (Congrès Mondial de l’Union Internationale des Instituts de Recherche Forestière), ‘Free formaldehyde phenolic resins for a potential use in adhesives formulation, wood coating and porous materials production Foams For Insulating’, Hamed ISSAOUI, Pedro-Luis De Hoyos Martinez, Jalel LABIDI, Fatima CHARRIER - EL BOUHTOURY, Date : 29 septembre - 5 octobre 2019, Lieu : Curitiba (Brésil)
- 8^{èmes} journées du GDR 3544 (Sciences du bois), ‘Effet des catalyseurs et de la température de durcissement sur les propriétés des mousses phénoliques biosourcées’, ISSAOUI Hamed, CHARRIER – EL BOUHTOURY Fatima, Date : 18-20 novembre 2019, Lieu : Epinal (France)
- The international scientific conference dedicated to wood-based chemistry (WOODCHEM 2019), ‘Effect of lignin and tannins content on the thermal properties of

biobased phenolic foams', ISSAOUI Hamed, CHARRIER – EL BOUHTOURY Fatima,
Date : 20-22 novembre 2019, Lieu : Nancy

Vulgarisation Scientifique

- Participation au village des sciences scolaire, 3-4 octobre 2019 (10h) à Mont de Marsan
- Participation au village des sciences grand public, 5 octobre 2019 (10h) à Mont de Marsan

Annexe 3 : Formations suivies au cours de la thèse

- Maîtrise de l'Information Scientifique et Technique pour les doctorants (12h), 20 novembre 2017, UPPA (France)
- Utiliser les ressources électroniques en chimie (2h), 30 janvier 2018, BU Sciences - UPPA (France)
- Gérer ses références bibliographiques avec Zotero (2h), 6 février 2018, BU Sciences - UPPA (France)
- Enseigner mode d'emploi (14h), 3-4 avril 2018, UPPA (France)
- Ecole thématique, 'From biomass to bioproducts' (8h), 30 Avril 2018, Place: Faculty of Engineering of Gipuzkoa Plaza Europa 1, San Sebastian, Spain
- Formation à l'éthique de la recherche et à l'intégrité scientifique (4h), 18 juin 2018, UPPA (France)
- Gestion performante des organisations : L'apport des neurosciences (8h), Formateur : Jérôme STEFFE, 26 juin 2018, Xylomat (Mont de Marsan)
- Anglais (40h), 2018/2019, Mont de Marsan (France)
- Voix et Gestes (18h), 14-16 janvier 2019, UPPA (France)
- Ma thèse en 180 secondes (40h), 24 et 31 janvier, 6 et 26 février et 1 mars 2019, Mont de Marsan-UPPA (France)
- Insertion professionnelle Bac + 8 (12h), 10 et 11 décembre 2019, UPPA (France)

Annexe 4 : Enseignements et encadrements

Enseignements

- TP structure du bois et des éco-matériaux (32h), 2018-2019

Encadrements

- Stage : Mise en œuvre et caractérisation de matériaux poreux biosourcés, Anaïs Rissoan, 5 avril au 15 juin 2018
- Projet tutoré : Les mousses phénoliques biosourcées, Jules Boivent, Anaïs Bordas et Romain Moneghetti, 2018/2019
- Projet tutoré : Fabrication des mobiles d'agitation, Thibault LADIEU, Adrien LABORDE et Théo PRAT DORGANS, 2018/2019
- Stage : Valorisation et caractérisation des matériaux biosourcés, Théo Tisnerat, 7 avril au 14 juin 2019
- Stage : Caractérisation des mousses phénolique biosourcées, Fabrice Ndong Mbeng et Paul Ngowet Tourel, 2020/2021