



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour
produits industriels écologiques et innovants –
Mousses rigides et produits de préservation bois.

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement: le 2 Juillet 2009

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ,

NANCY 1

Spécialité : Sciences du Bois

par

Gianluca TONDI

Directeurs de thèse: Prof. Antonio PIZZI

Prof. Alain CELZARD

Composition du jury

Rapporteurs:

Prof. Bernard de Jéso	Université de Bordeaux 1
Prof. Alessandro Gandini	Université de Aveiro (Portugal)

Examineurs:

Prof. André Merlin	Université Henri Poincaré - Nancy 1
Prof. Frédéric Pichelin	Haute école spécialisée bernoise, Bienne, CH
Prof. Antonio Pizzi	Université Henri Poincaré - Nancy 1
Prof. Alain Celzard	Université Henri Poincaré - Nancy 1

Remerciements

A mes Professeurs :

- Al Prof. Antonio Pizzi, per tutto. Per gli insegnamenti e i consigli, per la maestria e per il carattere, per l'inventiva e la genialità, per la fiducia e la pazienza .
- Prof. Alain Celzard pour sa connaissance, son rigueur, sa compréhension et sa disponibilité.
- Aux rapporteurs et aux membres de la commission pour leur disponibilité.
- A Prof. Antonio Pizzi, Silva Chimica et à BFH pour avoir financé ce projet.
- Dr. Milena Properzi e Prof. Antonella Salvini per i consigli profusi e le opportunità offerte.
- Prof. Silvia Blacher pour los momentos de simpatia et ciencia durante el stage de Liegi.
- Dr. Luc Delmotte pour son grand professionnalisme et sa disponibilité.
- Dr. Beatrice George pour sa grande patience et sa disponibilité

A Mes Amis :

- Ludovic Resch pour l'amitié et la fiabilité montrées toujours.
- Cesar Segovia pour todos lo que hemos hecho juntos. Football y Salsa, viajes y carretes. Porque es siempre allegro, pour les cistes, pour los juegos. 2X porque la Karin est equal!
- Jérôme Lemonon pour son amitié, sa sympathie et sa disponibilité illimitée.
- Lei Hong because it is so difficult to find such a deep and humble person.
- Andrzej Szscurek because of his contagious sympathy and his good mood.
- Paola Navarrete pour la tranquillidad y la paciencia.
- Iman Tavakoli son esprit de group et sa divine technique au Baby-foot.
- Rami Abdallah pour sa disponibilité et sa gentillesse.
- Pascal Toussaint pour son ironie-sarcasme et son cours de français ad personam.
- Aurelian Despres pour ces précieux conseils et ses enseignements.
- Pierre Aïn, el professor de salsa, pour son énergie et sa passion.
- Hamid et Pani Mansouri pour leur gentillesse et accompagnement.

Special thanks to Chuan Wei Oo, Gisele Amaral, Du Guanben, Weigang Zhao and Scott Andrews. Such a nice people which whom I've spent really pleasant experiences.

Alle nonne che si sono sempre prodigate affinché potessi sentirmi sempre a casa.

Ai miei genitori che mi sono sempre stati vicini e con i quali ho potuto condividere i successi e consigliarmi sul modo di affrontare le situazioni piu' complicate.

E poi Veronica. Passato, presente e futuro.

Liste des Publications

1. "Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Structure Determination of Complex Thermoset Networks: Polyflavonoid Tannin–Furanic Rigid Foams".

Pizzi A., **Tondi G.**, Pasch H., Celzard A. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol 110 pp 1451-1456, 2008.

2. "Structure degradation, conservation and rearrangement in the carbonisation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams e A MALDI-TOF investigation"

Tondi G., Pizzi A., Pasch H., Celzard A. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 93 pp 968-975, 2008.

3. "Analysis of gases emitted during carbonization degradation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams"

Tondi G., Pizzi A., Masson E., Celzard A. *Polymer Degradation and Stability*. Vol 93 pp 1539-1543, 2008.

4. "MALDI-ToF investigation of furanic polymer foams before and after carbonization: Aromatic rearrangement and surviving furanic structures"

Tondi G., Pizzi A., Pasch H., Celzard A., Rode K. *European Polymer Journal*. Vol 44 pp 2938–2943, 2008.

5. "Natural tannin based rigid foams as insulation for doors and wall panels"

Tondi G., Pizzi A., Olives R.. *Maderas*. Vol.10(3) pp 219-227, 2008.

6. "Tannin-based rigid foams: Characterization and modification"

Tondi G., Pizzi A. *Industrial Crops and Products*. Vol 29 pp 356-363 ,2009.

7. "Metal Absorption of tannin based rigid foams"

Tondi G., Oo C.W., Pizzi A., Trosa A., Thevenon M.F. *Industrial Crops and Products*. Vol 29 pp 336-340, 2009.

8. "High performance tannin resin-boron wood preservatives for outdoor end-uses"

Thevenon M.F., **Tondi G.**, Pizzi A. *European Journal of wood products*. Vol 67 pp 89-93, 2009.

9. "Tannin based Carbon Foam"

Tondi G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. *Carbon*. Vol.47 pp 1480-1492, 2009.

Publications acceptées

10. X-ray microtomography studies of tannin-derived organic and carbon foams.

Tondi G., Blacher S., Leonard A., Fierro V., Pizzi A., Leban J.M., Celzard A.

Microscopy and Microanalysis

11. Tannin - based rigid foams: a survey of chemical and physical properties.

Tondi G., Zhao W., Pizzi A., Du G., Fierro V., Celzard A.

Bioresources and Technology

Publications soumises

12. Tannin based rigid foams : Improvement of resistance to fire, acids alkalis and solvents.

Tondi G., Pizzi A., Fierro V., Celzard A.

Journal of Applied Polymer Science

13. Chemical activation of tannin derived carbon foams.

Tondi G., Delmotte L., Parmentier J., Gadiou R., Pizzi A.

Polymer Degradation and stability.

Sommaire

1	Introduction	7
1.1	Les Tanins	7
1.1.1	Rôle naturel et propriétés	7
1.1.2	Processus d'extraction	8
1.1.3	Classification générale des tanins :	19
1.2	Réactivité des tanins condensés :	26
1.2.1	Réaction avec les aldéhydes	27
1.2.2	Réactivité avec le glyoxal	36
1.3	L'alcool furfurylique	37
1.3.1	Caractéristiques physico-chimiques	37
1.3.2	Production de l'alcool furfurylique	37
1.3.3	Réactivité de l'alcool furfurylique.	38
1.3.4	Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tanins	39
1.4	Les mousses	41
1.4.1	Les mousses solides	43
1.4.2	Les mousses naturelles	44
1.5	La carbonisation	46
1.5.1	L'élément carbone	46
1.5.2	Les propriétés du matériau carbone	48
1.5.3	Les charbons actifs	49
1.5.4	Le carbone vitreux	50
1.5.5	Le processus de pyrolyse-carbonisation	50
1.5.6	Les mousses de carbone	51
1.6	La préservation du bois	53
1.6.1	Les produits de préservation	53
1.6.2	Le rôle des tanins	56

2	Résultats et discussions	59
2.1	Caractérisation, modification et applications des mousses de tanin.	61
2.1.1	Mousses rigides de tanin: caractérisation et modifications.	61
2.1.2	Mousses rigides de tanin: Amélioration de la résistance au feu, aux acides, aux bases et aux solvants.	71
2.1.3	Mousses rigides naturelles à base de tanin proposées comme matériaux d'isolation pour portes et panneaux	83
2.1.4	Adsorption des métaux par les mousses rigides de tanin	95
2.1.5	Mousses rigides à base de tanin. Focus sur les propriétés chimiques et physiques.	103
2.2	Description du processus de carbonisation des mousses.	113
2.2.1	Détermination de la structure de réseaux complexes de résines thermodurcissables au moyen de la technique (MALDI-ToF) Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight : Mousses rigides à base de tanin.	113
2.2.2	Etude des polymères furaniques avant et après carbonisation par MALDI-ToF : réarrangement aromatique et conservation des structures furaniques.	121
2.2.3	Dégradation, conservation et réarrangement de la structure des mousses rigides à base de tanin pendant le processus de carbonisation. Etude par MALDI-ToF	129
2.2.4	Analyse des gaz émis pendant le processus de carbonisation des mousses rigides à base de tanin	139
2.3	Caractérisation, modification et applications des mousses de carbone.	147
2.3.1	Etudes microtomographiques des mousses de tanin et des mousses de carbone dérivées	147
2.3.2	Mousses de carbone produites par carbonisation des mousses de tanin	171
2.3.3	Activation chimique des mousses de carbone produites à partir de tanin	187
2.4	Produits de préservation du bois à base de tanin.	207
2.4.1	Produits de préservation du bois à hautes performances à base de résines tanin - bore et leur utilisation en extérieur.	207
3	Conclusions	215
3.1	Caractéristiques des mousses organiques.	215

3.2	Le processus de carbonisation.	219
3.3	Caractéristiques des mousses de carbone.	221
3.4	Préservation du bois.	223
3.5	Perspectives.	224
4	Références	227
5	Appendices	233
5.1	Papier imprégné au tanin	233
5.2	Imprégnation au tanin pour améliorer les propriétés mécaniques du bois	235
5.3	Décoloration de panneaux de particules au tanin.	236
5.4	Etudes cinétiques du processus de formation des mousses de tanin.	236

Résumé

Nous vivons quotidiennement au contact de produits synthétiques qui ont remplacé et supplanté les produits naturels. De nos jours, l'alternative synthétique est souvent plus économique mais tend à séparer l'Homme de son environnement et à lui faire oublier son appartenance à la nature. La pollution qui découle de l'abus des produits synthétiques a contribué fortement, durant ces dernières années, à sensibiliser la société aux problèmes environnementaux et impulsé un retour progressif aux produits naturels. Ce retour au naturel doit être engagé sans créer de renoncements trop forts aux privilèges et aux confort auxquels les matières synthétiques nous ont habitués. Les produits naturels sont donc redécouverts et leurs propriétés font l'objet d'études scientifiques poussées afin de les valoriser au mieux.

Les tanins sont des produits naturels chimiquement actifs qui peuvent être utilisés afin de remplacer des produits homologues dérivés du pétrole. C'est le cas du phénol qui présente des caractéristiques de réactivité chimique très similaire à celle des tanins condensés.

En considérant cela, ce travail de thèse avait pour objectif initial de trouver de nouvelles applications aux tanins.

Cinq projets de différentes natures ont ainsi été pris en considération

1. Papier imprégné au tanin en remplacement de la mélamine comme revêtement pour panneaux ;
2. Imprégnation du bois au tanin dans un but de préservation;
3. Imprégnation du bois avec des résines thermodurcissables à base de tanins pour augmenter les propriétés mécaniques, notamment la dureté, du matériau ;
4. Eclaircissement des panneaux de particules collés par des résines à base de tanins ;
5. Production de mousses rigides de tanins

Les projets relatifs à l'imprégnation au tanin pour la préservation du bois et surtout à la production des mousses rigides de tanin se sont avérés les plus innovants en termes d'application et constituent la structure de ce manuscrit. Quelques résultats obtenus dans le cadre des autres projets ont été quant à eux regroupés en appendices.

1 Introduction

Dans un monde où les ressources du pétrole sont en train de se raréfier et dans lequel il y a en même temps une très forte demande pour les plastiques et les résines, la polymérisation de produits naturels constitue une voie de recherches particulièrement intéressante.

Le bois est une ressource très riche de ce point de vue parce qu'il est composé de matériaux polymères comme la cellulose, les hémicelluloses et les lignines et qu'il contient aussi des composants polymérisables comme les tanins qui sont en train de devenir essentiels dans l'industrie du bois.

1.1 Les Tanins

1.1.1 Rôle naturel et propriétés

Les tanins sont des composants polyphénoliques utilisés par les plantes pour se défendre des insectes et des champignons. La forte caractéristique d'astringence des tanins rend aussi la plante plus difficilement assimilable par les animaux, et il est donc possible de considérer les tanins comme de vrais "boucliers". [Robbins et al, 1987]

Ces produits se trouvent dans toutes les plantes en différents pourcentages. Les écorces des arbres en général contiennent la quantité la plus significative, mais le tanin est présent dans tout le cytoplasme de toutes les cellules végétales. [Haslam, 1989]

Les différents bois stockent les tanins dans différentes zones de la plante :

Le pin (*Pinus radiata*), le chêne (*Quercus robur*) et le mimosa (*Acacia mearnsii* ou *mollissima*) contiennent la majorité de leurs tanins dans l'écorce ; le gambier (*Uncaria Gambir*) dans les feuilles, le pecan (*Carya illinoensis*) dans les noix de moelle tandis que le châtaignier (*Castanea sativa*) et le quebracho (*Schinopsis balansae*) stockent leurs tanins dans toute la structure.

Les tanins végétaux peuvent se combiner aux protéines pour donner des complexes solubles ou insolubles. Ils possèdent malgré les différences de leurs constitutions un ensemble de caractères communs :

- Ils précipitent les protéines de leur solution, en particulier la gélatine.

- Ils donnent avec les sels des métaux lourds des laques de couleurs variées ; en particulier avec les sels de fer, on obtient des laques de couleur bleu noir.
- Ils précipitent avec les matières colorantes cationiques.
- Ils sont plus ou moins solubles dans l'eau, leurs solutions sont toujours acides. En raison de la grosseur de leurs molécules et de leur tendance à se polymériser par oxydation, les solutions aqueuses de tanins se comportent comme des dispersions colloïdales.
- Ils sont amorphes et sans point de fusion précis.
- Ils sont capables de se fixer sur la substance dermique de la peau en tripe et de la transformer en cuir.

1.1.2 Processus d'extraction

L'extract tannique est le résultat de la concentration par évaporation de l'eau de la solution obtenue par lessivage méthodique de la matière tannique naturelle [Calleri, 1989].

L'extract obtenu peut être liquide, c'est alors une solution concentrée contenant 50 % de matières sèches. Il est aujourd'hui le plus souvent solide, en poudre et renferme 90 à 96 % de matières sèches. Les opérations nécessaires pour préparer un extract tannique sont sensiblement les mêmes quelle que soit la matière tannique concernée. Pour décrire ces opérations, on prendra comme exemple la fabrication de l'extract de bois de châtaignier.

1.1.2.1 Fabrication de l'extract de bois de châtaignier :

La fabrication comprend cinq opérations principales :

Découpage du bois

Extraction du tanin

Préconcentration et décantation des bouillons

Concentration des bouillons

Obtention de l'extract solide

Rappelons que l'on exploite seulement le bois du tronc et des grosses branches. Ces parties de l'arbre sont refendues et découpées en billes de 1,5 à 2 cm de longueur, sur les lieux de l'exploitation. C'est donc sous cette forme que se présente la matière première pour la préparation de l'extract.

1.1.2.1.1 Découpage du bois :

Le bois est découpé en copeaux taillés perpendiculairement à l'axe longitudinal de la bûche. L'épaisseur des copeaux a une grande influence sur la vitesse de diffusion de l'eau et par conséquent sur la vitesse d'extraction des produits solubles comme le montre le tableau suivant :

Epaisseur des copeaux en mm	18	15	10	5
Tanin extrait en 4 heures (en % de la teneur totale en tanin)	47	50	60	62

Table 1: Extrait de tanin en fonction de la taille des copeaux.

En général, l'épaisseur des copeaux est comprise entre 5 et 10 mm.

On utilise pour cette opération une découpeuse à tambour représentée sur la figure 1. Elle comprend un tambour (A) constitué par deux cônes tronqués en acier assemblés par leur petite base. Il porte des lames (B) en acier, inclinées par rapport au rayon du tambour et dépassant celui-ci de l'épaisseur désirée pour les copeaux.

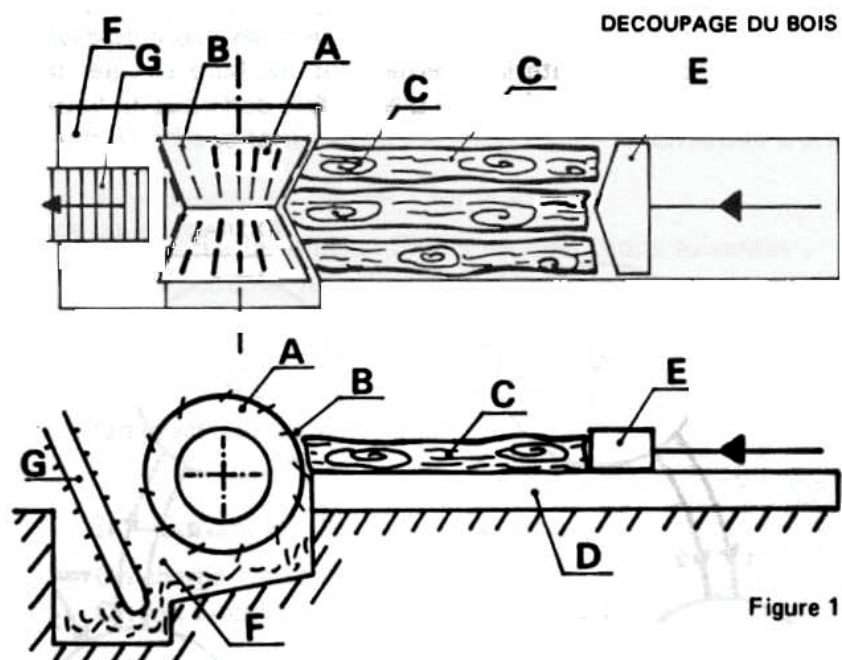


Figure 1: Découpage du bois pour l'extraction du tanin

Devant le tambour, on trouve un couloir (D) dans lequel sont placées les bûches à découper (C). Ces bûches sont poussées contre le tambour jusqu'à découpage complet par le poussoir (E). Les copeaux tombent dans une fosse (F) de laquelle ils sont transportés au-dessus de la batterie d'extraction par un élévateur (G).

1.1.2.1.2 Extraction :

L'extraction est conduite méthodiquement selon le principe du contre-courant de façon à extraire le maximum de tanin et à obtenir des solutions les plus concentrées possibles. Pour cela, les conditions de l'extraction sont telles que le bois le plus épuisé soit en contact avec la solution la moins concentrée et que le bois le plus riche soit en contact avec la solution la plus concentrée. L'opération est réalisée dans une série d'autoclaves reliés par des tuyauteries permettant de faire circuler les solutions de l'un dans l'autre. L'ensemble constitue la batterie d'extraction.

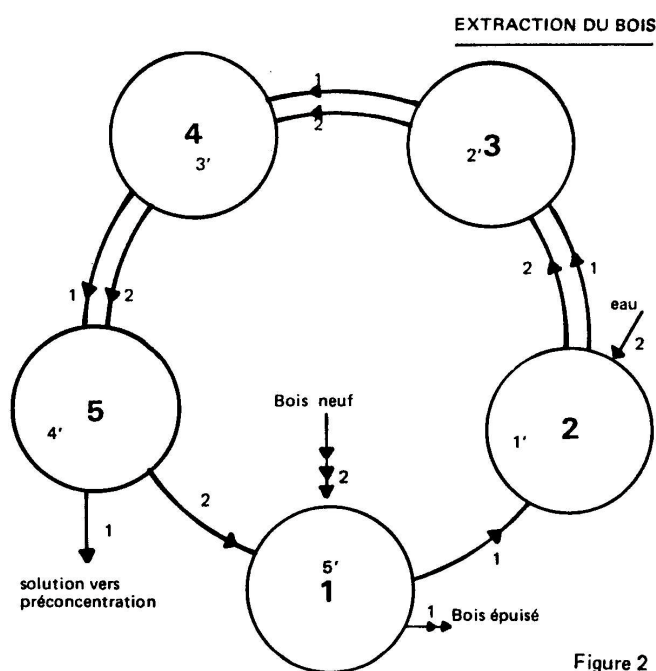


Figure 2: Schéma d'une série d'extracteurs en contre-courant

La température varie au cours de l'opération de 110 à 90°C. Considérons une batterie de 5 autoclaves représentée schématiquement sur la figure 2.

En ordre de marche, l'autoclave n° 5 renferme le bois le plus riche et la solution la plus concentrée. En 4-3-2 se trouve du bois de plus en plus épuisé au contact de solutions de plus en plus diluées. En 1 se trouve le bois le plus épuisé avec la solution la plus diluée.

La circulation des solutions, le déchargement et chargement du bois se font en deux phases :

Suivant les flèches 1 du schéma, on évacue la solution 5 vers l'opération suivante, à savoir la pré-concentration et on fait circuler les solutions 4 dans 5, 3 dans 4, 2 dans 3, 1 dans 2, on évacue le bois épuisé de 1.

Suivant les flèches 2 du schéma, on charge 1 avec du bois neuf. On fait circuler les solutions de 5 dans 1, 4 dans 5, 3 dans 4, 2 dans 3.

On envoie de l'eau chaude dans 2. On réchauffe chaque autoclave à une température convenable (110 à 90°C) par injection de vapeur.

Ainsi, pour se rapporter aux positions de départ : 1 est devenu 5' (bois le plus riche au contact de la solution la plus concentrée), 5 est devenu 4', 4 est devenu 3', 3 est devenu 2' 2 est devenu 1' (bois le plus épuisé au contact de la solution la moins concentrée)

Après 1 à 2 heures de contact, on recommence les mêmes mouvements des solutions, déchargement et chargement du bois. En 24 heures, 18 mouvements peuvent être effectués.

1.1.2.1.3 Pré-concentration et décantation :

A la sortie de la batterie d'extraction, la solution récoltée appelée bouillon a une densité de 3° Baumé (Bé) environ, ce qui correspond sensiblement à une concentration de 5 à 6 % de matières sèches. La température du bouillon est de 90°C. Cette solution est à peu près limpide. Par refroidissement, cette solution se trouble et laisse déposer des insolubles.

Si on poursuit les opérations, c'est à dire la concentration, on obtiendra un extrait qui, mis en solution par le tanneur, donnera des solutions riches en insolubles ce qui occasionnera quelques difficultés au moment du tannage. Il est donc nécessaire d'éliminer ces insolubles.

L'expérience a montré que la quantité d'insolubles décantables variait avec la concentration et la température en passant par un maximum pour une concentration comprise entre 10 et 12 % et une température entre 15 et 18°C.

Ainsi, pour obtenir l'élimination convenable des insolubles il faut :

- Amener la concentration des bouillons de 5-6 % à 10-12 %
- Refroidir les bouillons ainsi pré-concentrés à 15-18°C
- Décanter et éliminer les insolubles formés

La pré-concentration se fait au moyen d'appareils semblables à ceux utilisés pour la concentration décrite dans le paragraphe suivant. La solution sortant de la pré-concentration a une teneur de 10-12 % de matières sèches et une température de 80-85°C. A partir de là, elle va parcourir le circuit représenté sur la figure 3. Il s'agit de refroidir cette solution et de la faire décanter. En même temps, la solution décantée et limpide est réchauffée pour être envoyée à la concentration.

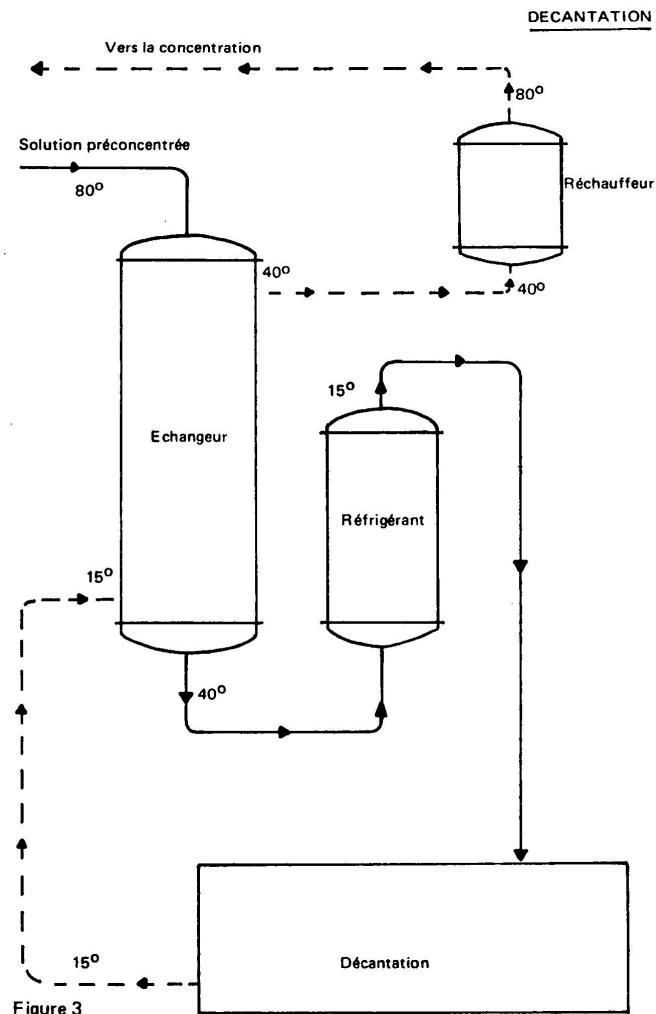


Figure 3: Schéma de décantation de la solution pré-concentrée.

La solution pré-concentrée traverse un échangeur dans lequel elle est refroidie par la solution décantée circulant en sens inverse. Ainsi, la solution pré-concentrée se refroidit de 80 à 40°C, inversement la solution décantée se réchauffe de 15 à 40°C

La solution décantée passe ensuite dans un réchauffeur d'où elle sort à 80-85°C pour être envoyée à la concentration.

La solution pré-concentrée traverse ensuite un réfrigérant d'où elle sort vers 15-18°C. Elle est alors envoyée dans des cuves où elle reste au repos 24 heures. Les insolubles tombent au fond sous forme de boue. Lorsque la solution limpide aura été renvoyée dans le circuit, la boue est pompée pour être introduite dans la batterie d'extraction au niveau de l'autoclave renfermant le bois le plus épuisé. Ainsi les insolubles sont retenus par les copeaux, les produits solubles passent dans les bouillons de la batterie d'extraction.

1.1.2.1.4 Concentration :

La concentration des solutions consiste à faire évaporer l'eau pour augmenter la teneur en matières sèches de la solution.

Dans une première phase, on atteint une concentration de l'ordre de 50 % de matières sèches (25° Bé). On obtient un extrait liquide. Pendant longtemps, les extraits furent livrés sous cette forme à la tannerie.

Dans une deuxième phase, on passe de l'extrait liquide à l'extrait sec, généralement en poudre, renfermant moins de 10 % d'eau.

L'évaporation de l'eau est conduite sous pression réduite et par conséquent à une température relativement basse (inférieure à 100°C) afin d'éviter l'hydrolyse et l'oxydation du tanin. Deux types d'appareils peuvent être utilisés pour cette opération : les évaporateurs à caisse verticale et les évaporateurs Kestner.

L'évaporateur à caisse verticale est composé essentiellement d'une cuve cylindrique surmonté d'un dôme également cylindrique. Dans la moitié inférieure de la cuve se trouve un faisceau tubulaire dans lequel est envoyée de la vapeur pour chauffer le liquide contenu dans l'appareil. Dans le dôme sont disposées des chicanes (brise mousse) pour empêcher les mousses formées par l'ébullition du liquide d'être entraînées dans le circuit vapeur.

Les appareils sont groupés en série de 3 ou 4. L'ensemble prend le nom de triple effet ou quadruple effet. Pour décrire le principe de fonctionnement de ces appareils, on étudiera le cas triple effet représenté sur la figure 4.

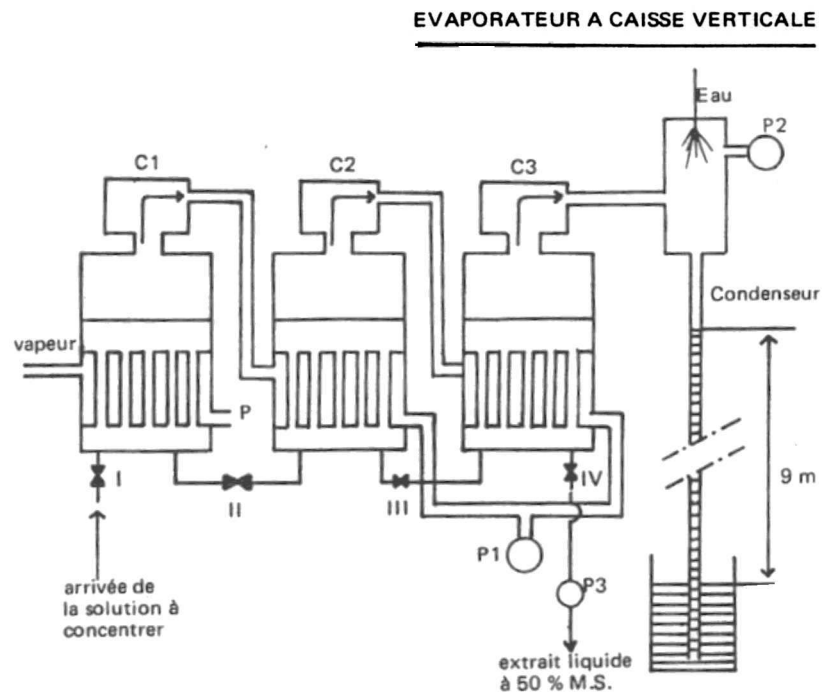


Figure 4: Schéma d'un évaporateur à caisse verticale

En ordre de marche, les caisses renferment des solutions de plus en plus concentrées de C1 à C3. Dans cette dernière on obtiendra l'extract liquide à environ 50 % de matières sèches, soit environ 25° Bé.

Le faisceau tubulaire de C1 est alimenté par de la vapeur basse pression provenant de la source de vapeur de l'usine. En chauffant la solution contenue dans C1, la vapeur se condense et l'eau condensée est évacuée en P dans le circuit général de purge. La solution entre en ébullition, la vapeur formée passe dans le faisceau tubulaire de C2. En chauffant la solution contenue dans C2, la vapeur se condense provoquant une dépression en C1. L'eau condensée dans le faisceau tubulaire de C2 est extraite par la pompe P1. La solution contenue dans C2 entre en ébullition, la vapeur formée passe dans le faisceau tubulaire de C3. En chauffant la solution contenue dans C3, la vapeur se condense provoquant une dépression en C2. L'eau condensée dans le faisceau tubulaire de C3 est extraite par la pompe P1. La solution contenue dans C3 entre en ébullition, la vapeur formée arrive dans le condenseur barométrique où elle se condense provoquant ainsi une dépression en C3. La pompe P2 est une pompe à vide qui maintient la dépression en éliminant les incondensables.

Ainsi s'établit un équilibre des conditions d'ébullition dans chaque appareil qui sont approximativement les suivantes :

Pour C1 : température d'ébullition 84°C, pression 0.56 bar (dépression 333 mm de mercure)

Pour C2 : température d'ébullition 70°C, pression 0.30 bar (dépression 540 mm de mercure)

Pour C3 : température d'ébullition 54°C, pression 0.15 bar (dépression 650 mm de mercure)

La solution à concentrer arrive dans C1 par la vanne I. Elle passe en C2 par la vanne II, en C3 par la vanne III et en IV on extrait la solution concentrée (extrait liquide à 50 % de matières sèches) au moyen d'une pompe P3, car il faut vaincre la dépression qui règne en C3.

Cette circulation se fait en continu, pour cela on règle l'ouverture des vannes I, II, III et IV afin de maintenir le niveau de liquide à peu près constant dans les trois appareils.

L'évaporateur Kestner est très différent de la caisse verticale et son fonctionnement est basé sur le phénomène d'" ascension " des liquides.

Prenons un tube fermé à la partie inférieure, de faible diamètre et très long, enfermé dans une jaquette chauffante. On remplit ce tube jusqu'au tiers de sa hauteur environ avec la solution à concentrer. En chauffant, le liquide entre en ébullition, la vapeur d'eau formée s'élève à très grande vitesse, elle entraîne le liquide dans un mouvement ascendant, le plaquant en une mince pellicule contre la paroi du tube. Au fur et à mesure de l'ascension contre la paroi chaude, l'eau s'évapore et la solution qui arrive au sommet du tube est beaucoup plus concentrée que la solution de départ. Toute cette action se passe à grande vitesse et le rendement de l'évaporation est très élevé.

Un évaporateur Kestner est constitué d'un faisceau tubulaire de 7 mètres de hauteur enfermé dans une enceinte chauffée. La solution à concentrer est introduite à la base du faisceau. A la partie supérieure du faisceau arrive à grande vitesse la vapeur entraînant la solution concentrée. Pour séparer liquide et vapeur, le mélange passe dans un séparateur tangentiel pourvu à l'intérieur d'une chicane centrifuge. Le liquide est projeté sur la paroi et se rassemble au fond du séparateur, la vapeur s'échappe au centre par la partie supérieure. Ces appareils peuvent être groupés en multiples effets (voir figure 5). L'ensemble fonctionne alors dans les mêmes conditions de température et de pression que les multiples effets à caisses verticales décrits précédemment.

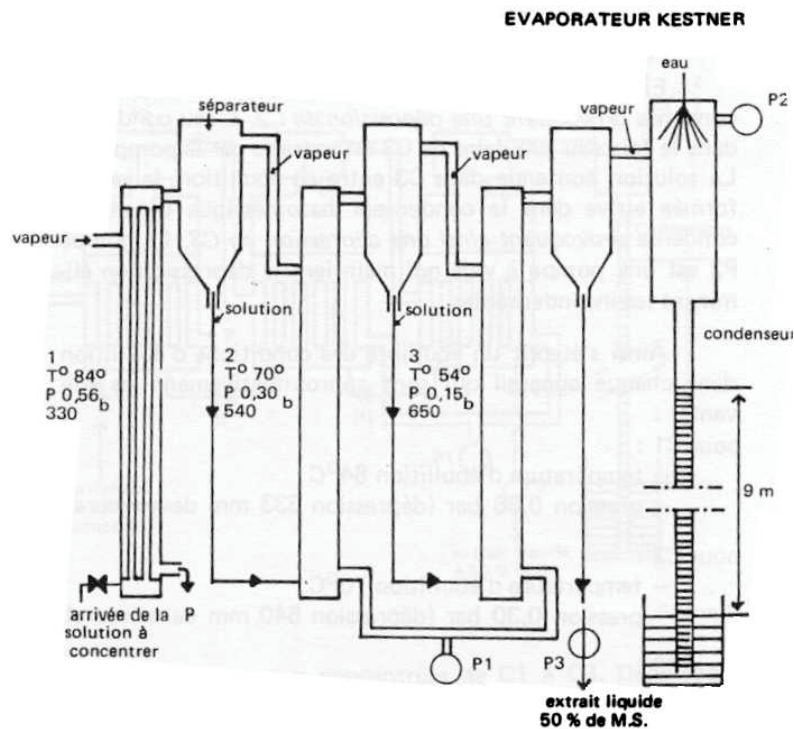


Figure 5 : *Evaporateur de type Kestner*

1.1.2.1.5 Obtention de l'extrait solide (poudre) :

Les extraits tanniques ne sont que rarement livrés à l'état liquide mais le plus généralement à l'état d'extraits solides en poudre. Il s'agit donc de déshydrater l'extrait liquide obtenu précédemment.

Le moyen le plus répandu aujourd'hui est l'atomiseur. L'opération consiste à pulvériser l'extrait liquide sous forme de très fines gouttelettes (d'un brouillard) dans une enceinte traversée par un courant d'air chaud. L'eau s'évapore presque instantanément et les gouttelettes se transforment en poussière. Il suffit ensuite de séparer ces particules solides de l'air et de la vapeur d'eau.

Schématiquement (figure 6), l'installation comprend : une chambre cylindro-conique (atomiseur), suivie de deux ou trois séparateurs tangentiels (cyclones). L'ensemble est traversé par un courant d'air chaud à 120°C.

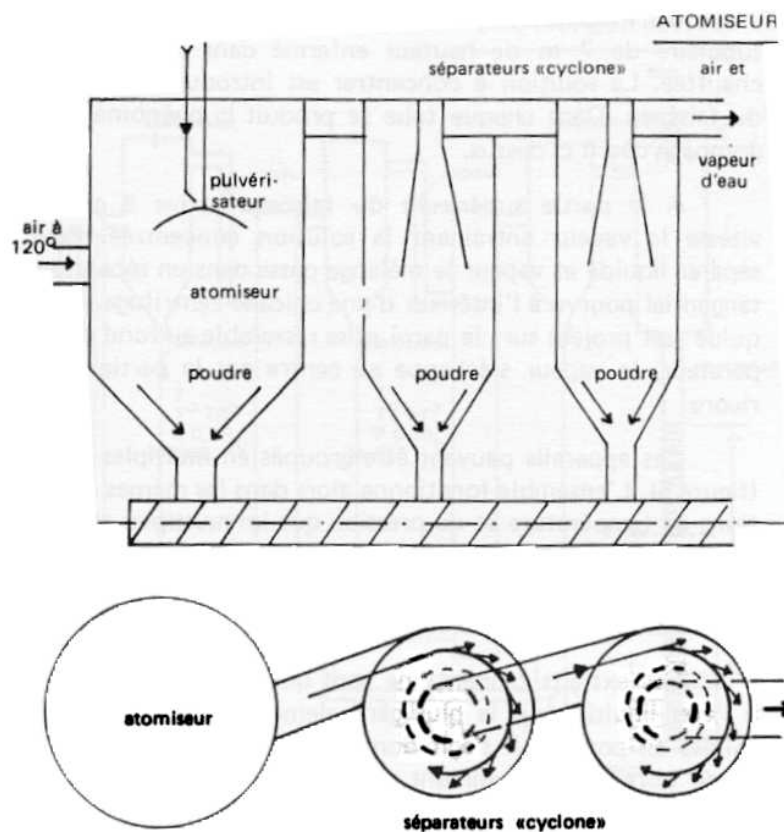


Figure 6 : Atomiseur

La solution préalablement réchauffée est pulvérisée dans l'atomiseur, généralement par un dispositif mécanique. Les gouttelettes se transforment en particules solides, une petite partie se rassemble au fond de l'atomiseur, la plus grande partie est entraînée par l'air et la vapeur d'eau. Ce mélange passe dans les séparateurs tangentiels, les particules solides projetées contre la paroi tombent au fond des appareils, l'air et la vapeur d'eau s'échappent par la partie centrale vers le séparateur suivant, puis dans l'atmosphère. La poudre est alors évacuée vers l'ensachage.

1.1.2.2 Fabrication de l'extrait de bois de quebracho :

L'extrait de quebracho est préparé à partir du bois du même arbre. La technique de séparation de l'extrait est sensiblement la même que celle décrite pour l'extrait de châtaignier. Cependant, pour le quebracho, il n'y a pas la phase de décantation.

L'extrait obtenu après évaporation à sec présente une propriété particulière : il n'est pas soluble dans l'eau froide (température ambiante). Il se dissout dans l'eau chaude à 80-100°C et par

refroidissement la solution se trouble, et après filtration, on peut constater que le filtrat ne renferme qu'une faible quantité de tanin. Cet extrait s'appelle extrait de quebracho brut soluble à chaud. Sous cette forme, ce produit est difficilement utilisable dans les méthodes de tannage classiques où l'on opère à température ambiante ou au maximum à 30°C.

Il est donc nécessaire de solubiliser l'extrait brut. C'est en 1897 que Lepetit, Dolfus et Gansser ont breveté un procédé dit de sulfitation permettant d'atteindre ce but. On traite une solution concentrée (50 % de matières sèches) d'extrait de quebracho brut par de l'hydrogénosulfite de sodium (bisulfite de sodium NaHSO_3) à chaud sous pression en autoclave. Après ce traitement on obtient un produit parfaitement soluble dans l'eau froide. Après évaporation à sec, on se trouve en présence de l'extrait de quebracho sulfité soluble à froid.

L'extrait de quebracho sulfité est un tanin doux. Il pénètre rapidement dans la peau en tripe; le cuir obtenu n'a pas un indice de tannage élevé, il est souple, de couleur claire. En modérant le traitement de sulfitation, généralement en diminuant la proportion d'hydrogénosulfite de sodium, on n'obtient qu'une solubilisation partielle. On prépare ainsi l'extrait de quebracho mi-soluble dont les solutions, troubles à froid, renferment un fort pourcentage de tanin soluble. Ce genre de produit est utilisé en particulier pour le retannage de certains cuirs au chrome pour lesquels on recherche un effet de remplissage important.

1.1.2.3 Fabrication de l'extrait de mimosa :

L'extrait de mimosa est préparé à partir de l'écorce de l'arbre. La technique est semblable à celle décrite pour la préparation de l'extrait de bois de châtaignier. Il n'y a pas de phase de décantation proprement dite, le tanin étant soluble à toutes les températures. Comme les autres extraits tanniques, les produits commerciaux sont généralement présentés sous forme d'extrait poudre atomisé.

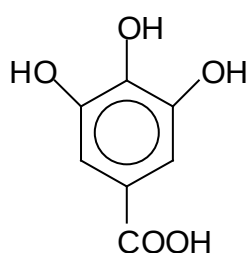
C'est un tanin doux qui pénètre rapidement dans la peau en tripe et s'y fixe en quantité plus importante que ne le fait le quebracho. Le cuir obtenu est de couleur claire, moins rose que celui obtenu avec le quebracho, l'indice de tannage est relativement élevé.

1.1.3 Classification générale des tanins :

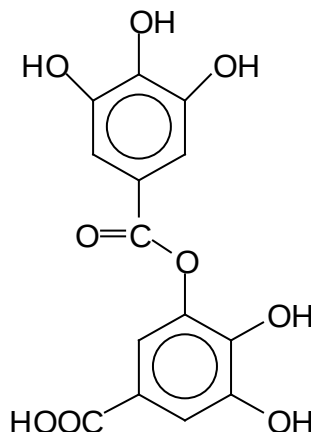
Du point de vue de la composition chimique, on distingue deux grandes familles de tanins : les tanins hydrolysables et les tanins condensés ou flavonoïdes.

1.1.3.1 Tanins hydrolysables :

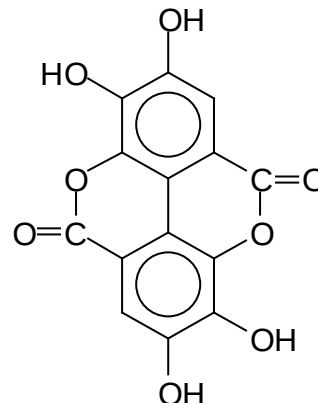
Les tanins hydrolysables sont constitués de produits phénoliques simples : ce sont des esters d'acide gallique et de ses dimères (acide digallique, acide ellagique) et de monosaccharides (surtout le glucose). Les tanins hydrolysables sont souvent divisés en gallotanins, conduisant à de l'acide gallique après hydrolyse ou en ellagitanins libérant de l'acide ellagique après hydrolyse [Jurd, 1962] (Figure 7).



Acide gallique



Acide digallique



Acide ellagique

Figure 7: Différents types de tanins hydrolysables

Ils ont déjà été utilisés comme substituts partiels du phénol dans la fabrication de résines phénol formaldéhyde [Kulvik, 1976 ; 1977], néanmoins leur utilisation reste des plus limitées dans le domaine des colles du fait de leur basse réactivité avec le formaldéhyde. Au contraire, l'utilisation des tanins de châtaignier et de Tara est importante dans l'industrie du tannage.

1.1.3.2 Tanins condensés :

Les tanins condensés sont constitués d'unités flavonoïdes. Présentant différents degrés de polymérisation, ils sont associés à leurs précurseurs : catéchines (flavanes-3-ols), leucoanthocyanes (flavanes-3,4-diols) [Drewes et Roux, 1963 ; Roux et Paulus, 1961] et à des carbohydrates dont la plus ou moins grande proportion influence la viscosité et la réactivité du tanin.

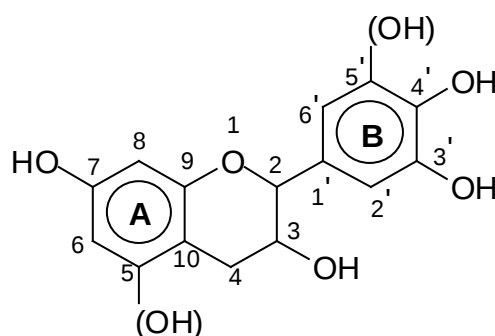


Figure 8: Schéma d'un flavonoïde et sa numérotation

Comme le montre le schéma en figure 8, il est possible d'obtenir deux types d'anneau A et deux types d'anneau B :

Anneau A porte un seul groupe hydroxyle en C7 : anneau résorcinol

Anneau A porte deux groupes hydroxyles en C5 et C7 : anneau phloroglucinol

Anneau B porte deux groupes hydroxyles en C3' et C4' : anneau catéchol

Anneau B porte trois groupes hydroxyles en C3', C4' et C5' : anneau pyrogallol

A partir de ces différents types d'anneaux, il a été défini une nomenclature des polyflavonoïdes [Porter, 1988] :

Anneau A type phloroglucinol et anneau B type pyrogallol : prodelphinidine (l'élément de base est la gallocatéchine)

Anneau A type phloroglucinol et anneau B type catéchol : procyanidine (l'élément de base est la catéchine)

Anneau A type résorcinol et anneau B type pyrogallol : prorobinetidine (l'élément de base est le robinetinidol)

Anneau A type résorcinol et anneau B type catéchol : profisetidine (l'élément de base est le fisetinidol)

Les tanins condensés sont toujours constitués d'un mélange aux proportions diverses des quatre types de polyflavonoïde définis ci-dessus. Ainsi pour le type d'anneau A, la fréquence d'anneau de type phloroglucinol vis à vis du type résorcinol permet de déterminer la réactivité du tanin vis à vis d'un aldéhyde et de présager de la qualité du réseau d'enchevêtrement. Pour l'anneau B, la fréquence des anneaux de type pyrogallol vis à vis de ceux de type catéchol influe sur l'ouverture de l'hétérocycle pyranique et détermine le type de réarrangement à envisager pour la structure sous conditions alcalines ou basiques [Pizzi et Stephanou, 1994 (1), (2)].

Une technique d'analyse ^{13}C RMN des tanins condensés a permis de mettre en évidence les types de polyflavonoïdes rencontrés pour un tanin déterminé. Néanmoins cette méthode ne permet pas de différencier les prodelphinidines des procyanidines, ni les prorobinetinidines des profisetinidines [Thompson et Pizzi, 1995]. C'est la raison pour laquelle on compare (prodelphinidines + procyanidines) à (prorobinetinidines + profisetinidines).

D'après Roux et al. en 1975, seuls les flavonoïdes de type flavan-3-ol et flavan-3,4-diol participent à la formation des tanins condensés. En effet, le groupe carboxyle en position 4 des autres types de flavonoïde réduit le caractère nucléophile et occupe une des positions de condensation. La substitution méta de l'anneau A de type résorcinol des flavan-3,4-diols par les groupes hydroxyles et l'oxygène de l'hétérocycle crée une très forte nucléophilie pour les positions C6 et C8. Ainsi, les unités des tanins condensés sont principalement liées par des liaisons 4-6 et 4-8. La première étape de réaction de condensation est la formation de proanthocyanidines dimères appelés aussi biflavonoïdes.

On parle réellement de tanins condensés pour une répétition de 3 à 8 unités de flavonoïdes. De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de ces tanins condensés [Roux, 1972 ; Roux et al, 1975 et 1976 ; Pizzi, 1980].

Il a été montré qu'il existait des réactions radicalaires d'autocondensation des tanins polyflavonoïdes conduisant à la formation et au durcissement d'un réseau d'enchevêtrement sans addition d'aldéhyde mais en présence de bases ou d'acides faibles de Lewis [Meikleham et al., 1994 ; Pizzi et al., 1995 (1); Pizzi et Meikleham, 1995 ; Merlin et Pizzi, 1996 ; Masson et al., 1996 (1), (2) ; Masson et al., 1997 (3)]. Une résine est ainsi formée, qui ne dégage pas de formaldéhyde libre mais qui est néanmoins utilisable uniquement en intérieur [Pizzi et al., 1995 (2) ; Pizzi, 1994].

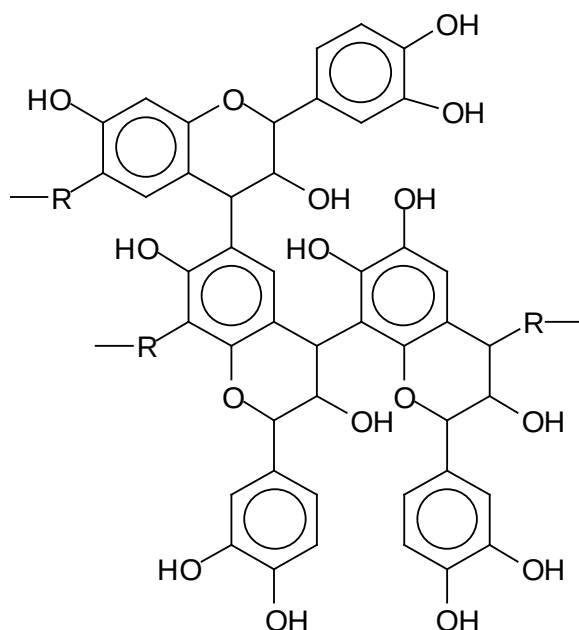


Figure 9: Exemple de réticulation de trois flavonoïdes

L'analyse thermomécanique en flexion trois points a permis de quantifier l'enchevêtrement du réseau par détermination du nombre moyen de degré de liberté des segments de polymères au cours de l'autocondensation des tanins [Garcia et Pizzi, 1998, (1)]. Dans l'analyse des thermogrammes obtenus, l'augmentation du module d'Young est liée à deux phénomènes : la progression de la réaction d'autocondensation du tanin par paliers successifs correspondant aux différences de réactivités des sites disponibles sur l'anneau A et l'anneau B mais aussi l'autocondensation à basse température initiale. Cette autocondensation conduit à la formation de polymères linéaires dont la longueur augmente jusqu'à une valeur limite qui dépend de la température et de la concentration, longueur critique à partir de laquelle se forme un réseau d'enchevêtrement de ces polymères linéaires, et qui correspond à un autre palier sur la courbe du Module d'Young [Garcia et Pizzi, 1998, (2)]. Dans le cadre de résines de type phénol - formaldéhyde, l'analyse TMA a permis de mettre en évidence le point de gel, correspondant au début de l'augmentation du Module d'Young, et le début de la vitrification de la résine, correspondant au point d'inflexion de la courbe du module [Yin et al, 1995 ; Riesen et Sommerauer, 1983 ; Hofmann et Glasser, 1990]. Dans le cas des tanins condensés qui sont des composés phénoliques complexes, il n'est pas possible de définir ces deux points, puisque la courbe du Module d'Young comporte plusieurs pics et plusieurs paliers. Ainsi, on identifiera les différents points d'inflexion obtenus, à savoir les pics de la dérivée première du module, suivant leur ordre d'apparition : le premier point d'inflexion est identifié comme le début de l'enchevêtrement des polymères linéaires, sorte de pseudovitrification, suivi par le vrai début de

la vitrification due à la formation du réseau d'enchevêtrement tridimensionnel induit par la réactivité des sites de l'anneau A, et enfin le renforcement du réseau précédemment formé par réactions sur les sites de l'anneau B [Garcia et Pizzi, 1998, (2)].

En considérant les mécanismes réactionnels radicalaires, on connaît la capacité des phénols à produire des radicaux phénoxyles (de type $\Phi-O^{\bullet}$) plutôt stables qui sont capables de retarder ou d'inhiber la progression de la polymérisation radicalaire des tanins [Allcock et Lampe, 1990 ; Seymour et Carraher, 1992]. Il est donc intéressant, en se basant sur les connaissances issues de l'étude des finitions pour la protection du bois, de considérer les capacités antioxydantes des tanins. Ces propriétés antioxydantes sont évaluées par l'aptitude à former rapidement ou non des radicaux : soit par transfert de radicaux préexistants chez les tanins comme nous venons de le voir vers un radical phénoxyle plus stable, soit par action de l'irradiation lumineuse sur le tanin, évaluée par la vitesse de disparition des radicaux phénoxyles formés. Cette étude a été menée par Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique et a permis de déterminer dans le cas de l'étude des tanins, quatre paramètres classés par ordre décroissant d'importance qui influent sur leurs capacités antioxydantes, à savoir :

- L'état colloïdal de la solution de tanin, lié à la présence de carbohydrates [Masson et al., 1996 (1) ; (2)]
- Stéréochimie des tanins étudiés liée à la facilité de formation des liaisons interflavonoïdes [Zalacain et al., 2002]
- Facilité d'ouverture de l'hétérocycle pyranique
- Nombre de groupes hydroxyles présents sur l'anneau A et l'anneau B du tanin

Ainsi, on peut en déduire que les tanins condensés possèdent des propriétés antioxydantes incontestablement supérieures aux tanins hydrolysables, et que le tanin de quebracho est un meilleur antioxydant que le tanin de mimosa [Noferi et al., 1997].

Diverses techniques d'analyse ont également permis d'isoler et d'identifier les molécules constituant les tanins ainsi que leur degré de polymérisation par chromatographie liquide haute performance [Cheynier et al., 1999], et par chromatographie à perméation de gel [Cadahía et al., 1996]. La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet [Kirby et al, 1953 ; Muralidharan, 1997] permet d'identifier globalement la famille d'un tanin, alors que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de définir un tanin donné [Nakagawa et Sugita, 1999]. La spectroscopie dans le proche infrarouge a également aidé à analyser un extrait de tanin, en

déterminant la part d'extractibles, de tanins et de non tanins pour une espèce de tanin donnée [Donkin et Pearce, 1995].

Dans les dernières années, une technique innovante a été développée. La spectrométrie de masse MALDI-ToF permet d'évaluer le poids moléculaire des fragments polymères. L'introduction de cette technique dans l'investigation des tanins [Pasch et al., 2001] a permis une meilleure connaissance des enchaînement des flavonoïdes dans les polymères tanniques.

Les tanins condensés sont beaucoup plus intéressants dans la chimie des adhésifs parce qu'ils conduisent aux mêmes types réactions que les phénols avec des durcisseurs comme les aldéhydes dans un environnement acide ou basique.

Les réactions de polycondensation des tanins sont connues seulement depuis 1952 grâce à McLean et Gardner qui les ont utilisés comme adhésifs à bois. Plus récemment, la part des tanins a fortement augmenté dans l'application du collage de bois, de carton ondulé ou de différents types de panneaux de particules, OSB et contreplaqué et sont maintenant commercialisés.



Figure 10 : Panneau collé avec une résine tanin-hexamine.

En résumé, il est possible de faire une classification des principaux extraits de tanins condensés en fonction de la nature du polyflavonoïde majoritaire, du type d'enchaînement et du degré de polymérisation.

Extraits	<i>Types des flavonoïdes</i>	<i>Enchaînement</i>	<i>Degré de polymérisation</i>	<i>Aspect</i>
Mimosa (<i>Acacia Mearnsii</i> ou <i>mollissima</i>)	prorobinetidine	4-6	Elevé	
Quebracho (<i>Schinopsis Balansae</i>)	profisetidine	4-6	Elevé	
Pin (<i>Pinus Radiata</i>)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
Pecan (<i>Carya Illinoensis</i>)	procyanidine	4-8	Très Elevé	
Gambier (<i>Uncaria Gambir</i>)	procyanidine	4-8	Bas	

Table 2: Classification des différents types de tanins condensés.

1.2 Réactivité des tanins condensés :

La relative accessibilité et/ou réactivité des flavonoïdes a été étudiée grâce à la bromation sélective dans la pyridine de modèles des familles du phloroglucinol et du résorcinol. On peut alors observer la bromation préférentielle de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine en C8 [Roux et al, 1975], et c'est uniquement lorsque ce site est occupé que la substitution commence en C6. Le noyau B n'est pas réactif à moins qu'il n'y ait un excès de réactif de bromation : on observe alors un faible degré de substitution en C6'. La séquence de bromation de la (+)-tétra-O-méthylcatéchine (8>6>6') est présentée sur la figure 11 A.

Cependant, pour le résorcinol équivalent, la (-)-tri-O-méthylfustine, la séquence de substitution devient 6>8>6' comme montre la figure 11 B.

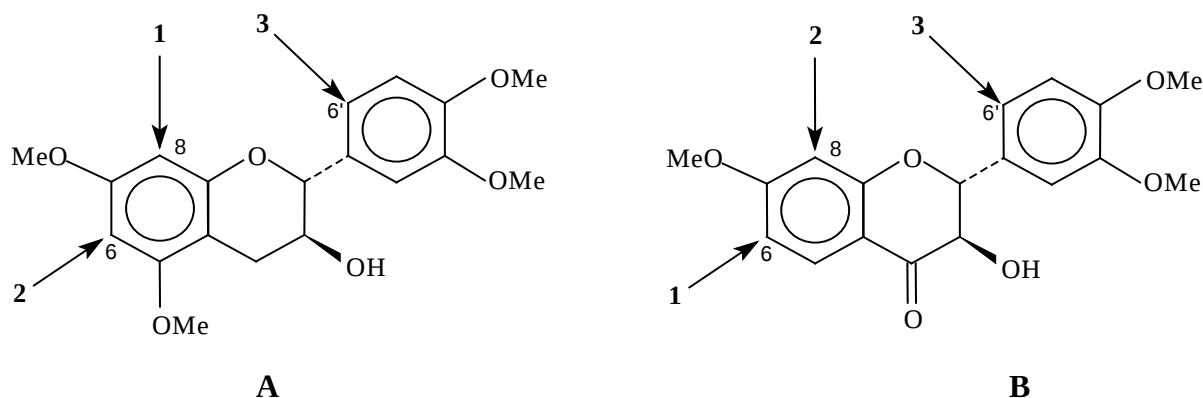


Figure 11: Représentation des sites réactifs des flavonoïdes par bromation

La substitution préférentielle des flavonoïdes de type phloroglucinol en C8 et de type résorcinol en C6 doit vraisemblablement être liée à la plus grande accessibilité de ces sites. En utilisant le résorcinol comme modèle simplifié, il apparaît que les di-, tri- et tétramères formés lors de la réaction (en milieu acide ou alcalin) de celui-ci avec le formaldéhyde, ne privilégient pas la position en *ortho* des deux groupements hydroxydes. Cette substitution préférentielle qui semble être respectée dans la structure des biflavonoïdes, et confirmée par les réactions de modèles phénoliques, n'est cependant pas respectée à un degré de réticulation supérieur.

1.2.1 Réaction avec les aldéhydes

Les tanins étant de nature phénolique, ils réagissent de la même manière que les phénols, aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. L'augmentation de l'alcalinité du milieu augmente la nucléophilie du phénol, tout spécialement vers pH=8 où des ions phénates sont formés. Les sites nucléophiles présents sur le noyau A de n'importe quel flavonoïde tendent à être plus réactifs que ceux du noyau B. Ceci est dû aux groupements vicinaux hydroxyles qui provoquent une activation de la globalité du noyau B sans localisation de la réactivité comme cela se produit sur le noyau A. Le formaldéhyde réagit avec les tanins lors d'une polymérisation faisant intervenir des ponts de type méthylène entre les sites réactifs des flavonoïdes, principalement ceux des noyaux A.

Dans les molécules de tanins condensés, seul subsiste un site hautement réactif, l'autre étant engagé dans une liaison interflavonoïde. Les flavonoïdes à noyaux A de type résorcinol (tanins de Mimosa) montrent une réactivité vis-à-vis du formaldéhyde comparable, ou légèrement inférieure, à celle du résorcinol [Rossouw *et al*, 1980 ; Pizzi, 1978]. Les noyaux B de type pyrogallol ou catéchol ne sont donc pas réactifs, sauf lorsqu'il y a formation d'anions à des pH relativement élevés (≈ 10) [Roux *et al*, 1975]. Parfois, les noyaux B de type catéchol sont réactifs à température plus élevée [Osman *et Pizzi*, 2002]. Malheureusement la réactivité des noyaux A vis-à-vis du formaldéhyde est alors tellement élevée que la trop faible durée de conservation des résols tanins- formaldéhyde les rend industriellement inutilisables [Pizzi, 1978].

En pratique, seuls les noyaux A interviennent dans la formation du réseau tridimensionnel. Cependant, il suffit d'un faible degré de condensation avec le formaldéhyde pour que la taille et la configuration des molécules de tanins leur imposent l'immobilité, ceci à un point tel que les sites réactifs sont alors trop éloignés pour que puisse s'établir un pont de type méthylène [Roux *et al*, 1975]. Le résultat en est une polymérisation incomplète, d'où faiblesses et fragilisations souvent caractéristiques des adhésifs tanins-formaldéhyde. Cependant, certaines indications suggèrent que dans des milieux légèrement acides ou basiques avec un excès de résorcinol, les noyaux B de type pyrogallol sont capables de réagir avec le formaldéhyde [Pizzi, 1977]. Ainsi, lors de l'étude de molécules modèles à température ambiante, Pizzi a observé la formation de dimères pyrogallol-formaldéhyde, ainsi que de dimères et de trimères résorcinol-formaldéhyde. Ceci indique qu'en dépit d'une participation limitée des noyaux B dans la formation d'un réseau tridimensionnel tanin-formaldéhyde, un tel réseau reste toujours faible.

Afin de résoudre ce problème, des agents de réticulation comme des résines phénoliques ou aminoplastes à fort taux de polymérisation ont été utilisées, elles permettent l'établissement de liaisons entre des sites trop distants pour être reliés par un pont de type méthylène [Pizzi *et Scharfetter*, 1978; Pizzi *et Roux*, 1978].

Bien que le catéchol et les noyaux B de type catéchol ne réagissent pas avec le formaldéhyde à des pH inférieurs à 10, l'addition d'acétate de zinc permet aux noyaux B de type catéchol de réagir avec le formaldéhyde à ces pH, la gamme optimale de pH étant de pH 4.5 à pH 5.5, comme le montre la plus grande quantité de formaldéhyde consommée [Hillis et Urbach, 1959]. L'acétate de zinc permet donc une réticulation du système sans employer de résines synthétiques phénoliques ou aminoplastes. Ainsi l'utilisation d'une petite quantité d'acétate de zinc (5 à 10% par rapport à la résine solide) permet un haut degré de réticulation ne conférant cependant pas au réseau une force comparable à celle obtenue grâce à l'addition de résines synthétiques [Osman and Pizzi, 2002].

Si l'on considère la dépendance de la réaction tanins-formaldéhyde vis-à-vis du pH, il est généralement reconnu que la réaction des tanins de Mimosa avec le formaldéhyde est plus lente entre 4.0 et 4.5 et, pour les tanins de Pin, entre 3.3 et 3.9. La quantité de formaldéhyde réagissant avec ces tanins, dans ces domaines de pH, est tout naturellement la plus faible [Plomley, 1966].

A pH neutre, le formaldéhyde réagit rapidement avec les unités monomères en C6 et C8, mais également en C2' et C6' des noyaux B de type catéchol ou pyrogallol bien que plus lentement. La figure 1 dans [Pizzi, 1980], montre la dépendance du temps de gel du tanin de Mimosa avec le formaldéhyde en fonction du pH à 100°C.

Le formaldéhyde est l'aldéhyde généralement utilisé lors de la préparation et du durcissement d'adhésifs à base de tanins. Il est normalement additionné aux tanins en solution, au pH désiré, sous la forme de formaline liquide ou sous la forme du paraformaldéhyde polymère, capable de se dépolymériser rapidement en milieu alcalin.

L'hexaméthylènetétramine (hexamine) peut également être utilisée; elle se décompose en effet, dès 65°C, en formaldéhyde. L'hexamine instable en milieu moyennement acide mais devient plus stable lorsque le pH augmente. Cependant, en milieu alcalin, la libération de formaldéhyde peut ne pas être aussi rapide et efficace que décrite par [Saayman, 1971].

En milieu acide, l'hexamine (soluble dans l'eau jusqu'à 50% en masse) se décompose en 6 molécules de formaldéhyde et 4 molécules d'ammoniac. En milieu alcalin, seules 3 molécules de formaldéhyde sont libérées, accompagnées par la formation de triméthylamine. Ainsi, en milieu alcalin, l'hexamine ne libérant du formaldéhyde qu'à partir de 65°C, les solutions d'hexamine et de tanins de Mimosa ont une durée de vie en pot très importante à température ambiante [Pizzi, 1977]. Il a cependant déjà été rapporté que les réseaux formés lors de l'utilisation de l'hexamine comme durcisseur ne résistent pas à l'eau bouillante [Saayman, 1971], contrairement à ceux formés lors de l'utilisation de la formaline ou du paraformaldéhyde. L'ammoniac libéré serait responsable de cette faiblesse. Quelques auteurs [Pizzi, 1977; McLean et Gardner, 1952] ont

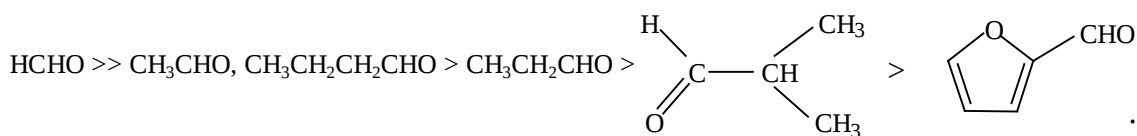
montré que la présence d'hexamine permettait l'existence de liaisons aussi solides, si ce n'est plus, que le paraformaldéhyde, mais seulement en milieu alcalin; ceci peut être attribué à la formation de triméthylamine et non d'ammoniac avec moins de dommages au réseau formé.

La réaction du formaldéhyde avec les tanins peut être contrôlée par addition d'alcool, une partie du formaldéhyde est alors stabilisée par formation d'hémiacétals, par exemple $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, si l'on utilise le méthanol [Scharfetter et al, 1977]. Lorsque l'adhésif est durci (en augmentant la température), l'alcool est libéré à vitesse constante et le formaldéhyde, progressivement reformé à partir des hémiacétals, s'évapore moins qu'en absence d'alcool. La présence de celui-ci permet donc de rendre le formaldéhyde non réactif, ce qui a pour conséquence d'augmenter la durée de vie en pot de tels adhésifs.

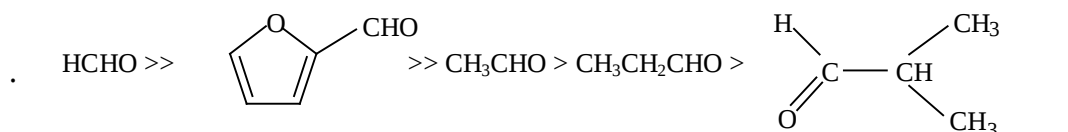
Si l'on ne perd pas de vue le fait que les sites réactifs sont parfois trop éloignés les uns des autres pour permettre l'établissement de ponts de type méthylène, et ainsi la création d'un réseau optimum, d'autres aldéhydes, mais cette fois-ci à caractère bifonctionnel, peuvent être utilisés comme substituts du formaldéhyde. Parmi eux, l'un des plus fréquemment employés est le furaldéhyde. Bien qu'il réagisse lentement avec les phénols [Plomley, 1966], le furaldéhyde se révèle être, lorsqu'il est utilisé conjointement avec le formaldéhyde, un agent de réticulation efficace et un excellent plastifiant pour les adhésifs à base de tanins [Pizzi, 1978].

Le glutaraldéhyde réagit quant à lui avec les tanins en formant un précipité beaucoup plus lentement que le formaldéhyde. Les cinétiques de réaction du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, de l'iso-butyraldéhyde et du furaldéhyde avec les tanins condensés de type résorcinol et phloroglucinol ont été étudiées [Rossouw, 1979]. Les mêmes études ont été menées sur des modèles simples, à savoir : le résorcinol, le phloroglucinol et le catéchol. Les tanins sont également capables de réagir avec le benzaldéhyde et le glyoxal.

Des différences notables ont été observées dans les vitesses de réaction des tanins de type résorcinol et phloroglucinol avec divers aldéhydes. Dans le cas des tanins de type phloroglucinol, les vitesses de réaction se classent ainsi:



Pour les flavonoïdes de type résorcinol, l'échelle de réactivité est la suivante:



Entre ces deux échelles de réactivité, la plus grande différence est la position du furaldéhyde. Si sa réactivité vis-à-vis des réactifs phénoliques et des flavonoïdes possédant un noyau A de type résorcinol est importante, elle est fortement limitée par des problèmes d'encombrement stérique dans le cas des flavonoïdes ayant un noyau A de type phloroglucinol. Dans le cas des flavonoïdes de type résorcinol, l'attaque de l'aldéhyde a lieu en C8 (figure 12 A), site considérablement moins encombré stériquement que le site C6 des flavonoïdes de type phloroglucinol (figure 12 B).

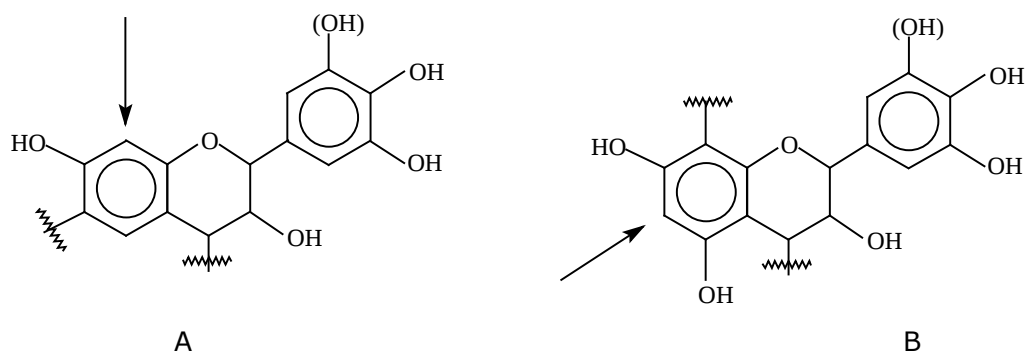


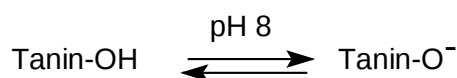
Figure 12. Sites d'attaque du formaldéhyde sur des flavonoïdes de type résorcinol (A) et de type phloroglucinol (B)

Un comportement similaire peut également être observé lorsque le phloroglucinol et le résorcinol sont utilisés comme modèles dans cette réaction. La position du furaldéhyde, dans l'échelle de réactivité avec ces deux phénols, est également dépendante de considérations stériques, sa réactivité est plus importante dans le cas du résorcinol que dans le cas du phloroglucinol [Rossouw, 1979].

La réaction des tanins avec les aldéhydes, en milieu alcalin, suit une loi cinétique du second ordre dans laquelle la vitesse est la suivante:

$$\text{Vitesse} = k_1[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-OH}] + k_2[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-O}^-] \quad (1)$$

avec:



A des pH supérieurs à 8.2, la réactivité est essentiellement due aux tannates formés. Le second terme de l'équation ci-dessus (k_2) l'emporte donc devant le premier, considéré comme négligeable. A l'inverse, à des pH inférieurs à 7.9, c'est le deuxième terme qui est considéré comme négligeable. En conséquence l'équation (1) peut-être subdivisée en deux équations (2) et (3), en fonction du pH:

$$\text{Vitesse} = k_1[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-OH}] \quad \text{pH} < 7.9 \quad (2)$$

$$\text{Vitesse} = k_2[\text{aldéhyde}] [\text{tanin-O}^-] \quad \text{pH} > 8.2 \quad (3)$$

La réaction des aldéhydes avec les produits de la réaction tanins/formaldéhyde suit également une loi cinétique du second ordre:

$$\text{Vitesse} = [\text{aldéhyde}] \sum_n k_n [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_n] \quad (4)$$

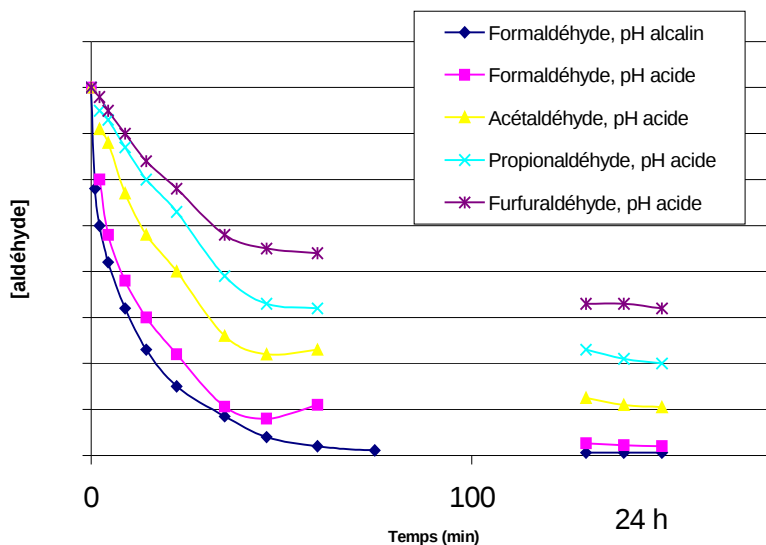


Figure 13 : Représentation schématique de la consommation d'aldéhydes en présence de tanin de Mimosa

La figure 13 nous donne un aperçu de la cinétique de consommation du formaldéhyde en présence de tanins de Mimosa. La partie initiale de la courbe est la somme des équations (1) et (4). La partie terminale correspond à la seule équation (4). Dans l'équation (1), les termes dépendant de la concentration en tanins hydroxyméthylés, obtenus après l'attaque initiale du formaldéhyde, peuvent être négligés au niveau des unités flavonoïdes, aucun autre site n'étant libre sur le noyau A pour une attaque du formaldéhyde.

Cette approximation ne peut plus être faite pour un flavonoïde polymère, bien que les tanins de type résorcinol et phloroglucinol soient trop instables et réactifs pour permettre une réaction, avec le formaldéhyde, via une condensation avec un autre noyau A [Pizzi, 1977].

L'équation de la vitesse globale peut être représentée ainsi:

$$\text{Vitesse} = k_{1+2} [\text{aldéhyde}] [\text{tanin-OH}^-]^a [\text{tanin-O}^-]^{1-a} + [\text{aldéhyde}] [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_n] \quad (5)$$

Où $[\text{tanin-OH}]$ est la concentration en tanins et $[\text{tanin-O}^-]^{1-a}$ est la concentration en tannates. A 25°C et pH = 9, les constantes cinétiques de la réaction du formaldéhyde avec les flavonoïdes des tanins de Mimosa prennent les valeurs $k_{1+2} = 4.61 \times 10^{-2} \text{ l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ et $\sum_n k_n = 3.3 \times 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ pour un rapport formaldéhyde : sites réactifs (sur les unités flavonoïdes liées) de 1:1 (pour les tanins de Mimosa, la moyenne des sites réactifs sur les unités liées est de 1.25).

En milieu acide, la réaction est également du second ordre, la situation devient alors très complexe, une grande variété d'espèces contribuant à la cinétique globale.

Dans le cas du formaldéhyde:

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} = & k_1 [\text{HCHO}] [\text{tanin-OH}] + k_2 [\text{CH}_2\text{OH}^+] + \\ & k_3 [\text{HCHO}] [\text{tanin-O} \text{H}^+_2] + k_4 [\text{CH}_2\text{OH}^+] [\text{tanin-OH}^+_2] + \\ & k_5 [\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{HCHO}] \sum_{n1} k_{n1} [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_{n1}] + \\ & [\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_{n2}] \end{aligned} \quad (6)$$

A partir de la figure 13 (pour les pH acides), il est possible d'évaluer la contribution du terme en k_5 . La forme de la courbe met en évidence le fait que le formaldéhyde est libéré plus qu'il n'est consommé. En combinant les termes en k_1 et k_2 et en négligeant les termes en k_3 , k_4 et k_{n2} , qui sont effectivement négligeables de pH 5 à 6, l'équation (6) à pH moyennement acide peut alors s'exprimer ainsi:

$$\text{Vitesse} = k_1' [\text{HCHO}] [\text{tanin}] + k_5 [\text{HCHO}_{\text{libéré}}] + [\text{CH}_2\text{OH}^+] \sum_{n2} k_{n2} [(-\text{CH}_2\text{-tanin-})_{n2}] \quad (7)$$

Les constantes cinétiques de la réaction du formaldéhyde avec les flavonoïdes des tanins de Mimosa prennent à pH 4.9 et à 25°C les valeurs $k_1 = 6.94 \times 10^{-3} \text{ l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ et $\sum_n k_n = 4.3 \times 10^{-4} \text{ l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ et $k_5 = -1.9 \times 10^{-4} \text{ l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ pour un rapport formaldéhyde : sites réactifs (sur les unités flavonoïdes liées) de 1:1.

Nous pouvons voir sur la figure 13 que la concentration en aldéhyde, en fonction du temps, montre clairement que deux réactions compétitives coexistent:

- la réaction de l'aldéhyde avec le tanin et avec les produits de faible poids moléculaire de la réaction aldéhyde-tanin; cette réaction est à l'origine de la consommation d'aldéhyde.
- l'aldéhyde qui s'est libéré est à nouveau prêt à réagir. Cette réaction est probablement due à la transformation des ponts de type méthylène éther instables initialement formés $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ en ponts de type méthylène $-\text{CH}_2-$.

Il est intéressant de noter que même si les ponts de type méthylène éther $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ ont déjà été isolés lors de la réaction phénol/formaldéhyde [Kulvik, 1977], leur existence lors de la réaction de produits phénoliques plus réactifs, comme le résorcinol ou le phloroglucinol, a été supposée mais n'a jamais pu être mise en évidence. Une analyse des produits des réactions résorcinol/formaldéhyde et phloroglucinol/formaldéhyde n'a montré aucune différence entre les produits obtenus en milieu acide et ceux obtenus en milieu alcalin [Roux et al, 1975; Scharfetter et al, 1977].

La figure 13 nous donne peut être les premières indications quant à l'existence de ces ponts de type méthylène éther lors de la réaction du résorcinol, du phloroglucinol et des noyaux A des flavonoïdes. La vitesse à laquelle ils se forment, puis disparaissent, explique bien évidemment la difficulté à les isoler alors que les produits de la réaction sont identiques, que le milieu soit acide ou alcalin. Il apparaît par ailleurs que les éthers formés lors de la réaction phénol-formaldéhyde se décomposent rapidement à des températures supérieures à 130°C , alors que la réactivité du résorcinol, du phloroglucinol et des noyaux A des flavonoïdes vis-à-vis du formaldéhyde, et par conséquent la formation et la décomposition de ponts de type méthylène éther, est maximale à des températures bien plus faibles (25°C). Ceci est tout naturellement dû à la tendance toujours présente qui pousse le pont de type méthylène éther à se recombinaison en pont de type méthylène, avec libération de formaldéhyde.

L'augmentation de la masse moléculaire de l'aldéhyde, et donc de son encombrement stérique, provoque une diminution du nombre d'éthers formés ainsi que de leur vitesse de formation [Rossouw, 1979]. Ceci est bien visible sur la figure 13 où la pente correspondant à la libération d'aldéhyde diminue du formaldéhyde (pente la plus raide) à des aldéhydes plus encombrés stériquement. La stabilité de l'éther formé augmente avec l'encombrement stérique de ce dernier, ainsi dans le cas du furaldéhyde, l'éther formé devrait être le plus stable. Il est impossible d'exclure le fait que le formaldéhyde libéré pendant la réaction puisse avoir d'autres origines que la modification du pont de type méthylène éther en pont de type méthylène.

Dans la pratique, en fait seuls deux aldéhydes, le formaldéhyde et le furaldéhyde, sont utilisés dans la préparation d'adhésifs à base de tanins. D'autres aldéhydes sont, bien entendu, parfois utilisés, mais combinés avec le formaldéhyde, lorsque certaines propriétés physiques sont recherchées. Ainsi, 10 à 30% du formaldéhyde peuvent être remplacés par du n-butyraldéhyde, qui est hydrophobe grâce à sa chaîne carbonée saturée, ce qui augmente la résistance des adhésifs tanin-formaldéhyde vis-à-vis de l'eau en modifiant la structure du réseau formé tout en évitant l'utilisation d'agents tels que des cires cosmétiques [Rossouw, 1979]. Les adhésifs à base de tanins préparés avec d'autres aldéhydes que le formaldéhyde (ou préparés avec du

formaldéhyde et une forte proportion d'autres aldéhydes) donnent un réseau plus fort que celui obtenu avec le formaldéhyde seul ou mélangé au furaldéhyde [Pizzi, 1977].

Les valeurs de k_1 pour un rapport flavonoïdes de Mimosa : formaldéhyde de 1:1 à un pH de 9 sont supérieures à celles obtenues à un pH de 4.9, ce qui indique que la réaction est plus rapide à pH élevé. En conséquence, il est possible de corrélérer la vitesse de réaction, ou plutôt les constantes cinétiques, et le temps de gel.

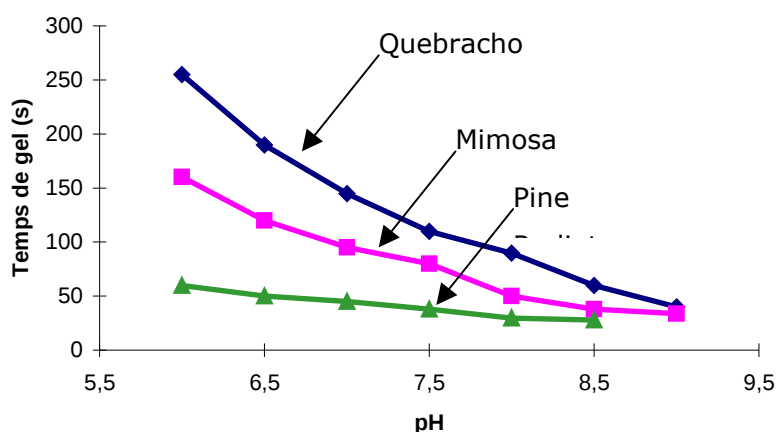


Figure 14 : Temps de gel tanin-paraformaldéhyde en fonction du pH [Pizzi, 1994].

L'influence des différents termes composant l'équation de la vitesse de réaction peut facilement être déduite de l'allure de la figure 14 schématisant le temps de gel, proportionnel à la vitesse globale de la réaction, en fonction du pH. Une courbe représente la réactivité vis à vis des phénols des différentes espèces chimiques formées à partir du formaldéhyde. L'autre courbe représente la réactivité des différentes espèces phénoliques vis à vis du formaldéhyde. La troisième courbe est la résultante des deux premières et peut être comparée à la courbe des temps de gel expérimentaux. La figure 15 est uniquement qualitative.

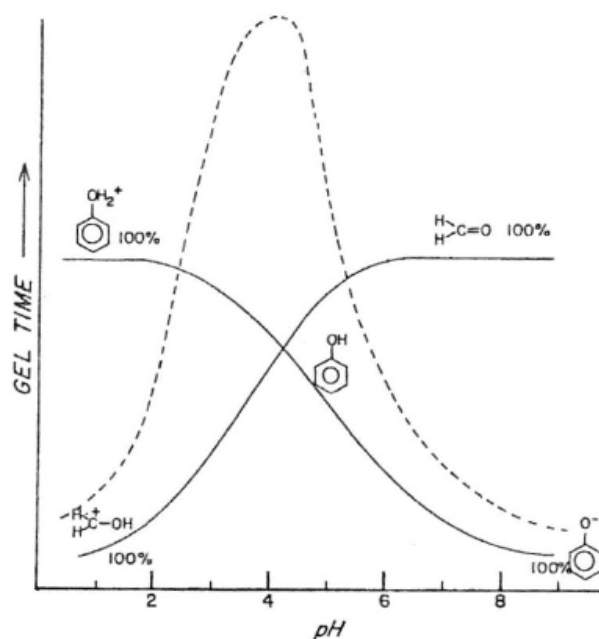


Figure 15 : Représentation qualitative de la réactivité de phénols vis à vis du formaldéhyde et des espèces générées à partir du formaldéhyde vis à vis des phénols [Plomley, 1966].

Pour conclure, la vitesse de réaction dépend également de la concentration en catalyseur, généralement NaOH, et ainsi du pH. Pour cette raison, les coefficients k se doivent d'être donnés à des pH définis. Dans le cas de réactions où un effet de catalyse acide/base intervient, comme dans la réaction entre les flavonoïdes et le formaldéhyde, une constante cinétique peut être ainsi définie:

$$k = k_0 + k_H + [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad (8)$$

1.2.2 Réactivité avec le glyoxal

Des études récentes ont montré que les tanins peuvent réagir avec le glyoxal préférentiellement quand le pH est élevé.

Le tanin de pin a été utilisé pour évaluer le temps de gel du glyoxal par rapport à celui du formaldéhyde [Ballerini et al, 2005].

Ces résultats encourageants, reportés sur la Figure 16, ont permis la fabrication de panneaux de particules qui présentent des caractéristiques très intéressantes du point de vue du collage. L'utilisation de ce durcisseur peut être envisagée pour des applications pour lesquelles le formaldéhyde est interdit.

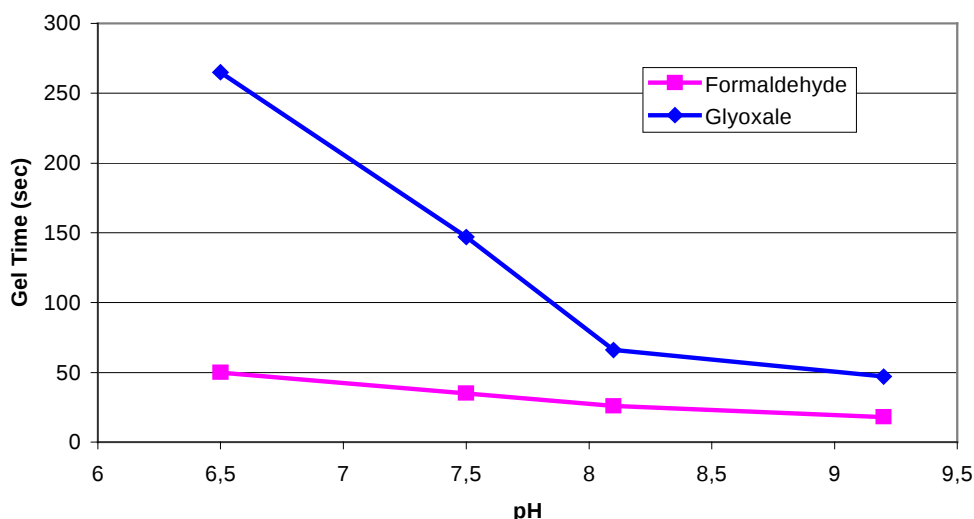


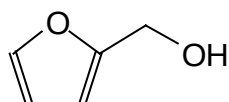
Figure 16: Comportement du glyoxal à différents pH dans le processus de durcissement du tanin de Pin comparé à celui du formaldéhyde.

1.3 L'alcool furfurylique

1.3.1 Caractéristiques physico-chimiques

L'alcool furfurylique est un produit liquide à température ambiante, transparent et incolore ou jaune clair selon l'état de conservation du produit. Ce produit est considéré nocif par inhalation, ingestion et contact avec la peau selon la directive européenne 2001/60/CEE.

Ce composé organique présente des caractéristiques alcooliques et une faible aromaticité. A cause de cette dernière propriété il est sujet à nombreuses réaction de type Diels-Alder.



Les caractéristiques physico-chimiques les plus importantes de l'alcool furfurylique sont sa forte solubilité dans l'eau et dans les alcools de bas poids moléculaire et sa grande réactivité chimique dans le cadre d'oxydations et de polymérisations.

Ce produit est utilisé principalement dans la chimie des résines, des peintures, des matériaux synthétiques et surtout dans les fonderies.

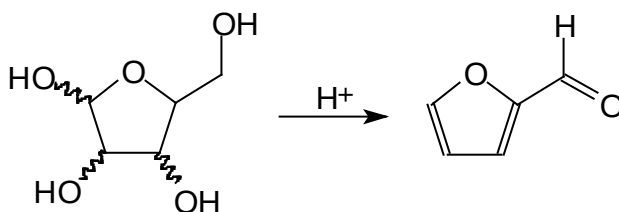
1.3.2 Production de l'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est un composé fondamental dans la chimie des mousses de tanin parce qu'il représente environ 20% du poids des mousses une fois qu'elles ont été produites.

Ce produit chimique est généralement obtenu à partir des hémicelluloses de différents types de produits agricoles comme la sciure, le blé ou le maïs, et donc est considéré comme un produit naturel (Figure 17).

L'alcool furfurylique d'origine agricole est obtenu principalement à partir de deux réactions:

1) Hydrolyse des pentosanes des hémicelluloses.

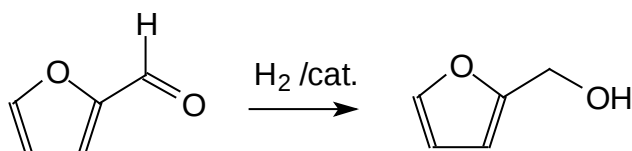


Plusieurs procédés et produits de départ sont décrits dans la littérature pour la production du furfural [Sproull et al, 1986; Pessoa et al, 1997].



Figure 17: Des exemples de produits naturels pour la production du furfural: maïs, avoine et blé.

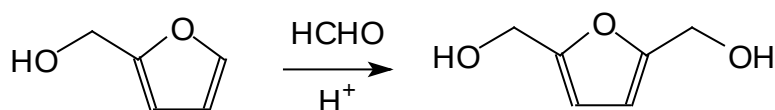
2) Hydrogénation catalytique à haute pression du furfural.



Les catalyseurs sont constitués généralement par des métaux. Des études récentes ont montré l'efficacité des mélanges Co-Mo et B [Chen et al., 2002] et Cu-MgO [Nagaraja et al., 2002].

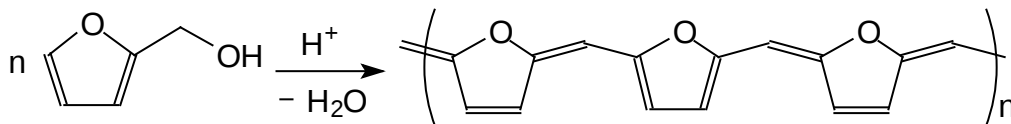
1.3.3 Réactivité de l'alcool furfurylique.

L'alcool furfurylique peut être transformé en 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane par réaction avec le formaldéhyde [Gandini et Belgacem, 1997]:



Cette réaction avec le formaldéhyde permet de générer un composé qui peut être un intermédiaire très efficace dans la polymérisation mixte avec les tanins condensés.

L'alcool furfurylique est aussi bien connu pour subir une réaction d'auto-condensation très exothermique en milieu acide selon le chemin suivant.



Une fois que l'énergie d'activation de cette réaction est atteinte, le processus s'auto-entretient et tout l'alcool furfurylique est rapidement transformé en alcool poly-furfurylique.

Pour comprendre le mécanisme de polymérisation de l'alcool furfurylique, des études par spectrométries UV, FTIR et RMN ont été réalisées sur des polymères furaniques préparés dans un solvant et sous atmosphère d'azote [Choura et al, 1996].

La réaction de polycondensation conduit à des polymères linéaires, ramifiés et même à des structures tridimensionnelles selon les conditions de catalyse appliquées.

Beaucoup d'études ont été menées sur ces matériaux afin d'évaluer leur résistance à la chaleur et à la corrosion, et leur fort caractère ininflammable. En raison de ces caractéristiques, ces produits sont largement utilisés dans l'industrie des fonderies et des vernis anti-corrosion.

1.3.4 Réactivité de l'alcool furfurylique avec les tanins

Des études de base sur la réactivité de l'alcool furfurylique ont été conduites avec des molécules modèles de tanins [Foo and Hemingway, 1985]. Ainsi la catéchine a été amenée à réagir sur l'alcool furfurylique en milieu acide.

Les conditions mises en œuvre dans ce processus ont été choisies de façon à prendre en compte la réactivité de l'alcool furfurylique sur lui même qui est très élevée quand le pH de la solution est très bas. C'est pourquoi la réaction a été faite dans une solution d'acide acétique à une température de 100°C. Après séparation et purification avec HPLC à phase inversée, deux flavonoïdes distincts substitués en positions 8- et 6- par des groupements furanyles ont été obtenus avec un rendement de 4% et 1,5% respectivement (Figure 18).

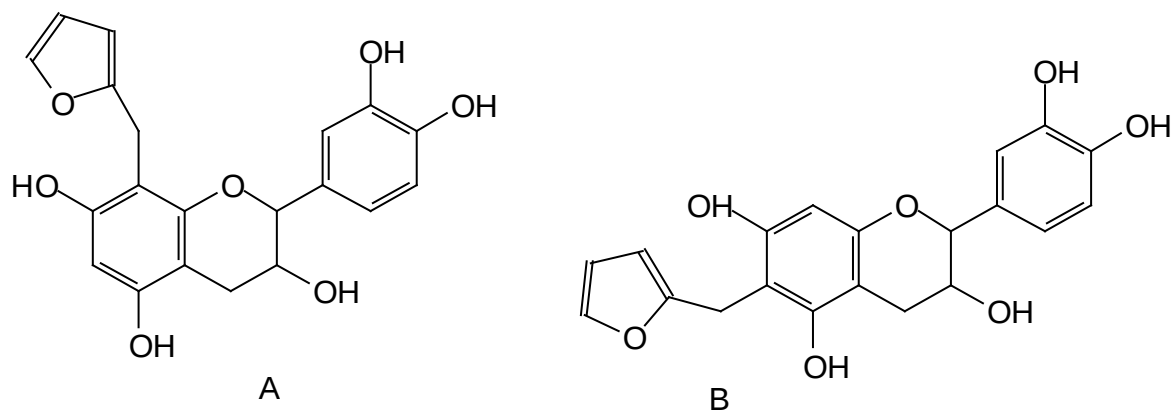


Figure 18: Produits de réaction de l'alcool furfurylique sur la catéchine: A- 4% et B- 1,5% de rendement.

La plus grande réactivité de la position 8- par rapport à la position 6- était prévisible et cela sera d'autant plus vérifiable avec des substituants de fort encombrement stérique.

D'autres études ont été menées pour avoir des informations plus précises sur la réactivité de l'alcool furfurylique avec le tanin de mimosa.

Le graphique reporté sur la Figure 19 montre l'évolution du temps de gel en fonction du type de durcisseur utilisé (formaldéhyde ou alcool furfurylique) et du pH. (Les détails sur ce graphique sont reportés en appendice).

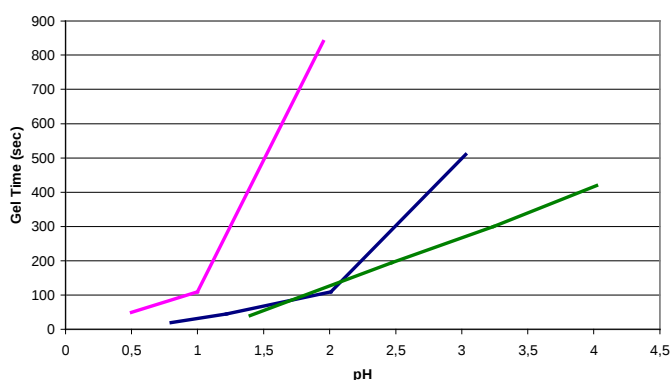


Figure 19: Durcissement de la résine en fonction du pH pour les mélanges : tanin-formaldéhyde (vert); tanin-alcool furfurylique (rose); tanin-formaldéhyde-alcool furfurylique (bleu).

Ces résultats montrent de façon évidente que le formaldéhyde joue un rôle primordial dans la formation du polymère pour la production de mousses de tanin.

1.4 Les mousses

Les mousses sont des matériaux complexes constitués par la dispersion d'un gaz dans un milieu condensé. Selon le type de milieu condensé, les mousses peuvent être liquides ou solides.

La formation des mousses est un processus que l'on observe régulièrement dans la nature quand en particulier des gaz sont mélangés mécaniquement dans un liquide.

Un exemple banal est la formation d'écume à la surface des vagues dans laquelle l'air reste piégé pour quelques secondes dans l'eau.

Les mousses liquides sont des matériaux que l'on utilise quotidiennement: les mousses tensioactives, la mousse à raser, la mousse du lait, du cappuccino ou de la bière sont des exemples très pertinents pour s'apercevoir que les mousses se trouvent partout.

Les mousses solides sont plus difficiles à trouver dans la nature. En général elles sont produites à partir du dégagement d'un gaz dans un milieu liquide à haute viscosité qui durcit pendant que le gaz s'échappe.

On trouve beaucoup d'exemples dans la vie quotidienne comme le pain, la majorité des gâteaux et des desserts dont la mousse au chocolat. Mais les mousses solides peuvent être produites par durcissement d'un polymère aussi. Les matelas en latex, les canapés et les sofas en mousse polyuréthane, les mousses EVA ou PU pour les semelles des chaussures de sport sont des exemples qui permettent de se rendre compte combien la technologie des mousses est adaptée à la vie de l'homme.

L'intérêt de modéliser ce type de systèmes pour mieux les comprendre est né au XIX^{ème} siècle sous l'impulsion d'un mathématicien belge, Joseph Plateau qui a fait de nombreuses études sur les mousses liquides. C'est grâce à lui que quatre principes fondamentaux ont été compris.

1. Les surfaces des mousses sont complètement lisses;
2. la courbure moyenne de chaque portion de paroi est constante;
3. les films de mousse se rencontrent toujours à trois parois et forment un angle de 120° ;
4. Dans la troisième dimension, les cellules s'organisent toujours pour former un sommet entre quatre parois de mousse où l'angle est de $109^\circ 47'$.

Les mousses qui n'ont pas cette structure ne sont pas stables et vont vite se réorganiser.

Des études sur la distribution et la forme des différentes cellules dans une structure mousseuse statique ont été menées dans les années 90 [Weaire et Phelan, 1996].

Elles ont permis de comprendre que pour une quantité de matière et un volume donnés, les cellules s'organisent selon une structure constituée par deux types de polyèdres (Figure 20).



Figure 20: Structure tridimensionnelle d' une cellule de mousse: dodécaèdre et tétrakaidécaèdre.

Le volume d'une mousse est donc constitué par 75% de tétrakaidécaèdre (polyèdre formé par 12 pentagones et 2 hexagones) et par 25% de dodécaèdre (12 pentagones) comme reporté dans la figure 21 A.

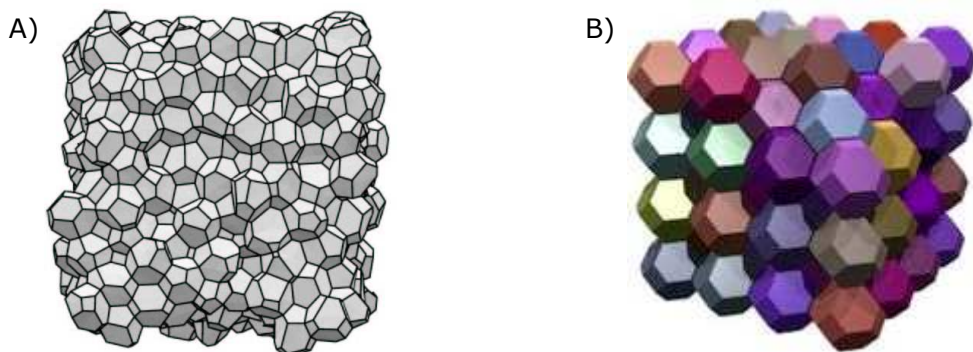


Figure 21:. Dispositon schématique pour une mousse:
Réelle : faite de 75% de tetrakaidécaèdres et avec 25% de dodécaèdres;
Idéale: faite uniquement de tetrakaidécaèdres.

1.4.1 Les mousses solides

Les mousses solides sont une classe de matériaux caractérisés généralement par leur légèreté et leur structure "alvéolaire" qui garantissent des solutions intéressantes d'un point de vue applicatif.

Elles peuvent être classées selon le type des cellules. Les mousses à cellules ouvertes présentent des cellules très interconnectées, et leur structure est de ce fait très perméable et légère.

Les mousses à cellules fermées ont une résistance beaucoup plus grande que les précédentes parce que les parois ne sont pas trouées et donc peuvent soutenir des efforts de compression plus importants. De façon générale, ce type de mousses est plus dense et donc leur prix au m³ est plus élevé.

Une autre classification des mousses solides est basée sur les propriétés physiques:

- Les mousses élastiques ont la propriété d'être déformables tout en reprenant leur forme d'origine lorsque la contrainte qu'on leur applique disparaît. Le marché de ces mousses est dominé par les mousses polyuréthane mais les latex et les mousses EVA sont aussi très utilisés dans des secteurs spécifiques comme les matelas et les accessoires sportifs (Figure 22).



Figure 22: Applications commerciales pour les mousses élastiques.

- Les mousses rigides au contraire sont des matériaux que ne se déforment pas et qui trouvent comme principales applications l'isolation thermique et acoustique des bâtiments. Les mousses rigides sont parfois utilisées pour comme anti-choc dans les automobiles pour leur capacité d'absorber les contraintes et l'énergie mécanique et pour leur légèreté. Les mousses rigides les plus vendues sont les polyuréthanes et les phénoliques (Figure 23).



Figure 23: Applications commerciales des mousses rigides

1.4.2 Les mousses naturelles

En ce qui concerne les mousses élastiques, les produits commerciaux sont majoritairement constitués de polyuréthanes mais il existe des alternatives naturelles, notamment les latex qui se développent de plus en plus sur le marché. En revanche, dans le cas des mousses rigides, pratiquement aucun produit naturel n'est proposé en substitution des produits synthétiques.

De nombreuses études ont été amorcées pour utiliser des produits naturels pour l'isolation des habitations [Dweib et al, 2004].

Les mousses rigides de tanin (Figure 24) représentent donc une innovation technologique à l'avant garde dans ce secteur.

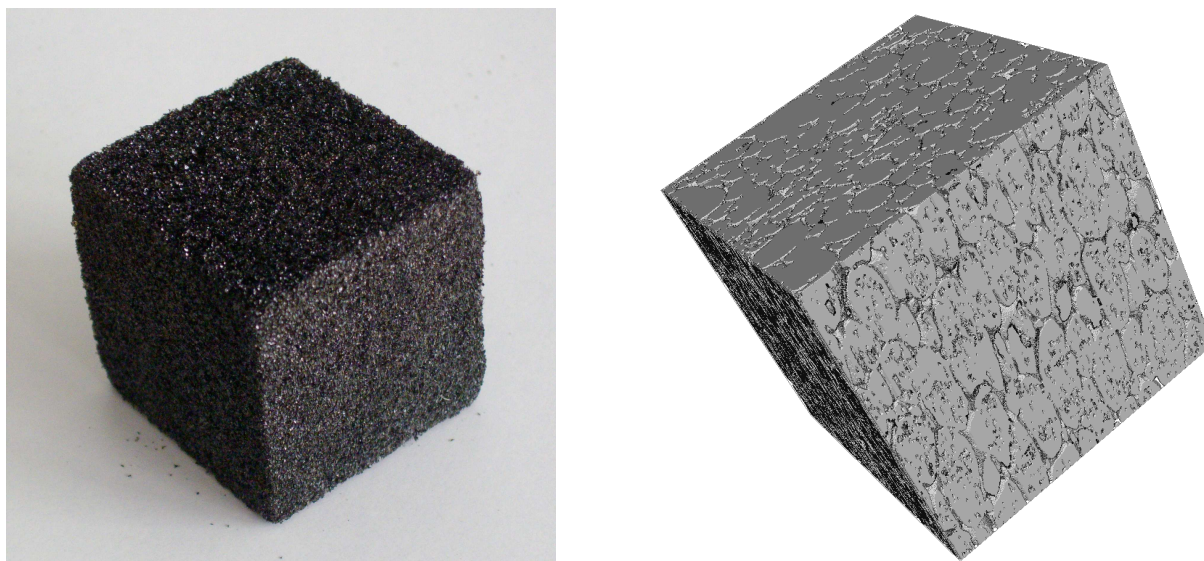


Figure 24 : Mousse rigide à base de tanin et l'image complémentaire agrandie (tomographie par RX : pores en noir et parois en blanc)

1.5 La carbonisation

1.5.1 L'élément carbone

Le carbone est un élément chimique qui appartient à la famille des non-métaux. Il est capable de se combiner avec une très grande quantité d'autres éléments si bien qu'il se retrouve au centre de domaines scientifiques comme la chimie organique et la biologie.

De plus, toute une science est née pour comprendre les différentes propriétés du carbone et de toutes ses formes allotropiques.

L'atome de carbone peut se lier avec d'autres atomes de carbone par des liaisons simples, doubles et triples. De nombreuses combinaisons sont possibles dans la structure du carbone et les principales sont reportées ci-après:

- Diamant: structure complètement régulière de C tétraédriques liés par des liaisons simples. Le produit est transparent et très dur (Valeur 10 dans l'échelle de Mohs, module 442 GPa);
- Graphite: structure constituée de plans parallèles à base de cycles aromatiques faits de carbone planaires (sp^2). Cette structure est bien plus souple que celle du diamant (Valeur 1,5 dans l'échelle de Mohs);
- Fullerènes: Structures cages constituées par des cycles aromatiques orientés comme à la surface d'un ballon (Fullerène) ou formant des tubes (nanotubes) [Kratschmer et al, 1990; Dresselhaus, 1995];
- Lonsdaleite: Diamant hexagonal, structure organisée mixte sp^2 et sp^3 avec une dureté 7-8 dans l'échelle de Mohs;
- Nanomousse de carbone avec une très faible densité et un comportement ferromagnétique [Rode et al, 2004];
- Nanotiges de diamant, ou hyperdiamant, qui est le matériau le plus dur et le moins compressible existant jusqu'à aujourd'hui (module 491 GPa);
- Carbone amorphe qui n'a pas une organisation régulière et qui a des caractéristiques intermédiaires dépendant de la structure.

Les figures 25 à 27 suivantes illustrent les différentes structures que peuvent engendrer l'élément carbone.



Figure 25: Trois formes allotropiques du carbone naturel: diamant, graphite et lonsdaleite.

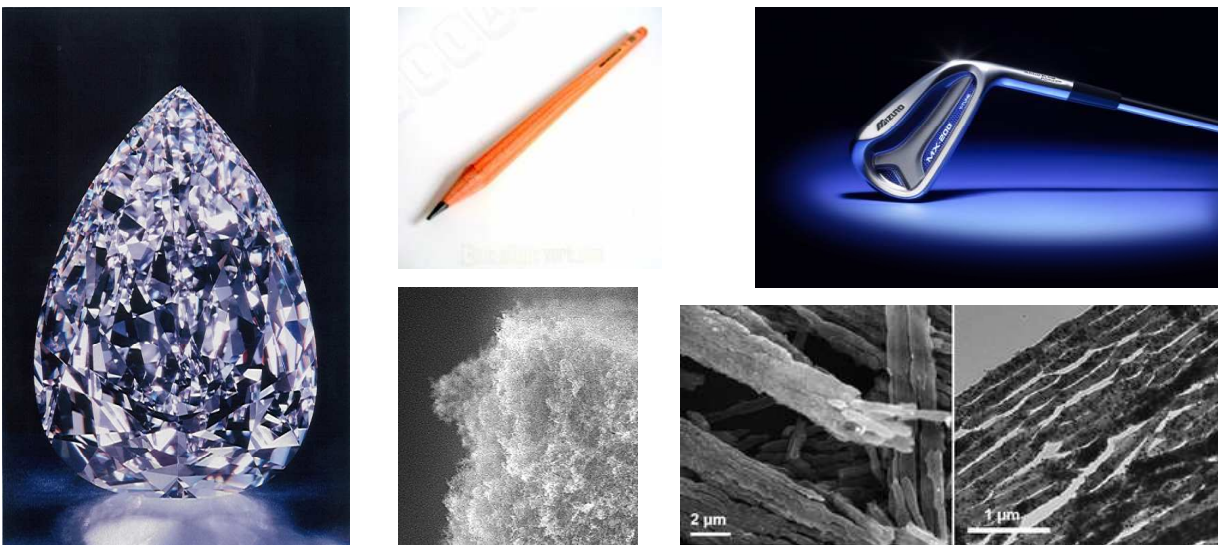


Figure 26 : Structure du carbone : diamant taillé, différentes utilisations du graphite (crayons et composites), nanomousse et nanotiges de diamant

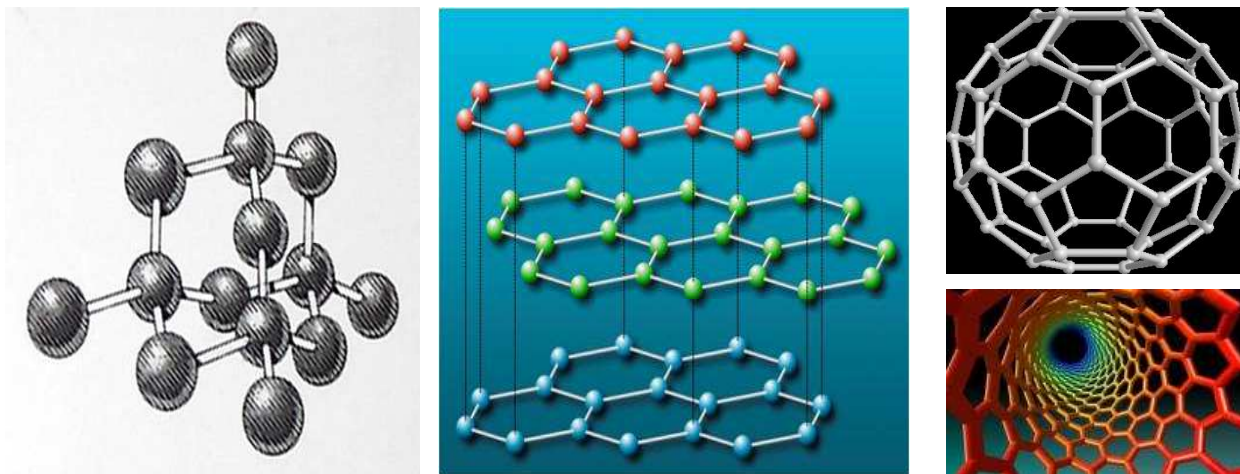


Figure 27 : *Modèles d'organisation atomique : Diamant, graphite, fullerène et nanotube.*

1.5.2 Les propriétés du matériau carbone

Les propriétés de ce matériau sont remarquablement versatiles et dépendent très souvent de l'organisation du réseau des atomes.

Certaines formes allotropiques du carbone peuvent résister à des températures supérieures à 2000°C et améliorent leurs propriétés jusqu'à une température de 2500°C. Peu d'autres matériaux résistent à plus de 2000°C sans se dégrader.

Il cumule les qualités des autres matériaux, quelquefois de manière paradoxale: conducteur comme les métaux il peut cependant être isolant comme les céramiques. Perméable comme ces dernières il peut être étanche comme les verres. Onctueux et lubrifiant il peut être plus résistant mécaniquement que les métaux et plus résistant au choc thermique que les céramiques.

Les propriétés du carbone sont modulables en jouant sur un large éventail de conditions d'élaboration et permettent ainsi l'adaptation du matériau aux besoins spécifiques d'un domaine d'application donné [Legendre, 1992].

Il peut se présenter à l'état solide sous des formes et des textures variées: des blocs céramiques aux fibres, du graphite souple au carbone vitreux.

Le tableau suivant récapitule les différences allotropiques du matériau carbone:

Les nanotiges de diamant sont les matériaux à plus haute dureté jamais produits	Le graphite est l'un des plus souples matériaux connus
Le Diamant est un excellent Abrasif	Le Graphite est un très bon Lubrifiant
Le Diamant est un excellent isolant électrique	Le Graphite conduit l'électricité .
Le Diamant est le meilleur conducteur thermique naturel	Des formes spéciales de graphite sont utilisées comme isolant thermique
Le Diamant est transparent	Le Graphite est opaque
Le Diamant cristallise dans le système cubique	Le Graphite cristallise dans le système hexagonal
Les carbones amorphes sont complètement isotropes	Les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus anisotropes jamais produits.

Table 3: Quelques propriétés exceptionnelles du matériau carbone.

1.5.3 Les charbons actifs

Actuellement, une classe d'application du matériau carbone très étudiée dans les dernières années concerne les charbons actifs. Ces produits sont utilisés surtout dans la purification de l'air ou des gaz, dans le traitement des eaux et comme supports de catalyseur. Ces matériaux sont produits par activation de plusieurs types de substrats comme les charbons de bois, les noix de coco ou les noyaux d'olives [Iley et al., 1973].

L'activation peut résulter soit d'une oxydation par la vapeur d'eau à haute température, soit d'une réaction à température moyenne avec des agents déshydratants tels que ZnCl_2 ou l'acide phosphorique. Les charbons actifs se caractérisent par des surfaces spécifiques considérables dépassant souvent 1000 m^2 par gramme. Ceci leur confère des propriétés adsorbantes remarquables leur permettant d'adsorber des volumes de solvant organique considérables.

1.5.4 Le carbone vitreux

Le carbone vitreux présente un aspect lisse et brillant, comme un verre. Il présente une cassure conchoïdale et une très forte imperméabilité aux liquides et aux gaz. L'analogie avec le verre s'arrête là, car la microstructure du carbone vitreux n'a rien de commun avec celle d'un verre. [Legendre, 1992]

Ce type de carbone s'obtient par carbonisation de polymères tels que les résines phénoliques et furfuryliques ou la cellulose régénérée. La pyrolyse intervient en phase solide, en conséquence, les lamelles graphitiques formées ne sont pas alignées et ne peuvent pas croître. Il n'est donc pas possible de graphitiser ce produit lors d'un traitement thermique à haute température. Les lamelles s'organisent avec un maximum de 2-3 couches de carbone vitreux donc les caractéristiques sont celles d'un matériau dur et isotrope. La porosité de ce matériau est de type micro et généralement fermée. Cela explique l'imperméabilité et la difficulté de dégagement des matières volatiles pendant la carbonisation.

Il est principalement utilisé sous forme de corps creux, de plaques et de pièces de petites dimensions.

Le carbone vitreux s'usine difficilement. Pour cette raison la forme de l'objet est définie avant la pyrolyse.

Du fait de ses propriétés de résistance aux agents corrosifs, il est utilisé par exemple comme creuset de tirage des monocristaux, pour remplacer les creusets en platine dans les laboratoires d'analyse ou pour la fabrication de tubes d'insufflation pour le dégazage du chlore des alliages légers.

En raison de sa stabilité dimensionnelle il peut être utilisé comme support pour disque dur, comme moule pour lentilles optiques et réflecteur pour des lampes à très forte puissance.

La forte imperméabilité permet l'utilisation des carbones vitreux pour des applications d'ingénierie médicale comme les électrodes pour pacemaker, les valves cardiaques ou les prothèses de l'oreille interne.

1.5.5 Le processus de pyrolyse-carbonisation

La pyrolyse des composés organiques se produit toujours dans un environnement privé d'oxygène et conduit à un résidu carboné qui représente au moins 20% de la masse initiale [Legendre, 1992]. Ce processus à la base peut se passer suivant deux façons complètement différentes :

- Elévation progressive de la température jusqu'aux environs de 1000°C. Cela s'appelle la carbonisation ou la cokéfaction.
- Traitement direct à température supérieure de 1000°C, avec l'obtention de noir de carbone et de pyrocarbone.

La carbonisation est un processus assez complexe où différentes réactions chimiques faisant intervenir des radicaux libres prennent place : Rupture des liaisons des sites moléculaires les plus actifs et par conséquent dégagement des composés volatils, formation de nouvelles liaisons à partir des différents radicaux ; Réarrangement moléculaire en direction de produits plus stables : Aromatisations, polymérisations et condensations interviennent.

A des températures proches de 900°C, l'hydrogène s'échappe d'où la baisse du rapport H/C généralement jusqu'à moins de 3%.

Toutes ces réactions se passent plus ou moins dans le même intervalle de températures et donc il est difficile de prévoir a priori quelle sera l'arrangement moléculaire. Dans le cas des résines thermodurcissables comme les phénoliques et les furfuryliques il n'y a pas de ramollissement et donc le carbone produit ne pourra pas présenter une structure complètement organisée comme celle du graphite.

1.5.6 Les mousses de carbone

Différents types de matériaux carbonés ultralégers ont été synthétisés dans les dernières années. Xérogels et aérogels sont produits par pyrolyse d'un gel organique tandis que les mousses de carbone sont produites par carbonisation sous atmosphère inerte de mousses organiques déjà élaborées. Les mousses de carbone sont caractérisées principalement par une structure cellulaire similaire à celle des éponges et par une très faible densité (inférieure à 0,8 g/cm³) [Chen et al, 2006]. Les propriétés physiques notamment la résistance thermique et la surface spécifique élevées ainsi qu'une bonne résistance à la compression font de ce matériau la solution idéale pour des applications telles que les électrodes poreuses, les supports de catalyseur et les panneaux d'isolation thermique.

Quand la composition chimique des mousses contient beaucoup d'oxygène, le produit carboné est vitreux (RVC : reticulated vitreous carbon). Ce type de produit ne peut pas être " graphitisé " et la connexion des pores forme un réseau. Généralement ces mousses ont une très grande porosité, une très haute perméabilité et une bonne résistance mécanique [Tondi et al, 2009].

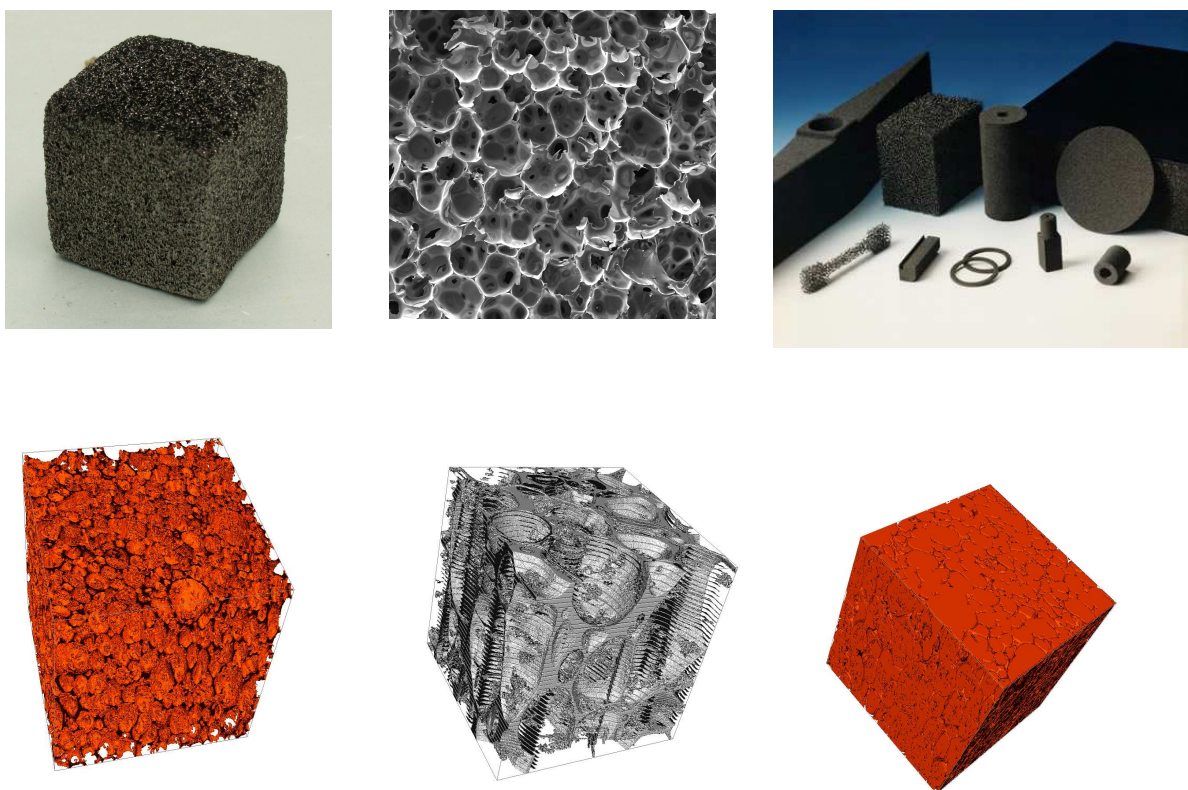


Figure 28 : Plusieurs images de mousses de carbone : produit de laboratoire, observation sous microscopie électronique à balayage, applications commerciales. Images du squelette et des cellules par tomographie.

1.6 La préservation du bois

La perte des caractéristiques du bois due au vieillissement et aux agents climatiques est un problème auquel l'homme a toujours dû prendre garde. Il a toujours cherché à augmenter la durée de vie du bois et à préserver le plus longtemps possible ses propriétés originales. Les premières informations relatives à la protection du bois nous sont parvenues des Grecs qui utilisaient l'huile d'olive pour la préservation des ponts et des Romains qui protégeaient leurs bateaux avec du goudron. Les plus gros développements du point de vue technologique ont été réalisés à partir de la révolution industrielle jusqu'à aujourd'hui.

Aujourd'hui, la préservation du bois est généralement effectuée par l'utilisation de produits chimiques qui empêchent l'attaque des organismes xylophages.

Le but de la préservation du bois est d'augmenter la durabilité de l'espèce traitée vis-à-vis de l'espèce brute dans des conditions environnementales définies.

Les produits de préservation peuvent être des composants chimiques relativement simples ou des mélanges de différentes formulations. Actuellement sur le marché, trois catégories sont facilement distinguables : Les produits à l'huile, les substances synthétiques dispersées dans un milieu organique et les sels minéraux solubles dans l'eau.

Pour choisir les produits adaptés, il est nécessaire de prendre en compte les conditions du système et faire un bilan des solutions disponibles [*Findley, 1985*].

1.6.1 Les produits de préservation

Les principales caractéristiques d'un produit de préservation sont listées ci-après :

- Bon bactéricide et fongique ;
- Facilement applicable;
- Difficile à dégrader et à lessiver;
- Respectueux de l'environnement.

Les produits de préservation les plus communément utilisés sont reportés ici.

1.6.1.1 Les produits à l'huile

Il s'agit de produits issus de la distillation fractionnée du goudron de charbon, dont on peut obtenir d'autres produits comme le tarmacadam pour les revêtements routiers.

Les huiles les plus utilisées dans la 2^{ème} moitié du XX^{ème} siècle étaient les créosotes qui doivent leur activité fongique particulière à l'action du phénol. L'action toxique des huiles sur les cryptogames est renforcée du fait que les huiles visqueuses pénètrent puis sèchent dans les vides des cellules, empêchant l'accès de l'eau. Cette hydrophobie réduit aussi les lessivages et par conséquent l'évaporation des substances antiseptiques [Becker, 1968].

Actuellement ces produits sont interdits en Europe (directive européenne 94/60/EC) même s'ils ont été largement utilisés dans le passé, et le monde scientifique cherche des solutions pour décontaminer les sols qui ont été détériorés par ce type de produits [Lamar et al, 1994 ; Kulik et al, 2006].

1.6.1.2 Sels minéraux solubles dans l'eau

L'utilisation de l'eau comme solvant pour les produits de préservation amène plusieurs avantages :

- Coût restreint,
- Large disponibilité,
- Pénétration facile dans le bois,

D'autre part, l'utilisation de l'eau pose quelques problèmes en raison de la stabilité dimensionnelle du bois. Gonflement et retrait peuvent créer des fissures. De plus les principes actifs utilisés sont solubles dans l'eau et sont donc plus facilement lessivables.

Des produits de préservation de ce type ont été massivement utilisés : ACC (arsenic, cuivre, chrome), le ACQ (Cuivre et Ammonium quaternaire) [Radivojevic et Cooper, 2007].

Actuellement la directive européenne 2003/2/EC interdit l'utilisation de l'As dans la préservation du bois sauf pour le bois de construction.

Les technologies de protection du bois à l'eau les plus utilisées reposent sur les ACQ et d'autres composés qui utilisent le cuivre comme fongicide et des composés azotés comme insecticides.

Une technique très intéressante consiste à utiliser des micro particules de cuivre en suspension.

Une voie plus respectueuse de l'environnement utilise l'acide borique et les différents composants du bore qui ont été testés pour la protection du bois avec de très bons résultats [Thevenon et al, 1998,(1)].

1.6.1.3 Composés synthétiques dans des solvants organiques

Ces produits de préservation représentent la dernière génération. Ils sont constitués d'un composé actif (contre les insectes et/ou les champignons) dissous dans un solvant organique. Avec cette technologie il est possible de conférer au bois une protection très persistante parce que les principes actifs sont insolubles dans l'eau et restent donc en profondeur après l'évaporation du vecteur.

Les solvants les plus utilisés sont des produits de distillation du pétrole tandis que les principes actifs sont principalement des naphthénates de cuivre ou de zinc, des phénols halogénés et des composés organiques d'étain et de cuivre [Kirkpatrick et Barnes, 2006]

La recherche et le développement des dernières années ont produit des principes actifs plus biodégradables et moins polluants d'un point de vue environnemental.

En ce qui concerne les insecticides par exemple, les hydrocarbures halogénés ont été substitués par les organophosphates, les carbamates et surtout les pyréthrines, beaucoup moins dangereux et utilisés déjà dans l'agriculture avec de très bons résultats.

1.6.1.4 Les nouvelles technologies

Des alternatives à l'utilisation des produits de préservation ont été proposées ces dernières années. Il s'agit des traitements thermiques et de l'acétylation du bois.

Les traitements thermiques permettent d'éviter complètement l'utilisation de produits chimiques sur le bois. La haute température appliquée sur le bois dans les autoclaves (180-230°C) dégrade les fibres du bois et le rend moins sujet aux attaques des insectes [Kamdem et al. ,2002]. Même si le processus est plutôt coûteux, des avantages du point de vue de la stabilité dimensionnelle sont obtenus et pour cette raison, ce traitement est mis en œuvre pour le bois de construction.

L'acétylation du bois consiste à modifier le bois au niveau moléculaire par de l'anhydride acétique. Cette opération substitue les hydroxyles libres par des groupements acétyles qui sont beaucoup moins sensibles à l'attaque des champignons. Avec l'acétylation du bois on obtient une très forte stabilité dimensionnelle, due à la perte d'affinité pour l'eau, et une augmentation considérable de la durée de vie du bois, parce que l'acétylation rend le bois indigeste pour les insectes [Larsson Brelid et al. ,2000]. Le marché de ce procédé continue d'augmenter même si son coût relatif est encore élevé.

1.6.1.5 Les produits naturels

Des produits complètement naturels peuvent être appliqués sur le bois. Différentes huiles d'origine végétale comme l'huile de tournesol ont une action protectrice sur le bois. L'hydrophobicité naturelle des huiles évite le développement des champignons. Les plus utilisées sont les huiles de tung appliquées pour la protection des embarcations en Chine [Hoadley, 1980]. Dans cette famille on peut inclure les tanins. Les bois les plus riches en tanins sont naturellement plus inertes à l'attaque biologique. Les thuyas géants de Californie, le pin Huon et le merbau par exemple ont des applications spéciales du fait de leur résistance aux champignons et aux insectes.

1.6.2 Le rôle des tanins

L'utilisation des tanins dans la préservation du bois est connue depuis longtemps [Zucker, 1983]. La résistance à l'attaque des champignons pour un bois traité par des flavonoïdes est au moins doublée par rapport à un bois sans protection [Pizzi et Conradie, 1986].

Même si leurs propriétés restent en deçà de celles des métaux (Arsenic, cuivre), les flavonoïdes sont assez performants et se caractérisent par :

- une compatibilité parfaite avec les composants du bois
- une très forte capacité de complexation des métaux comme ceux utilisés dans le domaine de la préservation qui empêche leur lessivage.
- Une application facile sous la forme de solutions aqueuses.
- Un ancrage amélioré par la possibilité de polymériser in situ (les composés de bas poids moléculaire solubles dans l'eau peuvent réticuler dans le bois).

La combinaison des tanins avec l'acide borique [Pizzi et Baecker, 1996, Thevenon et al , 1998 ,(2)] et avec le cuivre [Scalbert et al, 1998 ; Yamaguchi et Okuda, 1998] a été étudiée et a conduit à des résultats très satisfaisants.

2 Résultats et discussions

Dans ce travail de thèse, des matériaux nouveaux qui présentent de nombreux avantages tant du point de vue écologique qu'économique ont été synthétisés. Il s'agit de mousses rigides de tanin. Ces matériaux suscitent un vif intérêt dans le monde scientifique d'où une publication très large de la majorité de nos recherches sur ce sujet. Les résultats obtenus pendant le développement du projet ont été parfois légèrement modifiés ou affinés au fur et à mesure que des informations complémentaires plus détaillées ont été trouvées.

Les 12 publications présentées dans ce travail de thèse comportent des informations qui permettent d'évaluer dans le détail les caractéristiques des différentes mousses organiques préparées et de leurs mousses de carbone dérivées.

Un large panel de techniques analytiques a été utilisé pour identifier les propriétés de ces nouveaux matériaux qui par leur côté exceptionnel commencent à être prises en considération par la communauté scientifique et les entreprises.

Afin de mieux présenter les travaux de cette thèse, les publications sont groupées en trois chapitres :

- Caractérisation, modification et applications des mousses de tanin ;
- Description du processus de carbonisation des mousses ;
- Caractérisation, modification et applications des mousses de carbone.

Note : Un quatrième et dernier chapitre est dédié à la publication des travaux sur la préservation du bois qui représente une partie importante du travail " préparatoire " de ma première année de thèse.

Les articles ont été soumis dans des journaux différents mais dont les thèmes sont complémentaires afin d'introduire les mousses rigides de tanin et présenter leurs potentialités à un public le plus large possible. Les travaux sur les mousses ont également fait l'objet d'exposés dans deux conférences de niveau international et de discussions lors de réunions entre laboratoires à un niveau plus local.

2.1 Caractérisation, modification et applications des mousses de tanin.

2.1.1 Mousses rigides de tanin: caractérisation et modifications.

Industrial Crops and Products. 2009. Volume 29 pages 356–363.

Auteurs: Gianluca Tondi et Antonio Pizzi.

Les mousses rigides de tanin sont obtenues par polycondensation des tanins polyflavonoïdes avec l'alcool furfurylique. Ces mousses peuvent avoir une large gamme de caractéristiques selon la masse volumique et le type d'additifs utilisés. Pour cette raison il est nécessaire de caractériser les différentes mousses de tanin afin de mieux comprendre leurs propriétés physiques et leur composition chimique. Les extraits d'écorce de Mimosa et de Pin et l'extrait du bois de Quebracho ont été utilisés comme bases pour les différentes formulations.

Les mousses de Mimosa ont été modifiées par ajout de polyuréthane, d'un tensioactif industriel et de lignine formylée, et ont été caractérisées en termes d'absorption d'eau, résistance à la compression et résistance au feu.

Les principaux résultats obtenus pour l'absorption d'eau montrent que les mousses qui ont les masses volumiques les plus basses absorbent une plus grande quantité d'eau et en des temps plus courts. A masse volumique équivalente, l'ajout de 20% de savon commercial permet d'avoir une absorption d'eau jusqu'à 50 % supérieure. Le graphique de résistance à la compression des mousses de tanin présente deux parties. Dans la première, la force augmente linéairement en fonction du déplacement car la déformation de la mousse est élastique. Dans la seconde, la courbe présente des oscillations autour d'une force constante car les différentes couches de cellules s'écrasent les unes sur les autres. Ce comportement est typique d'un produit alvéolaire rigide comme le bois. La force nécessaire pour l'écrasement de la première couche correspondant au début des oscillations est considérée comme la résistance maximale.

De façon prévisible, les mousses plus denses sont plus résistantes à la compression avec une proportionnalité directe entre la force et la densité. De plus, les tests de résistance à la compression montrent qu'une mousse modifiée par 20% de polyuréthane a une résistance de 40% supérieure.

Pour tous les échantillons préparés, les cellules des mousses ont été mesurées sous loupe binoculaire. Il est été possible de vérifier qu'elles sont toutes plus ou moins anisotropes. Les mousses de masse volumique plus basse ont des cellules plus longues et larges; avec une forme plus allongée dans la direction de croissance de la mousse. Les mousses modifiées au polyuréthane montrent une anisotropie encore plus accentuée.

L'analyse ^{13}C -RMN en phase solide des mousses de tanin a permis de voir la présence de ponts méthylènes dans la structure et l'hypothèse d'une structure mélange entre les flavonoïdes, l'alcool furfurylique et le formaldéhyde peut prendre forme.



Figure 29 : Mousses de tanin brut à différentes densités : A) $0,12 \text{ g/cm}^3$; B) $0,085 \text{ g/cm}^3$; C) $0,05 \text{ g/cm}^3$.



Figure 30 : Mousse de tanin de mimosa ($0,085 \text{ g/cm}^3$) et mousse modifiée avec 20% de polyuréthane ($0,12 \text{ g/cm}^3$).

2.1.2 Mousses rigides de tanin: Amélioration de la résistance au feu, aux acides, aux bases et aux solvants.

Journal of Applied Polymer Science. Soumis le 7 Avril 2009.

Auteurs: Gianluca Tondi, Antonio Pizzi, Alain Celzard et Vanessa Fierro.

Dans cette publication des tests complémentaires ont été faits afin de pouvoir caractériser les mousses rigides de tanin en conditions extrêmes.

La modification de la formulation générale des mousses qui consiste en une substitution partielle de l'acide p-toluènesulfonique par une solution d'acide phosphorique comme catalyseur, permet de produire des mousses qui ne brûlent pas et qui ne deviennent même pas incandescentes. Avec cette modification, la résistance au feu augmente au point qu'une mousse peut résister à l'action de la flamme 5 fois plus longtemps. L'ajout d'acide borique en plus de l'acide phosphorique permet d'obtenir une structure qui garde mieux son intégrité. Moins de fissures apparaissent dans l'échantillon après qu'il ait été soumis pendant 10 minutes à la flamme d'un bec bunsen au maximum de sa puissance (1400°C).

La résistance des mousses de tanin aux acides forts s'est avérée exceptionnelle parce qu'elles conservent leur structure intègre après immersion dans une solution d'acide sulfurique 33% pendant 36 heures (soit 24 heures à température ambiante et 12 heures à 60°C) mais elles perdent 70% de leur résistance en compression.

Les mousses ont un comportement complètement différent vis à vis des bases.

Dans ce cas, la mousse se ramollit, toutefois sans destruction de la structure.

Comme nous l'avons précisé précédemment, il existe une proportionnalité inverse entre la quantité d'eau absorbée et la densité des mousses. Cette proportionnalité est vérifiée même lorsque l'imprégnation est faite par un procédé vide-pression.

Cette étude donne des informations intéressantes vis à vis du comportement des mousses dans l'eau. En conditions d'imprégnation naturelle, on peut affirmer qu'approximativement 30% de la quantité maximale d'eau absorbable par les mousses de tanin sont absorbés dans la première heure, 40% en 24 heures et jusqu'à 70% après 15 jours. Dans tous les cas, il n'est pas possible de remplir complètement une mousse de tanin sans appliquer une méthode d'imprégnation par vide-pression.

Des tests d'absorption avec quatre autres solvants organiques ont été faits et il ressort que l'affinité de ce polymère naturel pour l'eau est beaucoup plus importante. Dans toutes les conditions testées, les mousses résistent bien et restent intactes quel que soit le type de

sollicitation chimique. Cette résistance permet de proposer les mousses rigides de tanin comme des matériaux très appropriés pour des applications d'avant-garde telle que l'isolation industrielle.

2.1.3 Mousses rigides naturelles à base de tanin proposées comme matériaux d'isolation pour portes et panneaux

Maderas: Ciencia y tecnologia. 2008. Volume 10 pages 219-227.

Auteurs: Gianluca Tondi, Antonio Pizzi et Regis Olives.

On a pu observer que les mousses rigides à base de tanin sont de bons matériaux d'isolation thermique qui peuvent être utilisés pour remplir des coffrages et combler des interstices de portes et de plaques. La capacité d'isolation thermique de ces mousses est comparable à celle des mousses synthétiques dérivées du pétrole comme les polyuréthanes et les phénoliques.

On mesure une faible conductivité thermique quelle que soit la direction du matériau.

L'avantage des mousses de tanin par rapport aux mousses polyuréthanes est qu'elles ne brûlent pas et n'émettent pas de gaz toxiques. De plus les mousses rigides de tanin sont des matériaux 95% naturels et ont un coût plutôt restreint (2€/Kg).

Pour avoir une idée de la toxicité du produit final, la quantité de formaldéhyde émis pour ce type de mousse a été mesurée avec la méthode du dessiccateur. Les résultats ont été très satisfaisants parce que la valeur trouvée de 0,333 mg/l rapportée à la surface géométrique de l'échantillon solide (parallélépipédique) est juste un peu supérieure au standard F**** pour les panneaux de particules. Si on considère la surface spécifique réelle des mousses (porosités, cavités) de 0,35 m²/g, on obtient une émission de formaldéhyde effective bien plus restreinte soit 0,0027 mg/l. Cette valeur est une centaine de fois inférieure à la valeur permise de 0,3 mg/l prévue pour les panneaux F****.

Les mousses rigides de tanin étant acides puisque la polymérisation est réalisée par catalyse acide, il a été nécessaire d'évaluer l'effet de l'acidité de ces mousses sur le bois. L'exposition de structures en bois remplies par des mousses de tanin en conditions extérieures a montré que le bois résiste bien à cette acidité et que les mousses ont conservé un bon état. On observe néanmoins un retrait du polymère entre le cœur de la mousse et les parois du contenant en bois. L'interstice qui apparaît suite au retrait semble intéressant parce qu'il peut permettre une isolation plus performante.

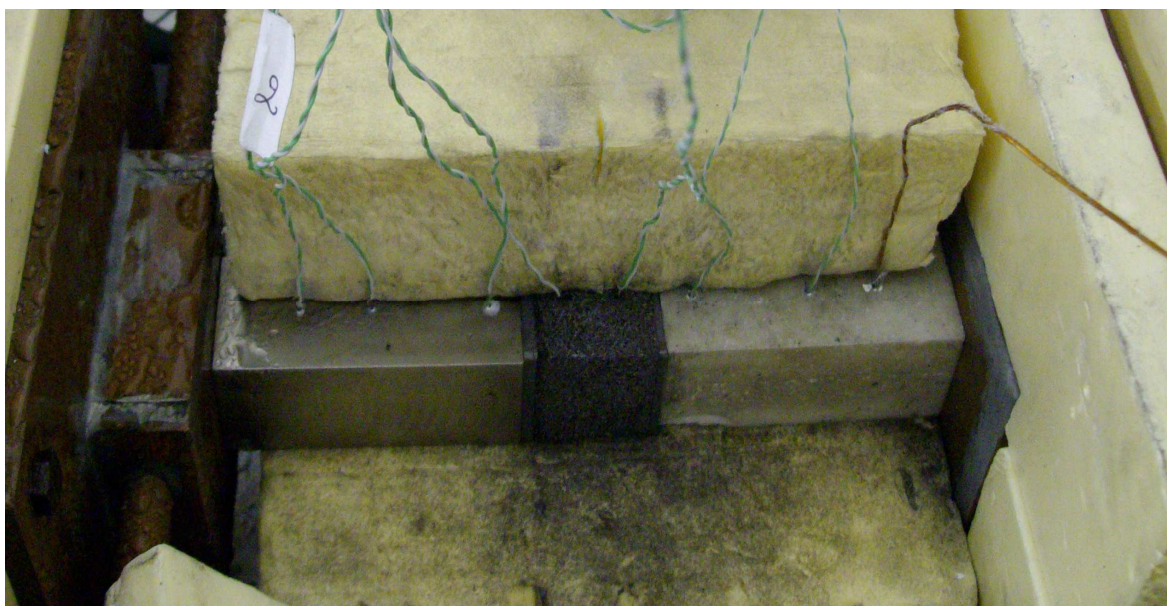


Figure 31 : *Dispositif pour la conductivité thermique statique de mousse de tanin*

Une communication d'erratum a été envoyée à Maderas pour rectifier les valeurs de conductivité thermique des mousses de tanin. La table corrigée est rapportée de suite.

<i>Sample</i>	<i>Direction</i>	<i>Density (g/cm³)</i>	<i>Thermal Conductivity (W/m*K)</i>
DEE2	Growth	0,115	0,026
DEE3	Growth	0,091	0,03
DEE4	Growth	0,056	0,027
DEE2	Perpend.	0,115	0,024
DEE3	Perpend.	0,091	0,026
DEE4	Perpend.	0,056	0,023

Table 4 : Erratum : Table 1 avec les valeurs de conductivité thermique correctes.

2.1.4 Adsorption des métaux par les mousses rigides de tanin

Industrial Crops and Products. 2009. Volume 29 pages 336–340.

Auteurs : *Gianluca Tondi ,Chuan Wei Oo ,Antonio Pizzi ,Alessandro Trosa et Marie-France Thevenon.*

Les mousses rigides de tanin sont des structures dans lesquelles les flavonoïdes sont liés de manière aléatoire à des unités furaniques par des liaisons covalentes. La capacité des tanins de faire des complexes stables avec les métaux est déjà connue soit dans la préservation du bois soit dans le traitement des eaux polluées. L'utilisation des mousses dérivées des tanins dans l'absorption des métaux est rapportée dans cette publication. Des résultats remarquables ont été obtenus en utilisant différents mélanges de tanins de mimosa et pin (jusqu'à 40% de tanin de pin). L'utilisation conjointe de ces deux tanins est intéressante parce qu'elle permet d'évaluer la capacité de complexation des deux flavonoïdes vis à vis des métaux. La nature différente des noyaux A et B des deux tanins (le mimosa est un robinetinidine tandis que le pin est une catéchine) pourrait en effet avoir des conséquences du point de vue de l'activité complexante. La capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} à différentes concentrations a été vérifiée par analyse ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) des mousses.

Il s'est avéré que robinetinidine et catéchine ne présentent pas de différences de comportement évidentes dans la réaction de complexation des métaux.

En revanche, une proportionnalité directe a été trouvée entre la concentration initiale des solutions d'ions métalliques et le pourcentage de métaux adsorbés quelle que soit la proportion de flavonoïdes dans la formulation.

Ainsi, les mousses de tanin peuvent adsorber jusqu'à 12,5 % de Cu^{2+} et 20,1% de Pb^{2+} par rapport à la concentration des ions en solution. Ce résultat peut être expliqué en considérant que le plomb (II) a un plus faible rayon d'hydratation que cuivre (II) et peut donc pénétrer davantage dans la mousse et rester piégé dans les parois.

2.1.5 Mousses rigides à base de tanin. Focus sur les propriétés chimiques et physiques.

Bioresources and Technology. Acceptée le 20 Mai 2009.

Auteurs: Gianluca Tondi, Weigang Zhao, Antonio Pizzi, Guanben Du, Vanessa Fierro et Alain Celzard.

Dans ce travail, on a mis en relief les propriétés des mousses rigides de tanin par rapport à celles des mousses phénoliques. Cette publication met à jour toutes les applications potentielles des mousses de tanin qui ont été envisagées jusqu'à présent.

Des propriétés intrinsèques des mousses comme la surface spécifique (entre 0,5 et 1 m²/g) et la porosité (autour du 95%) ont été déterminées à partir de mesures pycnométriques et d'images en MEB (microscopie électronique à balayage).

Les propriétés de résistance au feu et aux agents chimiques, l'absorption de différents liquides, la perméabilité, la conductivité thermique et les propriétés mécaniques de résistance à la compression et à la traction ont été décrites pour pouvoir les comparer à celles des mousses phénoliques. L'utilisation d'acide borique et surtout d'acide phosphorique dans la formulation donne à la structure des propriétés de résistance au feu exceptionnelles. Le matériau s'avère résistant aux solvants, aux acides et aux bases fortes. Une très forte affinité pour l'eau mais bien moindre pour différents solvants organiques a été mise en évidence. Les tests mécaniques réalisés sur les mousses rigides de tanin ont montré encore une fois une légère anisotropie des matériaux qui ont un comportement fragile et qui diffère légèrement en fonction des directions.

Même si du point de vue mécanique les résultats obtenus sont encore médiocres, les mousses rigides montrent néanmoins des propriétés tout à fait comparables à celles des mousses phénoliques.

Les caractéristiques principales des mousses de tanin sont une porosité plus élevée, une surface spécifique inférieure, une conductivité thermique et une perméabilité comparables à celles des mousses phénoliques.

L'avantage crucial de ces produits vient du fait qu'ils sont à 95% naturels et ont un coût très restreint.

A partir des résultats des essais mécaniques en compression, il est apparu qu'il faut fournir une énergie considérable pour parvenir à écraser totalement ces matériaux d'où l'idée d'envisager ces matériaux pour des applications anti-choc.

Dans ce travail on a montré que les mousses rigides de tanin ont des propriétés qui sont suffisantes pour remplacer les mousses phénoliques dans la majorité des applications traditionnelles.

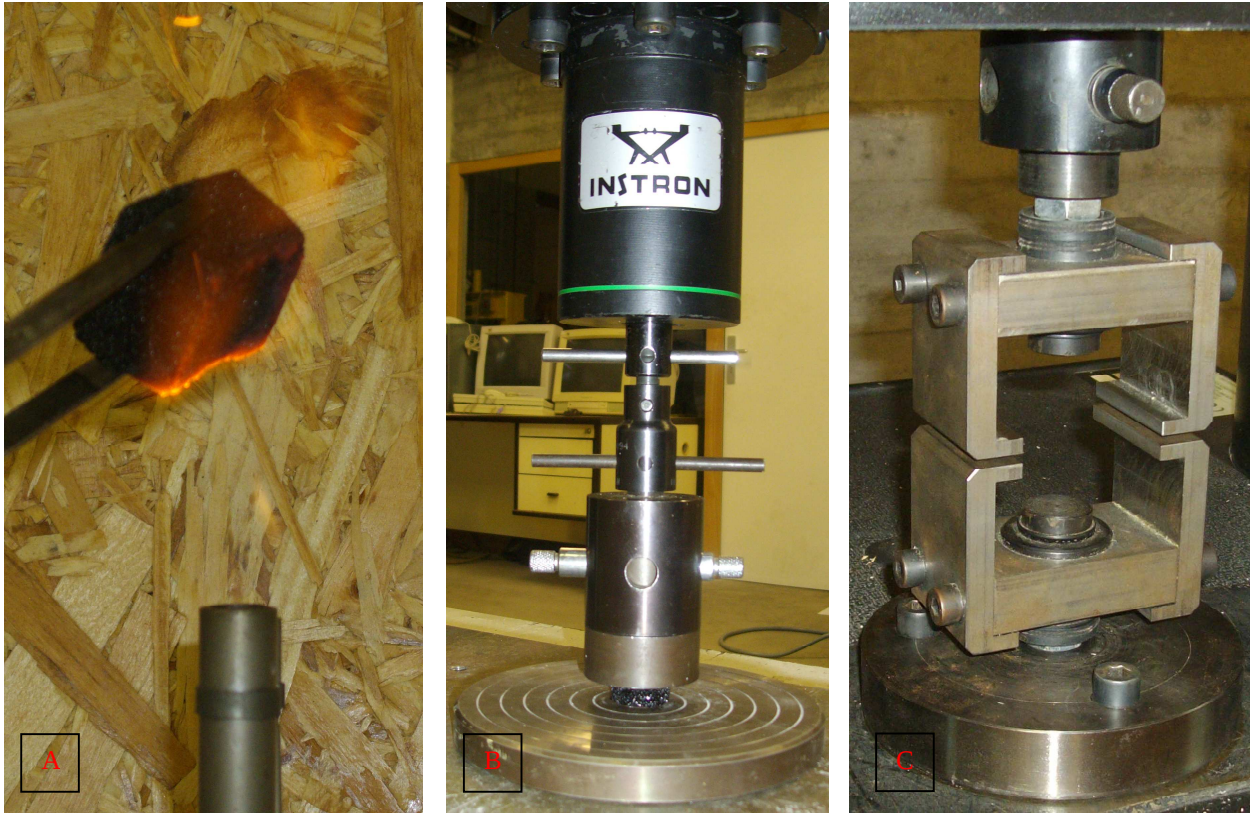


Figure 32 : Test sur les mousses de tanin : A) Test de la flamme ; B) Test de Compression ; C) Test de cohésion interne.

2.2 Description du processus de carbonisation des mousses.

2.2.1 Détermination de la structure de réseaux complexes de résines thermodurcissables au moyen de la technique (MALDI-ToF) Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight : Mousses rigides à base de tanin.

Journal of Applied Polymer Science. 2008. Volume 110 pages 1451-1456.

Auteurs: Antonio Pizzi, Gianluca Tondi, Harald Pasch et Alain Celzard.

Les mousses de tanin ont une structure rigide tridimensionnelle, obtenue suite à la polycondensation des flavonoïdes sur le formaldéhyde et l'alcool furfurylique. Le type de structure tridimensionnelle et l'enchaînement chimique des produits ont été caractérisés grâce à des analyses par Maldi-ToF. Cette technique consiste à déterminer la masse des différents fragments obtenus suite à l'ionisation par laser de l'échantillon polymère réticulé. Plus en détails, cette technique d'ionisation douce utilisée en spectrométrie de masse permet l'analyse de biomolécules (des biopolymères comme les protéines, les peptides et les sucres) et des grosses molécules organiques (comme les polymères et autres macromolécules) qui tendent à devenir fragiles et à se fragmenter lorsqu'elles sont ionisées par des méthodes plus conventionnelles. L'ionisation est provoquée par un faisceau laser (normalement un laser à l'azote). Les ions produits sont quasi-moléculaires et ionisés par l'addition d'un cation comme le sodium $[M+Na]^+$. Une matrice est utilisée afin de protéger la biomolécule de la destruction par un faisceau direct et de faciliter la vaporisation et l'ionisation. La spectrométrie en temps de vol (ToF) est utilisée principalement en raison de sa large plage de fonctionnement en masse.

Pour notre part, nous avons observé que les molécules des différents composants des mousses de tanin sont liées par des liaisons covalentes et que l'ensemble des structures possibles est présent soit : structures des polyflavonoïdes seuls, des tanins avec le formaldéhyde, structures furaniques dérivées par l'homo-condensation de l'alcool furfurylique, structures mixtes tanin-furane et tanin-furane-formaldéhyde. Nous avons pu observer également la formation de plusieurs structures complexes de flavonoïdes et de noyaux de furane liés par des ponts méthylènes dérivés du formaldéhyde.

2.2.2 Etude des polymères furaniques avant et après carbonisation par MALDI-ToF : réarrangement aromatique et conservation des structures furaniques.

European Polymer Journal.2008.Volume 44 pages 2938-2943.

Auteurs : Gianluca Tondi, Antonio Pizzi, Harald Pasch , Alain Celzard et Karsten Rode.

Une investigation avec le MALDI-ToF des polymères furaniques produits par la polycondensation de l'alcool furfurylique, avant et après le processus de carbonisation à 900°C, a été faite. La comparaison des spectres MALDI-ToF montre que les structures initiales du réseau furanique sont réarrangées ou parfois conservées suite à la carbonisation. Même si la majorité des fragments de polymères se sont réarrangés en structures aromatiques plus stables, certains fragments particulièrement résistants restent inchangés pendant le processus. Nous avons proposé l'hypothèse selon laquelle ces molécules résistantes pouvaient être des oligomères furaniques cycliques et avons pu le vérifier au moyen de la mécanique moléculaire à travers le calcul de leur énergie relative.

Ce résultat est particulièrement intéressant en ce sens qu'il montre qu'un produit d'origine végétale comme l'alcool furfurylique peut, une fois polymérisé, résister (même si de façon partielle) à la température de carbonisation pendant deux heures. Cette considération ne perd pas de valeur, au contraire, si on se souvient que les résines furaniques sont déjà utilisées de façon de plus empirique pour la fabrication des moules dans les fonderies.

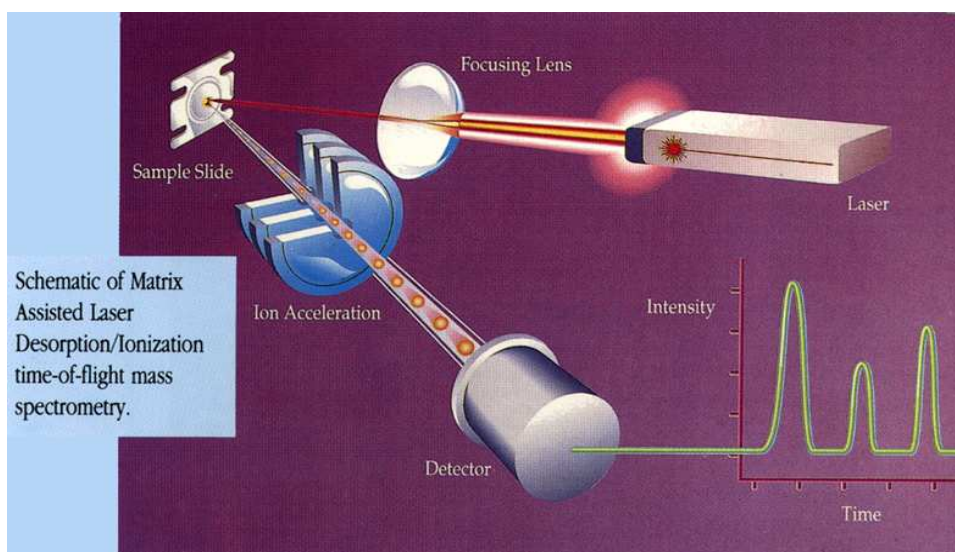


Figure 33 : Principe de fonctionnement d'un appareil MALDI-ToF

2.2.3 Dégradation, conservation et réarrangement de la structure des mousses rigides à base de tanin pendant le processus de carbonisation. Etude par MALDI-ToF

Polymer degradation and stability.2008. Volume 93 pages 968-975.

Auteurs : Gianluca Tondi, Antonio Pizzi, Harald Pasch et Alain Celzard.

L'étude par Maldi ToF de la carbonisation des mousses rigides de tanin constituées par un réseau de tanin, formaldéhyde et alcool furfurylique, montre qu'il existe des fragments qui sont conservés. Avant carbonisation, ces mousses thermodurcissables ont une structure tridimensionnelle de très haut poids moléculaire où les flavonoïdes et les furanes sont liés par des liaisons covalentes. Après carbonisation seule une partie des structures à base d'oligomères furaniques est conservée, le reste subissant des réarrangements aromatiques constitués de benzènes, furanes et ponts méthylènes dérivés par la condensation du formaldéhyde.

Ces réarrangements peuvent contribuer à la protection des parties furaniques qui résistent au processus de carbonisation.

Le MALDI-ToF semble une méthode adaptée pour l'analyse des oligomères résiduels présents dans un polymère carbonisé. Cette méthode permet aussi de donner des informations sur la structure des produits solides complexes qui est très difficile à déterminer par d'autres techniques.



Figure 34 : Système utilisé pour la carbonisation des mousses de tanin

2.2.4 Analyse des gaz émis pendant le processus de carbonisation des mousses rigides à base de tanin

Polymer Degradation and Stability. 2008. Volume 93 pages 1539-1543.

Auteurs : Gianluca Tondi, Antonio Pizzi, Eric Masson et Alain Celzard.

Le prolongement logique de l'étude de la carbonisation des mousses de tanin a consisté à déterminer la nature des gaz émis pendant le processus.

Les gaz émis pendant la dégradation thermique des mousses rigides à base de tanin ont été collectés pendant le processus de carbonisation sous azote dans des tubes contenant un adsorbant en phase solide puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC/MS). Les composés les plus représentatifs de la dégradation des mousses de tanin sont le toluène et les dihydroxybenzènes. Phénols et xylènes sont aussi bien représentés dans les chromatogrammes obtenus. Des composés furaniques sont présents en très faible quantité sous forme de produits aromatiques condensés comme le benzofurane et l'indène. La carbonisation à 900°C ne permet pas de conserver les structures à base de soufre et une partie des composés soufrés ressort sous forme de SO₂. L'autre partie bien plus importante n'est pas détectée parce qu'elle se volatilise sous forme de H₂S. La prédominance des composés aromatiques dans les gaz analysés alors qu'ils sont initialement peu présents dans la structure polymère confirme que les réarrangements moléculaires pendant la carbonisation doivent être très nombreux. Le fait que l'on n'analyse peu de produits furaniques alors que l'alcool furfurylique est bien présent dans la formulation des mousses (à hauteur de 20%) laisse penser qu'une partie de ces produits résiste à la carbonisation.

2.3 Caractérisation, modification et applications des mousses de carbone.

2.3.1 Etudes microtomographiques des mousses de tanin et des mousses de carbone dérivées

Microscopy and Microanalysis. Acceptée avec révision mineur le 15 Juin 2009.

Auteurs: Gianluca Tondi, Silvia Blacher, Angelique Leonard, Antonio Pizzi, Vanessa Fierro, Jean-Michel Leban et Alain Celzard.

Les mousses rigides de tanin de différentes densités et leurs mousses de carbone dérivées ont été examinées par microtomographie à rayons X.

Avec cette méthode, il a été possible d'obtenir des images tridimensionnelles de ces matériaux poreux avec une très haute résolution. Le traitement mathématique des images a été extrêmement utile afin de déterminer des propriétés physiques comme la porosité, le pourcentage de cellules ouvertes, la connectivité, la tortuosité et la distribution des tailles des pores en fonction de la masse volumique.

Les mousses de tanin ont pu être comparées à leurs homologues carbonées. Il a été observé que pendant le processus de carbonisation, la porosité diminue, la distribution des tailles des pores devient plus étroite, la tortuosité augmente tandis que la connectivité reste inchangée.

Les informations obtenues à travers l'étude des images ont été comparées aux données calculées indépendamment à partir des mesures de pycnométrie à l'hélium et des images MEB de ces mousses.

L'accord entre les méthodes d'analyse est acceptable dans la limite de précision du microtomographe (4 μ m). Les valeurs de perméabilité des mousses mesurées sont cohérentes avec celles calculées à partir des données issues du microtomographe à rayons X.

Il apparaît que la microtomographie est un instrument fiable qui permet de mesurer les propriétés d'une série homologue de matériaux alvéolaires.

2.3.2 Mousses de carbone produites par carbonisation des mousses de tanin

Carbon. 2009. Volume 47 pages 1480-1492.

Auteurs: Gianluca Tondi, Antonio Pizzi, Vanessa Fierro et Alain Celzard.

Les mousses de tanin, préparées par auto-moussage d'un système tanin-alcool furfurylique, ont été pyrolysées à 900°C. Des mousses de carbone vitreux ont été obtenues : elles ont une densité extrêmement basse, sont imperméables, lisses, brillantes et fragiles. Les caractéristiques intrinsèques de ces mousses sont une haute porosité (96,4% dont 94% ouverte) et une faible surface spécifique (inférieure à 1 m²/g).

Ces matériaux présentent une légère anisotropie dans leurs propriétés due à celle de la mousse de tanin de départ. La densité linéaire des cellules est de 100 et 190 ppi dans les deux directions orthogonales et la majorité des propriétés physiques ont été mesurées dans ces deux sens.

La conductivité thermique par exemple, est de 0,44 W/m.K dans la direction de croissance de la mousse et de 0,35 W/m.K. dans la direction orthogonale. Ces valeurs sont typiquement de l'ordre de celles reportées dans la littérature pour des carbones vitreux (RVC). Les essais de conductivité électrique montrent que ces mousses de carbone présentent des conductivités bien plus élevées que les autres mousses RVC. Leur conductivité électrique reste néanmoins en deçà de celle des mousses de graphite.

La résistance mécanique des mousses de carbone augmente proportionnellement avec la densité comme pour les mousses de tanin, mais les résistances mesurées sont supérieures (au moins double pour des mousses de densité de 0,1 g/cm³).

Le module d'élasticité des mousses de carbone est 4 à 6 fois plus important que celui des mousses de tanin même si les parois des cellules sont plus fines.

Les coefficients d'expansion thermique des mousses de carbone ont été mesurés et sont très faibles (1,8-2,2 ppm/K).

La résistance au feu de ces mousses est considérable : 30 secondes sont nécessaires pour percer une paroi de 2 cm d'épaisseur avec une flamme oxygène-acétylène à 2750-3050°C.

Une faible perméabilité fortement anisotrope (42,34 et 1,26 mD) a été mesurée.

La plupart de ces propriétés sont en accord avec les données rapportées dans la littérature. Ces matériaux très économiques pourraient remplacer les carbones vitreux commerciaux qui sont actuellement produits à partir de ressources plus chères et non renouvelables.

2.3.3 Activation chimique des mousses de carbone produites à partir de tanin

Microporous and Mesoporous Materials. Soumis le 28 Avril 2009.

Auteurs: Gianluca Tondi, Luc Delmotte, Julien Parmentier, Roger Gadiou et Antonio Pizzi.

Cette publication traite de l'activation chimique des mousses de carbone par voie chimique. Pour obtenir des mousses de carbone activé, des mousses rigides de tanin ont été carbonisées après avoir été imprégnées avec des solutions de ZnCl_2 et H_3PO_4 .

Les produits obtenus ont gardé une bonne résistance mécanique et ont ainsi pu être analysés par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et par thermodesorption programmée. L'utilisation de la spectrométrie RMN a permis d'évaluer le réarrangement du squelette de la mousse. À travers l'analyse ^{13}C -RMN, il a été possible d'évaluer les groupes fonctionnels résiduels et l'aromaticité des carbones, tandis qu'au travers de la ^1H -RMN, les liaisons hydrogène et la mobilité de l'eau dans la structure ont pu être étudiées.

Les gaz dégagés pendant les processus de thermodesorption ont d'autre part permis d'étudier les propriétés superficielles des mousses carbonées. Quelques images au MEB (microscope électronique à balayage) ont été prises et ont montré des caractéristiques intéressantes de la surface des mousses avant et après activation. Des mesures de surface spécifiques selon la méthode BET ont été conduites pour évaluer l'évolution de l'activation soit par les différents agents d'activation soit par les différentes concentrations appliquées. Avec cette technique, il a été possible de mesurer les volumes des pores et des micropores produits pendant le traitement thermique. L'activation chimique a révélé une augmentation de surface spécifique jusqu'à 1875 m^2/g avec le chlorure de zinc, et jusqu'à 1265 m^2/g avec l'acide phosphorique. L'activation chimique avec ZnCl_2 comporte la production des mousses qui ont des pores plus petits (micropores, pores avec une taille inférieure à 2 nm) et une distribution de la taille des pores plus étroite par rapport aux mousses activées par H_3PO_4 . En tout cas, des modifications chimiques ont eu lieu au niveau de la surface des carbones activés. Ces résultats permettent de fonctionnaliser les surfaces de manière différente selon le type d'application finale prévue.

La comparaison des RMN des mousses de carbone pyrolysées à deux températures différentes (450 et 700°C) nous a permis de voir que, même après un traitement à 700°C pendant 3 heures, il reste des groupes hétéro-aromatiques (typiquement des groupes furaniques). Cette considération confirme une forte tendance des groupes furaniques à résister à la pyrolyse sans perdre leur structure.

2.4 Produits de préservation du bois a base de tanin.

2.4.1 Produits de préservation du bois à hautes performances à base de résines tanin - bore et leur utilisation en extérieur.

Holz als Roh- und Werkstoff. 2009. Volume 67 pages 89-93.

Auteurs: Marie-France Thevenon, Gianluca Tondi et Antonio Pizzi.

La fixation du bore par les tanins permet d'utiliser ce produit de préservation de faible toxicité sur de périodes beaucoup plus longues parce que le lessivage diminue fortement. Dans cette publication, on présente un produit de préservation à base de tanins condensés capable de durcir avec l'hexamine et qui en même temps fixe l'acide borique. Ce système permet donc d'ancrer de façon plus efficace le bore au bois en empêchant le lessivage du produit de préservation.

Différents tanins et différents durcisseurs ont été utilisés pour tester leurs capacités antifongiques.

Si l'on considère que le tanin durci par l'hexamine seule n'a pas trop d'effet protecteur, il faut reconnaître le rôle d'agent de préservation du bore.

C'est pour cette raison que les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec l'introduction du bore. La perte de masse après 16 semaines dans les pires conditions climatiques a été toujours inférieure à 5% autant pour les échantillons lessivés que pour les non-lessivés.

Les résultats les plus remarquables correspondent à une perte de masse de 1,69% pour les échantillons traités au bore avec un faible contenu de tanin.

Ces produits de préservation augmentent la durabilité du bois soit avant soit après lessivage en présence des basidiomycètes selon le protocole EN 113. Un champignon particulièrement virulent a été utilisé pour les essais sur les échantillons de bois traités. Des résultats comparables ont été obtenus par immersion du bois traité dans un bain d'huiles de tournesol chaud.

De très intéressantes prospectives liées au traitement à l'huile chaude sont envisageables parce que cela diminue la perte de masse après lessivage.

Dans notre cas particulier, le traitement à l'huile n'est pas trop efficace parce que la résine tanin-hexamine est déjà imperméable et donc les résultats sont redondants.

3 Conclusions

Dans ce mémoire, plusieurs expériences sont rapportées. Elles concernent la chimie de polycondensation des mousses de tanin avec l'alcool furfurylique, les processus impliqués dans la carbonisation de ces polymères complexes, et la caractérisation des propriétés physiques des mousses de tanin et des mousses de carbone dérivées. En outre, l'imprégnation du bois avec des résines au tanin a également été étudiée. Aussi, nous proposons d'analyser ces expériences dans différents sous-chapitres:

3.1 Caractéristiques des mousses organiques.

La formulation des mousses de tanin a été optimisée à partir des résultats obtenus pour les premières mousses produites avec les tanins de mimosa. Une fois que la formulation standard a été mise au point, les quantités des différents composants ont été modifiées et la qualité des mousses qui en résultent a été évaluée. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus en faisant varier la quantité de solvant : on a pu établir une proportionnalité inverse entre la quantité de solvant utilisé et la densité finale des mousses. L'utilisation d'autres types de tanins, de solvants et de durcisseurs a montré qu'il n'est pas facile de gérer tous ces composants afin d'obtenir des produits de bonne qualité. Chaque modification apportée à la formulation influence soit la cinétique de durcissement de la résine, soit la facilité de mélange, soit le dégagement de chaleur nécessaire pour l'évaporation du solvant.

L'ensemble des observations qu'on a pu faire sont rapportées dans le tableau 5 affiche dans la page suivante.

A la formulation standard qui contient les composants de base (Tanins, solvant, durcisseur, alcool furfurylique), nous avons décidé d'incorporer certains additifs afin d'améliorer des caractéristiques spécifiques. Dans ce cadre les mousses qui présentent les caractéristiques les plus intéressantes sont celles modifiées avec:

- 20% de polyuréthane car elles gagnent en termes de propriétés mécaniques ;
- 20% de savon industriel car à masse volumique égale elles absorbent plus d'eau ;
- l'acide phosphorique et l'acide borique qui ont apporté des améliorations exceptionnelles par rapport à la résistance au feu.

Type de modification		Résultats
Tanins	Mimosa	Très bien
	Quebracho	Très bien mais les produits se dégradent plus vite
	Pin	Durcit très vite. Le polymère dérivé est plus dense
	Gambier	Ne durcit pas. Trop bas poids moléculaire
Solvants	Diéthyléther	Très bien
	Pentane	Bien, mais mélange difficile. Trop hydrophobe
	Ether de pétrole	Hydrophobe et non homogène
	Acétone (haute température)	Contrôle de la température très difficile
Durcisseurs	Formaldéhyde	Très bien
	Glyoxal	Trop lent, durcit en retard.
	Hexamine	Trop lent, durcit en retard.

Table 5 : Fabrication des différentes mousses de tanin.

Les mousses rigides de tanin ont été caractérisées pour toute une série d'applications. L'affinité de ces structures pour différents cations métalliques a été estimée par des tests d'adsorption de métaux. L'aptitude de ces produits pour l'isolation des portes a été évaluée par la mesure de conductivité thermique et des tests de résistance aux agents extérieurs. Enfin des tests de résistance chimique ont permis de montrer que les mousses de tanin peuvent être utilisées pour l'isolation industrielle.

Pour mieux introduire ces matériaux sur le marché, il a été nécessaire de comparer leurs propriétés avec celles des mousses phénoliques.

Une présentation détaillée des propriétés des différentes mousses de tanin est reportée dans le tableau suivant :

Propriétés		Valeur Inférieure	Valeur Supérieure	Valeur Moyenne	Commentaires
Densité (g/cm³)		0,04	0,15	0,07	Dépend de la quantité de solvant utilisé
Dimensions cellule (µm)	z-	100	450	300	Mousses modifiées par PU: Z= 750 µm xy= 400 µm
	xy-	80	250	180	
Porosité %		92,5	96,9	94,7	Les mousses ont une porosité très élevée et une faible surface spécifique
Surface spécifique (m²/g)		0,4	1,1	0,7	
Connectivité		1,0	1,0	1,0	
Tortuosité		1,15	1,3	1,2	La connexion entre cellule est pratiquement totale
Résistance à la compression (MPa)	z-	0,14	1,05	0,35	Voir les graphiques dans la publication. Chapitre 2.1.5
	xy-	0,14	0,9	0,3	
Résistance à la traction (MPa)		0,05	0,18	0,18	
Module d'élasticité (MPa)		100	310	170	
Absorption d'eau %	1 heure	300	500	370	NB : 300% signifie que le poids d'eau pris est égal à 2 fois le poids de la mousse sèche
	15 jours	600	1000	800	
	Après vide-pression	900	1700	1200	
Adsorption de métaux %		Cu ²⁺	12,5		Pour plus de détails : Chapitre 2.1.3
		Pb ²⁺	20,1		
Perméabilité (m²)		2 10 ⁻¹¹	10 10 ⁻¹¹	4 10 ⁻¹¹	
Conductivité thermique (W/m*K)		0,03			Publication in Chap.2.1.4 data erratum.
Résistance au feu ; Temps pour auto-extinction (sec)		200	40	80	0 sec pour les mousses modifiées avec H ₃ PO ₄
Absorption de solvants % après 7 jours		Ether de pétrole		310	Pas très important si on considère que l'absorption d'eau sur le même temps est de 550%
		Butanol		240	
		Xylène		300	
		Huile de tournesol		240	
Résistance chimique aux acides et aux bases fortes		H ₂ SO ₄	La mousse reste rigide après 36 heures		12h à 60°C
		NaOH	La mousse est intègre mais ramollie après 36 heures		

Emission de formaldéhyde	0,333 mg/l soit, en considérant une surface spécifique de 0,35 m ² /g : 0.0027 mg/l. donc 100 fois moins que un F****
--------------------------	--

Table 6 : Résumé des propriétés des mousses rigides de tanin

Les informations collectées sur les propriétés physico-chimiques des mousses de tanin ont permis d'envisager des applications tout à fait intéressantes pour ces matériaux.

- **Matériau d'isolation** : Les mousses de tanin présentent une quantité considérable de vides (autour de 95% de porosité) et ont une très faible conductivité thermique (environ 0.03 W/m.K). Leurs incroyables propriétés de résistance au feu, surtout après addition d'acide phosphorique, contribuent à augmenter encore l'intérêt qu'on leur porte. Leur faible émission de formaldéhyde permet une utilisation pour des applications intérieures, dans le cadre d'une isolation plus respectueuse de l'environnement. De plus, ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir être moulés sous différentes formes et conditions. Des applications spéciales sont envisageables dans l'industrie du fait que les mousses ont montré une résistance élevée aux agents chimiques comme les acides, les bases et différents solvants organiques.
- **Piège pour métaux** : Seuls des essais préliminaires ont été réalisés et il est donc encore difficile de pouvoir estimer l'efficacité de cette application. L'affinité des tanins vis-à-vis de différents métaux étant déjà connue, les tests d'adsorption du cuivre et surtout du plomb conduits avec nos matériaux ont donné des résultats très encourageants. La quantité importante d'eau que les mousses sont capables d'absorber et leur perméabilité relativement élevée, permettraient d'améliorer le dimensionnement des usines de purification de l'eau mettant en œuvre ce type de mousses.
- **Mousse florale** : Les mousses de tanin peuvent remplacer les mousses phénoliques qui sont actuellement les plus utilisées sur le marché. Cette hypothèse est envisageable parce que les tanins condensés ont une réactivité comparable à celle du phénol et parce que les mousses à basse densité ont aussi une affinité très élevée pour l'eau. Pour adapter les mousses à cette application, trois modifications sont encore nécessaires:
 1. Alléger encore les mousses (les mousses commerciales ont une densité de 0,019 g/cm³) ;
 2. Augmenter la quantité d'eau absorbable (jusqu'à 50 fois son poids initial) ;
 3. Modifier leur couleur.
- **Absorbeur de choc** : Les résultats des tests de compression montrent que la quantité d'énergie requise pour comprimer totalement les mousses est considérable. L'écrasement de chaque couche de cellules s'accompagne d'une absorption d'impact remarquable. Si on

considère que le matériau est très léger, des applications dans l'industrie automobile sont envisageables.

Les mousses de tanin ont encore deux atouts de taille:

- Le faible coût des composants, autour de 2€/kg
- L'aspect vert parce qu'elles sont constituées à 95% de matériaux naturels.

3.2 Le processus de carbonisation.

Les quatre publications relatives à l'analyse du processus de carbonisation, reportées dans ce mémoire, sont nécessaires pour comprendre les réarrangements moléculaires qui se produisent et transforment le matériau de départ en matériau carboné.

La technique MALDI-ToF a été de ce point de vue indispensable en ce sens qu'elle nous a permis d'étudier le processus de pyrolyse des mousses de façon directe.

Ces caractérisations ont été complétées par des études indirectes sur les fumées dégagées. Dans ce cas, l'utilisation de la technique GC-MS s'est avérée adaptée.

Les travaux initiaux ont montré que la copolymérisation entre les tanins, l'alcool furfurylique et le formaldéhyde est complète. Plus en détail, il n'existe pas de liaisons privilégiées même si des produits principalement furaniques sont très présents. Cette observation n'était pas forcément facile à envisager car la réactivité de l'alcool furfurylique sur lui-même est extrêmement élevée dans des conditions très acides. Pour cette raison, le fait d'avoir obtenu des copolymères montre que la réactivité des tanins ou des tanins formylés est comparable d'où leur participation au réseau.

Quand la mousse rigide de tanin subit une carbonisation, le niveau d'organisation est différent selon la quantité et le type de molécules qui sont dégagées pendant le processus. A partir de l'analyse des spectres MALDI-ToF, il a été possible de suivre plus en détail ce qui s'est passé. En général, dans les processus de carbonisation, il se passe toujours une réorganisation des structures pour former des produits plus stables qui peuvent résister à des températures très élevées sur de longues périodes de temps. Généralement les matériaux traités par pyrolyse produisent des composés aromatiques complexes sans trop d'hétéroatomes. Les charbons produits ne contiennent pratiquement pas de soufre. Les résultats obtenus par MALDI-ToF nous permettent de voir que nos mousses de carbone ont effectivement des structures complexes sans hétéroatomes sauf l'oxygène qui est bien intégré dans la structure soit dans les réseaux tridimensionnels soit dans les anneaux furaniques qui restent intacts. Cette caractéristique est très intéressante car la conservation des anneaux furaniques à des conditions aussi drastiques

était difficilement envisageable même s'ils sont réputés résistants aux hautes températures. On a montré qu'au moins une partie des produits furaniques, organisés dans des structures de basse énergie, résiste au processus de pyrolyse. Cela nous amène à penser que les résines homofuraniques peuvent être encore plus résistantes à la pyrolyse que les résines mixtes tanin-furane. L'analyse MALDI-ToF de l'alcool poly-furfurylique avant et après carbonisation a confirmé l'existence de structures principalement cycliques à 4 et 6 unités qui sont capables de résister aux hautes températures. Beaucoup de fragments résultant de la carbonisation présentent un réarrangement partiel de la structure comme dans le cas des mousses de tanin. Dans les conditions de pyrolyse appliquées, les résines furaniques ne peuvent pas complètement se réarranger pour donner un matériau graphitique et donc produisent un matériau nouveau, avec une structure vitreuse qui contient encore une quantité non négligeable d'atomes d'oxygène.

L'analyse des chromatogrammes des échantillons de gaz émis pendant la pyrolyse a permis d'obtenir des informations complémentaires. Les produits les plus abondants comportent toujours des anneaux benzéniques différemment substitués par des groupements OH ou CH₃. Les produits hydroxylés comme les di et tri-hydroxybenzènes sont piégés dans un filtre de coton; les produits aromatiques alkylés comme le toluène, les xylènes et les autres composants éthyl- et méthyl-substitués sont piégés dans des filtres apolaires SPA.

La perte de masse pendant le processus est donc bien expliquée. Les produits provenant du catalyseur de la polycondensation (acide p-toluènesulfonique) sont émis sous forme de SO₂ et de toluène. Pour cette raison on peut penser que tout ce qui n'est pas strictement lié au réseau est éliminé comme le catalyseur, l'eau et l'éther éthylique qui sont restés éventuellement piégés dans les cellules plus internes lors de la polymérisation. L'acide acétique qui apparaît sur les chromatogrammes peut être attribué à la réorganisation de l'éther vu la quantité importante d'oxygène dans la structure et les conditions acides rencontrées dans le processus de carbonisation. D'après l'analyse des produits piégés pour différentes gammes de température, on a pu observer que les molécules les plus simples sont émises le plus rapidement. Néanmoins, des produits aromatiques simples se forment et sont dégagés pendant tout le temps du processus. C'est la raison pour laquelle ils représentent le plus grand pourcentage des produits éliminés. Une grosse partie des composés hydroxy-aromatiques piégés dans le filtre de coton provient des noyaux B des flavonoïdes qui ne doivent pas participer complètement à la structure réticulée de la mousse de carbone. Ils se présentent surtout comme des morceaux de chaînes pendantes sur la structure tridimensionnelle des mousses de tanin et sont orientés vers l'extérieur donc plus susceptibles de se réarranger.

Le réarrangement aromatique le plus complexe consiste dans la formation de molécules comportant plusieurs anneaux aromatiques. Il est possible de prévoir des réarrangements de ce

type au cours de la phase finale du processus. Très peu de produits furaniques sont dégagés car l'anneau furanique résiste bien à la carbonisation et reste dans la structure carbonée en créant des noyaux de discontinuité. C'est pour cela que les produits obtenus ne sont pas graphitisables.

3.3 Caractéristiques des mousses de carbone.

La publication reportée dans Carbon donne un très bon aperçu des travaux réalisés pour déterminer les propriétés de ces mousses. Pendant la carbonisation, en plus des modifications chimiques, on observe des modifications physiques du matériau. Les matériaux carbonés ont un volume 50% plus faible que celui de leurs mousses de tanin d'origine. Selon cette considération, toutes les dimensions physiques sont proportionnellement plus petites comme la dimension des cellules, l'épaisseur des parois et les connections entre cellules. Par contre, l'anisotropie de départ ne change pas, donc les mousses de carbone dérivées des mousses de tanin anisotropes seront anisotropes aussi.

Par ailleurs, alors que la masse des mousses carbonées est environ 50% inférieure à celle des mousses de tanin respectives, la masse volumique reste plus ou moins équivalente.

Les carbones obtenus à partir des mousses rigides de tanin sont typiquement vitreux.

Dans le tableau suivant, les caractéristiques des mousses de carbone sont comparées à celles des mousses organiques.

Caractéristiques	Mousse Organique	Mousse de Carbone
<i>Densité (g/cm³)</i>	0,04 – 0,12	0,05 – 0,10
<i>Densité du squelette (g/cm³)</i>	1,55	1,98
<i>Diamètre des cellules (μm)</i>	370 - 195	250 - 135
<i>Porosité (%)</i>	95,8	94,6
<i>Taux de cellules ouvertes (%)</i>	Estimé 95,3	94
<i>Coût (€/Kg)</i>	2	< 10
<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	0,7	0,9
<i>Connectivité</i>	1,0	1,0
<i>Tortuosité</i>	1,20	1,25
<i>Résistance à la Compression (MPa)</i>	0,15 – 0,4	0,3 – 0,8
<i>Module d'élasticité (MPa)</i>	100-300	250-600

Conductivité thermique (W/m K)	0,03	0,35 – 0,44
Conductivité électrique (S/cm)	Ne conduit pas l'électricité	1,34
Coefficient d'expansion thermique (ppm/K)	-	2-4
Perméabilité (m ²)	4 10 ⁻¹¹	4 10 ⁻¹⁴
Résistance au feu	Bunsen (1400°C) 10 min.	Air/Acétylène (3000°C) 30 sec.

Table 7 : Comparaison des propriétés des mousses de carbone vis à vis des mousses de tanin.

Dans le domaine du carbone, il y a beaucoup de matériaux et de types d'applications possibles. Parmi celles-ci, la fabrication des charbons actifs pour le piégeage de différentes molécules est largement développée et continue de faire l'objet de nombreuses recherches.

Dans ce domaine, la caractéristique cruciale est la surface spécifique avec une attention particulière pour les micro- et les méso- pores.

Les mousses de carbone dérivées des mousses rigides de tanin, bien que poreuses, sont pratiquement exemptes de micro- et de méso- pores d'où leur surface spécifique faible.

Des activations chimiques ont donc été nécessaires pour augmenter la surface spécifique des mousses de carbone. Des résultats remarquables ont été obtenus soit avec le chlorure de zinc soit avec l'acide phosphorique. La surface spécifique de 1875 m²/g, trouvée après l'activation des mousses avec ZnCl₂, représente la limite maximale que l'on peut obtenir avec cet agent d'activation parce que la structure présente déjà un léger affaiblissement.

Au contraire, l'activation avec l'acide phosphorique permet d'augmenter sensiblement la surface spécifique (jusqu'à 1265 m²/g) sans perte des propriétés mécaniques.

Les surfaces activées avec ces deux composés ont des caractéristiques chimiques différentes qui peuvent permettre la fonctionnalisation de la mousse avec une vaste gamme de substances chimiques. Une série intéressante d'applications peut être envisagée pour les mousses de carbone :

Support de catalyseurs : L'inertie chimique, la perméabilité élevée et la présence de cavités dans les mousses permettent de proposer ce matériau comme support pour catalyseurs. Ainsi le tungstène et le molybdène nanométriques pourront être carburés sur la mousse de carbone afin d'obtenir WC et Mo₂C actifs pour être par exemple utilisés dans des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrodésazotation [Celzard et al, 2005]. L'utilisation de tels supports de catalyseur peut être envisagée dans d'autres réactions comme la conversion de la cellulose en

glycol, la désoxygénation des huiles et la liquéfaction du charbon [Ji et al, 2008] [Boudart et al, 1981].

Charbons actifs : La surface spécifique et la dimension des pores jouent un rôle primordial dans ce domaine. Les essais faits jusqu'à présent montrent qu'il est possible de modifier les propriétés superficielles des mousses de carbone. La mise au point d'une méthode plus performante est probablement nécessaire pour rendre les charbons actifs dérivés plus efficaces.

Electrodes poreuses : La littérature rapporte des mousses de carbone vitreux qui peuvent être utilisées comme électrodes en raison de leur relative inertie chimique, de leur structure poreuse et surtout de leur conductivité électrique [Gallego et Klett, 2003].

Une couche de mousse de carbone a été proposée pour y déposer du MnO_2 dans une batterie lithium-air [Tarascon et Armand, 2001].

En tant qu'électrodes poreuses, les mousses de carbone peuvent être utilisées pour la désalinisation de l'eau de mer au moyen d'un procédé capacitif qui consiste à imposer une différence de potentiel de 1,5 V entre deux électrodes poreuses entre lesquelles passe un courant d'eau saline. Les ions seront donc séparés en fonction de leur charge vers l'anode ou la cathode. Pour ce processus, la surface d'échange doit être très importante.

Moules pour métaux : La très grande stabilité dimensionnelle des mousses de carbone permet d'envisager leur utilisation comme moules pour métaux et céramiques. La faible dilatation thermique qu'elles possèdent garantit une très haute précision de l'objet moulé.

Absorbeur de choc : Les mousses de carbone présentent une résistance à la compression supérieure à celle des mousses organiques de tanin. Par conséquent, la quantité d'énergie qu'elles peuvent absorber est encore supérieure. La rigidité supérieure du matériau favorise son utilisation dans des applications plus extrêmes.

Bouclier thermique et électromagnétique : L'industrie aérospatiale est très intéressée par les matériaux carbonés. Leurs propriétés particulières de résistance aux chocs thermiques et leur pouvoir isolant vis à vis des champs électromagnétiques permettent leur utilisation dans les modules de retour des vaisseaux spatiaux.

3.4 Préservation du bois.

La protection du bois contre l'attaque des champignons est toujours un domaine en développement. Après l'époque des créosotes et celle des différentes solutions apportées par l'utilisation de métaux (ACC, ACQ etc.), une politique plus respectueuse de l'environnement a été mise en place. Les essais rapportés dans ce travail de thèse trouvent des applications dans ce

contexte. Une formulation constituée uniquement d'acide borique et de tanin, exempte de métaux et d'autres composants toxiques, a certainement une perspective de développement très favorable dans un marché toujours plus attentif aux problèmes environnementaux.

De plus, le recours à un système de fixation par huile à chaud ne modifie pas les propriétés fongicides avérées et augmente la résistance au lessivage. En effet, le procédé qui consiste à opérer à chaud dans de l'huile permet d'une part de conférer un caractère hydrophobe à la surface et d'autre part de parachever la réticulation du polymère ce qui augmente l'accrochage du polymère surtout dans les premiers temps.

3.5 Perspectives.

De nombreuses perspectives de recherches ont été ouvertes pendant ce travail de thèse.

Il est maintenant nécessaire de dresser un état de l'art pour savoir quels peuvent être les développements dans un futur proche et à plus long terme.

Du point de vue de la synthèse, des améliorations sont à apporter pour améliorer la qualité des mousses de tanin produites dans des moules de plus grandes dimensions. En effet, la porosité des structures produites dans un conteneur cylindrique trois fois plus grand que celui utilisé pour le développement des mousses standard est beaucoup trop élevée (pores de l'ordre du mm) et les structures ne sont pas homogènes. Un système d'agitation mécanique, efficace et automatisé, serait indispensable pour garantir un développement constant des mousses et donc obtenir des matériaux plus homogènes et facilement caractérisables.

Des mousses présentant des propriétés superficielles différentes peuvent être mises au point, plus particulièrement en utilisant le pentane comme solvant.

Des formulations très intéressantes peuvent aussi être préparées en incorporant du dioxyde de carbone et en utilisant toute la technologie industrielle de production des mousses polyuréthanes et latex.

Pour l'instant, cela semble vraiment difficile de remplacer le formaldéhyde, mais il serait possible de mettre au point des mousses avec le tanin de pin et le glyoxal (éventuellement mélangé avec d'autres aldéhydes) en contrôlant la cinétique de durcissement de la résine.

La production des mousses de tanin peut être encore plus économique si on arrive à remplacer une partie des tanins par de la lignine dans la formulation sans trop modifier les propriétés de la mousse. Les résultats obtenus avec 12% de lignine sont de ce point de vue très encourageants (Cf. chapitre 2.1.1.)

Même si de nombreux additifs ont été testés, d'autres composés tels que les isocyanates peuvent être étudiés surtout dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques des mousses (sous réserve d'apporter un soin spécial au mélange).

Du point de vue de la caractérisation, des tests d'absorption acoustique ainsi que des mesures plus précises de conductivité thermique pourraient être envisagés de façon à caractériser encore plus complètement les nouveaux matériaux découverts. Ces deux caractéristiques représentent actuellement la clé pour positionner de façon compétitive ces matériaux sur le marché des mousses rigides.

L'exploration des qualités des mousses de tanin en tant que capteurs de métaux n'en est qu'au début. De nombreux tests peuvent être envisagés comme l'analyse du comportement vis à vis d'autres cations et dans d'autres conditions d'adsorption.

Des tests mécaniques complémentaires sont également envisageables pour évaluer l'efficacité des propriétés antichoc des mousses de tannin comme cela a déjà été reporté dans « Journal of Mechanical Science » [Shim et Yap, 1997].

Les mousses de carbone ont été moins caractérisées que les mousses de tanins. Plusieurs données ont pu être confirmées par des valeurs dans la littérature qui portent sur d'autres mousses de carbone vitreux.

Pour ce qui concerne la fabrication, les propriétés de ces mousses peuvent être modifiées en utilisant des conditions différentes. Il est possible de conduire la carbonisation à 450°C mais une meilleure organisation de la structure peut être obtenue pour des températures supérieures à 900°C.

Les premières tentatives d'activation des mousses ont donné de très bons résultats mais des travaux plus importants sont nécessaires pour optimiser la formulation afin d'obtenir des charbons actifs par voie chimique. Le traitement avec l'acide phosphorique a permis d'obtenir une surface spécifique déjà significative tout en conservant les propriétés mécaniques. Pour cette raison, il est envisagé d'augmenter la concentration de cet acide afin de produire des charbons actifs de bonne qualité.

Une activation physique par injection de vapeur d'eau au cours du processus de carbonisation est envisageable en prenant en compte la fragilité des mousses de tanin et en adaptant les conditions. Le flux de la vapeur d'eau doit être suffisamment faible pour conserver la structure des mousses intègre, et être ajusté en fonction des conditions de température.

Les propriétés superficielles des mousses de carbone diffèrent en fonction du mode d'activation et donc plusieurs fonctionnalisations chimiques sont envisageables selon l'objectif désiré.

Des applications complémentaires pour ce type de mousses sont :

- Traitement des marées noires : Absorption sélective d'hydrocarbures ;
- Mélangeur de gaz pour réductions catalytiques sélectives (SCR) ;
- Plaques bipolaires pour piles à combustibles à méthanol direct [Arisetty *et al.*, 2007] ;
- Combinaison avec le silicium liquide (1450°C) comme filtre pour l'épuration des gaz [Lee *et al.* 2001]

4 Références

Allcock, H.R. et Lampe, F.W. : *Contemporary polymer chemistry*. Prentice-Hall, New Jersey, 1990.

Arisetty, S. , Prasad, A.K., Advani S.K. : *Metal foams as flow field and gas diffusion layer in direct methanol fuel cells*. J.Power.Sources, 165, 49-57, 2007.

Ballerini, A. , Despres, A., Pizzi, A. : *Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels*. Holz Roh Werkst., 63, 477-478, 2005

Becker, G.H.R : *Protection of timber, an introduction into some problems*. Biodeterioration Symp.1968.

Boudart, M, Leclercq, L.E. : *Carburised or nitrated molybdenum oxy-carbide catalyst – of high surface area e.g. for hydrocarbon product of synthesis gas and coal liquefaction*. US patent US4271041-A, 1981.

Cadahía, E. , Conde, E., García-Vallejo, M.C., De Simón, B.F. : *Gel permeation chromatographic study of the molecular weight distribution of tannins in the wood, bark and leaves of Eucalytus spp*. Chromatographia, Vol. 42, No 1/2, 95-100, 1996.

Calleri, L.: *Le fabbriche italiane di estratti di castagno*. Silva, Cuneo, 1989

Celzard, A., Mareche, J.F., Furdin, G. : *Modelling of exfoliated graphite*. Green Chem., 7, 784-792, 2005.

Chen, C., Kennel, E.B., Stiller,A.H., Stansberry, P.G., Zondlo, J.W. : *Carbon foam derived from various precursors*. Carbon, 44, 1535-1543, 2006.

Chen, X., Li, H., Luo,H.S., Qiaoet, M. : *Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts*. Applied Catalysis, 233 (1-2),13-20, 2002

Cheynier, V., Souquet, J.M.; Le Roux, E., Guyot, S.; Rigaud, J. : *Size separation of condensed tannins by normal-phase-high-performance liquid chromatography*. Methods in enzymology, 299, 178-184, 1999.

Choura, M., Belgacem, N.M., Gandini, A. : *Acid catalysed polycondensation of Furfuryl alcohol : Mechanism of Chromophore formation and crosslinking*. Macromolecules. 29, 3839-3850, 1996.

Donkin, M.J. et Pearce, J. : *Tannin analysis by near infrared spectroscopy*. J. Soc. Leather Technol. Chem., 79, 8-11, 1995.

Dresselhaus, M.S. : *Carbon Nanotubes*. Carbon, 33 (7), 871-872, 1995.

Drewes, E. et Roux, D.G. : *Condensed tannins XV – Interrelations of flavonoid components in wattle-bark extract*. Biochem. J., 87(1), 167-172, 1963.

Dweib, M.A., Hu, B., O'Donnell, A., Shenton, H.W., Wool, R.P. : *All natural composite sandwich beams for structural applications.* Comp. struct., 63, 147-157, 2004.

Findley, W.P.K. : *Preservative substances.* Martinus-Junk Publ., 60-74, 1985.

Foo L.Y. et Hemingway, R.W. : *Condensed tannins : Reactions of model compounds with furfuryl alcohol and furfuraldehyde.* J.Wood Chem.Techn., 5(1), 135-158 , 1985.

Gallego,N. et Klett, J.W. : *Carbon foams for thermal management.* Carbon, 41, 1461-1466, 2003.

Gandini, A. et Belgacem, N.M. :*Furans in polymer chemistry.*Progr. Polym.Sci., 22, 1203-1379, 1997.

Garcia, R. et Pizzi, A. (1) : *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. I. Final networks.* J. Appl. Polym. Sci, vol 70, 1083-1091, 1998.

Garcia, R. et Pizzi, A. (2) : *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins. II. Polycondensation versus autocondensation.* J. Appl. Polym. Sci, vol 70, 1093-1109, 1998.

Haslam, E. : *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited.* Cambridge University Press, DEFRA, 1989

Hillis, W.E. et Urbach, G. : *The reaction of catechin with polyphenols with formaldehyde* J.Appl.Chem.,vol.9, 474 et 665, 1959

Hoadley, R.B : *Understanding Wood.*Taunton.com.1980

Hofmann, K. et Glasser, W.G. : *Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).* Thermochim. Acta, 166, 169-184, 1990.

Iley, M., Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. : *The adsorptive properties of carbonised olive stones.* Carbon, 11(6), 633-636, 1973.

Ji, N., Zhang, T., Zheng, M., Wang, A., Wang, H., Wang, X., Chen, J.G. : *Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts.* Angew. Chem. Int., 47, 8510-8513, 2008.

Jurd, L. : *The hydrolysable tannins. In : wood extractives and their significance to the pulp and paper industries.* Hillis, W.E. Ed., Academic press, New York, London, 229-260, 1962.

Kamdem, D.P. , Pizzi, A., Jermannaud, A. : *Durability of heat-treated wood.* Holz Roh Werkst, 60(1), 1-6,2002.

Kirby, K.S., Knowles, E., White, T. : *Tannins. V. The fractionation of quebracho extract.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 37, 283-294, 1953.

Kirkpatrick, J.W. et Barnes, H.M. : *Copper naphthenate treatments for engineered wood composite panels.* Biores.Techn., 97(15), 1959-1963, 2006.

Kratschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., Huffman, D.R. :*Solid C60 A new form of carbon.* Nature. 347 (6291), 354-358, 1990.

Kulik, N., Goi, A., Trapido, M., Tuhkanen, T. : *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil.* J. Environ. Manag., 78(4), 382-391, 2006.

Kulvik, E. : *Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives.* Adhesives Age, 19(3), 19-21, 1976.

Kulvik, E. : *Chestnut wood tannin extract as a cure accelerator for phenol-formaldehyde wood adhesives.* Adhesives Age, 20(3), 33-34, 1977.

Lamar, R.T., Davis, M.W., Dietrich, D.M., Glaser, J.A. : *Treatment of a pentachlorophenol- and creosote-contaminated soil using the lignin-degrading fungus Phanerochaete sordida: A field demonstration.* Soil Biol. Biochem., 26(12), 1603-1611, 1994.

Larsson Brelid, P., Simonson, R., Bergman, O., Nilsson, T. : *Resistance of acetylated wood to biological degradation.* Holz Roh Werkst, 58(5), 331-337, 2000

Lee, K.S., Park, J.Y., Kim, W.J., Hong, G.W. : *Effect of microstructure of SiC layer on the indentation properties of silicon carbide-graphite system fabricated by LPCVD method.* J. Mat. Sci Let., 20, 1229-1231, 2001.

Legendre, A. : *Le materiau carbone- Des ceramique moires aux fibres de carbone.* Eyrolles Ed. 1992.

Masson, E., (1), Merlin, A., Pizzi, A.: *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. I. Modified and nonmodified tannins.* J. Appl. Polym. Sci, 60, 263-269, 1996.

Masson, E., (2), Merlin, A., Pizzi, A.: *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. III. Micellar reactions vs. Cellulose surface catalysis.* J. Appl. Polym. Sci, 60, 1655-1664, 1996.

Masson, E., (3), Merlin, A., Pizzi, A.: *Comparative kinetics of induced radical autocondensation of polyflavonoid tannins. II. Flavonoid units effects.* J. Appl. Polym. Sci, 64, 243-265, 1997.

McLean, H. et Gardner, J. : *Bark extracts in adhesives.* J.A.F. Pulp Paper Mag. Can. 53, 9, 111-114, 1952.

Meikleham, N., Pizzi, A., Stephanou, A. : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates : ¹³C-NMR, ²⁹SI-NMR, X-Ray, et polarimetry studies and mechanism.* J. Appl. Polym. Sci., 54, 1827-1845, 1994.

Merlin, A. et Pizzi, A. : *An ESR study of the silica-induced autocondensation of polyflavonoid tannins.* J. Appl. Polym. Sci, 59, 945-952, 1996.

Muralidharan, D. : *Spectrophotometric analysis of catechins and condensed tannins using Ehrlich's reagent.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 81, 231-233, 1997.

Nagaraja, B.M., Siva Kumar, V., Shasikala, V., Padmasri, A.H., Sreedhar, B., David Raju, B., Rama Rao, K. S. : *A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol.* Catalyst communication, 4(6), 287-293, 2003

Nakagawa, K. et Sugita, M. : *Spectroscopic characterisation and molecular weight of vegetable tannins.* J. Soc. Leather Technol. Chem., 83, 261-264, 1999.

Noferi, M., Masson, E., Merlin, A., Pizzi, A., Deglise, X. : *Antioxidant characteristics of hydrolysable and polyflavonoid tannins : an ESR kinetics study.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 63, 475-482, 1997.

Osman, Z. et Pizzi, A. : *Comparison of gelling reaction effectiveness of procyanidin tannins for wood adhesives.* Holz Roh Werkst. 200260 (5), 328, 2002.

Pasch, H., Pizzi, A., Rode, K. : *MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins.* Polymer, vol.42, 18,7531-7539, 2001

Pessoa, A. , Mancilha, I.M., Sato, s. : *Acid Hydrolysis of Hemicellulose from Sugarcane Bagasse.* Braz. J. Chem. Engin., 14(3), 1997

Pizzi, A. : *Chemistry and technology of cold and thermosetting wattle tannin based wood adhesives.* Ph.D. Thesis, University of the Orange Free State, Orange, South Africa, 1977.

Pizzi, A. : *The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood* J.Polym.Sci.,22(8), 2397-2399, 1978.

Pizzi, A. : *Tannin-based Adhesives.* J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. C 18, 247-315, 1980.

Pizzi, A. : *Advanced wood technology.* Marcel Dekker, New York, 1994.

Pizzi, A. et Baecker, A. : *A New Boron Fixation Mechanism for Environment Friendly Wood Preservatives.* Holzforschung, 50, 507-510. 1996

Pizzi, A. et Conradie, W.E. : *A Chemical Balance/Microdistribution Theory- New CCA Formulations for Soft-rot Control ?.* Wood Sci. Techn., 20, 71-81, 1986

Pizzi, A. et Meikleham, N. : *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. III : CP-MAS ¹³C-NMR of different tannins and models.* J. Appl. Polym. Sci, 55, 1265-1269, 1995.

Pizzi, A. et Roux D.G. : *Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold-setting adhesives* J.Appl.Polym.Sci., 22 (8), 1945-54, 1978

Pizzi, A. et Scharfetter H.O. : *The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood.* J.Appl.Polym.Sci., 22 (6), 1745-6, 1978

Pizzi, A. et Stephanou, A. (1) : *A ¹³C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. I : non colloidal performance rearrangements.* J. Appl. Polym. Sci, 51, 2109-2124, 1994.

Pizzi, A. et Stephanou, A. (2) : *A ¹³C NMR study of polyflavonoid tanning adhesive intermediates. II : colloidal state reactions.* J. Appl. Polym. Sci, 51, 2125-2130, 1994.

Pizzi, A., (1), Meikleham, N., Stephanou, A.: *Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. II : cellulose effect et application.* J. Appl. Polym. Sci., 55, 929-933, 1995.

Pizzi, A., (2), Meikleham, N., Dombo, B., Roll, W.: *Autocondensation-based , zero-emission, tannin adhesives for particleboard.* Holz Roh Werkstoff, 53, 201-204, 1995

Plomley, K.F. : *Tannin-formaldehyde adhesives* Australia, Commonwealth Sci. Ind. Res. Organ. Div. For. Prod. Techn. Paper, vol.46, 16-19, 1966.

Porter, L.J. : *The flavonoids.* J.B. Harborne, Ed., Chapman and Hall, London, 1988.

Radivojevic, S. et Cooper, P.A. : *Effects of CCA-C preservative retention and wood species on fixation and leaching of Cr, Cu, and As.* Wood Fiber Sci., 39(4), 591-602, 2007.

Riesen, R. et Sommeraurer, H. : *Curing of reaction molding resins studied by thermoanalytical methods.*Amer. Lab., 15, 30-32, 1983.

Robbins, C.T., Hanley, T.A., Hagerman, E.A., Hjeljord, O., Baker, D.L., Schwartz, C.C., Mautz, W.W. : *Role of tannins in defending plants against ruminants: reduction in protein availability,* Ecology, vol.68(1), 98-107, 1987

Rode , A.V., Gamaly, E.G., Christy, A.G., Fitz Gerald, J.G., Hyde, S.T., Elliman, R.G., Luther-Davies, B., Veinger, A.I., Androulakis, J., Giapintzakis, J. : *Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam.* Physical Rev.B – Cond. Mat. & Mat. Phys., 70(5), 54407, 2004.

Rossouw, D. du T : *Reaction kinetics of phenols and tannin with aldehydes.* M.Sc.Thesis, University of South Africa, Pretoria, South Africa, 1979.

Rossouw, D. Du T., Pizzi, A., McGillivray, G. : *The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes.*.J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.,vol. 18, 3323-3343, 1980.

Roux, D.G. : *Recent advances in the chemistry and chemical utilization of the natural condensed tannins.* Phytochemistry, 11(4), 1219-1230, 1972.

Roux, D.G. et Paulus, E. : *Condensed tannins VIII : The isolation and distribution of interrelated heartwood components of Schinopsis species.* Biochem. J., 78, pp 758-759 ; 80 ; 62-63, 1961.

Roux, D.G., Ferreira, D, Hundt, H.K.L., Malan, E. : *Structure stereochemistry and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application.* Appl. Polym. Symp. 28 (Proc. Cellul. Conf., 8th, 1974, Vol. 1), 335-353, 1975.

Roux, D.G., Ferreira, D., Botha, J.J., Garbutt, D.C.F. : *Heartwood extracts of the black wattle (Acacia mearnsii) as a possible source of resorcinol.*Appl. Polym. Symp. 28, 1365-1376, 1976.

Saayman, H.M. : Res.Bull., Leather Industries Research Institute 466, Grahamstown, South Africa, 1971.

Scalbert, A., Cahill, D., Dirol, D., Navarrete, M.A., De Troya, M.T., Van Leemput, M. : *A Tannin/Copper preservation treatment for wood.* Holzforschung, 52(2), 133-138, 1998.

Scharfetter, H., Pizzi, A., Rossouw, D. Du T. : IUFRO Conference on Wood Gluing, Merida, Venezuela, 1977

Seymour, R.B. et Carraher, C.E. : *Polymer chemistry, an introduction*. Dekker, New Yourk, 1992.

Shim, V.P.W. et Yap, K.Y. : *Static and impact crushing of layered foam-plate systems*. *Int. Mech .Sci.* 39 (1), 69-86, 1997.

Sproull,R.D., Bienkowski, P.R., Tsao, G.T. : *Production of furfural from corn stover hemicellulose*. *Biotechn. Bioengeen. Symp.* 15, 561-577, 1986.

Tarascon, J.M. et Armand, M.: *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. *Nature*, 414, 359-367, 2001.

Thevenon, M.F.,(1), Pizzi, A., Haluk, J.P.: *Protein borates as non-toxic, long-term, wide-spectrum, ground-contact wood preservatives*. *Holzforschung* 52(3),241-248, 1998.

Thevenon, M.F.,(2), Pizzi, A., Haluk, J.P.: *One-step tannin fixation of non-toxic protein borates wood preservatives*. *Holz Roh Werkst.* 56 (1), 90, 1998.

Thompson, D. et Pizzi, A. : *Simple ¹³C-NMR methods for quantitative determinations of polyflavonoid tannin characteristics*. *J. Appl. Polym. Sci*, 55, 107-112, 1995.

Tondi, G., Fierro, V., Pizzi, A., Celzard, A. : *Tannin-based carbon foams*. *Carbon*, 47, 1470-1492, 2009.

Weaire, D et Phelan, R. : *The Physics of Foam*. *J.Phys.Cond.mat.*, 8, 9519-9524, 1996

Yamaguchi,H. et Okuda, K.I. : *Chemically modified tannin and tannin-copper complexes as wood preservatives*. *Holzforschung*, 52 (6), 596-602, 1998

Yin, S., Deglise, X., Masson, D. : *Thermomechanical analysis of wood / aminoplastic adhesives joints cross-linking - UF, MUF, PMUF*. *Holzforschung*, 49, 575-580, 1995.

Zalacain, A., Carmona, M., Lorenzo, C., Blazquez, I., Alonso, G.L. : *Antiradical efficiency of different vegetable tannin extracts*. *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, 97, 137-142, 2002.

Zucker, W.V. : *Tannins : Does the structure determine function ? An ecological perspective*. *The America Naturalist*, 121 (3), 335-365, 1983.

5 Appendices

D'autres projets ont été menés pendant mes trois années de thèse. Les résultats plus partiels et moins encourageants que ceux des mousses de tanin et des produits pour la préservation du bois n'ont pas été publiés.

5.1 Papier imprégné au tanin

Objectifs : Mettre au point des solutions à base de tanin et leurs conditions d'essuyage pour obtenir un papier imprégné utilisé comme revêtement pour panneaux de particules et capable de remplacer les produits commerciaux actuels à base de mélamine ou de phénol.

Expérimentation : Une feuille de papier filtre a été découpée pour avoir des échantillons de dimensions 5x5 cm. Ils ont été mis à l'étuve pendant 4 heures à la température de 103°C afin de préparer des supports secs qui soient plus faciles à imprégner.

Les échantillons de papier sont ensuite immergés dans une solution de tanin de mimosa pendant 10-15 secondes puis sortis de la solution et débarrassés de l'excès de solution. Les feuilles sont étendues alors sur une surface inerte d'aluminium et l'excès de liquide est enlevé par passage d'un rouleau métallique ce qui permet de garantir une distribution uniforme de la résine. Le papier est séché partiellement avec de l'air chaud au moyen d'un sèche-cheveux.

La dernière opération consiste à presser les feuilles imprégnées sur la surface d'un panneau de particules industriel et étudier les résultats obtenus avec différents types de test.

Analyse du procédé :

Imprégnation du papier avec le tanin de mimosa : pour imprégner le papier filtre, le temps d'immersion n'est pas un facteur prépondérant, car après très peu de secondes, le papier est complètement imprégné. Toutefois, pour avoir un contenu très riche en tanin, il est nécessaire d'utiliser une solution de tanin à 50% qui s'avère un compromis idéal. En effet les solutions à 45% moins visqueuses ne déposent au maximum que 40% de tanin, alors qu'une solution à 55% trop visqueuse dépose 80%.

Essuyage : C'est la partie la plus difficile du processus. Après élimination mécanique du liquide en excès, l'échantillon doit être séché. Celui-ci ne doit pas être trop sec sinon la résine est trop

réticulée et ne réagit plus avec le panneau de particules mais il doit être assez sec pour permettre sa manipulation. Cette opération étant manuelle, elle est difficile à réussir.

Pour que l'essuyage soit homogène, il est nécessaire d'utiliser un sèche- cheveux dans les conditions suivantes : température de 110°C à une distance de 5 cm du papier en utilisant la vitesse la plus basse (conditions définies après plusieurs tentatives).

Conditions de pressage : Les échantillons ont été pressés pendant 60s sous différentes conditions de température et de pression qui sont répertoriées dans le tableau suivant.

Résine d'imprégnation	pH	Température (°C)	Pression (kg/cm²)
Sol. Tanin 45%+ 8% HCHO	7,61	120	44,5
Sol. Tanin 45%+ 8% HCHO	7,24	180	44,5
Sol. Tanin 45%+ 8% HCHO	7,24	150	12,1
Sol. Tanin 40%+6% Hexamine	9,05	180	12,1
Sol. Tanin 45%+6% Hexamine	9,10	180	12,1
Sol. Tanin 45%+6% Hexamine + 10% Dowanol	9,09	180	12,1
Sol. Tanin 50%+6% Hexamine + 10% Dowanol	9,05	180	12,1
Sol. Tanin 55%+6% Hexamine + 10% Dowanol	9,13	180	12,1
Résine Phénolique	11,00	180	12,1
Sol. Tanin 50%+6% Hexamine	9,11	180	10,7
Sol. Tanin 50%+6% Hexamine + 5% Dowanol	9,27	180	10,7
Sol. Tanin 50%+6% Hexamine + 10% Dowanol	9,15	180	10,7
Sol. Tanin 50%+6% Hexamine + 15% Dowanol	9,35	180	10,7
Sol. Tanin 50%+6% Hexamine + 20% Dowanol	9,06	180	10,7
Sol. Tanin 50%+6% Hexamine + 20% TETPhosphate	9,16	180	10,7

La gamme des tests spécifiques n'a pas pu être appliquée car la qualité de l'adhésion évaluée visuellement n'a pas été jugée satisfaisante.

Conclusions :

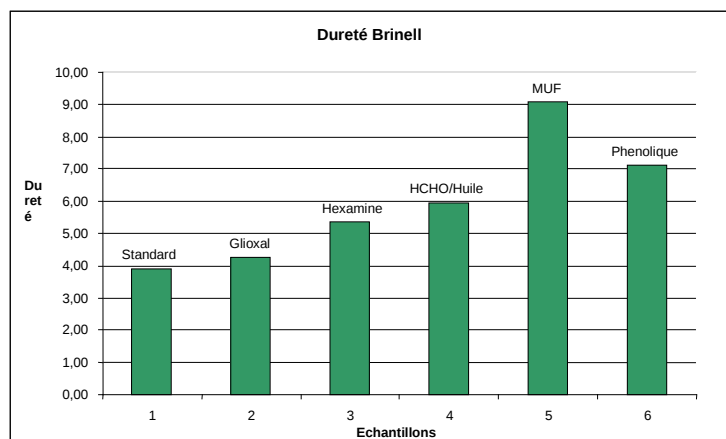
Les essais d'essuyage et de pression réalisés montrent que la trop grande réactivité du formaldéhyde n'est pas garante de bons résultats. Les solutions à base d'hexamine présentent une réactivité avec le substrat plus adaptée à l'application et aussi une durée de vie plus acceptable.

Le Dowanol, produit capable de diminuer la viscosité des solutions de tanins, aide beaucoup lors de la phase de pression puisqu'il contribue à la fabrication d'un revêtement plus homogène. De plus, il offre une coloration plus claire du papier pour ce type de produit et peut être un facteur déterminant.

5.2 Imprégnation au tanin pour améliorer les propriétés mécaniques du bois

Objectif : Evaluer comment différents traitements d'imprégnation au tanin peuvent modifier la résistance mécanique superficielle du bois.

Expérimentation : Nous avons imprégné le bois avec le même traitement vide-pression décrit dans le mémoire (Chapitre 2.4.1) Ensuite nous avons testé la dureté Brinell des échantillons traités avec la machine pour test Instron 4206. La dureté Brinell est mesurée avec un outil en forme de sphère qui est appliqué sur la surface en compression. Nous avons obtenu les résultats montrés sur le graphique suivant :



Les tests ont été réalisés sur les échantillons imprégnés avec une solution de tanin à 35%.

Conclusion : Le graphique montre que les résines à base de tanin améliorent la résistance du bois par rapport à la référence (standard). Par contre cette résistance reste inférieure à celle obtenue avec les résines commerciales aminoplastes et phénoliques.

Néanmoins si on regarde les résultats pour le durcisseur HCHO/huile, on constate que la dureté absolue du matériau est augmentée de 50%.

5.3 Décoloration de panneaux de particules au tanin.

Objectif : Eclaircir la couleur des panneaux de particules collés avec des résines à base de tanin en utilisant des additifs qui ont permis d'obtenir des solutions de tanin plus claires.

Expérimentation : Des solutions de tanins ont été préparées au laboratoire dans des éprouvettes. En fonction de leur couleur, certaines d'entre elles ont été ensuite utilisées pour fabriquer des panneaux de particules. Le tableau suivant regroupe des informations sur les formulations testées :

Additifs	%(additif/résine en masse)	Durcisseur	Couleur	Cohésion Interne (Mpa)
-	-	Hexamine	Marron foncé	0,68
Triéthylphosphate	55	Hexamine	Marron foncé	0,57
Triéthylphosphate	220	Hexamine	Claire	0,25
Aniline	220	Hexamine	Claire-Jaune	0,3
Polyéthylènimine	10	PEI	Claire	0,05
Polyéthylènimine	10	HCHO	Marron	0,83

Conclusions : Il ressort que plus la concentration en additif est importante, plus la couleur du panneau est satisfaisante, mais plus sa cohésion interne est mauvaise. Cette observation signifie que les interactions du tanin avec l'additif perturbent les liaisons du tanin avec le durcisseur.

La seule possibilité pour développer encore ce projet consiste dans la recherche d'autres composés qui ne perturberont pas les liaisons structurales de la résine.

5.4 Etudes cinétiques du processus de formation des mousses de tanin.

Objectif : Comprendre la cinétique de réaction pendant le processus de formation de la mousse.

Expérimentation : Les temps de gel des différentes combinaisons de composés utilisés pour la fabrication des mousses de tanin ont été évalués.

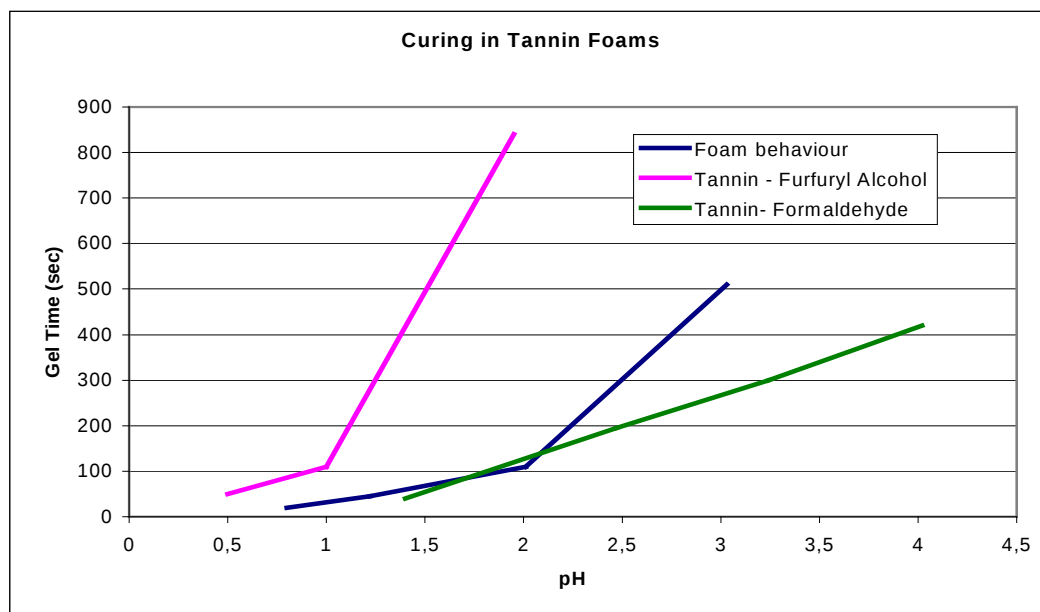
Analyse du procédé :

Mélange Tanin - Formaldéhyde : Une solution constituée par 15g de tanin de mimosa, 11g d'eau et 4g de solution de formaldéhyde à 37% a été acidifiée avec une solution à 65% d'acide p-toluènesulfonique pour obtenir différentes conditions de pH.

Mélange Tanin – Alcool Furfurylique : Une solution constituée par 15g de tanin de mimosa, 10g d'eau et 5g d'alcool furfurylique a été acidifiée avec une solution à 65% d'acide p-toluènesulfonique pour obtenir différentes conditions de pH.

Mélange Tanin – Alcool Furfurylique - Formaldéhyde : Une solution constituée par 15g de tanin de mimosa, 6g d'eau, 5g d'alcool furfurylique et 4g d'une solution à 37% de formaldéhyde a été acidifiée avec une solution à 65% d'acide p-toluènesulfonique pour obtenir différentes conditions de pH.

Pour l'ensemble des solutions précédentes, les temps de gel ont été mesurés et reportés sur le graphique ci-dessous :



La réactivité de l'alcool furfurylique a été étudiée dans différentes conditions acides. Soit 1,5 g d'alcool furfurylique acidifié par l'acide p-toluènesulfonique et par l'acide acétique à différentes concentrations.

<i>Acide</i>	<i>Quantité (gouttes)</i>	<i>Comportement</i>
p-TSA (65%)	1	Devient toujours plus foncé. A 100°C explose en 2 secondes
p-TSA (65%)	10	Devient noir en 5 secondes et explose en 30 secondes
Acétique glaciale	5	Devient plus jaune après 2 heures à 100°C
Acétique glaciale	15	Devient plus jaune après 2 heures à 100°C

Conclusions : L'acidité du système a un rôle déterminant dans le développement des mousses de tanin parce que quand le pH devient très bas, les temps de gel nécessaires pour durcir les résines sont du même ordre de grandeur (<1 minute) et donc on peut facilement supposer que le réseau des mousses de tanin est constitué par des copolymères. Néanmoins, la très grande réactivité de l'alcool furfurylique sur lui même peut expliquer la présence de nombreuses chaînes furaniques dans le polymère comme nous l'avons montré au moyen de l'analyse Maldi-ToF.