

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	XII
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	XIV
RÉSUMÉ	XVI
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
REVUE DE LITTÉRATURE.....	4
1.1 Les nanocelluloses.....	4
1.1.1 Description et propriétés.....	5
1.2 Méthode de préparation des nanocelluloses	7
1.2.1 Obtention des celluloses microfibrillaires (MFC)	8
1.2.2 Obtention des nanocelluloses cristallines (NCC)	8
1.2.3 Obtention de nanofibres de cellulose par prétraitement enzymatique (NFC).....	9
1.2.4 Obtention de nanofibres de cellulose par voie chimique (NFC).....	10
1.2.5 Réaction d'oxydation avec le médiateur TEMPO	12
1.2.6 Applications générales des nanocelluloses	15
1.2.7 Les nanocelluloses dans l'environnement	17
1.3 Nanocomposites de cellulose.....	18

1.4	Procédé sol-gel	19
1.4.1	Définitions	19
1.4.2	Les types de produits obtenus par le sol-gel	21
1.4.3	Avantages du procédé sol-gel	22
1.5	Nanocomposites à base d'oxyde de zinc	23
1.5.1	Structure et propriétés de l'oxyde de zinc.....	23
1.5.2	Méthode d'obtention de l'oxyde de zinc	25
1.5.3	Synthèse de composites à base d'oxyde de zinc.....	26
1.5.4	Applications.....	27
1.6	Nanocomposites à base d'oxyde de zinc	29
1.6.1	Structure et propriétés de l'oxyde de silicium	29
1.6.2	Méthode d'obtention de l'oxyde de silicium	30
1.6.3	Synthèse de composite à base d'oxyde de silicium	31
1.6.4	Applications.....	32
CHAPITRE II		
MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		33
2.1	Formation du gel de nanocellulose	33
2.1.1	Oxydation de la pâte Kraft par le système TEMPO – NaBr – NaOCl.....	34
2.1.2	Traitement mécanique de la pâte Kraft oxydée	35
2.1.3	Dosage des carboxylates.....	37
2.1.4	Détermination de la siccité	39
2.2	Synthèse des particules inorganiques	40
2.2.1	L'oxyde de zinc	40
2.2.2	L'oxyde de silicium	40
2.3	Synthèse des composites.....	41

2.3.1	Composite TOCgel/ZnO.....	41
2.3.2	Composite TOCgel/SiO ₂	42
2.3.3	Voie chimique indirecte.....	43
2.4	Techniques d'analyse pour la caractérisation de nos échantillons.....	43
2.4.1	Microscopie électronique à transmission (MET).....	43
2.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
2.4.3	Analyse dispersive en énergie (EDX).....	44
2.4.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	44
2.4.5	Analyse thermogravimétrique (TGA).....	45
2.4.6	Spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS).....	45
2.4.7	Diffraction de rayons X (XRD).....	47
2.4.8	Résistance à la dégradation photocatalytique	48
2.4.9	Résistance à la rupture	48
 CHAPITRE III		
RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		50
3.1	Nanocelluloses via l'oxydation avec le médiateur TEMPO d'une pâte kraft.....	50
3.2	Production du gel de nanocellulose (TOCgel).....	50
3.3	Effet de l'oxydation TEMPO à la surface de la cellulose.....	53
3.4	Fabrication du composite TOCgel/ZnO et étude de ses propriétés	56
3.4.1	Transition des tiges de ZnO en superstructures	57
3.4.2	Mécanisme de formation des superstructures	58
3.4.3	Alignement des superstructures de ZnO	61
3.4.4	Alignement des éléments zinc et oxygène du cristal ZnO	61
3.4.5	Types de liaisons à l'intérieur du composite.....	64
3.4.6	Étude de la stabilité thermique du composite	65

3.4.7	Composition du TOCgel/ZnO analysée par XPS	66
3.4.8	Cristallinité du composite TOCgel/ZnO	68
3.4.9	Étude de la flexibilité du composite.....	69
3.4.10	Dégradation photocatalytique	70
3.5	Fabrication et étude du composite TOCgel/silice.....	71
3.5.1	Formation des particules de silice.....	72
3.5.2	Caractérisation des particules de silice greffées	74
3.5.3	Effet du catalyseur sur le rendement et la taille des particules	76
3.5.4	Effet de l'ammoniaque sur les fibres cellulosiques	77
3.6	Étude du composite TOCgel/silice	79
3.6.1	Stratégie proposée pour la voie chimique indirecte	79
3.6.2	Amidation du gel de nanocellulose (TOCgel)	80
3.6.3	Analyse FTIR du composite TOCgel/silice (voie indirecte)	83
3.6.4	Morphologie du composite TOCgel/silice.....	84
3.6.5	Comparaison de la morphologie du composite TOCgel/silice obtenu par les deux voies chimiques	85
3.6.6	Propriétés mécaniques du TOCgel/silice	86
3.6.7	Stabilité thermique du TOCgel/silice.....	88
	CONCLUSION.....	90
	RÉFÉRENCES	94

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Structure de la chaîne de cellulose	5
1.2	Structure d'une fibre de cellulose.....	6
1.3	Représentation des parties amorphes et cristallines des NFC	7
1.4	Structure fibrillaire de la cellulose.....	10
1.5	Procédé de fabrication des nanofibrilles.....	11
1.6	Structure du radical TEMPO et du 4-acétamido-TEMPO.....	13
1.7	Mécanisme d'oxydation de la cellulose par le système TEMPO – NaBr – NaOCl.....	14
1.8	Les différents produits obtenus à partir des procédés sol-gel.....	22
1.9	Structures cubique <i>Rocksalt</i> , cubique <i>Blende</i> et hexagonale <i>Würtzite</i> de l'oxyde de zinc	24
1.10	Processus d'agglomération des nanoparticules d'oxyde de zinc	26
1.11	Structure tétraédrique de SiO ₂ (O en gris et Si en bleu).....	29
1.12	Quatre structures cristallines des silicates	29
2.1	Schéma de formation du gel de nanocellulose	34
2.2	Procédé de séparation des fibres oxydées par l'appareil IKA	36
2.3	Procédé de fabrication du TOCgel à partir de la pâte kraft blanchie.....	37
2.4	Dosage des carboxylates par conductimétrie.....	38
2.5	Détermination du taux de carboxylates dans la pâte Kraft	39

2.6	Poudre d'oxyde de zinc pur.....	40
2.7	Principe de photoémission.....	46
2.8	Montage pour les essais de rupture à la traction.....	49
3.1	Effet de l'oxydation sur l'individualisation des fibres	51
3.2	Micrographie (MET) des nanocelluloses après traitement mécanique de la pâte oxydée.....	52
3.3	Spectre IR de la pâte Kraft, de la nanocellulose ionisée et de la nanocellulose protonée par HCl	55
3.4	Spectre IR du TOCgel dispersé dans l'eau et dans l'éthanol.....	56
3.5	Transition des microtiges de ZnO (à gauche) aux superstructures de ZnO (à droite)	58
3.6	Molécule d'hexaméthylènetétramine	59
3.7	Mécanisme de formation des tiges de ZnO	59
3.8	Mécanisme de formation des superstructures de ZnO.....	60
3.9	Schéma simplifié de la formation des superstructures de ZnO	60
3.10	Alignement des superstructures de ZnO.....	61
3.11	Image EDX du TOCgel/ZnO.....	62
3.12	Spectre EDX de caractérisation du TOCgel/ZnO.....	63
3.13	Spectre infrarouge du TOCgel, TOCgel/ZnO et ZnO	64
3.14	Courbes DTGA et TGA du TOCgel et du TOCgel/ZnO.....	65
3.15	Spectre du TOCgel et du TOCgel/ZnO	66
3.16	Déconvolution des pics du zinc Zn2p présent dans TOCgel/ZnO	67
3.17	Diffraction par rayon X du TOCgel, du ZnO et du composite.....	68
3.18	Courbes contrainte/élongation du TOCgel et du composite.....	69
3.19	Structure chimique du bleu de méthylène	70
3.20	Spectre d'absorbance du ZnO pur et du composite TOC gel/ZnO	71

3.21	Comparaison des particules de silice avec NH_3 ou APTES	73
3.22	Spectres FTIR des particules SiO_2 et $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$	74
3.23	Effet du rendement et de la taille des particules de silice.....	76
3.24	Dégradation des fibres du TOCgel avec ajout d'ammoniaque (images MEB en x 250).....	77
3.25	Spectre infrarouge du TOCgel non modifié et modifié par l'ammoniaque	78
3.26	Mécanisme réactionnel simplifié de la croissance des particules de silice.....	80
3.27	Spectre FTIR du TOCgel et du TOCgel après amidation (APTES-g-TOCgel).....	81
3.28	Spectre XPS du TOCgel avant et après amidation (à gauche) et pourcentage atomique correspondant (à droite).....	82
3.29	Déconvolution de l'élément N1s pour le TOCgel après amidation.....	83
3.30	Spectre FTIR du TOCgel et du TOCgel/silice	84
3.31	Image MEB du TOCgel/silice	85
3.32	Image MEB TOCgel/silice- NH_2 par greffage direct.....	86
3.33	Essais mécaniques à la traction du TOCgel et du TOCgel/silice	87
3.34	Analyse thermogravimétrique du TOCgel, APTES-g-TOCgel et TOCgel/silice.....	88

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Caractéristique des nanocelluloses selon la source et le procédé de fabrication.....	6
1.2	Différences entre les NFC, MFC et NCC.....	15
1.3	Propriétés de la cellulose nanocristalline vs la pâte Kraft de résineux.....	16
2.1	Paramètre évoluant au cours des essais.....	41
3.1	Bandes spectroscopiques de la cellulose.....	54
3.2	Conditions opératoires optimales.....	57
3.3	Pourcentage de carbone, d'oxygène et de zinc dans le TOCgel/ZnO.....	63
3.4	Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de SiO ₂	75
3.5	Bandes spectroscopiques caractéristiques de SiO ₂ – NH ₂	75

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Ac-TEMPO	4 – acétamido – TEMPO
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> , déposition par couche atomique
APTES	3 – aminopropyltriéthoxysilane
BM	Bleu de méthylène
CNRS	Centre National de Recherche Scientifique
CRML	Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , dépôt chimique en phase vapeur
E	Énergie
e _A	Électrons Auger
<i>E. Coli</i>	<i>Escherichia Coli</i>
EDC	1 – éthyl(3 – diméthylaminopropyl)carbodiimide
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray</i> , analyse dispersive en énergie
e _r	Électrons rétrodiffusés
e _s	Électrons secondaires
FTIR	<i>Fourier Transformer Infra-Red</i> , Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
HCl	Acide chlorhydrique
HMT	Hexaméthylènetétramine
KBr	Bromure de potassium
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
MFC	Microfibres de cellulose
NaBr	Bromure de sodium

NaCl	Chlorure de sodium
NaOCl	Hypochlorite de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium ou Soude
NCC	Nanocellulose cristalline
NFC	Nanofibres de cellulose
NH ₃	Ammoniaque
NHS	N – hydroxysuccinimide
NPs	Nanoparticules
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> , diode électroluminescente organique
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> , dépôt physique en phase vapeur
<i>S. Aureus</i>	<i>Staphylococcus Aureus</i>
SiO ₂	Oxyde de silicium ou silice
SiO ₂ -NH ₂	Oxyde de silicium avec fonction amide
TCO	<i>Transparent conductive oxide</i> , oxyde conducteur transparent
TEA	Triéthanolamine
TEMPO	2,2,6,6 – tétraméthylpipéridine – 1 – oxyle
TEOS	<i>Tetraethylorthosilane</i> , orthosilicate de tétraéthyle
TGA/DTGA	<i>Thermogravimetry analysis</i> , analyse thermogravimétrique/dérivé TGA
T _m	Température de dégradation maximale
TOC	<i>TEMPO Oxidized Cellulose</i> , cellulose oxydée au TEMPO
TOCgel	<i>TEMPO Oxidized Cellulose gel</i> , gel de cellulose oxydée au TEMPO
UAG	Unité d'anhydroglucose
UV	Ultra – violet
Vol.	Volume
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , spectroscopie photoélectronique à rayon X
ZnAc ₂	Acétate de zinc
Zn(NO ₃) ₂	Nitrate de zinc
ZnO	Oxyde de zinc

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

%	Pourcents
°	Degré
°C	Degré Celsius
A	Absorbance
cm ⁻¹	Par centimètre
COO ⁻	Ion carboxylate
eV	Électronvolt
g	Grammes
GPa	Gigapascal
h	Heures
H ⁺	Ion hydrogène
KeV	Kiloélectronvolt
kHz	Kilohertz
kg	Kilogrammes
L	Litres
m ²	Mètre carré
M	Moles par litre
μL	Microlitres
μm	Micromètres
mg	Milligrammes

min	Minutes
mL	Millilitres
mmol	Millimoles
MPa	Mégapascal
mS	Millisiemens
Na ⁺	Ion sodium
OH ⁻	Ion hydroxyde
rpm	Rotation par minute
s ⁻¹	Par seconde
W	Watts
Zn ²⁺	Ion zinc

RÉSUMÉ

Depuis les années 2000, l'industrie des pâtes et papiers connaît une crise économique internationale. Toutefois, depuis quelques années au niveau mondial, une augmentation progressive de la demande en papier, de l'ordre de 2,5 %, est observée mais cette dernière n'est pas due aux papiers impression-écriture. En effet, cette augmentation est causée par le développement de papiers sanitaires, d'emballages ou encore de papiers spéciaux ayant une fonctionnalité nouvelle et innovante.

Actuellement, les centres de recherche ainsi que les entreprises cherchent de nouveaux marchés et recentrent leurs activités vers des pôles plus porteurs. L'un d'entre eux est les technologies reliées à la fabrication de nanocellulose. Par contre, la production de nanocellulose à grande échelle ne sera rentable que grâce au développement de ses applications. Il est donc essentiel de développer des applications de cette technologie. Pour se faire, les chercheurs visent la synthèse de nouveaux matériaux composites aux propriétés innovantes répondant à la demande des industries (papier, pharmacologique, médicale etc.).

C'est dans cette optique que s'est articulé mon projet de recherche en mettant en avant une voie de valorisation de la nanocellulose dans l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée tels que les matériaux composites en tant que renfort. L'objectif de mon projet est de développer des matériaux nanocomposites intelligents à base de nanocellulose et de particules inorganiques par un simple procédé sol-gel en milieu aqueux. Le procédé d'oxydation avec le catalyseur TEMPO est employé pour préparer le gel de nanocellulose oxydée (TOCgel), par la suite, nous avons utilisé l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de silicium (SiO₂) pour élaborer nos nanocomposites.

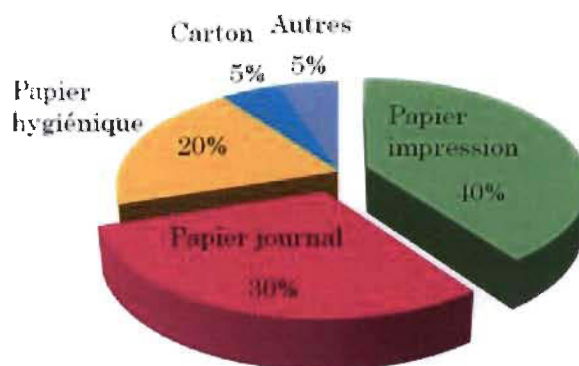
Le premier nanocomposite obtenu TOCgel/ZnO a été développé à l'aide d'un procédé sol-gel simple, peu coûteux et permettant l'obtention d'un nanocomposite biodégradable. De plus, ce nanocomposite est capable de dégrader certaines molécules organiques par une méthode photocatalytique. Cette propriété est particulièrement intéressante car le nanocomposite peut être utilisé pour la décontamination de l'eau usée.

Le second nanocomposite TOCgel/SiO₂ a été formé par la méthode de Stöber modifiée qui consiste à greffer des molécules d'APTES sur la surface du TOCgel tout en formant une couche sur les sites de nucléation, prometteuse pour favoriser la croissance des particules de silice suite à l'ajout d'une source de silicate (TEOS) dans le milieu réactionnel.

Mots clés : nanocellulose, TEMPO, photocatalytique, oxyde de zinc, oxyde de silicium, sol-gel, composites.

INTRODUCTION

Depuis les années 2000, le Canada connaît une crise économique dans son industrie des pâtes et papiers, plus particulièrement dans la production de papiers impressions et de papier journal qui constituent respectivement 40 % et 30 % des papiers fabriqués au Canada. Le schéma suivant représente la distribution des types de papiers fabriqués au Canada (Savard, 2013).



Cependant, la production de papiers au niveau mondial augmente chaque année de 2,5 % malgré la forte présence des tablettes numériques, d'internet ainsi que des médias au quotidien. Par contre, cette augmentation n'est pas due à la vente de papiers journaux toujours en décroissance mais au développement de papiers spéciaux, de papiers avec de nouvelles fonctionnalités et des papiers innovants (Mangin, 2012).

De nos jours, les centres de recherche dans le domaine des pâtes et papiers se tournent vers le développement de nouveaux matériaux aux propriétés innovantes à un coût économique raisonnable. Les nanocelluloses sont présentement dans la mire pour élargir le champ des applications des matériaux cellulosiques.

Actuellement, la communauté internationale vise à réduire sa dépendance aux matières plastiques, non dégradables et polluantes. Ces matières engendrent une forte pollution de l'air lors de leur combustion ainsi qu'une pollution du sol. À partir de ces constatations, il est impératif de développer de nouveaux matériaux d'emballage moins polluants, plus économiques et biodégradables (Adbon, 2008).

L'utilisation de produits à base de nanocellulose devient une bonne alternative pour faire face aux problèmes environnementaux. Leur utilisation est également importante pour contrer l'épuisement futur des ressources fossiles telles que les ressources pétrolières, les émissions de gaz à effet de serre ainsi que les problèmes de recyclage des déchets.

La nanocellulose oxydée possède de nombreuses propriétés telles qu'une surface spécifique élevée, une richesse importante en groupements carboxyliques, en groupements hydroxyles et de fortes propriétés mécaniques. De plus, cette dernière est biodégradable, renouvelable, non-toxique et possède une matrice flexible permettant une bonne dispersion des particules.

Pour oxyder la cellulose provenant d'une pâte kraft de feuillus, nous utilisons le système TEMPO - NaBr - NaOCl qui permet la formation de groupements carboxyliques sur la chaîne de cellulose en position C6 (Kitaoka, Isogai et Onabe, 1999). Avec ce type de modification, il est possible de conserver les parties amorphes et les parties cristallines sur la chaîne de cellulose (les parties amorphes pour la réactivité et les parties cristallines pour la rigidité) contrairement à la nanocellulose cristalline (NCC). Pour produire notre gel de nanocellulose (TOCgel), nous avons utilisé le réacteur ultrasonique pilote développé par l'équipe du Professeur Claude Daneault dans les laboratoires du Centre de Recherche sur les Matériaux Lignocellulosiques (CRML).

La stratégie proposée dans mon sujet de recherche consiste à valoriser la nanocellulose, en tant qu'excellent renfort, dans le développement de matériaux nanocomposites intelligents à base de particules inorganiques (ZnO ou SiO₂).

L'oxyde de zinc (ZnO) est une particule métallique sous forme de poudre qui possède de nombreuses propriétés :

- semi-conducteurs;
- propriétés piézoélectriques;
- antibactériennes;
- dégradation photocatalytique (décontamination de l'eau usée).

Cependant, il est très difficile de former un film flexible à base de telles particules inorganiques à cause de la faible cohésion inter granulaire entre elles-mêmes. En combinant la nanocellulose oxydée et des particules d'oxyde de zinc, il serait possible de développer un film composite flexible ayant des applications diverses dans l'industrie des papiers peints jusqu'aux papiers optoélectroniques.

Ce nanocomposite (TOCgel/ZnO) que nous avons mis en œuvre est préparé via un procédé sol-gel simple et peu coûteux permettant de faire croître des particules de ZnO tout au long du réseau fibreux de nanocellulose. Chacune des propriétés citées précédemment a permis à des chercheurs de développer des matériaux avec des applications intéressantes et variées. Par exemple, sa propriété antibactérienne a permis le développement de textiles médicaux (Perelshtein *et al.*, 2009).

Dans la partie suivante un second composite sera développé à partir de nanocellulose (TOCgel) et de SiO₂. L'oxyde de silicium est un matériau inorganique qui apporte au composite une amélioration de sa résistance à l'abrasion et une résistance accrue aux attaques chimiques. Ces caractéristiques sont utilisées dans différentes applications telles que les revêtements autonettoyants, les peintures et aussi dans les plastiques d'enrobages des composants électroniques. Dans ce travail, ce composite sera préparé par la méthode de Stöber modifiée qui consiste à coupler de manière covalente les particules de silice directement sur le réseau fibreux de la nanocellulose.

CHAPITRE I

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Les nanocelluloses

Les nanotechnologies et les nanosciences sont l'étude, la fabrication et la manipulation de structures, de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle de moins d'une quarantaine de nanomètres (Futura-Techno, 2001-2013). En pâtes et papiers, la nanotechnologie est associée à deux technologies : les systèmes de rétention et, plus récemment, la nanocellulose. Suite à la crise économique qui a touché le domaine des pâtes et papiers, l'utilisation de nanocellulose est vue comme un vent de renouveau par les centres de recherche et l'industrie (Hubbe *et al.*, 2008). Les nanocelluloses sont des éléments ayant des tailles cellulosiques unitaires de moins de 100 nm dans au moins une dimension. Des études récentes révèlent que les celluloses nanométriques font l'objet de recherches intensives pour une utilisation potentielle dans une gamme d'applications tels que la biomédecine (Roman *et al.*, 2009), les biomatériaux (Xing *et al.*, 2010) et les nanocomposites (Ayuk, Mathew et Oksman, 2009). Un nanocomposite est défini comme une matrice polymère composite dans laquelle les charges sont inférieures à 100 nm dans au moins une dimension. Lorsque les charges ou renforts sont des nanocelluloses, les nanocomposites résultants sont désignés comme des nanocomposites de cellulose ou des composites de nanocellulose.

Jusqu'à présent, l'application de TOCgel comme additifs dans les applications nanocomposites n'a pas encore été exploré. Étant donné que le TOCgel possède de multiples fonctionnalités de surface; préserver l'intégrité structurale de la cellulose et former des suspensions aqueuses transparentes; nous croyons au potentiel de l'utilisation des TOCgel comme renforts dans les nanocomposites.

1.1.1 Description et propriétés

La cellulose est le polymère le plus abondant sur la planète, une ressource inépuisable et biodégradable. Elle constitue plus de 10^{11} tonnes sur la terre dont 80 % sont situés dans la forêt, sa production annuelle est estimée à 1 000 milliards de tonnes (Leroux, 2007). Ce polymère est une longue chaîne linéaire, homogène et constitué de substances macromoléculaires de type polysaccharide. La cellulose est un polymère relié par des liaisons β -glycosidiques. Cette molécule est composée de cellobiose. Les cellobioses correspondent à deux glucoses inversés de 180° reliés par une liaison éther β (1 \rightarrow 4) (Figure 1.1). Les molécules de glucose possèdent chacun deux fonctions alcools secondaires sur les carbones 2 et 3 et une fonction alcool primaire sur le carbone 6.

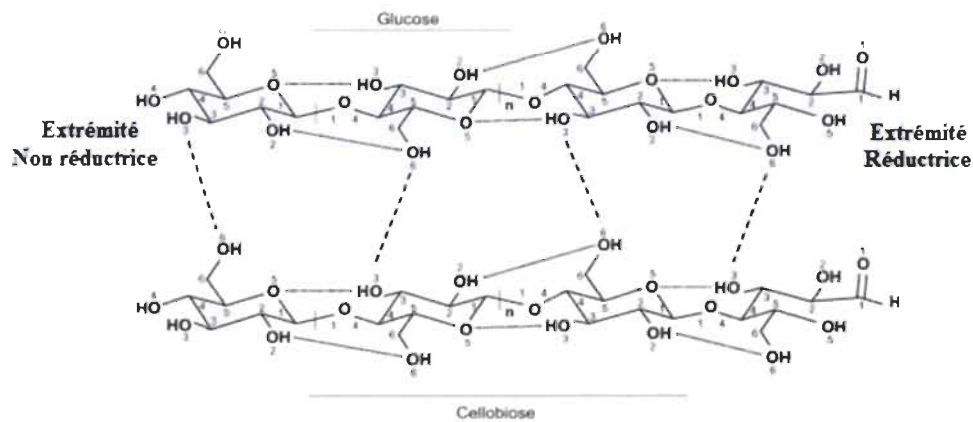


Figure 1.1 Structure de la chaîne de cellulose.

Les cellobioses forment les microfibrilles, reliées entre elles principalement par des ponts hydrogène (Roumani, 2004) dus à la présence de nombreux groupements hydroxyles le long des chaînes. La polarité des chaînes de cellulose permet un arrangement parallèle ou antiparallèle des chaînes à l'intérieur du cristal de cellulose (la cristallite). La structure de la fibre de cellulose est présentée dans la Figure 1.2 (Verborg, 2010).

Toutefois, la longueur et la largeur des nanocelluloses, ainsi que le type obtenu, peuvent varier selon la méthode de préparation utilisée. Il est possible de distinguer trois types de

nanocelluloses : la nanocellulose cristalline (NCC), la cellulose microfibrillaire (MFC) et les nanofibres de cellulose (NFC).

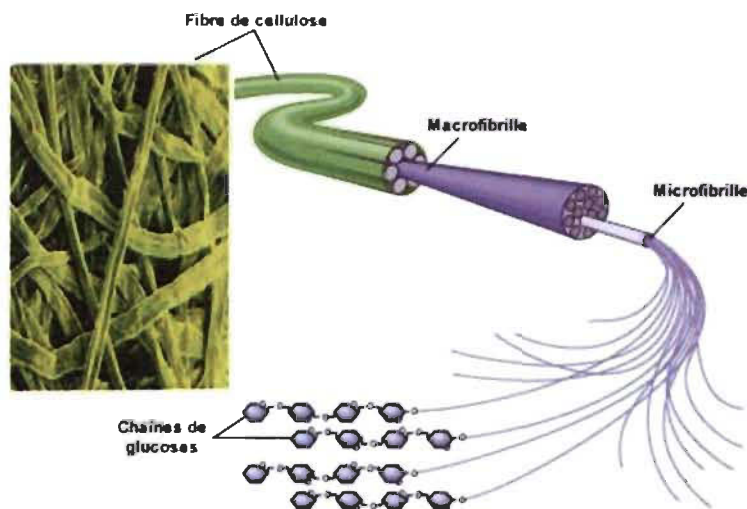


Figure 1.2 Structure d'une fibre de cellulose.

Ces différents types sont obtenus en fonction de la source et du procédé de fabrication (Tableau 1.1) (Canada, 2012 ; Hubbe *et al.*, 2008 ; Saito et Isogai, 2006 ; Saito *et al.*, 2006).

Tableau 1.1
Caractéristique des nanocelluloses selon la source et le procédé de fabrication

Méthode de fabrication	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Chimique	NCC	Végétaux	100 – 300	10 – 20
Chimique + mécanique	NFC	Végétaux Coton	200 au micron	3 – 5 5 – 10
Mécanique	MFC	Végétaux	200 au micron	20 – 90
Bioprocédés	NFC	Bactéries	100 à plusieurs microns	10 – 50
Enzymatiques	NFC	Végétaux	200 – 4 000	10 – 50

Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés aux nanofibres de cellulose (NFC), ces dernières peuvent être obtenues à partir de divers traitements :

- le traitement chimique de la surface des fibres;
- le procédé mécanique;
- le traitement enzymatique.

Les avantages des NFC sont leur longueur plus importante que celle des NCC et leur conservation des parties amorphes (Figure 1.3) contrairement aux NCC qui sont composées à 100 % de parties cristallines. Les NFC mesurent en moyenne de 3 à 4 nm de largeur et possèdent une longueur allant de 200 nm à quelques micromètres (Saito *et al.*, 2007 ; Saito *et al.*, 2006).

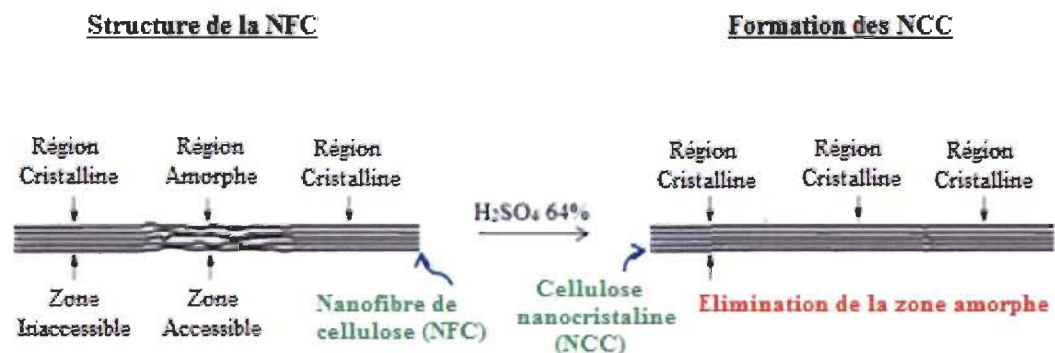


Figure 1.3 Représentation des parties amorphes et cristallines des NFC.

1.2 Méthode de préparation des nanocelluloses

Aujourd'hui de nombreux traitements mécaniques sont connus tels que le raffinage et l'homogénéisation à haute pression, le *cryocrushing* et le broyage comme procédés de fabrication des MFC. Le prétraitement acide (NCC), le prétraitement enzymatique ou encore l'oxydation TEMPO en milieu alcalin (NFC) sont également des procédés de fabrication des nanofibres de cellulose.

1.2.1 Obtention des celluloses microfibrillaires (MFC)

Le raffinage, dans le domaine des pâtes et papiers, est le traitement mécanique que subissent les pâtes à papiers lorsqu'elles sont en suspension dans l'eau. Généralement, le raffinage à basse consistance s'effectue sur une suspension de pâte à 4 – 6 % avec un raffineur conique ou à disques (Hubbe *et al.*, 2008 ; Nissan, 1984). Cette technique permet de développer la fibre, c'est-à-dire d'augmenter le potentiel de liaison en rendant les fibres plus flexibles et en relâchant des microfibrilles en surface de la pâte.

Pour fabriquer des celluloses microfibrillaires, Nakagaito et Yano (2005) ont traité 30 fois une pâte Kraft dans un raffineur et une fois dans un mélangeur sous haute pression pour obtenir une nanofibrillation de la pâte. À la suite du procédé, les nanofibrilles restent attachées aux fibres. Il existe une limite à l'utilisation de ce procédé : sa consommation en énergie (Hubbe *et al.*, 2008).

Une autre méthode a été développée par Chakraborty *et al.* qui consiste à raffiner une pâte Kraft sous haute intensité (125 000 rpm). Par la suite, une seconde étape est effectuée : le cryocrushing (Miller et Paliwal, 1983). Le « cryocrushing » consiste à broyer une suspension de pâte qui a été préalablement congelée dans l'azote liquide (Chakraborty, Sain et Kortschot, 2005). Lors de ce procédé, des microfibrilles attachées aux fibres et des microfibrilles libres sont fabriquées. Néanmoins, comme pour le procédé précédent, cette technique de raffinage demande une grande quantité en énergie. Il est toutefois possible d'obtenir des microfibrilles plus minces en combinant l'homogénéisation sous haute pression à d'autres procédés (Hubbe *et al.*, 2008). Ces méthodes restent cependant moins efficaces que les méthodes chimiques.

1.2.2 Obtention des nanocelluloses cristallines (NCC)

La réactivité chimique de la cellulose est gouvernée par la sensibilité de la liaison β (1→4) glycosidique ainsi que par la présence de trois groupes hydroxyles sur chaque unité glucidique. La liaison glycosidique est particulièrement sensible à l'hydrolyse acide et sa rupture entraîne une dépolymérisation. L'importance de la dépolymérisation dépend de la

force de l'acide, de sa concentration, de la température et de la durée de la réaction. L'hydrolyse acide des microfibrilles de cellulose permet de préparer les monocristaux de cellulose ou *whiskers* communément appelés nanocellulose cristalline (NCC). L'acide attaque plus facilement les zones contenant des défauts de structure le long de l'axe principal et permet l'hydrolyse transversale des microfibrilles en monocristaux plus courts mais de même largeur (Orts *et al.*, 1998). Des microcristaux de polysaccharides ont été préparés par hydrolyse acide contrôlée en utilisant l'acide sulfurique, nous obtenons des suspensions colloïdales aqueuses stables de microcristaux individuels (Dong et Gray, 1997). Le traitement à l'acide sulfurique permet d'éliminer les zones amorphes et d'introduire des groupes sulfates à la surface des cristaux. Le traitement mécanique des celluloses hydrolysées produit alors des suspensions de cellulose microcristalline qui présentent un caractère colloïdal (Dong, Revol et Gray, 1998) et qui, lorsqu'elles sont suffisamment concentrées, présentent l'aspect d'un gel.

1.2.3 Obtention de nanofibres de cellulose par prétraitement enzymatique (NFC)

Il est communément admis dans le domaine des biotechnologies que les bioprocédés recouvrent toutes les mises en œuvre de systèmes vivants ou de leurs constituants dans le but de produire des biens et des services (Boudrant, Guezennac et Monsan, 2007). La production de NFC par bioprocédé est probablement une des méthodes les plus respectueuses pour l'environnement. La cellulose est produite par trois types de bactéries : *Acetobacter*, *Acanthamoeba* et *Achromobacter*. L'espèce qui permet la meilleure production est l'*Acetobacter* car elle n'est pas pathogène et permet de produire des fibres facilement isolables (Fahmy et Mobarak, 2008).

Les conditions de culture et les substrats utilisés permettent le contrôle de la masse moléculaire de la cellulose ainsi que de sa structure. Généralement, les nanofibres obtenues ont une largeur d'environ 70 μm et une longueur allant jusqu'à quelques microns (Klemm *et al.*, 2005). Ces nanofibres possèdent un degré de polymérisation très élevé, de 2 000 à 8 000, par rapport aux autres méthodes. De plus, le taux de cristallinité varie de 60 à 90 %. Ces

propriétés permettent aux NFC bactériennes d'avoir plusieurs applications (Klemm *et al.*, 2005).

1.2.4 Obtention de nanofibres de cellulose par voie chimique (NFC)

L'ionisation des microfibrilles de cellulose permet de les séparer en nanofibres de cellulose (NFC). La Figure 1.4 montre l'agencement possible des chaînes de cellulose pour former une microfibrille (Brown, 1996).

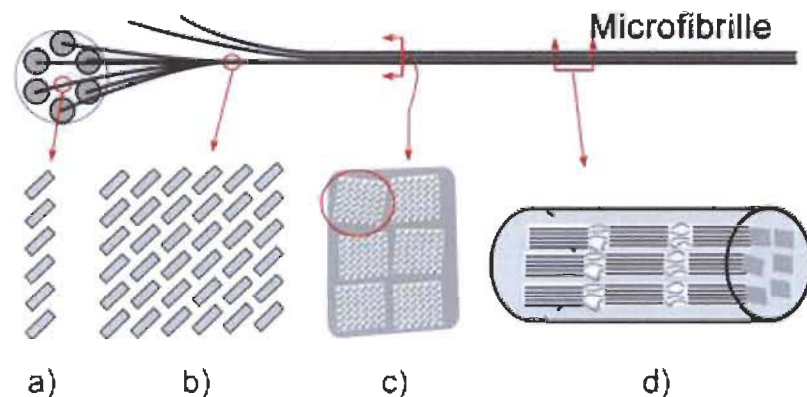


Figure 1.4 Structure fibrillaire de la cellulose.

Lors de la biosynthèse du polymère, des feuillets (a) sont formés. Ensuite ces feuillets s'assemblent en fibrille élémentaire (b) et ceux-ci peuvent s'assembler en structures plus grandes (c). Finalement, une microfibrille (d) contenant des zones cristallines et amorphes est le résultat de l'assemblage de tous ces sous-éléments.

La formation de nanocelluloses cristallines dépend de la dissolution des zones amorphes de la cellulose en milieu acide. Afin de conserver les régions amorphes de la cellulose, une technique basée sur l'oxydation sélective a été développée. Cette technique consiste à oxyder les groupements hydroxyles de la cellulose sur le carbone en position 6. Les hydroxyles sont oxydés à l'aide du système NaOCl – NaBr – TEMPO. Lorsque la cellulose est dans un milieu aqueux neutre, les groupements carboxyliques formés sont ionisés.

Ainsi, les microfibrilles oxydées sont chargées négativement et peuvent se repousser (Saito et Isogai, 2006 ; Saito *et al.*, 2007). Par la suite, la séparation des microfibrilles peut se faire facilement avec différentes méthodes à l'aide :

- d'un mélangeur mécanique (Saito et Isogai, 2006 ; Saito *et al.*, 2007);
- des ultrasons;
- d'une simple agitation avec un barreau magnétique (Saito *et al.*, 2006).

La fabrication des nanofibres de cellulose par cette technique est représentée schématiquement sur la Figure 1.5.

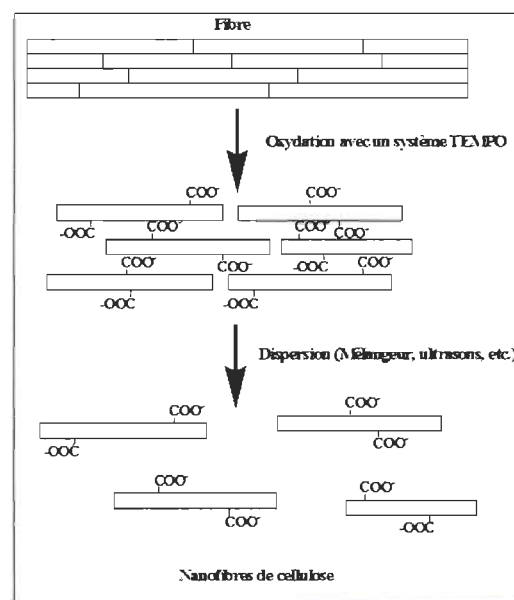


Figure 1.5 Procédé de fabrication des nanofibrilles.

L'oxydation des fibres par le système $\text{NaBr} - \text{NaOCl} - \text{TEMPO}$ permet de diminuer l'adhérence entre les microfibrilles sans les séparer. Différentes méthodes ont été étudiées pour libérer les microfibrilles oxydées. Suivant la pâte utilisée pour l'oxydation et le nombre de carboxylates formés, il est possible de convertir plus de 90 % de la pâte oxydée en effectuant trois traitements successifs de 10 minutes (Saito *et al.*, 2006) avec un mélangeur

domestique. En 2007, Saito *et al.* ont montré qu'une agitation avec un barreau magnétique permettait la séparation des microfibrilles (Saito *et al.*, 2007). Cette technique permet la préservation des nanofibres mais un temps de 10 jours est nécessaire. En 2009, Johnson *et al.* ont utilisé une sonde ultrasonique pour libérer les nanocelluloses (Johnson *et al.*, 2009). Cette technique doit tout de même être précédée d'une première désintégration de la suspension de la pâte.

Les nanocelluloses obtenues sont de la catégorie des NFC car leurs largeurs sont d'environ 4 nm. Cependant, leurs longueurs sont de l'ordre du micromètre pour les études de Saito *et al.* (Saito *et al.*, 2007 ; Saito *et al.*, 2006) et, en moyenne, de 262 nm pour l'étude de Johnson *et al.* (Johnson *et al.*, 2009).

Plus récemment, Hirota *et al.* (Hirota *et al.*, 2010) ont étudié la méthode d'oxydation au TEMPO en milieu acide d'une cellulose régénérée afin d'obtenir des nanocelluloses solubles. Cette méthode a montré un potentiel intéressant mais le temps de réaction minimal étant de 20 heures, son utilisation est limitée.

1.2.5 Réaction d'oxydation avec le médiateur TEMPO

Dans notre projet, la méthode utilisée est une oxydation par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) catalysé par le radical 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle (TEMPO) et le bromure de sodium (NaBr) pour fabriquer les NFC. Nous utilisons, en tant que catalyseur, le radical 4-acétamido-TEMPO pour l'oxydation plutôt que le radical TEMPO car celui-ci est plus soluble en milieu aqueux et plus stable (Figure 1.6).

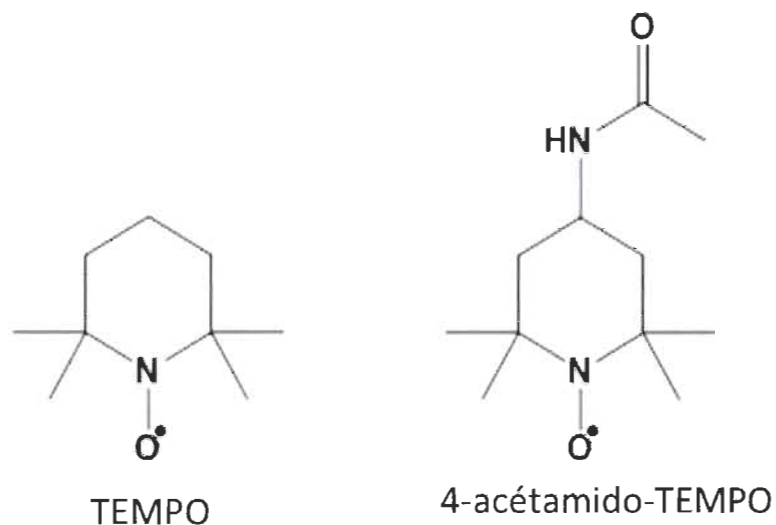


Figure 1.6 Structure du radical TEMPO et du 4-acétamido-TEMPO.

Shibata et Isogai ont démontré que le degré de polymérisation de la cellulose est moins affecté lorsque cette dernière est oxydée avec le 4-acétamido-TEMPO.

Plusieurs travaux (Law, Daneault et Guimond, 2007 ; Law, Daneault et Guimond, 2008 ; Shibata et Isogai, 2003) ont démontré le potentiel d'utilisation des nanofibres dans l'industrie papetière produite avec le système 4-acétamido-TEMPO-NaBr-NaOCl en milieu alcalin.

Dans la suite de la rédaction de ce mémoire, on notera le système d'oxydation 4-acétamido-TEMPO – NaBr – NaOCl par uniquement TEMPO – NaBr – NaOCl et par l'abréviation TOC pour *Tempo Oxidized Cellulose*, cellulose oxydée au TEMPO. Sur la Figure 1.7 (Roumani, 2004), nous pouvons visualiser le mécanisme réactionnel d'oxydation de la cellulose par le système TEMPO – NaBr – NaOCl.

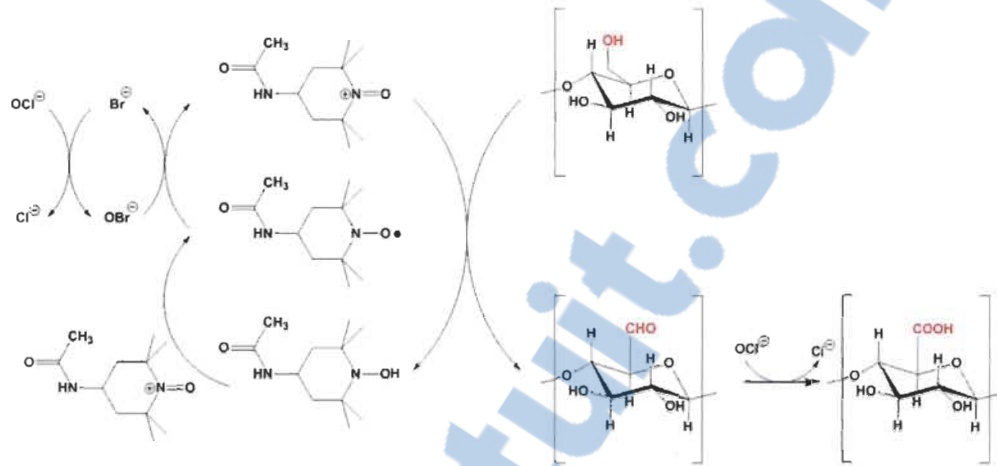


Figure 1.7 Mécanisme d'oxydation de la cellulose par le système TEMPO – NaBr – NaOCl.

Dans une première étape, l'ion hypobromite est obtenu par oxydation de l'ion bromure avec l'ion hypochlorite. L'ion hypobromite va, à son tour, oxyder le radical TEMPO pour former l'ion oxoammonium. Ce dernier transforme les groupements hydroxyles primaires des polysaccharides de la cellulose (Bragd, Besemer et van Bekkum, 2000 ; Kitaoka, Isogai et Onabe, 1999 ; Leroux, 2007 ; Rodrigue, 2008 ; Roumani, 2004) en aldéhydes et, de plus, libérer une molécule d'hydroxylamine. Cette molécule, libérée en milieu basique, réagit avec l'ion oxoammonium pour reformer le radical TEMPO (Bragd, Besemer et van Bekkum, 2000 ; Roumani, 2004).

Dans une seconde étape, une post oxydation des aldéhydes les transforment en groupements carboxyliques en présence d'une seconde mole d'hypochlorite de sodium. Lors de cette réaction, la formation d'une mole d'acide carboxylique nécessite la consommation de deux moles de NaOCl et entraîne la formation de deux moles de NaCl (Leroux, 2007). Les deux autres réactifs (TEMPO et NaBr) en solution sont constamment régénérés lors de la réaction.

En résumé, pour la formation d'un groupement carboxylate la réaction nécessite la consommation de 2 moles de NaOCl et entraîne la formation de 2 moles de NaCl. Les autres

réactifs, l'Ac-TEMPO et le NaBr, sont constamment régénérés lors de la réaction. L'Ac-TEMPO est utilisé en quantité catalytique tandis que le NaOCl est utilisé en excès. De nombreux travaux (Bragd, Besemer et van Bekkum, 2000 ; Kitaoka, Isogai et Onabe, 1999 ; Law, Daneault et Guimond, 2007 ; Law, Daneault et Guimond, 2008 ; Le Roux, Daneault et Chabot, 2006 ; Leroux, 2007 ; Rodrigue, 2008 ; Roumani, 2004 ; Saito et Isogai, 2006 ; Saito *et al.*, 2007 ; Shibata et Isogai, 2003) ont étudié l'introduction de charges négatives lors de la réaction d'oxydation avec le système TEMPO – NaOCl – NaBr à la surface des fibres. Le Tableau 1.2 présente les divers éléments qui ont motivés notre choix d'utiliser des NFC dans les nouveaux composites. Les NFC présentent des largeurs uniformes, des rendements supérieurs au NCC et des consommations d'énergie inférieures aux MFC et au NCC.

Tableau 1.2
Différences entre les NFC, MFC et NCC

	NFC	MFC	NCC
Méthode de préparation	Oxydation au 4 - acétamido - TEMPO	Homogénéisateur à haute pression	Hydrolyse acide avec 64 % de H ₂ SO ₄
Rendement	≥ 90 %	≈ 100 %	≤ 50 %
Morphologie	Largeur uniforme de 3 - 4 nm Longueur < 2 - 3 μm	Largeur irrégulière de 10 à 2 000 nm	Largeur de 5 à 100 nm Longueur < 300 nm
Consommation énergétique	3,5 – 7 MJ/kg	700 – 1 400 MJ/kg	≤ 7 MJ/kg

1.2.6 Applications générales des nanocelluloses

Il existe différents domaines d'applications pour les nanocelluloses :

- pour les composites comme agent de renfort (Ahola, Osterberg et Laine, 2008 ; Henriksson et Berglund, 2007);

- pour ses propriétés optiques grâce à sa transparence (Iwamoto *et al.*, 2005 ; Yano *et al.*, 2005);
- pour ses propriétés conductrices permettant la formation de matériaux conducteurs (Agarwal, Lvov et Varahramyan, 2006);
- comme agent de barrière à l'oxygène (Fukuzumi *et al.*, 2009);
- dans le domaine du médical (Dong et Roman, 2007);
- pour le stockage de mémoire et sa capacité magnétique (Hubbe *et al.*, 2008).

L'application des nanocelluloses la plus étudiée est pour son utilisation en tant qu'agent de renfort dans des matériaux composites. En effet, les nanocelluloses possèdent des propriétés mécaniques très intéressantes lorsque nous les comparons aux propriétés des fibres de pâtes Kraft (Tableau 1.3) (Roumani, 2004).

Tableau 1.3
Propriétés de la cellulose nanocristalline vs la pâte Kraft de résineux

Propriétés	Cellulose nanocristalline	Pâte Kraft de résineux
Longueur (nm)	200	1 500 000
Diamètre (nm)	10	30 000
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	6 000	1
Force de rupture (MPa)	10 000	700
Module d'élasticité (GPa)	150	20

Dans le Tableau 1.3, nous pouvons observer que la nanocellulose cristalline (NCC) possède une surface spécifique 6 000 fois supérieure à celle d'une fibre de pâte Kraft de résineux. De plus, la force de rupture est 14,3 fois plus élevée pour la NCC et le module d'élasticité est également plus élevé. En ce qui concerne l'utilisation de la nanocellulose en tant qu'agent de renfort, Ahola, Osterberg et Laine ont montré en 2008 que l'ajout du poly (amideamine) et d'épichlorhydrine à des nanofibres de cellulose (NFC) préparées par oxydation TEMPO

améliore la force du papier (Ahola, Osterberg et Laine, 2008). Ces résultats nous démontrent que les nanocelluloses possèdent un potentiel de renforcement dans un matériau composite. Une propriété forte intéressante des nanocelluloses est ses propriétés optiques. En effet, elles ont la propriété d'être transparentes (Fukuzumi *et al.*, 2009 ; Iwamoto *et al.*, 2005). Cette dernière a permis de mettre en place un système de visionnement organique (OLED) fabriqué à partir de nanocellulose (Hubbe *et al.*, 2008 ; Okahisa *et al.*, 2009). Le principal intérêt est d'obtenir un composite résistant et transparent.

Les nanocelluloses ne peuvent pas conduire directement le courant. Cependant, des chercheurs ont démontré qu'il est possible d'obtenir un matériau semi - conducteur à partir de nanocellulose (Agarwal, Lvov et Varahramyan, 2006). Cette propriété est particulièrement intéressante dans la fabrication de papiers électroniques (Hubbe *et al.*, 2008).

Il a également été démontré que les nanocelluloses pouvaient être utilisées dans le domaine médical. En 2007, Dong et Roman ont montré qu'il est possible d'utiliser des agents fluorescents sur de la NCC (Dong et Roman, 2007). Cette application permet d'attacher des nanocelluloses fluorescentes sur des cellules cibles dans l'organisme afin de les identifier (Dong et Roman, 2007). La croissance de tissus serait également possible en utilisant des nanocelluloses comme points d'ancrage (Hubbe *et al.*, 2008).

1.2.7 Les nanocelluloses dans l'environnement

Actuellement, l'un des objectifs de la recherche dans le domaine des matériaux composites et plastiques est de remplacer les produits pétroliers par des produits biodégradables.

L'incorporation de nanocelluloses dans des matrices apolaires a permis de montrer que les capacités mécaniques étaient nettement améliorées. Produite d'une matière première renouvelable, elles sont avantageuses contrairement aux dérivés du pétrole. Un autre point positif est le caractère biodégradable de la nanocellulose (Hubbe *et al.*, 2008).

La matière fibreuse du bois est la principale source utilisée pour fabriquer des nanocelluloses à grande échelle; les normes environnementales associées à l'approvisionnement en bois doivent être respectées. Si la nanocellulose trouve beaucoup d'applications, son utilisation aura une incidence sur les ressources forestières compte tenu que la production de nanocellulose est issue généralement d'une pâte kraft blanchie dont le rendement est de 50 %. Par contre, si la hausse de l'utilisation du bois entraîne une baisse de l'utilisation de produits pétroliers, ce type de fibres deviendra un avantage pour l'environnement.

Tout comme les nanotechnologies, de nombreuses études ont été développées sur la production et les applications des nanocelluloses mais peu de recherches ont été faites sur les effets de cette matière sur la santé humaine et sur l'environnement (McCrank, 2011).

1.3 Nanocomposites de cellulose

Un composite est défini par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) en tant que matériau à composants multiples comprenant de multiples domaines de phase différente (non gazeux) dans lequel au moins un type de domaine de phase est une phase continue; il est un nanocomposite si au moins l'une des phases comporte au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Lorsque les renforts sont des nanocelluloses, les nanocomposites résultants sont désignés comme des nanocomposites de cellulose ou des composites de nanocellulose. L'utilisation des nanocelluloses dans des matériaux à matrice « bio » ou à matrice « pétrole » tel que l'alcool polyvinylique, l'acide polylactique, les polyoléfines, les polyesters et les celluloses régénérées ont été rapportés.

En général, la justification de la recherche sur les nanocomposites à base de polymères est fondée sur les améliorations spectaculaires de propriétés des polymères importantes offertes par la présence des nanocharges. Il s'agit généralement de propriétés mécanique, thermique, électrique, optique, retardateur de flamme et des propriétés biodégradables.

Les fibres de cellulose sont classées comme hydrophiles en raison de la haute teneur en groupes hydroxyle de la cellulose (3 par unité d'anhydroglucose, UAG). Par conséquent,

lorsqu'elles sont utilisées comme fibres de renforcement dans des matrices polymères non polaires, la longévité et les performances mécaniques des composites obtenus sont limités par une mauvaise adhérence fibres - matrice. Du fait de leurs compositions chimiques identiques, pratiquement les mêmes techniques de modification de surfaces utilisées sur des fibres de cellulose natives sont également applicables aux nanocelluloses.

Dans le cadre de notre projet de recherche, nous avons créé des structures composites nanocellulose - particules inorganiques. Les particules inorganiques sont l'oxyde de zinc (ZnO) et l'oxyde de silicium (SiO₂). De plus, l'élaboration des nanocomposites a été effectuée par un procédé de type sol-gel.

1.4 Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel (contraction des termes solution-gélification) est connu depuis plus de 150 ans et a été développé par Ebelmen qui a décrit la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium (Ebelmen, 1844). C'est seulement dans les années 1930 qu'une entreprise verrière allemande a repris ce procédé pour fabriquer des récipients en verre puis des rétroviseurs. En 1930, le premier brevet sol-gel a été déposé (Desfours, 2009).

1.4.1 Définitions

Le procédé sol-gel est une méthode permettant de passer d'un sol à un gel par l'intermédiaire de réactions chimiques effectuées à température ambiante. Cette technique est également appelée « chimie douce » (Desfours, 2009). Elle sert à former des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alkoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, etc. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications.

Le sol est constitué de particules solides en suspension dans un solvant. Il existe de deux types de sol (Viazzi, 2007) :

- *Le sol vrai* quand l'espèce est en solution dans le solvant et que les particules sont de l'ordre de grandeur de la molécule.
- *Le sol colloïdal* quand la taille des particules est plus grosse soit de l'ordre d'une dizaine de nanomètre.

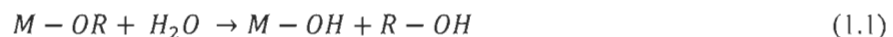
Les interactions électrostatiques, chimiques et physiques faibles permettent de conditionner la stabilité du sol.

Le gel est un réseau tridimensionnel. Comme pour le sol, il peut être de deux types :

- *Colloïdal* lorsque le réseau solide est constitué de molécules colloïdales;
- *Polymérique* lorsque le réseau est constitué de macromolécules.

Dans l'élaboration des matériaux, le gel colloïdal présente de meilleurs avantages que le gel polymérique. Le procédé sol-gel consiste donc à effectuer un processus de polymérisation à partir de précurseurs moléculaires en solution. Le résultat est alors un réseau d'oxyde qui se fait par l'intermédiaire de réactions d'hydrolyse – condensation (Potdevin-Caumond, 2007).

L'Équation 1.1 décrit la réaction d'hydrolyse d'un alcoxyde (Viazzi, 2007) :

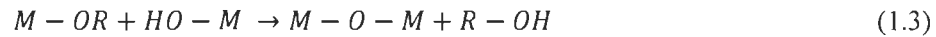


Il se produit une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur un atome métallique. C'est alors qu'une molécule d'alcool est éliminée et qu'un groupement hydroxyde ($- OH$) est formé. La réaction de condensation a lieu lorsque l'hydroxy-alcoxyde devient instable. Il existe trois types de réactions de condensation (Équations 1.2, 1.3 et 1.4) (Viazzi, 2007) :

- La condensation par alcoxylation soit avec déshydratation :



- La condensation par oxolation soit avec désalcoolation :



- La condensation par olation soit avec formation de ponts hydroxo :



Cette technique a été utilisée lors de nos travaux pour synthétiser nos matériaux à base de nanocellulose et de particules de zinc ou de particules de silice.

1.4.2 Les types de produits obtenus par le sol-gel

De nombreux produits peuvent être obtenus à partir du procédé sol-gel (Figure 1.8) sous diverses formes telles que des films denses, des céramiques denses, des aérogels, des particules uniformes ou encore des fibres céramiques.

Sur la Figure 1.8, nous pouvons observer que plusieurs chemins sont possibles pour obtenir divers produits. Dans un premier temps, nous pouvons remarquer qu'un produit sous forme de film dense peut être obtenu par simple recouvrement d'un film xérogel à partir d'une solution métallique d'alkoxyde ou à partir d'un sol; le sol étant obtenu par polymérisation/hydrolyse de la solution des ions métalliques. Dans un second temps, nous pouvons remarquer que les céramiques denses et les aérogels sont formés, dans une première étape, par gélification du sol, puis dans une seconde étape, soit par évaporation/chauffage, il est obtenu une céramique dense, soit par extraction de solvant, il est obtenu l'aérogel. Enfin, les particules uniformes sont obtenues par précipitation du sol et les fibres céramiques sont obtenues par filage dans un four.

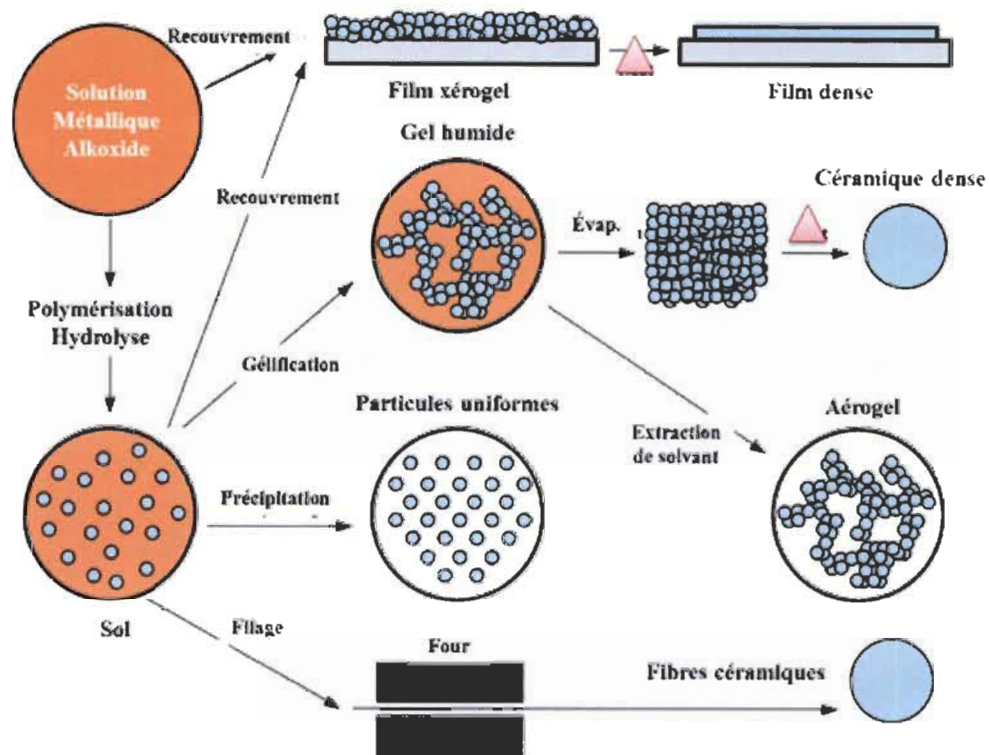


Figure 1.8 Les différents produits obtenus à partir des procédés sol-gel.

1.4.3 Avantages du procédé sol-gel

L'utilisation du procédé sol-gel comporte de nombreux avantages. Parmi ces divers avantages, il est possible de citer (Potdevin-Caumond, 2007 ; Viazzi, 2007) :

- Une faible température de synthèse par rapport aux techniques de céramisation classiques due à la présence d'oxygène dans la matrice;
- Un produit final très pur et homogène grâce à l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution;
- Un contrôle des processus de nucléation-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.

L'obtention de matériaux avec une dispersion uniforme des particules a été une autre caractéristique de ce procédé qui nous a amené à l'utiliser pour notre projet. Dans la section suivante, je vais expliquer les méthodes de synthèse pour chacune des particules ainsi que les techniques d'élaborations des deux composites.

1.5 Nanocomposites à base d'oxyde de zinc

Trouver une solution de remplacement aux matériaux plastiques d'origine pétrochimique est un axe de recherche très exploité car il présente un enjeu économique important et une perspective écologique. Nous nous sommes proposés dans le présent travail de réaliser la synthèse de nanocomposites en utilisant comme renfort les nanocelluloses à des nanoparticules inorganiques telles que l'oxyde de zinc et l'oxyde de silicium.

Les nanoparticules sont des particules de matière possédant des dimensions comprises entre 1 et 100 nanomètres. Leurs propriétés physiques, chimiques et même biologiques découlent principalement de leur taille nanométrique (EncycloEcolo, 2012).

1.5.1 Structure et propriétés de l'oxyde de zinc

Dans la nature, l'oxyde de zinc est connu sous le nom de *Zincite*. Ce cristal se retrouve sous plusieurs structures cristallines :

- hexagonale compacte (*Wurtzite*), lorsqu'il est sous sa forme naturelle;
- cubique (*Blende*), lorsqu'il est synthétisé et déposé sur certains substrats de symétrie cubique;
- cubique (*Rocksalt*), lorsqu'il est exercé une pression hydrostatique de 10 à 15 GPa au ZnO de structure *Wurtzite* (Hafdallah, 2007) (Figure 1.9).

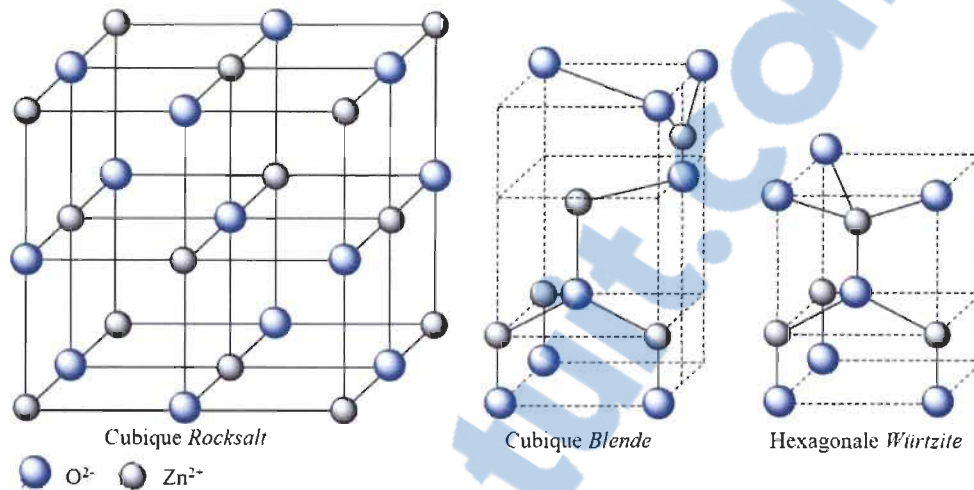


Figure 1.9 Structures cubique *Rocksalt*, cubique *Blende* et hexagonale *Wurtzite* de l'oxyde de zinc.

Ces diverses conformités apportent de nombreuses propriétés à l'oxyde de zinc :

- *Des propriétés électriques.* Le ZnO est un semi-conducteur de type II – VI à large bande interdite de 3,37 eV (Girard *et al.*, 1997 ; Ozawa *et al.*, 2003). Il présente une conductivité naturelle de type n causée par la présence des atomes de zinc interstitiels (Minami *et al.*, 1986).
- *Des propriétés optiques.* L'oxyde de zinc est transparent dans le domaine du visible. Cette propriété lui permet d'être classé dans les oxydes conducteurs (*transparent conductive oxide* en anglais, noté TCO) (Ravichandran, Ravikumar et Sakthivel, 2013).
- *Des propriétés électromécaniques.* L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique. Cette propriété est directement liée à la structure cristalline de ZnO. En effet, sa structure appartient au groupe de symétrie P_{63mc} ; cette structure ne possède pas de centre de symétrie d'où la non – superposition des barycentres des charges positives et négatives.

- *Des propriétés catalytiques.* Comme nous le démontrerons dans notre projet, l'oxyde de zinc possède des propriétés photocatalytiques : réactions d'oxydation et de déshydrogénation. Grâce à ses poudres en suspension dans l'eau, il est capable d'oxyder de l'oxygène en ozone, d'oxyder de l'ammoniaque en nitrate, de réduire du bleu de méthylène, de synthétiser du peroxyde d'hydrogène et d'oxyder des phénols (Markham, Hannan et Evans, 1954 ; Rubin *et al.*, 1953).

Plusieurs méthodes de préparation de l'oxyde de zinc (ZnO) sont possibles telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (Ye *et al.*, 2005), le dépôt physique en vapeur (PVD) (Tului *et al.*, 2010), l'ablation laser (Zamiri *et al.*, 2012) et la pulvérisation cathodique. Toutefois, ces méthodes sont très coûteuses.

Récemment, les chercheurs ont développé des méthodes moins dispendieuses et facile à élaborer telles que la méthode électrochimique (Ching *et al.*, 2013), le procédé de *spray pyrolysis* (Chen *et al.*, 2013) et le procédé sol-gel que nous avons étudié dans notre projet.

1.5.2 Méthode d'obtention de l'oxyde de zinc

Pour synthétiser l'oxyde de zinc (ZnO), il suffit de mettre en présence une solution contenant des ions Zn^{2+} , une base et un solvant. Gonçalves *et al.* ont montré qu'il est possible d'obtenir des structures de particules de zinc différentes selon la solution initiale utilisée et le solvant (Goncalves *et al.*, 2009).

Deux morphologies pour les particules de zinc ont pu être observées. Selon l'amine utilisée avec l'acétate de zinc, les particules sont des nanotiges de forme hexagonale d'environ 34 nm ou 176 nm. Pour les particules de 34 nm, l'amine utilisée est l'hexaméthylènetétramine (HMT) et pour l'autre type de particules, l'amine utilisée est le triéthanolamine (TEA) (Goncalves *et al.*, 2009). De plus, Taubert et Wegner ont démontré que les nanoparticules de zinc ont la capacité de s'agglomérer en une morphologie sphérique. Puis, l'agglomérat sphérique formé s'agglomérat à nouveau pour donner une sphère de plus grande taille (Figure 1.10) (Taubert et Wegner, 2002).

À l'aide de ces différents paramètres, nous allons, dans notre projet, faire croître ces sphères le long des nano/microfibres de cellulose.

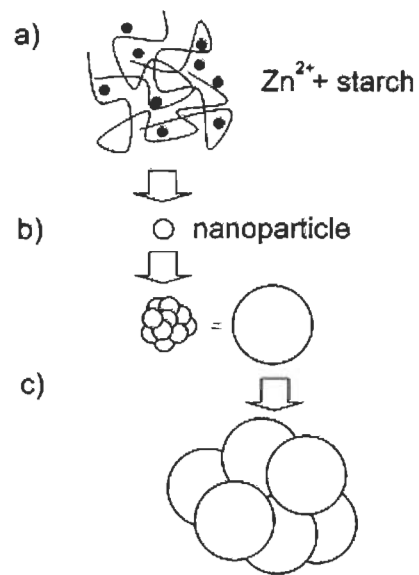


Figure 1.10 Processus d'agglomération des nanoparticules d'oxyde de zinc.

1.5.3 Synthèse de composites à base d'oxyde de zinc

Suite à notre recherche bibliographique, nous avons constaté que des chercheurs (Kayaci *et al.*, 2012 ; Perelshtein *et al.*, 2009) ont développé des composites à base de coton ou d'autres fibres naturelles et de particules d'oxyde de zinc. Dans la présente section, nous présentons les méthodes utilisées pour obtenir ces composites ainsi que leurs applications.

Kayaci *et al.* ont fabriqué un composite à base de nanofibres de nylon 6,6 et d'oxyde de zinc (Kayaci *et al.*, 2012). Dans une première étape, ils ont obtenu les nanofibres de nylon 6,6 par électrospinning, procédé de mise en œuvre des polymères permettant l'élaboration de membranes non-tissées nanofibreuses. Dans cette étude, les chercheurs ont obtenu trois diamètres pour les fibres : 80, 240 et 650 nm. Puis, ils ont ajouté les particules d'oxyde de zinc d'épaisseur 90 nm sur les nanofibres de nylon 6,6 filées par la technique de déposition par couche atomique (ALD, *Atomic Layer Deposition*), procédé de dépôt de couches minces atomiques. Le composite obtenu possède diverses propriétés. Tout d'abord, ce dernier est flexible et l'oxyde de zinc (ZnO) lui a apporté des propriétés photocatalytiques. Kayaci *et al.* ont donc obtenu un matériau qui, par ses propriétés, présente des applications prometteuses en tant que filtre/membrane pour les traitements des polluants organiques dans la purification des eaux. Bien évidemment, ce composite pourrait être utilisé dans divers domaines tels que les filtres/membranes, la catalyse, les capteurs, l'électronique, l'énergie, la biotechnologie, etc.

Le groupe de recherche de Perelshtein *et al.* ont développé un composite à base de fibres de coton et d'oxyde de zinc (Perelshtein *et al.*, 2009). La méthode utilisée est simple, ils ont synthétisé les particules de ZnO et les ont déposées sur la surface de coton par irradiation ultrasonique (méthode sonochimique). Au niveau de la méthode, ils ont effectué une optimisation du protocole pour obtenir des particules de ZnO de 30 nm. La formation de ce composite avait pour but d'obtenir un composite possédant des propriétés antibactériennes. Ils ont effectué des essais sur deux types de bactéries : des Grams négatifs avec *Escherichia coli* et des Grams positifs avec *Staphylococcus aureus*. Grâce à ces bactéries, ils ont pu montrer que le composite à base de ZnO était bien un agent antibactérien et que ce dernier possédait un excellent effet bactéricide.

1.5.4 Applications

On retrouve dans la littérature (Cauda *et al.*, 2014 ; Chua *et al.*, 2009 ; Goncalves *et al.*, 2009 ; Kumar *et al.*, 2012 ; Perelshtein *et al.*, 2009 ; Prasad *et al.*, 2010 ; Tam *et al.*, 2008) différentes applications intéressantes de l'oxyde de zinc. Une application intéressante de

l'oxyde de zinc est son utilisation dans les matériaux composites comme agent antibactérien. Le groupe de recherche de Perelshtein a incorporé de l'oxyde de zinc à des fibres de coton celui-ci a permis de détruire des bactéries telles que *E. Coli* ou *S. Aureus* (Perelshtein *et al.*, 2009). Les applications de ce composite (coton + ZnO) peuvent être dans les tissus médicaux ou encore dans les vêtements.

En utilisant les propriétés de photoluminescence de l'oxyde de zinc, des chercheurs (Tam *et al.*, 2008) ont développé des papiers photoluminescents. L'oxyde de zinc est également utilisé comme agent de renfort dans des matrices polymériques (Goncalves *et al.*, 2009).

L'oxyde de zinc est aussi utilisé dans de nombreux domaines :

- *Dans les cellules solaires*, l'oxyde sous forme de nanofils est intégré aux cellules photovoltaïques pour améliorer le rendement de ces dernières (Chua *et al.*, 2009 ; Kumar *et al.*, 2012);
- *Dans les générateurs d'électricité*, toujours par l'intermédiaire de nanofils, on utilise les propriétés piézoélectriques de celui-ci pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique (Cauda *et al.*, 2014);
- *Dans les vitrages intelligents et dans les couches de revêtement anti UV*, on utilise sa capacité d'absorption des rayons UV tout en restant transparent à la lumière visible, le ZnO peut être utilisé comme couche de protection UV. Des récentes études ont montré que l'oxyde de zinc possède des propriétés électro-chromes; cette capacité du matériau à changer de couleur de manière réversible sous l'application d'une tension électrique est utilisé dans des vitrages intelligents (Prasad *et al.*, 2010).

1.6 Nanocomposites à base d'oxyde de zinc

1.6.1 Structure et propriétés de l'oxyde de silicium

Dans la seconde partie de notre projet, nous regarderons l'incorporation de SiO_2 dans une matrice cellulosique et nous déterminerons les propriétés mécaniques de ce composite. La silice existe sous différentes formes cristallines ou amorphes. La silice libre se cristallise le plus souvent sous forme de quartz. Sa maille cristalline de base est la structure tétraédrique tel que présenté à la Figure 1.11.

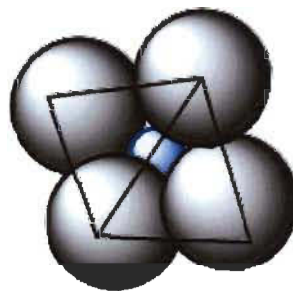


Figure 1.11 Structure tétraédrique de SiO_2 (O en gris et Si en bleu).

Pour nos travaux, une propriété intéressante de l'oxyde de silicium est qu'il se polymérise avec d'autres tétraèdres pour former divers polymères. La Figure 1.12 présente quelques une de ces structures connues.

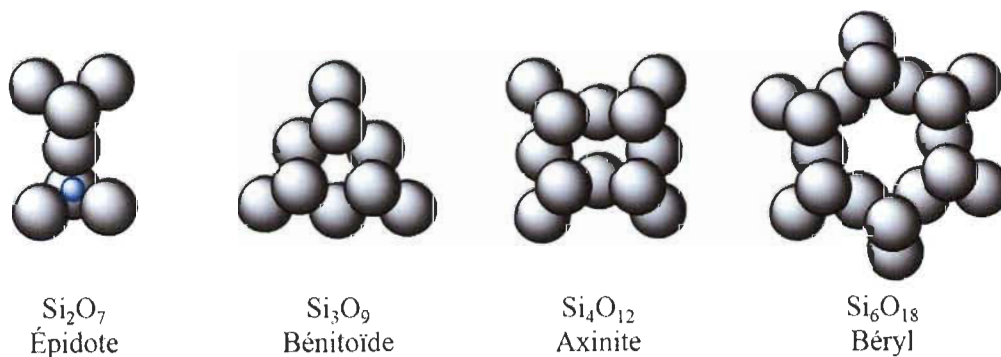


Figure 1.12 Quatre structures cristallines des silicates.

Selon les différentes formes de polymérisation, des propriétés sont associées à ces divers minéraux silicatés.

La silice possède plusieurs propriétés :

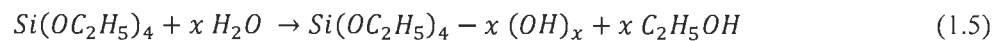
- *Des propriétés optiques.* En effet, cette dernière est transparente dans le domaine du visible. Toutefois, elle ne possède pas cette propriété dans le domaine des UV et de l'infrarouge, il est donc nécessaire pour ces domaines d'utiliser un autre matériau.
- *Des propriétés isolantes.* Il est bien connu que sous sa forme amorphe comme le verre, la silice est un isolant.
- *Des propriétés optoélectroniques.* Il est vrai que la silice possède une bande interdite, communément appelée *gap*, non direct, soit des propriétés optoélectroniques. Les chercheurs en physique théorique commencent à étudier cette voie avec la silice même si d'autres matériaux avec une bande interdite directe serait plus intéressant (Carrier, 2002).

L'application la plus courante est l'utilisation de silice amorphe pour la formation de verre. De plus, grâce à ses propriétés isolantes, la silice est souvent utilisée comme protecteur des circuits électriques.

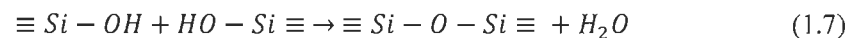
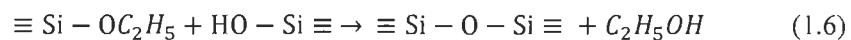
1.6.2 Méthode d'obtention de l'oxyde de silicium

Pour synthétiser SiO_2 , nous utilisons la synthèse de Stöber (Stober, Fink et Bohn, 1968), cette synthèse est simple. La première étape consiste à homogénéiser dans l'éthanol de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) puis d'ajouter une solution d'ammoniaque. Le mélange est agité pendant plusieurs heures. Lorsque l'on observe des particules d'oxyde, la solution est filtrée, rincée avec de l'éthanol et séchée au four à 70 °C.

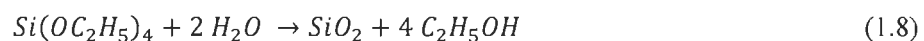
Ibrahim *et al.* ont bien décrit le mécanisme réactionnel se produisant lors de la synthèse de Stöber. Tout d'abord, les groupes éthoxy du TEOS réagissent avec l'eau pour former l'intermédiaire $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - x(\text{OH})_x$ (Ibrahim, Zikry et Sharaf, 2010). La solution d'ammoniaque permet de travailler en milieu basique et agit comme un catalyseur. L'hydrolyse est représentée par l'Équation 1.5 :



Après la réaction d'hydrolyse, la réaction de condensation s'enclenche instantanément. Chaque groupe hydroxyle de l'intermédiaire réagit avec chacun des groupes éthoxy pour former une liaison siloxane $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ (Équations 1.6 et 1.7).



La dernière étape de la réaction est représentée par l'Équation 1.8 :



Les particules de SiO_2 obtenues sont de forme sphérique.

1.6.3 Synthèse de composite à base d'oxyde de silicium

Comme pour les composites à base d'oxyde de zinc, nous étudierons différents composites à base de nanocelluloses et d'oxyde de silicium. Nous développerons les méthodes d'incorporation des particules aux nanocelluloses et évaluerons les propriétés des composites.

Ashori *et al.* ont fabriqué un composite à base de cellulose bactérienne et d'oxyde de silicium (Ashori *et al.*, 2012), le procédé développé est simple et efficace. Le groupe de recherche a utilisé la méthode d'imprégnation de solution pour ajouter les particules de silice à la cellulose. Dans une première étape, du TEOS est dispersé dans de l'eau contenant 0,5 mL d'acide acétique concentré puis la suspension est agitée pendant 1 heure. Par la suite, le gel de cellulose bactérienne est dispersé dans la suspension pendant 2 jours. Dans une seconde

étape, le composite est obtenu par pressage de la suspension, contenant le gel de cellulose bactérienne et les particules, à 120 °C et 2 MPa. Ils ont constaté que le composite formé possédait de bonnes propriétés mécaniques. Ce résultat leur a permis de démontrer que les nano et microfibrilles de cellulose bactérienne étaient un bon renfort pour les particules de silice. Ce type de composite peut être utilisé dans le domaine des membranes par exemple (Barud *et al.*, 2008).

Dans le même contexte que les chercheurs précédents, Huang *et al.* ont fabriqué un autre composite à base de fibres de coton et de SiO₂ (Huang *et al.*, 2010). Dans un premier temps, ils ont formé les particules de silice par hydrolyse du TEOS dans une solution aqueuse. Pour ce faire, une solution aqueuse de TEOS et une solution d'acide polycarboxylique sont mélangées par sonication. Dans une seconde étape, les fibres de cellulose sont immergées dans la suspension à base de TEOS, puis cette nouvelle suspension est traitée par une solution d'acide chlorhydrique.

L'ajout d'acide carboxylique aux particules de silice et aux fibres permet de rendre le composite hydrophobe. Le groupe de recherche a démontré ainsi que l'acide polycarboxylique était un bon catalyseur pour obtenir des fibres de cellulose hydrophobe durable.

1.6.4 Applications

Les particules de SiO₂ ont de nombreuses applications dans différents domaines. Tout d'abord, ces dernières ont un réel intérêt pour des applications dans le domaine des biotechnologies, de la catalyse ainsi qu'en agent de renfort mécanique (Aubert *et al.*, 2010).

Ces particules peuvent, de plus, être utilisées dans le domaine de la bio – imagerie car les longueurs d'onde d'excitation utilisées pour observer une luminescence sont situées au niveau des bandes d'adsorption des tissus et des organes présents dans le corps humain (Aubert *et al.*, 2010).

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode utilisée pour produire les nanocelluloses, l'élaboration des composites ainsi que les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des échantillons.

2.1 Formation du gel de nanocellulose

La production du gel de cellulose oxydée (TOCgel) est une étape importante dans le cadre de mon projet de recherche car il est le matériel de base pour la formation de nos composites. Le gel est issu de l'oxydation d'une pâte kraft blanchie de bois feuillus (65 % d'érable, 25 % de bouleau et 10 % de peuplier) avec le système TEMPO – NaBr – NaOCl. La pâte oxydée est ensuite traitée mécaniquement pour défibriller la fibre oxydée et obtenir le gel de nanocellulose (TOCgel).

Le paramètre important dans la fabrication du gel est le taux de formation de groupements carboxylates sur la pâte par le système oxydant TEMPO. La présence de ces groupements (COO⁻) facilite l'individualisation des microfibrilles car les charges négatives des groupements entraînent une répulsion électrostatique. Par la suite, un simple traitement mécanique permet d'effectuer une défibrillation et obtenir un gel de nanocellulose (TOCgel) (Figure 2.1).

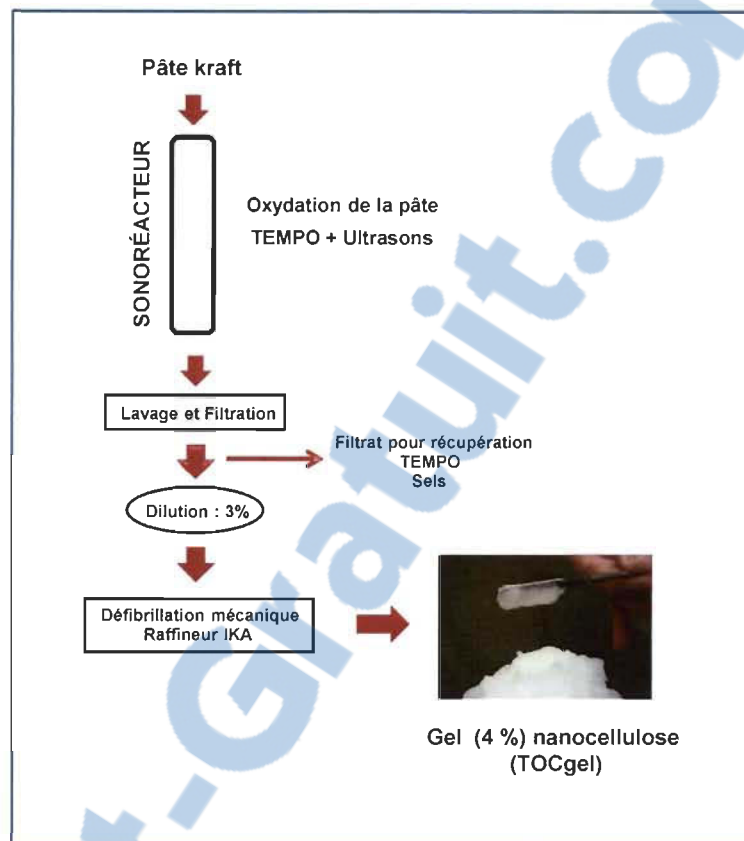


Figure 2.1 Schéma de formation du gel de nanocellulose.

2.1.1 Oxydation de la pâte Kraft par le système TEMPO – NaBr – NaOCl

Les travaux de Loranger *et al.* (Loranger, Jradi et Daneault, 2012 ; Loranger *et al.*, 2011) ont démontré la très grande efficacité de la réaction d'oxydation de la cellulose avec le système TEMPO – NaOCl – NaBr sous ultrasons (sonoréacteur de 40 litres). Dans le cadre du présent projet, nous avons utilisé leurs conditions pour la fabrication de nanocellulose.

Les conditions opératoires utilisées pour l'oxydation TEMPO sont les suivantes :

- 1) Une suspension fibreuse de 1 % (400 g de pâte sèche dans 40 litres d'eau déminéralisée) à laquelle nous avons ajouté 9,2 g d'Ac-TEMPO, 3,1 mmol/g de NaOCl et 25 g de NaBr. La solution de NaOCl (6 %) a été introduite à l'aide d'une

pompe péristaltique pendant les 30 premières minutes. Le pH était fixé à 10,5, la température au sein du réacteur à 25 °C et le temps de réaction était de 90 minutes. La fréquence acoustique utilisée était de 170 kHz et la puissance de 125 W dans le sonoréacteur pilote. Nous avons pu produire 400 g de fibres oxydées.

- 2) Par la suite, la réaction est arrêtée par l'ajout de peroxyde d'hydrogène (1 %).
- 3) La pâte est alors filtrée, lavée trois fois à l'eau déminéralisée puis conservée à 4 °C pour le dosage des groupements carboxylates ainsi que pour déterminer sa siccité.

2.1.2 Traitement mécanique de la pâte Kraft oxydée

Il s'agit de l'étape la plus importante puisqu'elle nous permet de former le gel de nanocellulose servant pour toutes les modifications chimiques futures. Le gel de nanocellulose est formé par simple cisaillement avec un système de défibrillation (raffineur) (MK 2000/4) de la compagnie IKA Works, Inc. (USA) (Figure 2.2).

La teneur en groupements carboxylates influence la formation du gel, généralement à partir de 1 100 mmol/kg, nous pouvons produire un gel entre 2 et 3 %, nous sommes limités par la viscosité du gel provoquée par la défibrillation.

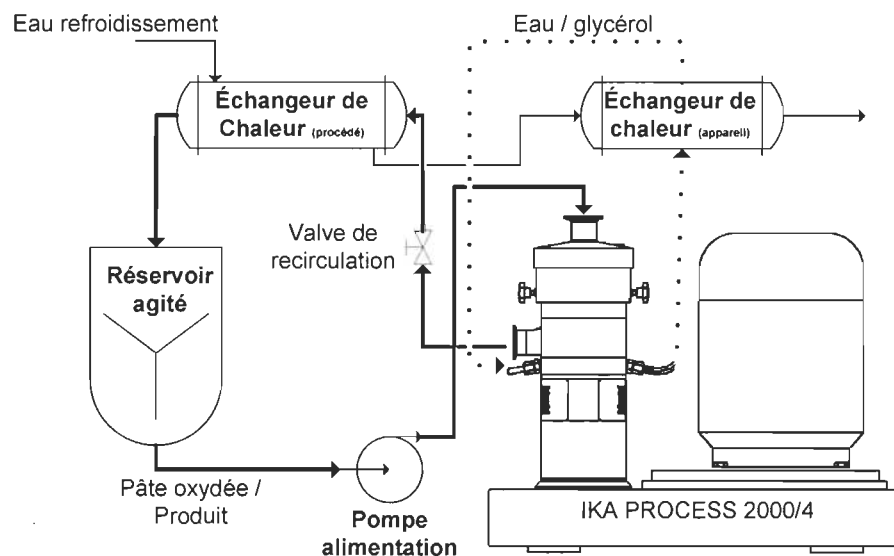


Figure 2.2 Procédé de séparation des fibres oxydées par l'appareil IKA.

La pâte oxydée à défibriller est placée dans un réservoir en plexiglas auquel est relié une pompe, un défibrillateur (IKA) et un réfrigérant à bulles. Le système de refroidissement est nécessaire car, lorsque la pâte est défibrillée, l'énergie mécanique des plaques du défibrillateur est apportée sous forme de chaleur. Le système permet d'éviter l'altération de la pâte puisque nous travaillons dans un circuit fermé.

La défibrillation s'effectue pendant 1 heure. Pendant cette période, nous pouvons observer une augmentation de la viscosité du mélange, de la pâte kraft oxydée jusqu'au gel : c'est le gel de nanocellulose. Le gel de nanocellulose à 3 % est obtenu avec un taux de carboxylates de 1 204 mmol/kg.

Le schéma général utilisé pour la formation du gel de nanocellulose est présenté à la Figure 2.3.

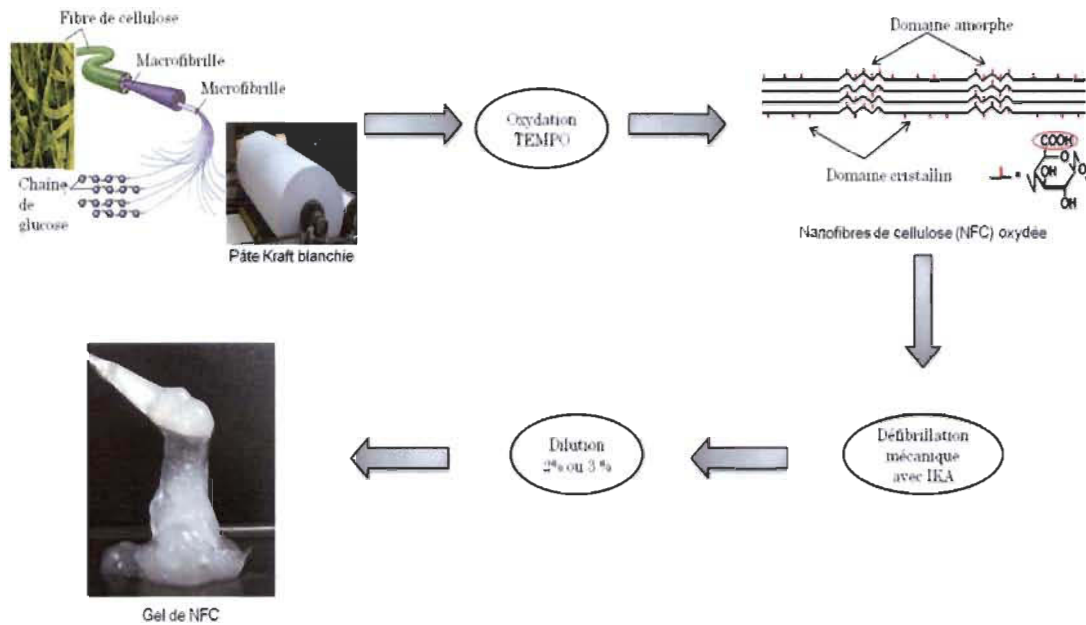


Figure 2.3 Procédé de fabrication du TOCgel à partir de la pâte kraft blanche.

2.1.3 Dosage des carboxylates

La quantité de groupements carboxylates est déterminée à l'aide d'un dosage par conductimétrie basé sur la méthode de Katz *et al.* (Perelshtein *et al.*, 2009). Un échantillon de pâte est mis deux fois en suspension dans 250 mL de HCl à 0,1 M pendant 45 minutes. Par la suite, la pâte est filtrée puis lavée avec 500 mL d'eau déminéralisée avant d'être mise en suspension dans 450 mL d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 0,001 M. À cette solution, il est ajouté 5 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 M pour le dosage.

Le dosage est effectué avec une pompe autodoseuse automatique (Brinkmann, modèle Metrohm) et un conductimètre (Thermo Orion, modèle 150) couplés à un ordinateur selon un programme maison (Figure 2.4).



Figure 2.4 Dosage des carboxylates par conductimétrie.

Lors de la détermination, nous pouvons observer trois zones sur la courbe de dosage (Figure 2.5) :

- **Première zone** : de 0 à 7,5 mL de NaOH versé : cette zone correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique en excès. Lors de l'ajout de soude, les ions H^+ , qui possèdent une conductivité molaire ionique très élevée ($\lambda_{H^+} = 35 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$), sont neutralisés. Ce résultat explique la diminution de la conductivité de la solution. Par la suite, nous observons un plateau.
- **Deuxième zone** : de 7,5 à 36 mL de NaOH versé : cette zone correspond au dosage des carboxylates. La conductivité reste constante car la conductivité ionique molaire des ions Na^+ ($\lambda_{Na^+} = 5 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) est sensiblement la même que les ions COO^- ($\lambda_{COO^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$). Après l'observation de ce plateau, la courbe augmente abruptement.
- **Troisième zone** : de 36 à 40 mL de NaOH versé : cette zone correspond à l'excès de NaOH. Les ions OH^- ($\lambda_{OH^-} = 19 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$) sont introduits en excès dans la solution ce qui implique une augmentation de la conductivité.

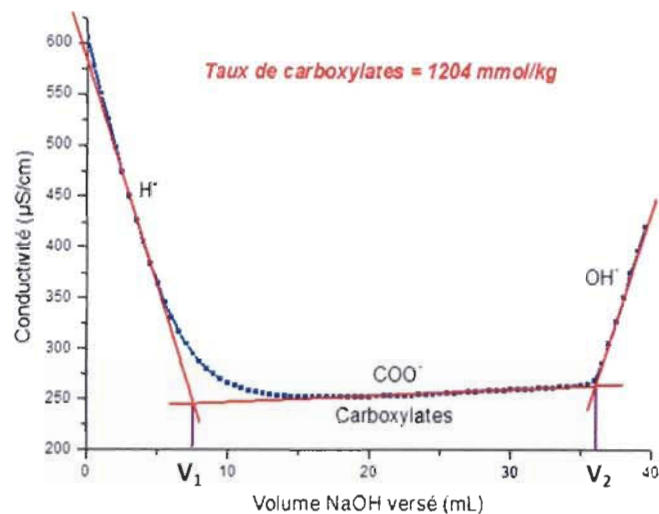


Figure 2.5 Détermination du taux de carboxylates dans la pâte Kraft.

Le taux de carboxylate est ensuite déterminé par l'Équation 2.1 :

$$X = \frac{C_{NaOH} \times (V_2 - V_1)}{m_{p\grave{a}te}} \quad (2.1)$$

Avec :

- X : taux de carboxylates en mmol/kg;
- C_{NaOH} : concentration de soude en mmol/L;
- V_2 : volume équivalent 2 (deuxième point d'intersection) en L;
- V_1 : volume équivalent 1 (premier point d'intersection) en L;
- $m_{p\grave{a}te}$: masse de pâte dosée sèche en kg.

2.1.4 Détermination de la siccité

Le calcul du taux de siccité permet de déterminer la quantité d'eau présente dans la pâte oxydée. Un échantillon de pâte est pesé puis placé pendant une nuit à l'étuve à 105 °C pour éliminer toute trace d'eau.

La pâte est pesée à la sortie de l'étuve et le taux de siccité est déterminé à l'aide de l'Équation 2.2 :

$$\text{Siccité} = 100 - \frac{m_{\text{sec}}}{m_{\text{humide}}} \times 100 \quad (2.2)$$

2.2 Synthèse des particules inorganiques

2.2.1 L'oxyde de zinc

Pour la synthèse de l'oxyde de zinc, différents essais ont été effectués pour observer la morphologie des particules en fonction des conditions utilisées. La synthèse de l'oxyde a été effectuée en mélangeant 20 mL d'une solution de zinc à 0,1 M (acétate de zinc (ZnAc_2) ou nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)) à 20 mL d'hexaméthylènetétramine (HMT) à 0,1 M. Ces essais ont été effectués à température ambiante (25 °C) durant 1 heure sous agitation magnétique. Les particules d'oxyde de zinc sont recueillies par filtration puis rincées avec de l'éthanol et séchées dans un four à 60 °C.

Pour notre projet, nous avons synthétisé la molécule d'oxyde de zinc sous la forme d'une poudre blanche inodore (Figure 2.6).



Figure 2.6 Poudre d'oxyde de zinc pur.

2.2.2 L'oxyde de silicium

Pour la synthèse des particules de silice pures, la méthode utilisée a été la synthèse de Stöber. La synthèse a été effectuée en utilisant une solution d'ammoniaque (NH_3) homogénéisée dans

un mélange éthanol/eau à laquelle est additionnée une solution de TEOS durant un temps défini. La suspension est ensuite centrifugée 3 fois à 13 000 rpm pendant 10 minutes. Les particules obtenues sont alors séchées dans un four à 70°C durant une nuit.

Dans le projet, nous avons aussi synthétisé des particules de silice fonctionnalisées avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Le protocole est identique à la synthèse des particules de silice pures. Toutefois, la solution de NH_3 est remplacée par une solution d'APTES.

2.3 Synthèse des composites

2.3.1 Composite TOCgel/ZnO

Pour la synthèse de notre composite (TOCgel/ZnO), une quantité de gel de nanocellulose (TOCgel) a été incorporé dans une solution d'éthanol/eau (solvant) pendant une période de 10 minutes, l'homogénéisation ayant été effectuée par agitation magnétique. À cette suspension est ajouté un sel de zinc pendant 30 minutes, puis la base (HMT, NaOH) est à son tour additionnée. La réaction se fait pendant 1 heure, par la suite, la solution obtenue est filtrée sur Büchner, rincée et séchée au four à 60 °C. Le Tableau 2.1 présente les différents paramètres que nous avons fait varier tout au long de nos essais.

Tableau 2.1
Paramètre évoluant au cours des essais

Paramètres	Conditions
Quantité de gel	0,05 à 0,25 g sec
Sel	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnAc_2
Base	HMT, NaOH
Solvant	Éthanol, eau
Volume en sel à 0,1 M	1 mL à 85 mL
Température	4 °C, 25 °C, 60 °C et 90 °C
Temps de réaction	5 min à 24 heures

2.3.2 Composite TOCgel/SiO₂

Pour former le composite TOCgel/silice, nous avons utilisé la méthode de Stöber que nous avons toutefois modifiée par voie chimique directe et par voie chimique indirecte. Les sous sections suivantes présentent les deux procédés que nous avons utilisé pour fabriquer les composites.

2.3.2.1 Voie chimique directe

Pour former le composite, nous avons utilisé en premier lieu une méthode connue dans la littérature (Muriithi et Loy, 2012 ; Natte *et al.*, 2012 ; Stober, Fink et Bohn, 1968).

Pour cette méthode, la procédure a été la suivante :

- 1) Dans une première étape, des nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des groupements amines ont été formées selon la méthode de Stöber modifiée. Ces particules ont été préparées de la manière suivante : 3 mL d'une solution d'APTES ont été dispersés dans 50 mL d'eau déminéralisée. Puis, 4 mL de TEOS ont été additionnés dans le milieu réactionnel. La réaction est d'une durée de 3 heures sous agitation à 50 °C. Enfin, les particules sont centrifugées 3 fois à 13 000 rpm pendant 10 minutes et ces dernières sont séchées au four à 70 °C.
- 2) Dans une seconde étape, les particules SiO₂ – NH₂ sont incorporées dans le TOCgel (taux de carboxylates : ~ 1 204 mmol/kg). Pour se faire, nous avons dispersé le TOCgel dans de l'eau tout en activant les groupements carboxylates par le système de 1-éthyl(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) et de N - hydroxysuccinimide (NHS) pendant 30 minutes à pH 5 – 5,5. Les particules de silice sont alors ajoutées et la solution est ajustée à pH 8 pour la réaction d'amidation. Cette réaction s'effectue à 25 °C pendant 24 heures. La suspension est alors filtrée, rincée et séchée dans un four à air forcé.

2.3.3 Voie chimique indirecte

Par cette voie, le composite a été fabriqué en une seule réaction (sans formation préliminaire de particules).

- 1) Dans une première étape, nous effectuons l'amidation de la cellulose selon la méthode suivante. Une suspension de 0,25 g sec de TOCgel (taux de carboxylates : $\sim 1\,204$ mmol/kg) est dispersé dans 100 mL d'eau déminéralisée. Par la suite, 536 mg d'EDC et 322 mg de NHS sont ajoutés à la suspension pendant 30 minutes à pH 5 – 5,5. Ensuite, 2 mL d'APTES sont ajoutés et le pH est maintenu à 8 durant 1 heure. La suspension est filtrée, rincée par de l'éthanol et de l'eau puis redispersée dans 100 mL d'eau.
- 2) Dans une seconde étape, sont ajoutés à cette solution 2 mL de TEOS. La solution de TEOS est ajoutée petit à petit, c'est-à-dire 100 μ L toutes les 5 minutes pendant 90 minutes. Cette suspension est filtrée, rincée avec de l'éthanol et de l'eau puis filtrée dans un four à air forcé.

2.4 Techniques d'analyse pour la caractérisation de nos échantillons

2.4.1 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les images de nos échantillons provenant d'un microscope électronique à transmission (MET) ont été enregistrées en utilisant un microscope Philips EM 208S fonctionnant à 80 kV. Des gouttes de la suspension de notre échantillon dans l'eau ont été déposées sur une grille de cuivre couverte de formvar carbone. L'excès de liquide a été absorbé par un morceau de papier filtre.

Puis, l'excès de liquide a été éliminé avant de procéder à l'observation par MET. Les échantillons sont colorés à l'acétate d'uranyle 2 %.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons - matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est le MEB JEOL-JSM 5500. La résolution maximale est de 3 nm à 25 kV. La tension d'accélération pour nos échantillons était de 15.0 kV. Nous avons utilisé une unité de couchage PS-2 pour déposer notre couche d'or sur nos échantillons. L'appareil nous permet un grossissement pouvant varier d'un facteur 12 à un facteur 300 000.

2.4.3 Analyse dispersive en énergie (EDX)

L'analyse dispersive en énergie (EDX, *Electron Diffraction X-ray*) est une technique utilisant un détecteur combiné au MEB, il permet d'analyser la composition atomique en surface de l'échantillon et de déterminer le taux de chacun des atomes présents dans le composé. L'analyse EDX a été effectuée avec le module EDS de la compagnie Oxford.

2.4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les effets des divers traitements de surface du TOCgel ont été examinés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, *Fourier Transformed Infra-Red*). Les spectres ont été obtenus à la température ambiante sur un spectromètre Perkin Elmer System 2000 FT-IR sous balayage continu à l'air sec.

Pour l'analyse des échantillons, une pastille de KBr a été préparée pour servir de spectre de fond et des pastilles contenant notre échantillon à analyser ont été préparées dans une matrice de KBr (2 mg de produit broyé dans 100 mg de KBr). Les spectres FTIR ont été enregistrés avec 16 scans entre 400 et 4000 cm^{-1} à une résolution de 2 cm^{-1} .

2.4.5 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction du programme de température qui lui est appliqué. L'échantillon à analyser est placé dans une nacelle sur une balance de précision. Cette même nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à un programme de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les expériences peuvent être effectuées sous atmosphère oxydante ou inerte.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Diamond Pyris TGA/DTA de Perkin – Elmer. Tout d'abord, l'échantillon a subi une température allant de 105 °C à 575 °C avec une augmentation de 5 °C/min sous atmosphère inerte (azote) puis, ce dernier a subi une température de 575 °C à 1 000 °C avec une augmentation de 10 °C/min sous air pour déterminer la dégradation totale.

Préalablement, une étape de 15 minutes est nécessaire pour s'assurer que l'échantillon ne contienne plus d'eau. Pour cela, l'échantillon est soumis à une température de 105 °C durant ces 15 minutes.

2.4.6 Spectroscopie photoélectronique à rayon X (XPS)

L'intérêt de cette technique résulte en la variation des énergies de liaison des atomes photo - ionisés en fonction de leur environnement chimique. Depuis une vingtaine d'année, cette spectroscopie s'impose comme un des outils principaux de l'analyse de surface en raison de ses deux atouts majeurs :

- l'analyse quantitative et;
- l'information sur la nature chimique des éléments.

En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome puis de la matière et se déplace grâce à

une énergie cinétique. En XPS, les photons incidents possèdent généralement une énergie de 1 à 2 KeV (Figure 2.7).

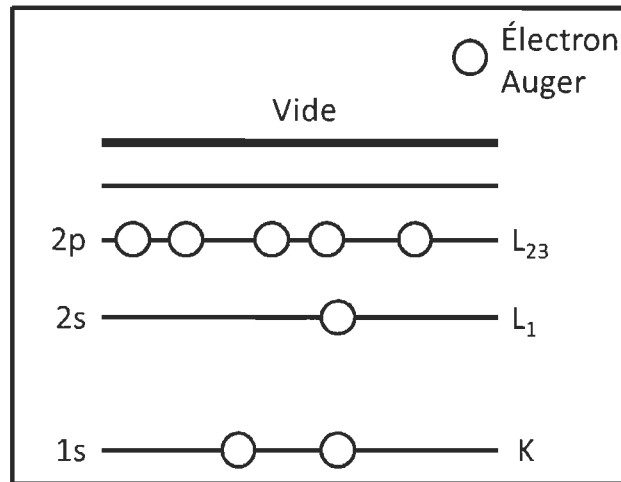


Figure 2.7 Principe de photoémission.

L'énergie relativement élevée du rayonnement incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. Après ce type d'émission, il va rester des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'effectuer par émission radiative ou par transition Auger. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\eta$, il est possible d'écrire le bilan de la conservation de l'énergie (Équation 2.3) :

$$h\eta = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \Phi_{\text{travail de sortie}} \quad (2.3)$$

Avec :

- $h\eta$: énergie incidente du faisceau de rayon X;
- $E_{\text{cinétique}}$: énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon;
- E_{liaison} : énergie de liaison de l'électron dans l'atome;
- $\Phi_{\text{travail de sortie}}$: énergie de travail de sortie de l'électron de la couche inférieure.

Cette technique permet de déterminer la nature des atomes présents à la surface d'un échantillon jusqu'à 9 nm, tous les atomes peuvent être détectés exceptés l'hydrogène et l'hélium, ainsi que leur environnement chimique (types de liaisons). Cependant, il existe un inconvénient majeur à l'utilisation de l'XPS : l'échantillon doit être dans une chambre avec un vide de 10^{-12} torr

La caractérisation d'un échantillon se fait à l'aide d'un spectre à large bande. Sur le spectre XPS, à chaque raie correspond une énergie de liaison et des tables permettent de déterminer l'orbitale associée à cette énergie. Il est possible d'obtenir plusieurs solutions pour une même raie. Cependant, chaque élément s'associe à une raie principale et des raies secondaires. Il est alors primordial lors de l'analyse du spectre de s'assurer de la bonne attribution d'une raie en vérifiant les positions et les intensités des raies secondaires.

2.4.7 Diffractométrie de rayon X (XRD)

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction de rayon X sur la matière. Si cette diffraction a généralement lieu sur la matière cristalline, elle est alors appelée radiocristallographie. Si la diffraction est effectuée sur de la matière non cristalline, alors cette dernière devient une méthode de diffusion élastique.

Elle peut être effectuée sur tout composé contenant des cristaux. La méthode est simple. L'échantillon est préparé en poudre aplanié dans une coupelle ou en forme de plaquette solide plate. Puis les rayons X sont envoyés sur l'échantillon et le détecteur mesure l'intensité de chaque rayon selon la direction de ces derniers.

L'analyse DRX a été effectuée avec un modèle Bruker D8 FOCUS X-ray *diffractometer* tout en utilisant la radiation Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=1.540600 \text{ \AA}$) pour identifier la structure cristalline des échantillons. Les interférences sont déterminées à l'aide de la loi de Bragg décrite par l'Équation 2.4 :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

Avec :

- d : distance inter - réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques);
- θ : demi - angle de déviation;
- n : ordre de réflexion;
- λ : longueur d'onde des rayons X.

2.4.8 Résistance à la dégradation photocatalytique

Cette analyse permet de déterminer la dégradation photocatalytique du matériau. La méthode pour cette technique est simple. Dans un bécher, nous ajoutons 50 mL de bleu de méthylène à 30 mg de l'échantillon à analyser. Par la suite, le bécher contenant la solution est placé pendant 1 heure sous agitation. Puis, nous prélevons un échantillon du surnageant pour analyser l'absorbance. Ensuite, nous appliquons la lumière ultra-violette de 60 watts sur la suspension et analysons l'absorbance après 1 heure, 4 heures et 24 heures sous la lampe. Si le composite possède des propriétés photocatalytiques, on observe un changement de coloration du bleu vers le rose.

L'analyse de l'absorbance des échantillons se fait sur un appareil Cary 5000 UV-Vis-NIR *spectrophotometer* de marque Varian. Le spectre d'absorbance est tracé par système informatique à l'aide du programme Cary 5000.

2.4.9 Résistance à la rupture

Un essai de traction est une détermination physique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque. Cet essai permet de caractériser les matériaux, indépendamment de la forme de l'objet sollicité ou de la performance d'un assemblage mécanique.

Cette technique consiste à placer le film composite entre les deux mors de l'appareil de traction (Instron 4201) (Figure 2.8) qui tire jusqu'à la rupture du matériau. Nous enregistrons

l'allongement et la force appliquée qui sont convertis par la suite en déformation et contrainte. L'essai donne plusieurs valeurs importantes telles que le module de Young E , appelé aussi module d'élasticité longitudinal, la limite élastique, la limite à la rupture et l'allongement à la rupture. Les tests ont été faits cinq fois pour s'assurer de la reproductibilité de nos essais.

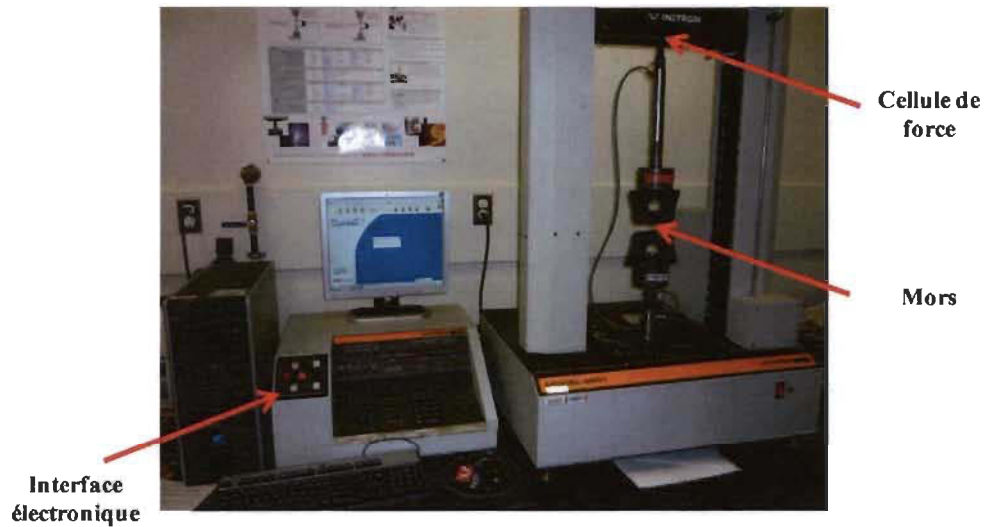


Figure 2.8 Montage pour les essais de rupture à la traction.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Nanocelluloses via l'oxydation avec le médiateur TEMPO d'une pâte kraft

Dans la première étape de nos travaux, nous avons procédé à l'oxydation de la pâte Kraft blanchie de feuillus avec le système d'oxydation TEMPO-NaOCl-NaBr. La réaction d'oxydation a été réalisée dans le sonoréacteur pilote de 40 litres du CRML selon le mode opératoire décrit dans les travaux de Loranger *et al.* (Loranger *et al.*, 2012 ; Loranger, Jradi et Daneault, 2012). Les travaux de Saito (Saito *et al.*, 2009) ont démontré qu'une pâte oxydée ayant un contenu en groupements carboxylates inférieur à 600 mmol/kg est la plupart du temps non fibrillée par le traitement mécanique et les fibres oxydées conservent leurs morphologies fibreuses d'origine. Dans le cadre du projet, nous avons produit une pâte oxydée dont la teneur en groupements carboxylates se situe à 1024 mmol/kg.

La richesse de ces nanocelluloses, contrairement à la nanocellulose cristalline, est la conservation des régions amorphes, la forte présence sur sa structure de groupements carboxyliques et sa grande surface spécifique.

3.2 Production du gel de nanocellulose (TOCgel)

L'oxydation des groupements hydroxyles avec le système NaBr – NaOCl – TEMPO rend les fibres de cellulose (plus particulièrement la partie amorphe) riches en groupements carboxyles (COOH) (Figure 3.1). Ce sont ces derniers et les groupements hydroxyles résiduels qui nous serviront pour les modifications chimiques de la nanocellulose.

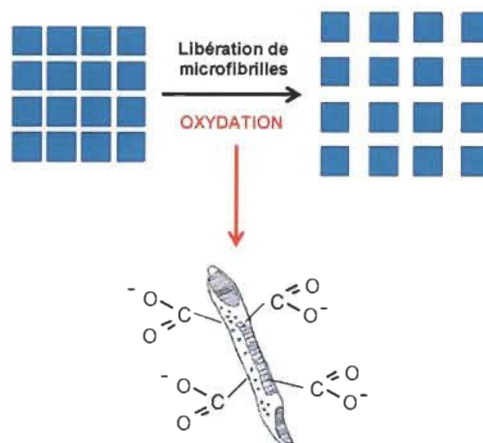


Figure 3.1 Effet de l'oxydation sur l'individualisation des fibres.

L'oxydation de la pâte avec le médiateur TEMPO permet de créer en position C₆ des groupements carboxylates qui, par un phénomène de répulsion électrostatique, vont provoquer l'individualisation des nanofibres de cellulose (Saito *et al.*, 2007). Pour finaliser l'individualisation des nanocelluloses une dispersion mécanique est absolument nécessaire. Le gel de nanocellulose (TOCgel) de haute qualité a été préparé par la dispersion de la pâte oxydée dans un raffineur à cisaillement élevé. Le gel de nanocellulose produit devient donc un matériel de choix pour les modifications chimiques afin d'atteindre notre objectif de développer des nanocomposites à base de nanocelluloses.

La microscopie électronique à transmission (MET) nous montre que les nanocelluloses dans le gel provenant de la pâte oxydée varient de 3 à 5 nm en largeur et de plusieurs nanomètres à quelques centaines de microns de longueur (Figure 3.2). Ces résultats sont comparables aux travaux de Kumar et Yang (Kumar et Yang, 2002).

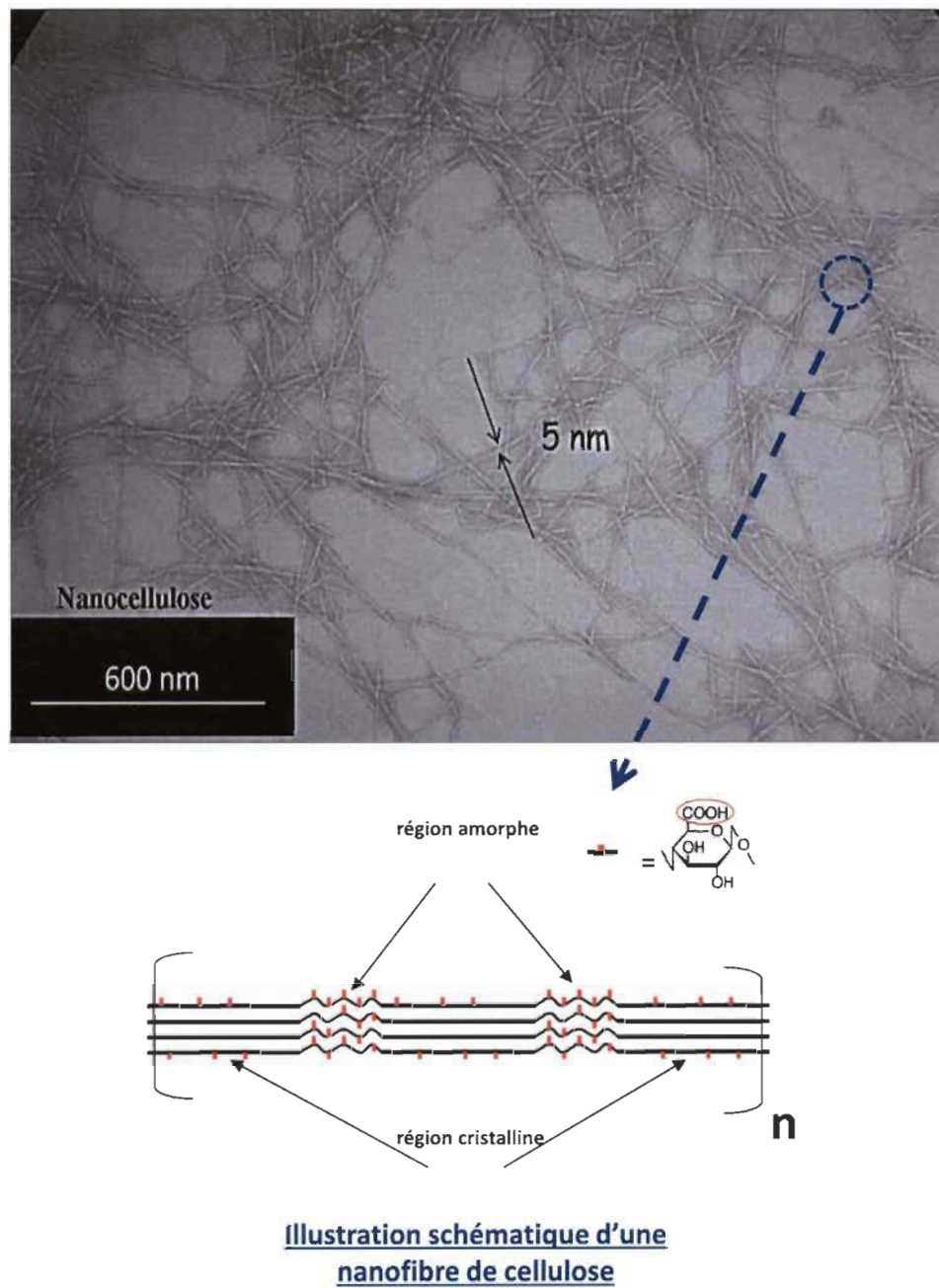


Figure 3.2 Micrographie (MET) des nanocelluloses après traitement mécanique de la pâte oxydée.

En effet, ils attribuent cette facilité de désintégration aux forces répulsives inter fibrillaires générées par les groupes carboxylates formés sur la surface des microfibrilles.

Les nanocelluloses présentent un réseau fibreux poreux important. En effet, elles sont plus ou moins agglomérées à cause des liaisons hydrogènes ce qui forme un maillage plus ou moins resserré. Ce réseau dense s'explique en partie par le fait que les groupements carboxylates formés lors de l'oxydation influence fortement la formation des liaisons hydrogènes. Des résultats similaires ont été obtenus par l'équipe de Johnson *et al.* avec un taux de carboxylates de 1 200 mmol/kg (Johnson *et al.*, 2009).

Cette propriété importante fait de la nanocellulose un substrat idéal en termes de surface spécifique élevée et de bonne réactivité pour la modification chimique.

3.3 Effet de l'oxydation TEMPO à la surface de la cellulose

L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) nous permet de déterminer l'état du processus d'oxydation de la cellulose avec le système TEMPO-NaOCl-NaBr. Le Tableau 3.1, nous montre les principales bandes caractéristiques d'une substance cellulosique telle que la pâte kraft blanchie.

La Figure 3.3 représente le spectre infrarouge de la nanocellulose oxydée. Sur le spectre, nous pouvons constater la présence d'une bande d'absorption vers 1605 cm^{-1} (vibration d'élongation) caractéristique des groupements carboxylates.

Tableau 3.1
Bandes spectroscopiques de la cellulose

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaison chimique
800	Déformation C – H
900	Vibration = C – H
950 – 1 200	Vibration C – O
1 035	Déformation C – C/C – H
1 100	Déformation = C – H
1 155	Élongation C – O – C
1 250	Déformation O – H
1 315, 1 335, 1 380 et 1 408	Déformation O – H
1 600	Élongation C = O
2 895	Élongation C – H
3 350	Élongation O – H

Cette bande est représentative du niveau d'oxydation des nanocelluloses obtenu avec le procédé d'oxydation TEMPO, des résultats en accord avec ceux obtenus par Isogai *et al.* (Isogai, Saito et Fukuzumi, 2011). Les travaux de Saito *et al.* (Saito *et al.*, 2007) et Habibi *et al.* (Habibi, Chanzy et Vignon, 2006) ont montré que seuls les groupes hydroxyle de surface de la cellulose sont oxydés en laissant l'intérieur des domaines cristallins intact lors de l'oxydation des nanofibrilles de cellulose avec le TEMPO en milieu aqueux.

En utilisant des concentrations de réactifs similaires à ceux utilisés sur la pâte kraft par Saito *et al.* (Saito *et al.*, 2007), nous avons supposé que les nanocelluloses dans la présente étude étaient principalement oxydées en surface.

De plus, nous pouvons remarquer que la nanocellulose à pH basique est caractérisée par des groupements carboxylates (1 605 cm⁻¹), alors que la protonation de la nanocellulose à pH acide contient plutôt des groupements carboxyles (1 727 cm⁻¹).

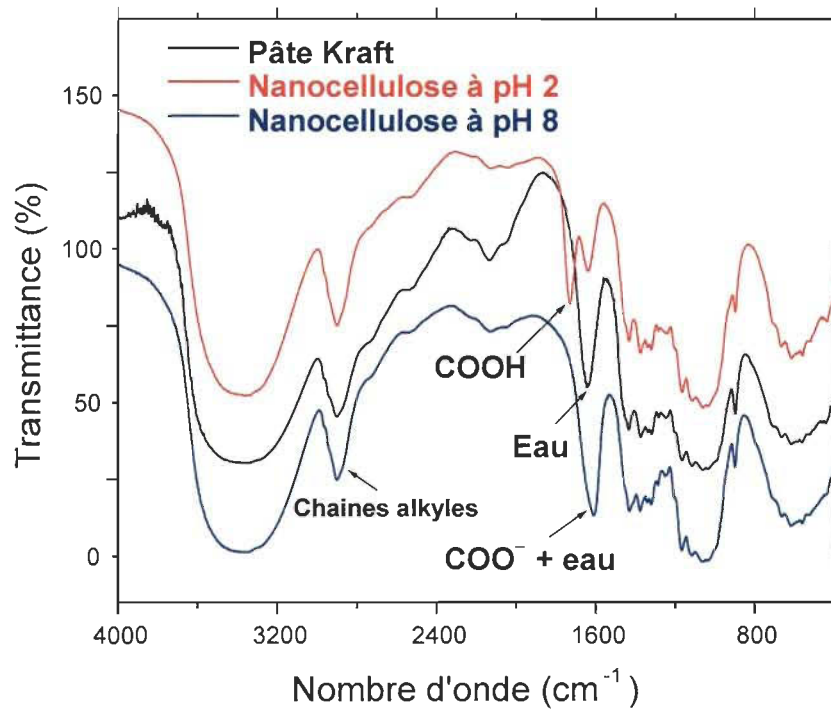


Figure 3.3 Spectre IR de la pâte Kraft, de la nanocellulose ionisée et de la nanocellulose protonée par HCl.

La Figure 3.4 représente les spectres infrarouges du TOCgel dans l'eau et du TOCgel dans l'éthanol. Nous pouvons remarquer pour les deux spectres que les bandes caractéristiques de la cellulose sont présents en plus de la forte bande associée au carbonyle (C = O) dû aux groupes carboxyles (COOH) formés. En définitive, le TOCgel, qu'il soit dispersé dans l'eau ou dans l'éthanol, n'est pas dégradé.

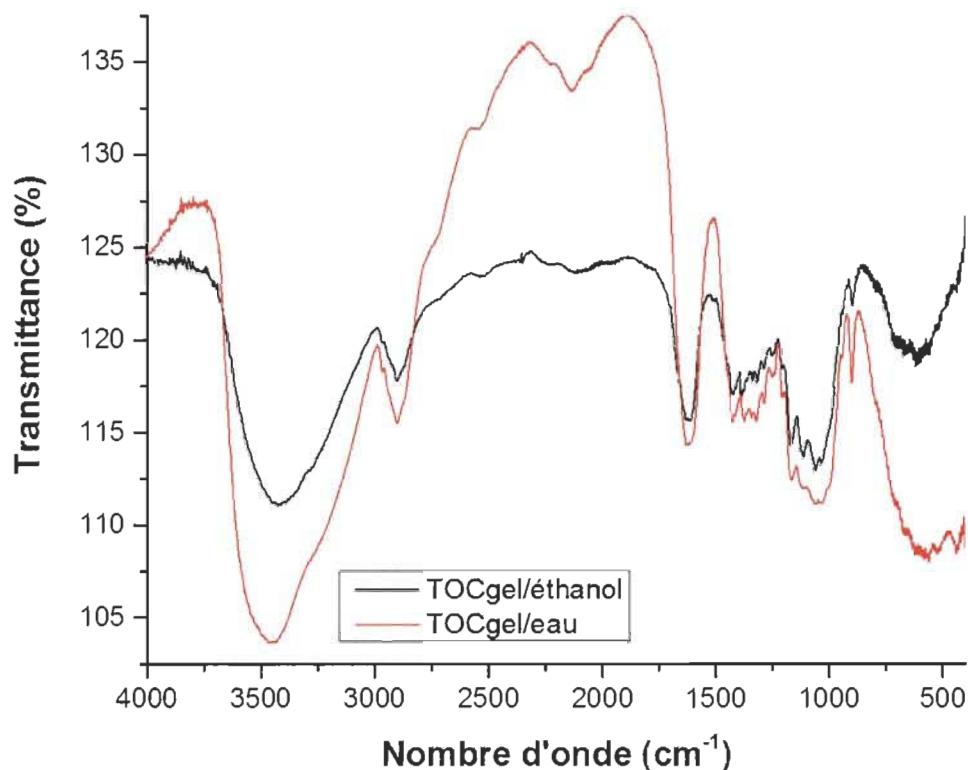


Figure 3.4 Spectre IR du TOCgel dispersé dans l'eau et dans l'éthanol.

3.4 Fabrication du composite TOCgel/ZnO et étude de ses propriétés

La première partie de notre projet de recherche consiste à faire croître des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) sur les chaînes des nano/microfibres du TOCgel dans le but de former un composite TOCgel/ZnO. Afin d'atteindre notre objectif, nous avons développé le protocole opératoire. Les paramètres étant la concentration en sel, le solvant, la base, la température de réaction, le temps de réaction et de séchage. Le Tableau 3.2 montre les conditions opératoires optimales.

Tableau 3.2
Conditions opératoires optimales

Paramètres	Conditions
TOCgel sec	0,25 g
Zn (NO ₃) ₂	15 à 30 mL à 0,1 M
HMT	20 mL à 0,1 M
Solvant	éthanol
Temps de réaction	1 heure
Température de réaction	25 °C
Temps de séchage à 60 °C	24 heures

En utilisant ces conditions optimales, nous avons étudié la formation des particules de ZnO sans et avec le TOCgel afin de déterminer l'effet de la nanocellulose sur le mécanisme de formation des particules de ZnO. Suite à cette étude, nous avons déterminé les propriétés physicochimiques du composite TOCgel/ZnO. Dans un premier temps, nous avons déterminé l'influence du matériel nanocellulosique sur la formation des particules de ZnO.

3.4.1 Transition des tiges de ZnO en superstructures

En utilisant la microscopie électronique (MEB), nous pouvons observer les particules de ZnO sous forme de tiges et, dans un second temps, des superstructures (appelées aussi *flower-like*, en anglais) de ZnO tout le long de la structure fibreuse du TOCgel (Figure 3.5). Il est aussi possible de remarquer que les particules seules sous forme de tiges sont de l'ordre de 2,5 µm. Les images MEB nous permettent de constater que la morphologie des cristaux de ZnO est significativement différente lorsque les particules sont formées en présence de TOCgel. Sur le réseau fibreux, nous observons une plus grande quantité de tiges mais également des superstructures sphériques de l'ordre de 5 µm.

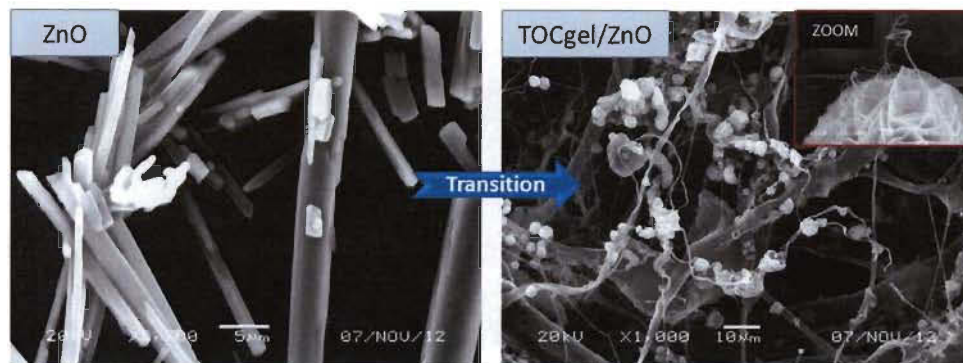


Figure 3.5 Transition des microtiges de ZnO (à gauche) aux superstructures de ZnO (à droite).

La transition de la morphologie des particules de ZnO (vers les superstructures) peut être due à des phénomènes d'adsorption des groupements chimiques sur les sites de croissance des particules cristallines de ZnO. Ces groupements viennent des réactifs chimiques présents dans le milieu réactionnel durant la synthèse sol-gel du composite TOCgel/ZnO.

3.4.2 Mécanisme de formation des superstructures

Les Équations 3.1, 3.2 et 3.3 représentent les réactions qui conduisent à la formation de notre composite.



Durant la réaction, l'hexaméthylènetétramine (HMT) en présence d'eau est en équilibre avec un formaldéhyde et l'ammoniac. Ensuite, l'ammoniac dans l'eau permet la formation d'ions hydroxydes, les ions hydroxydes réagissent par la suite avec les ions zinc, pour former l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) et, sous l'effet de la chaleur, l'oxyde de zinc se transforme avec libération de molécule d'eau. Comme nous pouvons le remarquer dans le mécanisme réactionnel suggéré, la contribution principale de l'HMT est de produire les ions hydroxydes.

Cependant, l'HMT (Figure 3.6) possède plusieurs chaînes carbonées qui vont s'adsorber préférentiellement à la face non polaire du cristal d'oxyde de zinc (Figure 3.7).

Cette molécule empêche l'accès des ions Zn^{2+} sur la face non polaire (100) et par conséquent inhibe la croissance cristalline sur cette face (axe $-a$). Cette inhibition favorise la croissance sur la face polaire (001) et conduit à la formation des particules en forme de tiges suivant l'axe $-c$, des résultats en conformité avec l'étude de Sugunan *et al.* (Sugunan *et al.*, 2006).

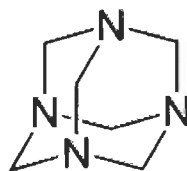


Figure 3.6 Molécule d'hexaméthylènetétramine.

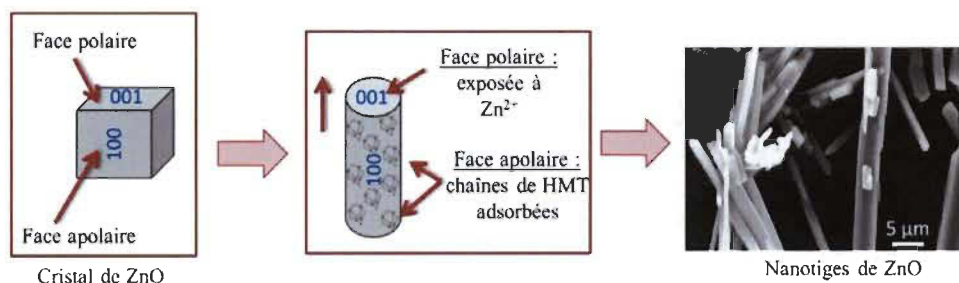


Figure 3.7 Mécanisme de formation des tiges de ZnO.

La croissance des particules de ZnO en présence du réseau fibreux du TOCgel est entièrement différente comme le montre la Figure 3.8. Les particules de ZnO synthétisées dans le composite final (TOCgel/ZnO) forment une sorte de superstructures ressemblant à des roses (appelées *flower-like* dans la littérature). Ce type de superstructures est similaire aux résultats de la littérature obtenus par Sun *et al.*, sur la formation des particules (*flower-like*) de ZnO en présence de citrate de sodium (Sun *et al.*, 2012). Ces chercheurs ont proposé un mécanisme expliquant la formation de telles superstructures basées sur l'effet des anions

citrates sur le contrôle de l'orientation et de l'assemblage des nanofeuillets de ZnO durant la synthèse.

Dans cette optique, nous avons proposé un schéma mécanistique expliquant l'effet des ions carboxylates du TOCgel sur le contrôle de la morphologie de telles superstructures formées. Premièrement, les nanoparticules de ZnO sont formées durant l'étape de la nucléation homogène. Dans le but de minimiser l'énergie de surface totale et suite à l'anisotropie intrinsèque du ZnO hexagonal, ces particules s'agrègent entre elles pour former des nanofeuillets sphériques de ZnO orientés selon l'axe c dans le système réactionnel (Pacholski, Kornowski et Weller, 2002). Enfin, les nanofeuillets vont s'attacher perpendiculairement à l'axe c (Figure 3.8).

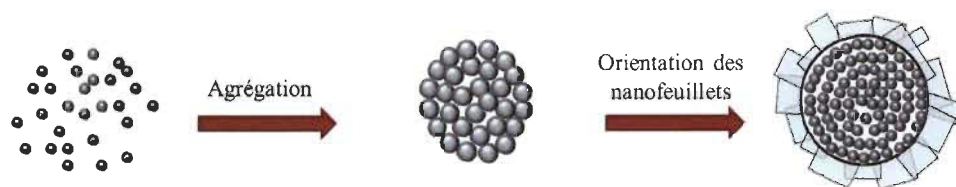


Figure 3.8 Mécanisme de formation des superstructures de ZnO.

En d'autres termes, les anions COO^- vont s'adsorber sur la face (001) du ZnO pour favoriser la croissance du cristal selon les directions du plan (001). Par la suite, les groupements carboxylates du TOCgel pourront ajuster la croissance du cristal et faciliter la nucléation de la structure secondaire sur la structure primaire, d'où en résulte la structure des *flower-like* (Figure 3.9). Même si les groupements carboxylates du TOCgel pourraient être le responsable de la formation de ces superstructures de ZnO, le mécanisme proposé n'est pas encore clair et reste toujours ouvert à la discussion.

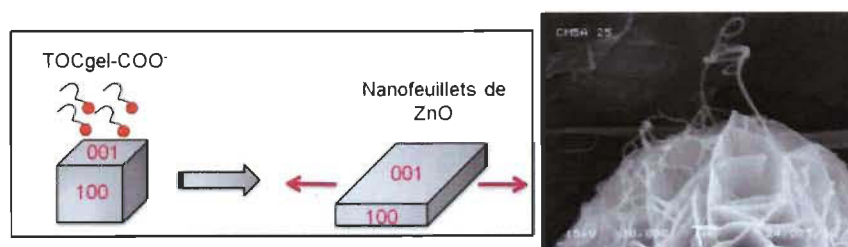


Figure 3.9 Schéma simplifié de la formation des superstructures de ZnO.

3.4.3 Alignement des superstructures de ZnO

Afin de localiser la présence des superstructures de ZnO le long du réseau fibreux du TOCgel et de comprendre la contribution des ions COOH dans le contrôle de la morphologie des cristaux de ZnO, la surface du composite formé a été observée par MEB. Sur la Figure 3.10, un alignement des superstructures de ZnO est observable tout le long du réseau fibreux. Précédemment, il a été possible de déterminer que la taille des sphères de ZnO ne dépassait pas 5 μm . Lorsque ces structures s'assemblent pour former l'alignement, la taille reste identique. Ce résultat permet d'en conclure que le diamètre de ces superstructures de ZnO possède un diamètre limite de 5 μm .

Cet arrangement des superstructures peut s'expliquer par des interactions physiques (électrostatiques, liaisons hydrogènes, etc.) s'établissant entre les fonctions polaires (OH et COOH) du TOCgel et de la face polaire (Zn^{2+} et $\text{Zn}-\text{OH}$) de la particule de ZnO.

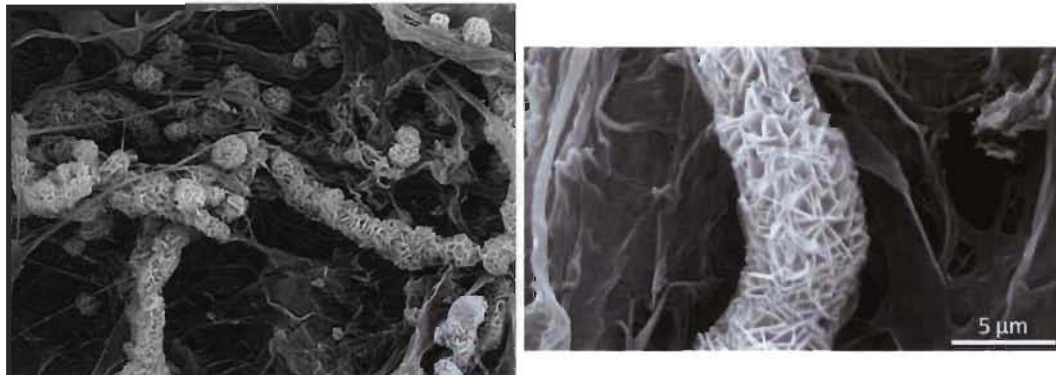


Figure 3.10 Alignement des superstructures de ZnO.

3.4.4 Alignement des éléments zinc et oxygène du cristal ZnO

En utilisant le détecteur EDX sur le microscope électronique à balayage (MEB), nous avons effectué une analyse dispersive en énergie, la cartographie du composite TOCgel/ZnO obtenue nous confirme l'alignement des éléments zinc et oxygène du cristal ZnO le long de la fibre cellulosique. Dans la Figure 3.11, nous pouvons observer le résultat de l'analyse EDX

du composite TOCgel/ZnO. En résumé, cette technique nous permet de connaître la distribution des éléments chimiques en surface du matériau étudiée (jusqu'à une profondeur de 1 μm environ).

Les cartographies bleues et vertes correspondent respectivement à la distribution du zinc et de l'oxygène (Figure 3.11). Ces deux cartographies nous confirment la présence de zinc et d'oxygène et nous démontrent que la distribution de chaque élément suit clairement les *flower-like* présents dans le composite. Par la suite, cette analyse a permis de montrer la quantification de chaque élément au niveau de la cellulose (zone 35) et des superstructures (zone 34).

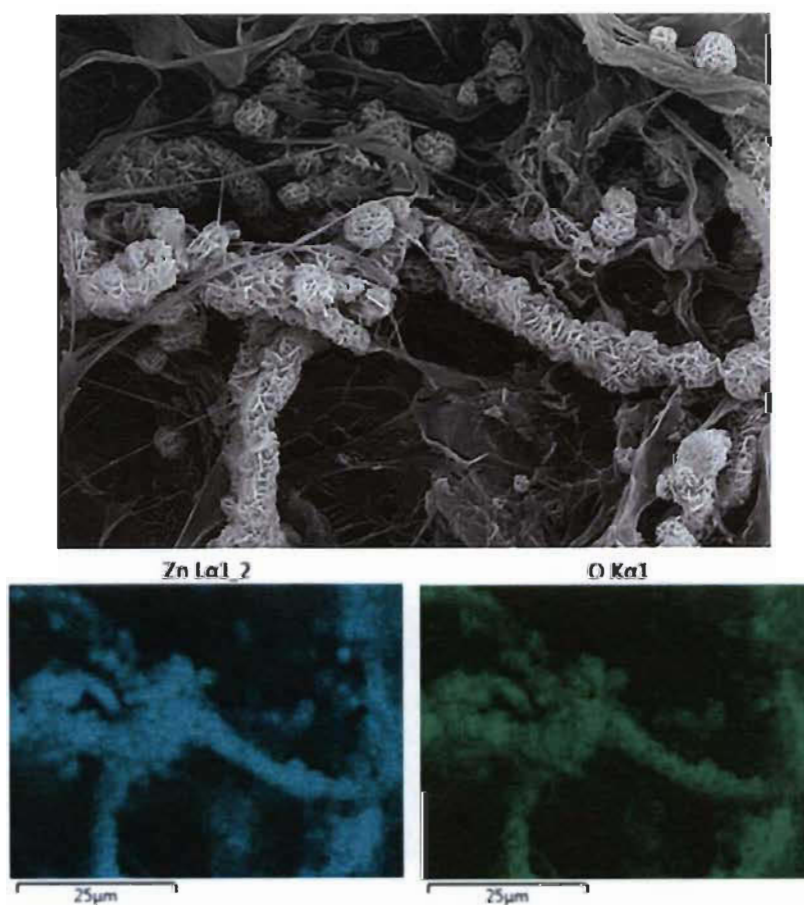


Figure 3.11 Image EDX du TOCgel/ZnO.

Par la suite, cette analyse a permis de montrer la quantification de chaque élément au niveau de la cellulose (zone 35) et des superstructures (zone 34). Le spectre EDX montre des pics qui confirment la présence de zinc, d'oxygène et de carbone dans l'échantillon (Figure 3.12). Les résultats de la quantification sont résumés dans le Tableau 3.3.

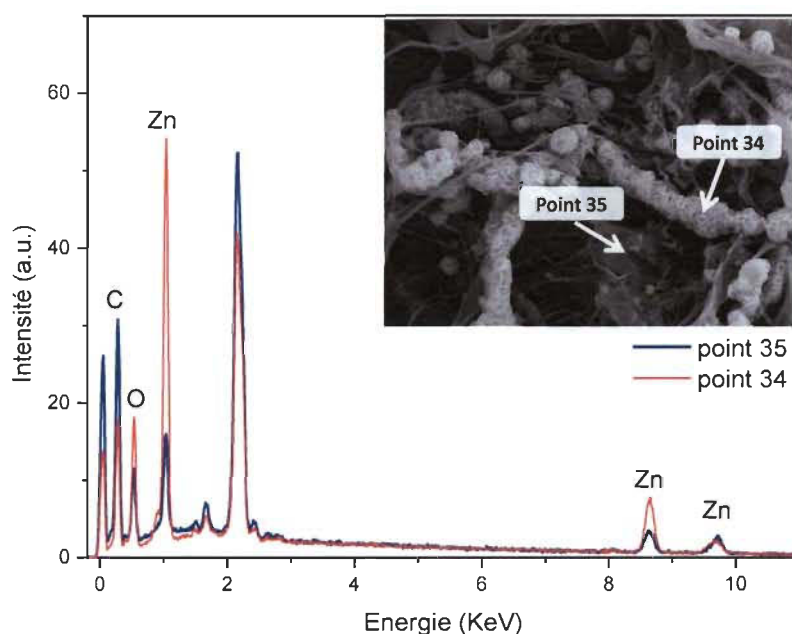


Figure 3.12 Spectre EDX de caractérisation du TOCgel/ZnO.

Tableau 3.3

Pourcentage de carbone, d'oxygène et de zinc dans le TOCgel/ZnO

Point examiné	% carbone	% oxygène	% zinc
Point 34	37,4	27,2	35,4
Point 35	63,1	26,1	10,8

Dans le Tableau 3.3, nous pouvons remarquer que la présence de carbone est deux fois plus élevée au niveau de la cellulose où les structures ne sont pas visibles (63,1 %) qu'au niveau des superstructures (37,4 %). De plus, le point 34 (superstructures) est trois fois plus riche en zinc (35,4 %) que le point 35 (10,8 %). En ce qui concerne l'oxygène, le résultat est constant.

Ce résultat s'explique par la présence de l'oxygène provenant de l'oxyde de zinc (ZnO), pour le point 34, et la présence d'oxygène provenant de la cellulose au point 35. La quantité de cellulose étant deux fois moins importante, le résultat obtenu pour le pourcentage de carbone, tant au niveau des superstructures qu'au niveau de la cellulose, l'oxygène de ZnO compense l'oxygène de la cellulose d'où une quantification équivalente.

3.4.5 Types de liaisons à l'intérieur du composite

Pour identifier les différents types de liaisons chimiques du composite, nous avons analysé, par FTIR, le TOCgel, l'oxyde de zinc pur (ZnO) et le composite final (TOCgel/ZnO).

Comme le montre les spectres FTIR dans la Figure 3.13, la bande d'absorption intense vers $450 - 500 \text{ cm}^{-1}$ dans le ZnO correspond à la liaison Zn - O.

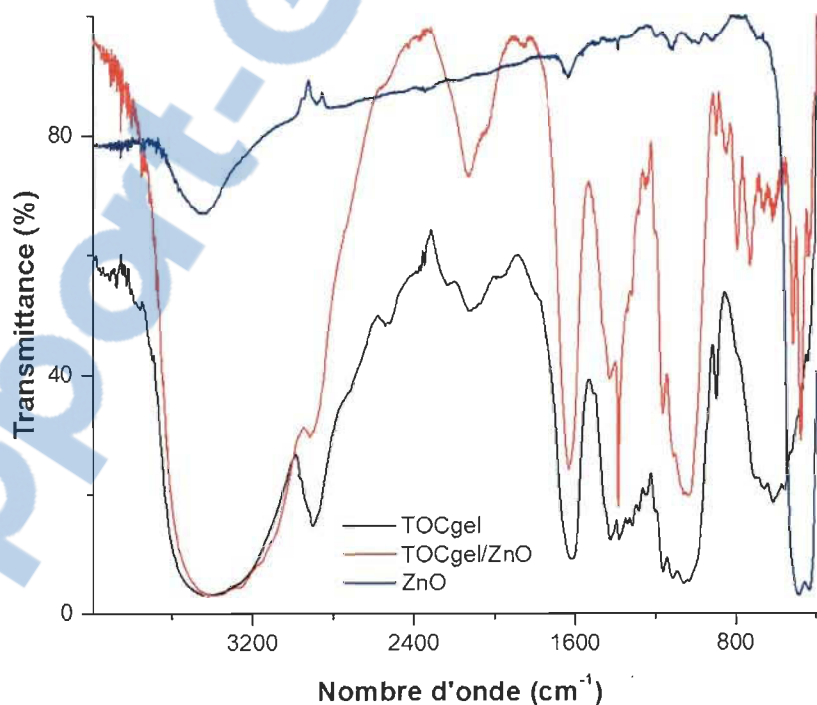


Figure 3.13 Spectre infrarouge du TOCgel, TOCgel/ZnO et ZnO.

De plus, la même bande d'absorption a été observée dans le spectre FTIR du composite TOCgel/ZnO ce qui nous confirme la présence de ZnO dans le composite final. Sur le spectre, nous pouvons également observer la présence d'une bande d'absorption à $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ qui correspond au squelette C – O – C de la cellulose. Cette dernière bande nous prouve que la cellulose n'est pas dégradée lors de la formation du TOCgel/ZnO.

3.4.6 Étude de la stabilité thermique du composite

Afin d'évaluer la stabilité thermique des composés TOCgel et TOCgel/ZnO, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique (TGA) des composés.

L'analyse DTGA (Figure 3.14) nous révèle que la température de dégradation maximale du composite TOCgel/ZnO est vers $330\ ^\circ\text{C}$ alors que celle du TOCgel pur est autour de $300\ ^\circ\text{C}$. Un tel résultat montre bien que l'incorporation de ZnO dans le réseau du TOCgel permet l'amélioration de la stabilité thermique.

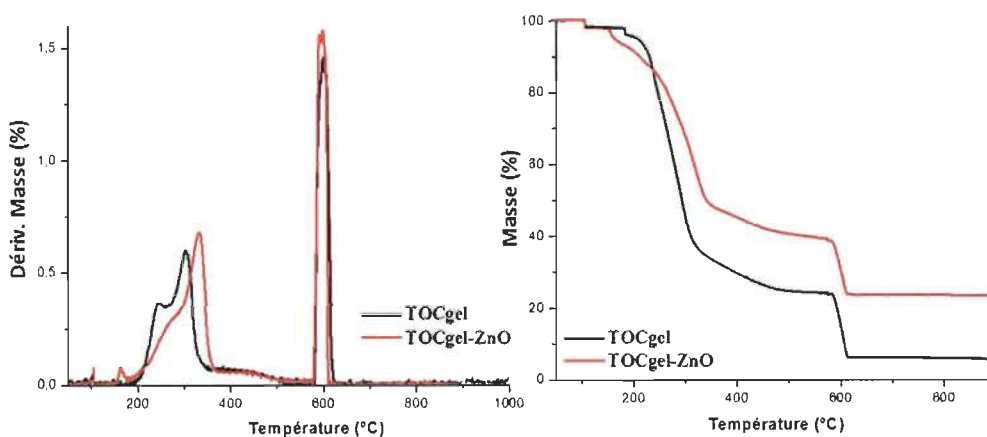


Figure 3.14 Courbes DTGA et TGA du TOCgel et du TOCgel/ZnO.

L'analyse TGA, nous a permis de déterminer également la quantité d'oxyde de zinc ajoutée lors de la formation du composite formé. Cette quantité est de 17 % (en poids) dans le composite TOCgel/ZnO.

3.4.7 Composition du TOCgel/ZnO analysée par XPS

Pour compléter la caractérisation du TOCgel et du composite TOCgel/ZnO, nous avons effectué une analyse de la composition chimique par la spectroscopie XPS (Figure 3.15). L'analyse XPS nous a permis de déterminer quantitativement la composition chimique et les différents types de liaisons formées en surface de nos échantillons. Cette technique est très efficace car elle est très sensible aux différentes liaisons pouvant exister à la surface de la nanocellulose modifiée. De plus, elle nous a permis de vérifier et de corroborer toutes les observations effectuées avec la spectroscopie infrarouge.

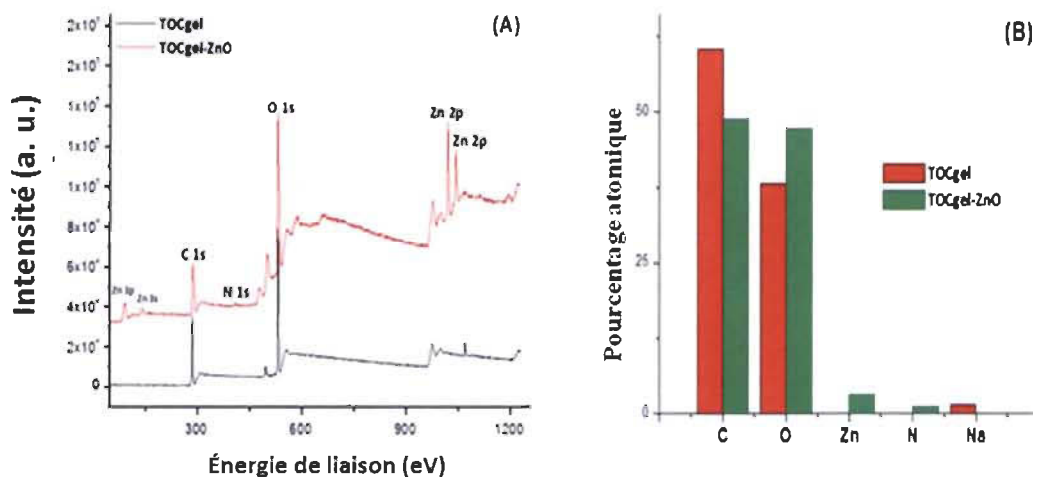


Figure 3.15 Spectre du TOCgel et du TOCgel/ZnO.

Sur le spectre du composite (gauche, en rouge), nous pouvons observer des pics confirmant la présence de carbone, d'oxygène, de zinc et d'azote. Le pic de carbone et celui de l'oxygène se retrouvent également dans le gel de nanocellulose (squelette C – O – C). La présence d'azote dans le composite (TOCgel/ZnO) est attribuable à des traces de nitrate de zinc ou au HMT utilisés qui n'ont pas été éliminés lors des étapes de lavage.

Le diagramme de droite dans la Figure 3.15, nous permet de constater que la quantité de carbone diminue dans le composite. Cette diminution est due au fait que l'analyse XPS permet d'étudier un échantillon en surface (maximum de 9 nm de profondeur). L'analyse se

faisant en surface et l'échantillon ayant une certaine épaisseur de ZnO, le pourcentage de carbone obtenu est faible. Ces résultats nous confirment que de l'oxyde de zinc a bien été ajouté dans le composite final.

Dans le même contexte, la formation des particules de ZnO au sein du composite TOCgel/ZnO a été confirmée par la déconvolution de l'élément Zn 2p. Comme le montre la Figure 3.16, un doublet du Zn 2p a été observé vers 1 045,4 eV (Zn 2p_{1/2}) et 1 022,3 eV (Zn 2p_{3/2}). Selon la littérature (Kayaci *et al.*, 2012), ce doublet est attribuable à la liaison Zn – O des particules d'oxyde de zinc.

De plus, le déplacement de 1,5 eV entre les deux composants du pic Zn 2p_{3/2} (1' et 2') s'explique selon les travaux de Ben Amor *et al.* par l'attribution du pic Zn 2p_{3/2} (1') à Zn – O et du pic Zn 2p_{3/2} (2') à Zn(OH)₂ (Ben Amor *et al.*, 2009 ; Futsuhara, Yoshioka et Takai, 1998 ; Mutel *et al.*, 1995 ; Woo *et al.*, 2008).

Par la suite, le Zn 2p_{1/2} (3') et le Zn 2p_{1/2} (4') correspondent respectivement au Zn2p_{1/2} de la liaison Zn – O et au Zn 2p_{1/2} de l'hydroxyde de zinc.

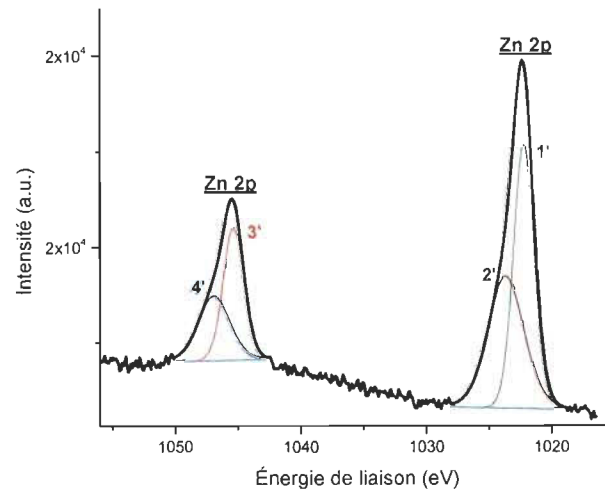


Figure 3.16 Déconvolution des pics du zinc Zn2p présent dans TOCgel/ZnO.

Les analyses FTIR et XPS nous ont donc permis de constater la présence de la bande Zn – O dans le composite et de confirmer que le TOCgel n'est pas dégradé lors du recouvrement par l'oxyde de zinc.

3.4.8 Cristallinité du composite TOCgel/ZnO

Compte tenu que l'oxyde de zinc est cristallin et que le TOCgel contient la partie cristalline associée à la cellulose, nous avons effectué une analyse des deux composés par diffraction à rayon X. La Figure 3.17 montre les spectres de diffraction du TOCgel, de ZnO et du composite.

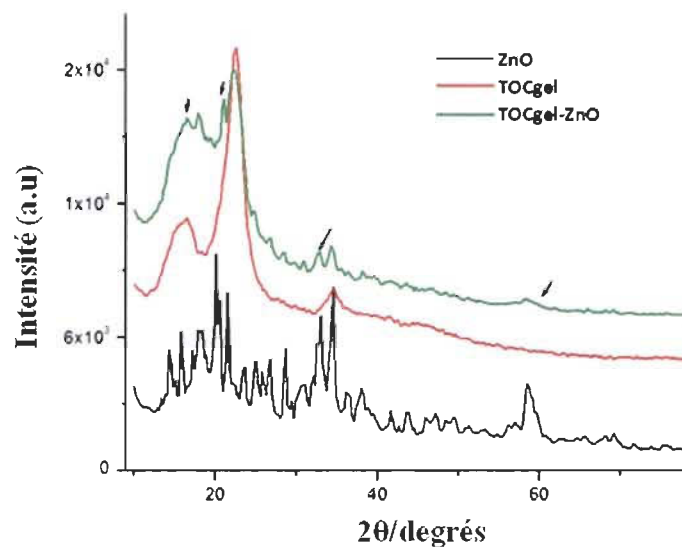


Figure 3.17 Diffractométrie par rayon X du TOCgel, du ZnO et du composite.

Le spectre DRX du composite TOCgel/ZnO nous montre la présence de deux pics vers 18 ° et 23 ° qui sont attribuables au domaine cristallin de la cellulose de type I (Barud *et al.*, 2008) et d'autres pics vers 32,1 ° et 58 ° qui sont typiquement attribués à la structure hexagonale des particules cristallines de ZnO (Perelshtein *et al.*, 2009). La présence des pics typiques du domaine cristallin de la cellulose dans le composite démontre que le TOCgel conserve quantitativement sa partie cristalline dans le composite avec la présence des particules de ZnO.

3.4.9 Étude de la flexibilité du composite

Les essais de traction ont été effectués afin de caractériser la flexibilité du composite (Figure 3.18).

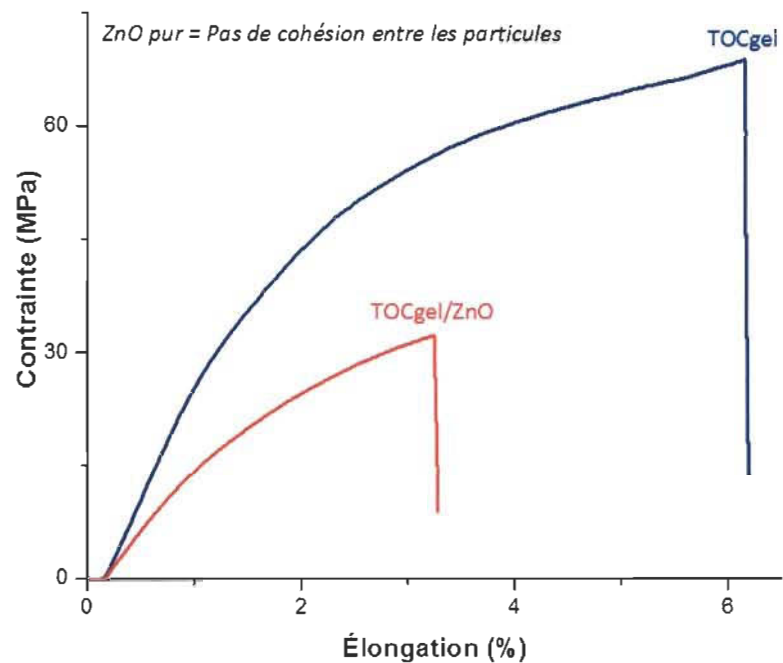


Figure 3.18 Courbes contrainte/élongation du TOCgel et du composite.

Les courbes de contrainte/élongation montrent bien que le module d'Young (partie linéaire de la courbe) du composite est inférieur à celui du TOCgel pur, ce qui est tout à fait normal. Ce phénomène est causé par l'insertion des particules de ZnO dans le réseau fibreux. En résumé, le composite se rompt plus rapidement que le TOCgel.

L'élongation à la rupture des deux échantillons, nous montre que le TOCgel est mécaniquement plus résistant que le composite. Toutefois, comparé à l'oxyde de zinc pur, l'ajout de TOCgel améliore les propriétés mécaniques de la poudre, qui par définition n'a pas la capacité de former un film flexible (manque de cohésion inter granulaire). La cellulose est donc un bon agent de renfort pour de telles particules inorganiques.

3.4.10 Dégradation photocatalytique

L'analyse de l'activité photocatalytique, nous permet de démontrer une application prometteuse du composite TOCgel/ZnO, son pouvoir de dégradation photocatalytique.

Afin d'évaluer cette propriété, nous avons réalisé des essais de dégradation photocatalytique avec le bleu de méthylène (Figure 3.19) dans deux types de suspensions aqueuses : la première contient du ZnO pur et la seconde contient du TOCgel/ZnO.

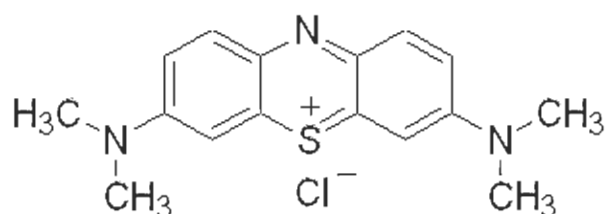


Figure 3.19 Structure chimique du bleu de méthylène.

Les deux suspensions ont été exposées à la lumière ultraviolette pendant une période de deux heures. Les surnageants correspondants ont été analysés par le spectrophotomètre UV-Visible afin de suivre d'une manière qualitative la présence du bleu de méthylène dans les deux suspensions suite à l'irradiation.

La Figure 3.20 montre les spectres d'absorbance du bleu de méthylène pur puis en présence d'oxyde de zinc pur et du TOCgel/ZnO. L'évolution de la bande d'absorption du bleu de méthylène a été effectuée à 650 nm (Wang *et al.*, 2011).

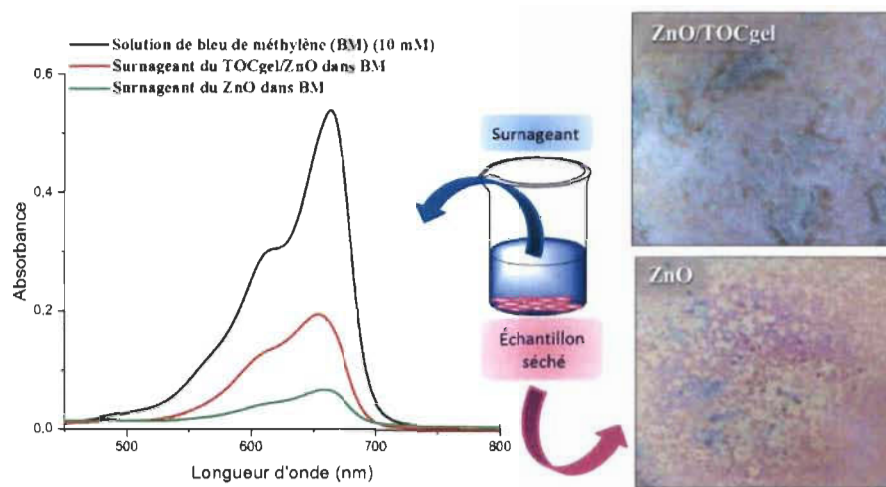


Figure 3.20 Spectre d'absorbance du ZnO pur et du composite TOC gel/ZnO.

Sur le spectre de la Figure 3.20, nous pouvons remarquer que l'oxyde de zinc dégrade le bleu de méthylène (BM) presque totalement ($A_{\max}(\text{ZnO}) = 0,068$ comparativement à $A_{\max}(\text{BM}) = 0,54$) à une longueur d'onde de 664 nm. Pour le composite, une nette dégradation est aussi observable même si ce dernier ne permet pas une dégradation totale ($A_{\max}(\text{TOCgel/ZnO}) = 0,19$). La microscopie optique nous a permis aussi de distinguer les zones roses (BM dégradé) des zones bleues (BM non dégradé) après séchage complet du reste des suspensions.

Ces résultats nous permettent de conclure que l'ajout d'oxyde de zinc apporte une propriété intéressante au composite : la dégradation photocatalytique de la matière organique.

En définitive, ces résultats permettent de montrer que le composite TOCgel/ZnO pourrait être utilisé en tant que membrane dans la dégradation de molécules organiques, voire la dépollution des eaux.

3.5 Fabrication et étude du composite TOCgel/silice

La seconde partie de mon projet de recherche a été consacrée à la formation d'un composite à base de particules de silice et de TOCgel. Tout en profitant des excellentes propriétés

mécaniques du TOCgel et de sa réactivité chimique (COOH et OH), nous nous sommes intéressés à la fabrication d'un autre matériau hybride combinant les propriétés du TOCgel et celles des nanoparticules de silice.

Dans cette optique, nous avons, dans une première étape, développé une nouvelle stratégie expérimentale basée sur le greffage covalent d'une couche des molécules d'APTES en surface du TOCgel (couche de nucléation). Dans la seconde étape, l'ajout des silicates (TEOS), nous a permis de faire croître des nanoparticules de silice tout au long du réseau fibreux du TOCgel.

Il est connu que la synthèse de Stöber est la méthode la plus commune dans la formation des particules de silice par voie sol-gel (Stober, Fink et Bohn, 1968). Cependant, cette méthode nécessite l'ajout d'une solution d'ammoniac (catalyseur) pour initier les processus d'hydrolyse/condensation des silicates afin de former les particules de silice SiO_2 . Comme nous voulons faire croître des particules de silice directement en surface des fibres du TOCgel, il nous faut éviter l'altération physique de ces fibres due à l'utilisation de l'ammoniac durant la synthèse de Stöber. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons modifié la méthode de Stöber classique en remplaçant l'ammoniac par l'APTES. Ce dernier (APTES) joue le rôle de catalyseur dans les processus d'hydrolyse/condensation et ainsi permettre la formation des particules de silice fonctionnalisées par des groupements amines (silice- NH_2).

Dans les sous sections suivantes, nous démontrerons les avantages de la méthode de Stöber modifiée avec l'APTES comparativement à celle classique (avec NH_3) dans la formation des nanoparticules de silice.

3.5.1 Formation des particules de silice

Les particules de silice ont été préparées selon la méthode de Stöber tout en variant le type du catalyseur utilisé : NH_3 et APTES. Les particules ainsi formées ont été analysées par différents techniques. Pour étudier la morphologie des particules, une étude microscopique

(MEB) a été effectuée sur deux échantillons de particules : SiO_2 et $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$. La formation des particules à base de silice ont été faites selon les conditions suivantes :

- NH_3 (pour SiO_2) et APTES (pour $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$) : 1,5 mL dans 50 mL d'éthanol et 13 g d'eau;
- TEOS : 4 mL;
- Temps de réaction : 3 heures;
- Récupération des particules : 3 centrifugations à l'éthanol et à l'eau à 13 000 rpm pendant 10 minutes;
- Séchage : four à 70 °C.

La Figure 3.21 illustre les photographies obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) concernant les particules de silice avec l'ammoniac (NH_3) ou l'APTES.

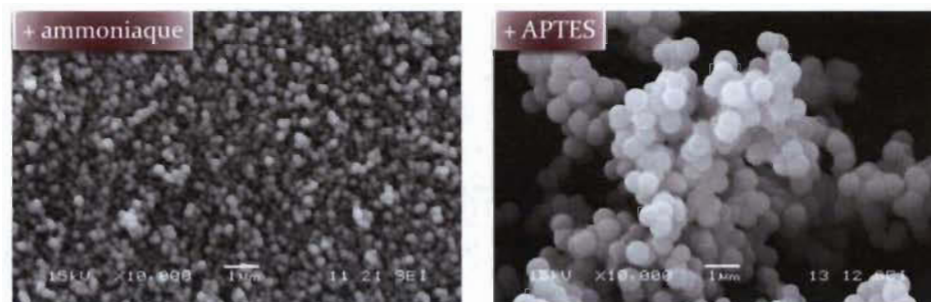


Figure 3.21 Comparaison des particules de silice avec NH_3 ou APTES.

Sur ces images, nous pouvons remarquer de manière très visuelle que les particules SiO_2 (+ NH_3) sont plus petites que les particules de silice (+ APTES). De plus, les particules constituent un système monodisperse dans les deux cas. Ces images nous montrent que la fonctionnalisation par $-\text{NH}_2$ (+ APTES) engendre un couplage entre les particules de SiO_2 , résultat cohérent dû au rôle de l'APTES comme un agent de couplage.

Cependant, ce résultat particulièrement intéressant, nous indique que l'utilisation de NH_3 comme catalyseur pour la formation des particules n'est donc pas essentielle (Méthode de Stöber).

En effet, l'APTES agit comme un bon catalyseur pour l'hydrolyse du TEOS lors de la synthèse des particules de silice. L'APTES peut donc remplacer la solution d'ammoniaque. Enfin, l'APTES permet aussi la formation des particules de silice fonctionnalisées avec des groupements amines ($\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$).

3.5.2 Caractérisation des particules de silice greffées

Suite aux résultats observés par microscopie électronique à balayage (MEB) des particules, des spectres infrarouges des particules synthétisées avec l'ammoniaque d'une part et avec l'APTES d'autre part, ont été effectués pour confirmer le greffage de l'amine sur la silice ainsi que la présence de la bande Si - OH/siloxane. Les spectres infrarouges de chacune des particules sont représentés en Figure 3.22.

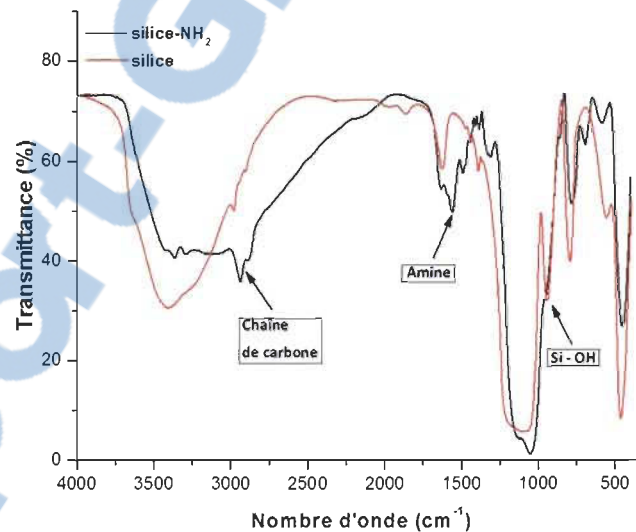


Figure 3.22 Spectres FTIR des particules SiO_2 et $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$.

Sur ces deux spectres, nous pouvons remarquer les bandes des chaînes carbonées, des fonctions amines et les bandes de la silice (silanol et siloxane) qui sont situées à :

- $2870 - 2930 \text{ cm}^{-1}$: bande caractéristique des chaînes carbonées ajoutées par l'apport d'APTES;

- 1 575 cm^{-1} : bande confirmant la présence des groupements amines greffés sur la silice;
- 940 cm^{-1} : bande caractéristique permettant d'affirmer la présence de groupement Si – OH.

Le Tableau 3.4, identifie les liaisons (déformation, élongation) et la position des bandes caractéristiques associées au SiO_2 , Shokri *et al.* (Shokri, Abassi Firouzjah et Hosseini, 2009) ont fait les mêmes observations suite à la synthèse de particules de silice avec l'ammoniac (NH_3) ou l'APTES.

Tableau 3.4
Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de SiO_2

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison correspondante
470	Si – O, déformation hors plan
790	Si – O, déformation
940	Si – OH, élongation
1 080	Si – O – Si, élongation
3 400	– OH, élongation

En ce qui concerne les particules de $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$, cinq bandes d'absorption sont identifiées pour caractériser les particules (Fu *et al.*, 2010). Le Tableau 3.5 présente ces bandes d'absorption.

Tableau 3.5
Bandes spectroscopiques caractéristiques de $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$

Longueur d'onde (cm^{-1})	Liaison correspondante
470	Si – O – Si, déformation hors plan
790	Si – O – Si, déformation
1 575	N – H, déformation (1 ^{ère} amine, amide)
2 870 – 2 930	–CH ₂ , élongation et vibration
3 360 et 3 000	N – H, élongation (1 ^{ère} , 2 ^{ème} amines et amide)

Nous pouvons conclure avec les spectres infrarouges que le greffage des groupements amines sur la silice a bien été effectué. De plus, la présence des groupements silanes pour $\text{SiO}_2 - \text{NH}_2$ démontre que les particules de silice n'ont pas été entièrement recouvertes de groupements amines. Ces résultats nous permettent de confirmer que l'APTES joue deux rôles importants :

1. Remplacer la solution d'ammoniaque dans la méthode de Stöber;
2. Fonctionnaliser les particules de silice par des groupements amines.

3.5.3 Effet du catalyseur sur le rendement et la taille des particules

Pour évaluer le rendement de la réaction, nous avons effectué une étude gravimétrique des deux types de particules. Les essais ont été faits en fonction de la quantité de catalyseur utilisé (NH_3 et APTES). Les résultats sont présentés sur la Figure 3.23.

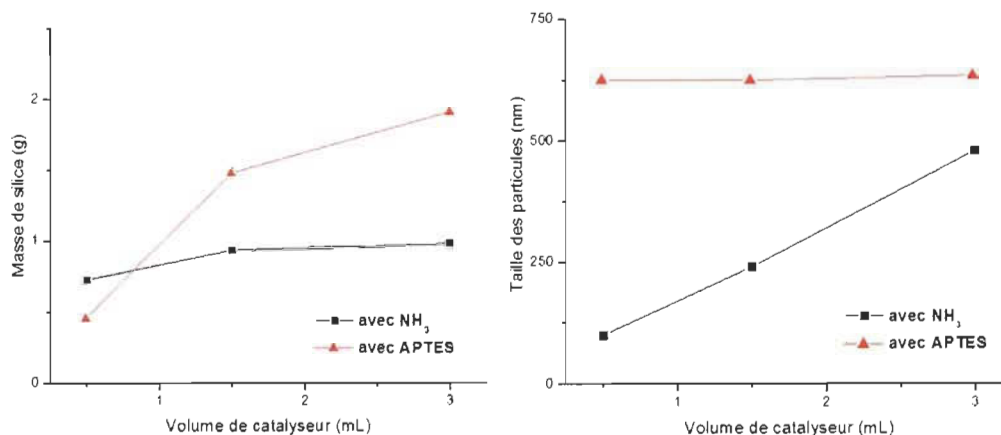


Figure 3.23 Effet du rendement et de la taille des particules de silice.

En premier lieu, nous pouvons constater que la taille et le rendement des particules formées avec l'APTES sont plus importants que pour les particules formées avec la solution d'ammoniaque. En effet, le rendement des particules avec APTES varie entre 0,5 g et 2 g et leur taille reste constante autour de 625 nm contrairement aux particules avec ammoniaque

qui ont un rendement de 0,75 g et qui possèdent des tailles variant de 75 nm à presque 500 nm.

Il est aussi intéressant de remarquer qu'un excès d'APTES n'augmente pas la taille des particules de silice obtenues par la méthode de Stöber modifiée mais il peut augmenter le rendement.

3.5.4 Effet de l'ammoniaque sur les fibres cellulosiques

Dans cette partie de notre projet, nous avons étudié l'effet de la solution d'ammoniaque sur les fibres cellulosiques du TOCgel par MEB et par FTIR. La Figure 3.24 montre des fibres de cellulose sans modification et des fibres cellulosiques dégradées par l'ammoniac.

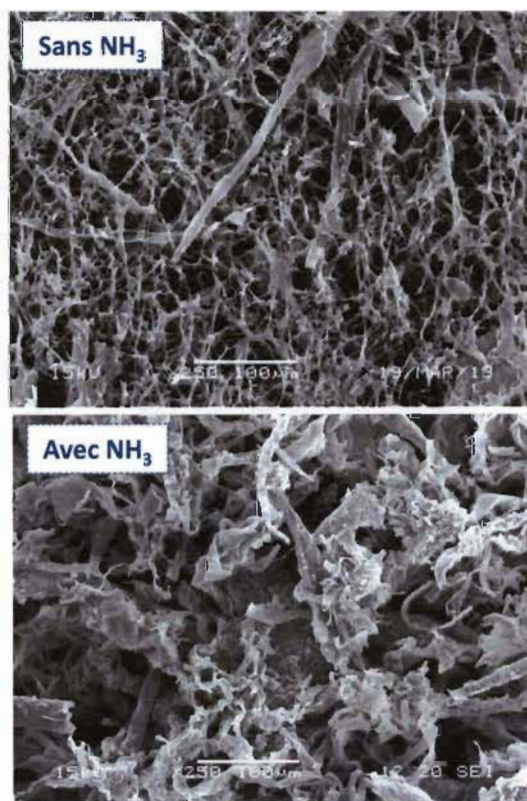


Figure 3.24 Dégradation des fibres du TOCgel avec ajout d'ammoniaque (images MEB en x 250).

En observant ces images MEB, il est possible de remarquer que les fibres du TOCgel modifié n'ont plus la même morphologie que le TOCgel non modifié. Suite à ces résultats, nous avons effectué une analyse infrarouge (Figure 3.25).

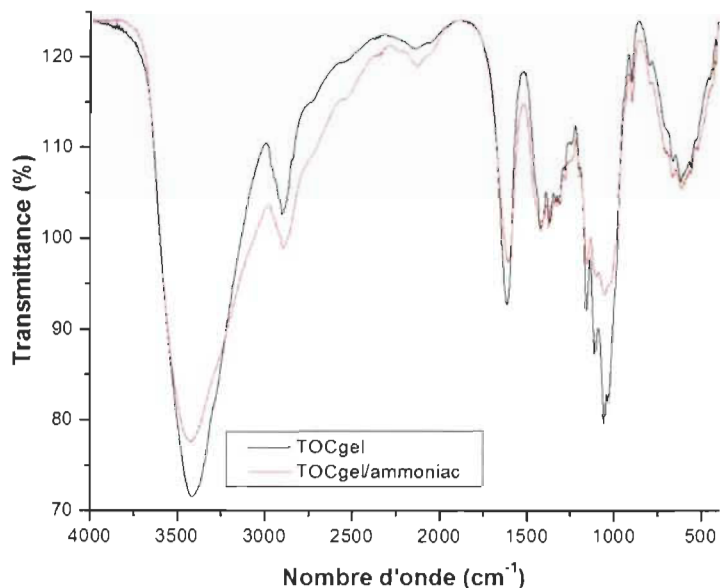


Figure 3.25 Spectre infrarouge du TOCgel non modifié et modifié par l'ammoniac.

L'analyse du spectre FTIR ne montre aucune dégradation chimique de la cellulose, la bande caractéristique du squelette de la cellulose vers $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ est toujours présente. Nous pouvons en conclure que la solution d'ammoniac ne dégrade pas chimiquement la cellulose, cependant, nous ne pouvons exclure la possibilité que l'ammoniac puisse créer une certaine altération du point de vue physique des fibres de nanocellulose.

Pour la formation de nos composites, il est souhaitable de ne pas dégrader physiquement la cellulose pour ne pas diminuer ses propriétés mécaniques. Ayant observé que le NH_3 n'était pas nécessaire à la formation des particules, nous avons choisi de modifier la méthode de Stöber et d'utiliser uniquement l'APTES comme catalyseur lors de la formation du composite TOCgel/silice.

3.6 Étude du composite TOCgel/silice

Tel qu'observé dans les résultats précédents, l'APTES joue deux rôles importants :

1. *Rôle de catalyseur* ; en engendrant le processus d'hydrolyse/condensation des molécules de TEOS.
2. *Rôle de modificateur de surface*; en introduisant les groupements caractéristiques amines sur les nanoparticules de silice (silice).

Les résultats obtenus nous ont amenés à utiliser l'APTES comme un agent de couplage entre les particules de silice et les fibres de cellulose (TOCgel). Dans cette optique nous avons choisi deux voies chimiques pour coupler les particules de silice sur le réseau du TOCgel. La première voie chimique (*voie indirecte*) consiste à effectuer une réaction d'amidation entre les fonctions carboxyles du TOCgel et les groupements amines de l'APTES comme présenté dans la section 2.3.2. Par la suite, du TEOS est ajouté pour faire croître les nanoparticules de silice sur le réseau fibreux du TOCgel amidé.

Dans la seconde voie chimique (*voie directe*) utilisée, les nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des groupements amines ont, dans une première étape, été formées. Puis ces dernières ont été greffées d'une manière covalente directement sur les fonctions carboxyles du TOCgel par la réaction d'amidation. Dans ce travail, nous allons décrire en détails les résultats de la voie chimique indirecte ; puis comparer les propriétés physiques du composite formé avec celui obtenu par la voie chimique directe selon leur topographie et leur comportement mécanique.

3.6.1 Stratégie proposée pour la voie chimique indirecte

Le couplage des molécules d'APTES sur le réseau fibreux se fait par une réaction d'amidation entre les groupes $-NH_2$ de l'APTES et les groupements $COOH$ de la nanocellulose. Les molécules d'APTES sont greffées sur la surface du TOCgel pour former une couche des sites de nucléation, cette voie favorise la croissance des particules de silice suite à l'ajout d'une source de silicate (TEOS) dans le milieu réactionnel (Figure 3.26).

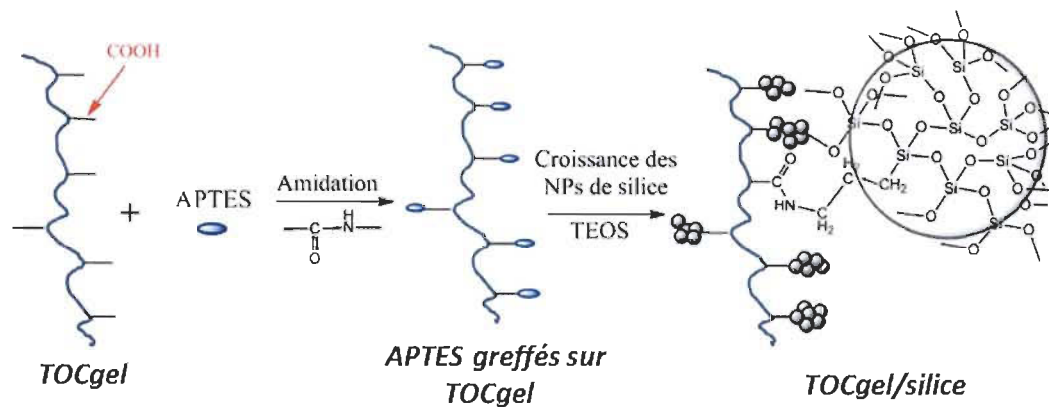


Figure 3.26 Mécanisme réactionnel simplifié de la croissance des particules de silice.

Le mécanisme réactionnel tel que proposé montre que les molécules d'APTES dans une première étape se lie chimiquement au groupement carboxyle (COOH) de la nanocellulose. Dans une seconde étape, les molécules de TEOS sont ajoutées, cet ajout va engendrer la croissance des particules de silice. L'assemblage des particules de silice conduit à la formation de particules sphériques.

3.6.2 Amidation du gel de nanocellulose (TOCgel)

Pour confirmer l'amidation du TOCgel, les spectres infrarouges du TOCgel avant et après amidation ont été effectués (Figure 3.27).

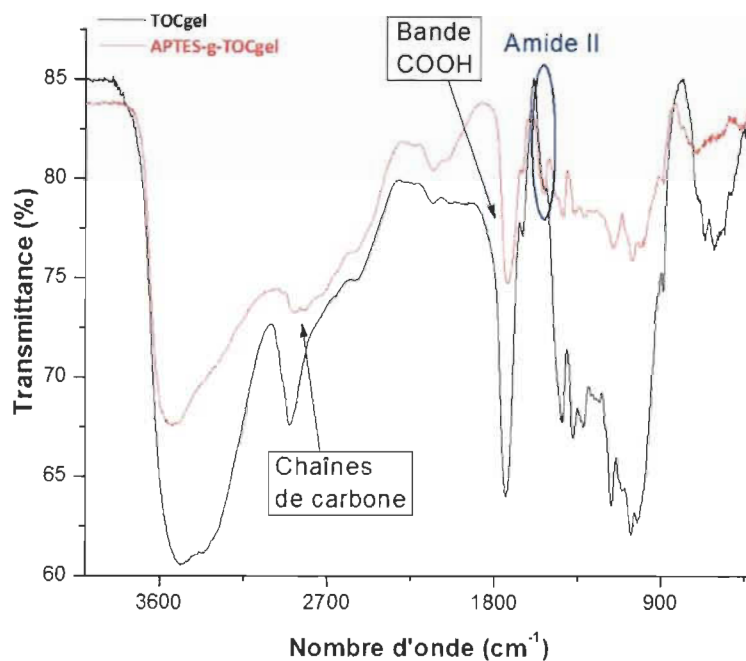


Figure 3.27 Spectre FTIR du TOCgel et du TOCgel après amidation (APTES-g-TOCgel).

En analysant le spectre FTIR de l'APTES greffé sur le TOCgel (APTES-g-TOCgel), nous pouvons confirmer la présence des chaînes carbonées de l'APTES à $2800 - 2950 \text{ cm}^{-1}$. La bande à 1543 cm^{-1} est caractéristique des groupements amides II (Araki, Wada et Kuga, 2001 ; Benkaddour *et al.*, 2014 ; Lasseguette, 2008). De plus, la diminution de l'intensité de la bande carboxyle (1730 cm^{-1}) après amidation, nous permet de confirmer le greffage de l'APTES sur la surface du TOCgel. En effet, La diminution de cette bande carboxyle nous indique que les COOH ont été engagés dans des liaisons amides avec les groupements amines de l'APTES.

Dans le but de confirmer le couplage covalent entre le TOCgel et l'APTES, le TOCgel avant et après amidation a été analysé par la spectroscopie XPS. Les spectres survol ainsi que la variation du pourcentage atomique des éléments présents pour les deux échantillons sont présentés dans la Figure 3.28.

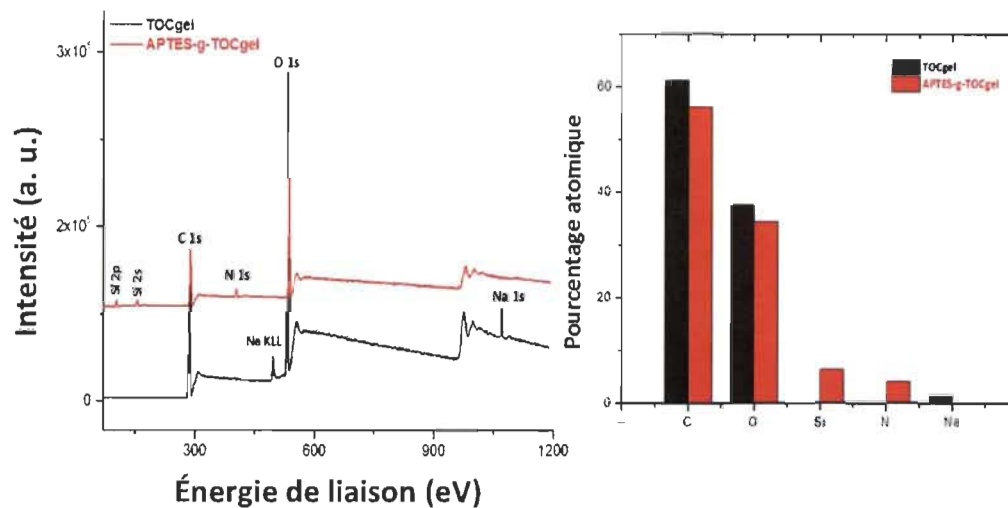


Figure 3.28 Spectre XPS du TOCgel avant et après amidation (à gauche) et pourcentage atomique correspondant (à droite).

Sur le spectre, il est possible de remarquer la présence de l'azote (N 1s) et du silicium (Si 2p) (Libertino *et al.*, 2008). La présence de ces éléments est attribuée à la présence des molécules d'APTES suite à la réaction d'amidation.

Dans le but de confirmer la formation de la liaison amide, nous avons analysé la déconvolution du spectre de N1s (Figure 3.29) afin de confirmer la réaction d'amidation.

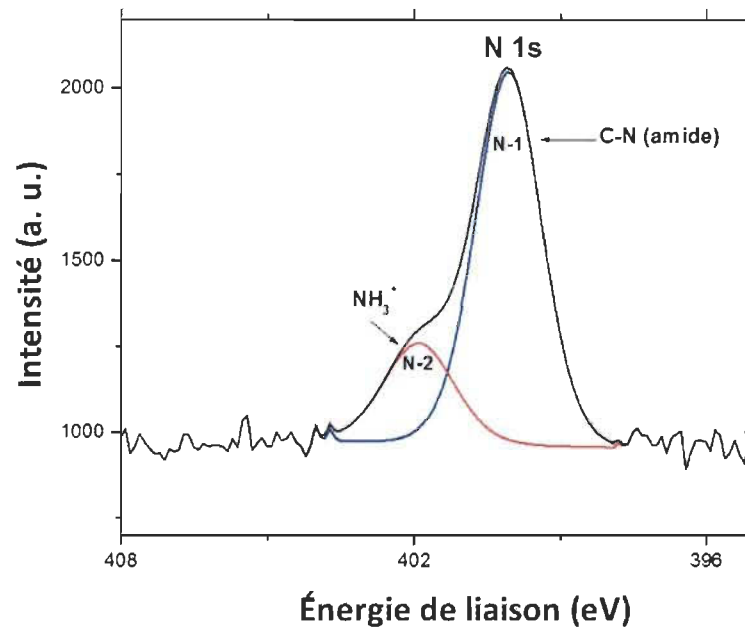


Figure 3.29 Déconvolution de l'élément N1s pour le TOCgel après amidation.

Sur ce spectre, le composant N-1 (C – N de la fonction – CO – NH) de N1s confirme la réaction d'amidation entre l'APTES et les groupements carboxyles présents à la surface du TOCgel (Barazzouk et Daneault, 2012 ; Benkaddour *et al.*, 2014).

Cette analyse XPS nous confirme la cohérence de nos résultats obtenus par FTIR. De plus, elle permet de confirmer la formation de la liaison amide entre l'APTES et le TOCgel.

3.6.3 Analyse FTIR du composite TOCgel/silice (voie indirecte)

L'amidation du TOCgel étant confirmée, nous avons vérifié par spectroscopie infrarouge la présence des particules de silice sur le réseau fibreux. Pour cela, nous avons comparé le spectre infrarouge du TOCgel et du composite final (TOCgel/silice) (Figure 3.30).

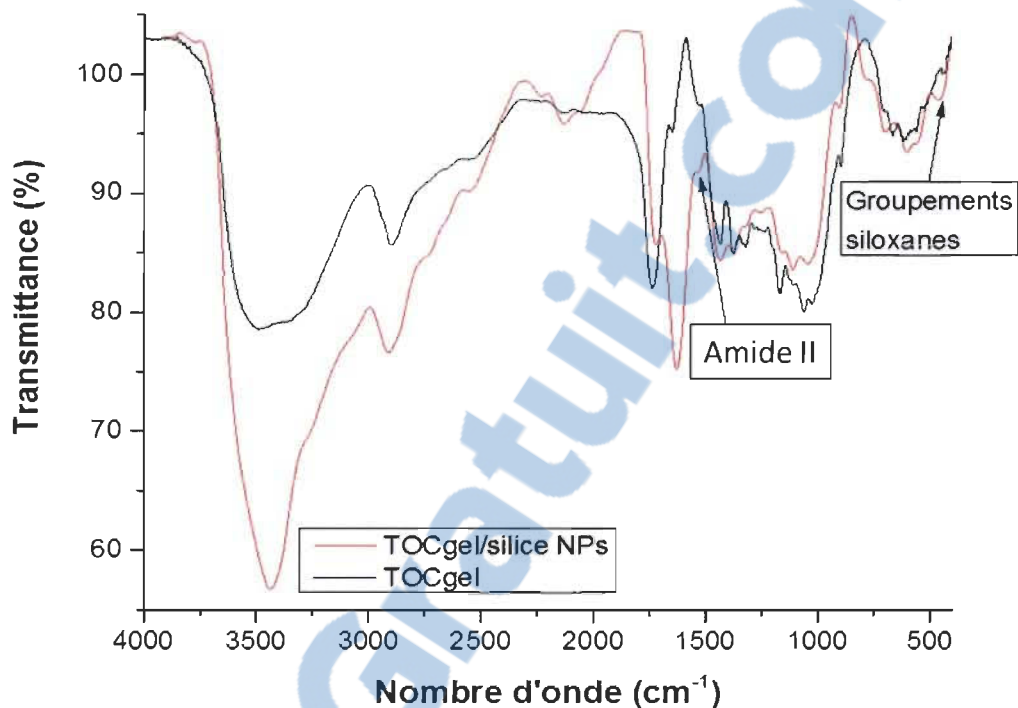


Figure 3.30 Spectre FTIR du TOCgel et du TOCgel/silice.

Ce spectre nous permet de confirmer l'amidation du TOCgel dans le composite avec la présence de la bande à $1\,530\text{ cm}^{-1}$. De plus, les bandes d'absorption à 490 cm^{-1} et 804 cm^{-1} confirment la formation des groupements siloxanes soient les liaisons Si – O – Si de la silice. Ce dernier résultat permet d'affirmer la présence de particules SiO_2 sur les fibres de cellulose au sein du composite final.

3.6.4 Morphologie du composite TOCgel/silice

Une analyse par microscopie électronique à balayage a été effectuée pour observer la morphologie du film ainsi que la dispersion des particules dans le film (Figure 3.31).

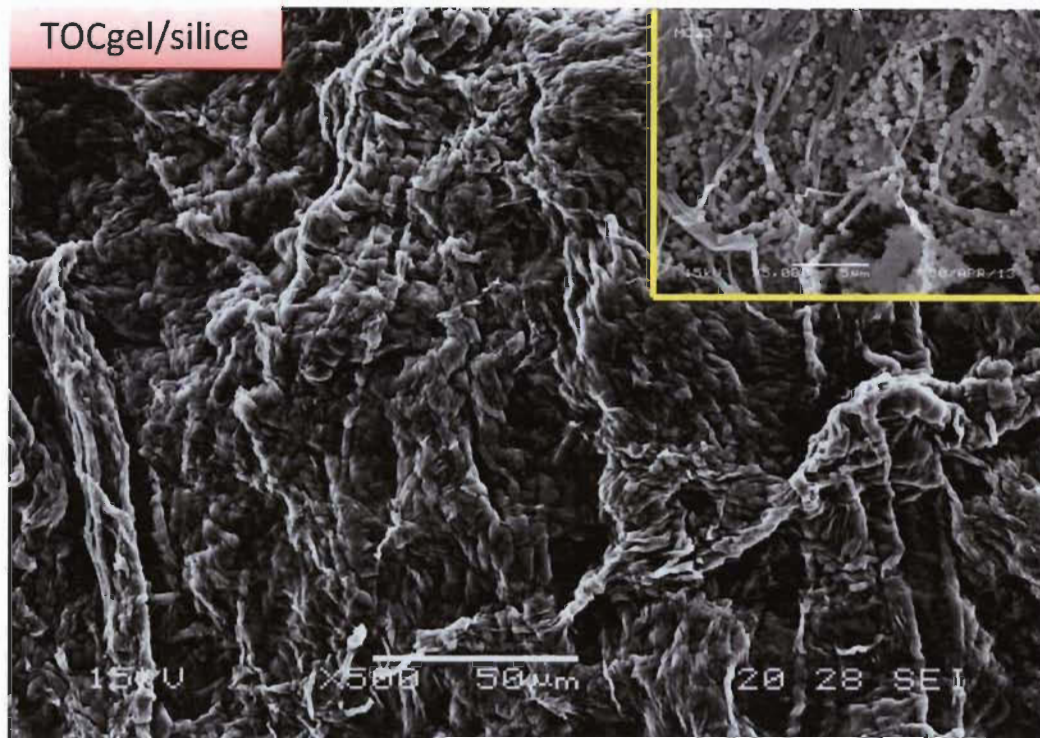


Figure 3.31 Image MEB du TOCgel/silice.

Sur cette image MEB, nous pouvons remarquer que le film est fermé et homogène. Pour mieux observer les particules, il a été nécessaire d'effectuer un grossissement dans une entaille présente sur le film. Le grossissement (coin supérieur droit) nous a permis de remarquer que les particules de silice recouvraient les fibres de cellulose du TOCgel. Cette analyse nous a permis de déterminer que la taille des particules dans le film était autour de 500 nm.

3.6.5 Comparaison de la morphologie du composite TOCgel/silice obtenu par les deux voies chimiques

Tel mentionné au début de la section, deux voies chimiques (directes et indirectes) ont été proposées. La stratégie de la voie directe consistait à former des particules de silice fonctionnalisées avec des groupements amines, puis ces particules ont été greffées directement sur le TOCgel par la réaction d'amidation (entre amines de la silice et carboxyles

du TOCgel). En faisant la comparaison entre les images MEB des composites obtenus par la voie indirecte (Figure 3.32) et directe (Figure 3.31), il ressort que l'incorporation des particules de silice dans le réseau du TOCgel par la voie indirecte amène à la formation d'un film homogène. Ce résultat n'est pas le cas avec le composite obtenu par la voie directe où nous pouvons très bien remarquer que le film est hétérogène, caractérisé par la formation d'agrégats de particules le long du composite.

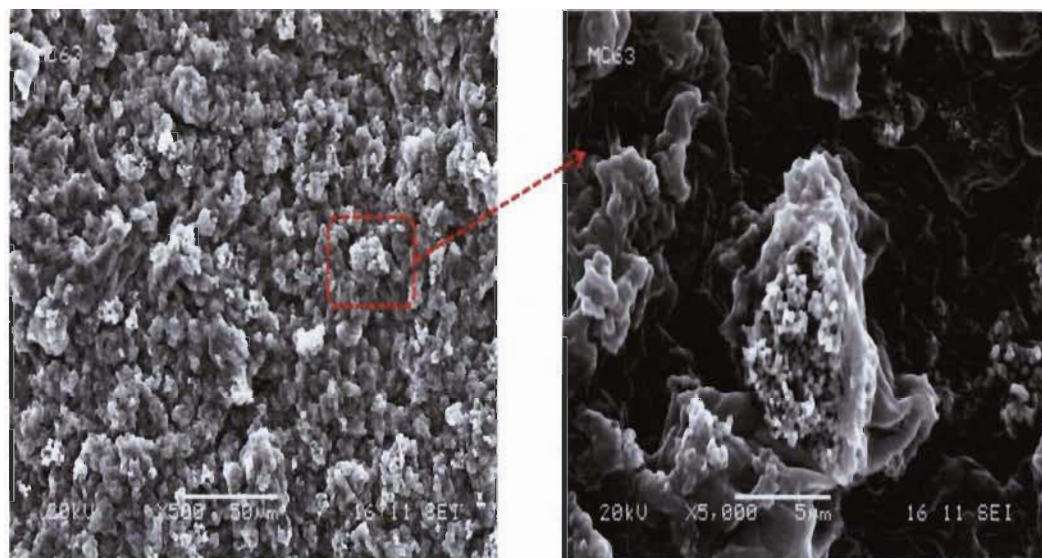


Figure 3.32 Image MEB TOCgel/silice–NH₂ par greffage direct.

En conclusion, sur les images MEB (Figure 3.32), nous pouvons remarquer que l'utilisation de cette voie directe ne permet pas d'obtenir un film uniforme. En conséquent, cette hétérogénéité réduit les propriétés mécaniques du film composite formé. Afin de fabriquer un composite avec de bonnes propriétés mécaniques, notre choix de méthode s'est tourné vers le greffage de l'APTES suivi de l'ajout de TEOS permettant la croissance des particules sur le TOCgel amidé (voie indirecte).

3.6.6 Propriétés mécaniques du TOCgel/silice

Nous enregistrons l'allongement et la force appliquée qui sont convertis par la suite en déformation et contrainte. L'essai donne plusieurs valeurs importantes telles que le module

de Young E, appelé aussi module d'élasticité longitudinal, la limite élastique, la limite à la rupture et l'allongement à la rupture. Les tests ont été faits cinq fois pour s'assurer de la reproductibilité de nos essais.

Les essais mécaniques ont été effectués sur le TOCgel (témoin) ainsi que sur les composites TOCgel/silice obtenus par les deux voies chimiques (Figure 3.33). La silice étant une poudre, il n'y a pratiquement pas de cohésion inter granulaire entre les particules pour avoir un film flexible.

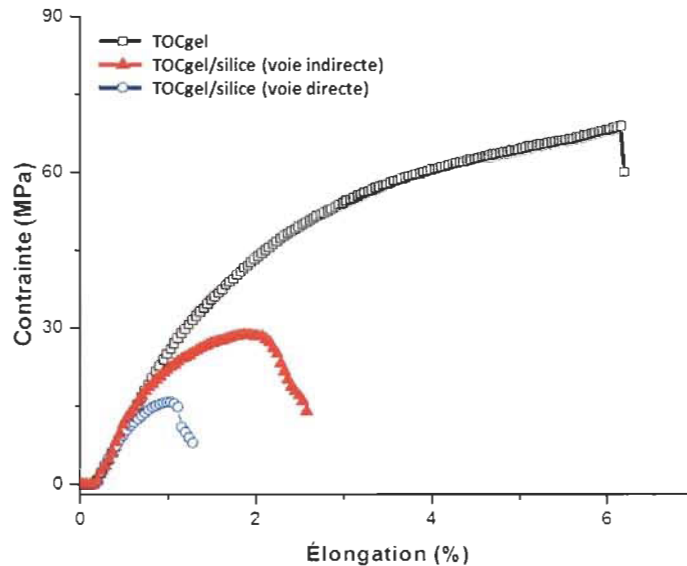


Figure 3.33 Essais mécaniques à la traction du TOCgel et du TOCgel/silice.

Les résultats obtenus, nous montrent que l'ajout de particules de silice par voie chimique permet d'obtenir un film flexible. Le TOCgel est donc un bon renfort pour les particules de silice. La formation d'agrégats de particules de silice (Figure 3.32) le long du film composite obtenu par la voie directe réduit d'une façon significative les propriétés mécaniques du composite TOCgel/silice formé par cette voie.

Le résultat de ces essais mécaniques, nous montre que la voie chimique indirecte est une meilleure méthode pour obtenir un film avec de bonnes propriétés mécaniques.

3.6.7 Stabilité thermique du TOCgel/silice

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur trois échantillons : le TOCgel pur, l'APTES-g-TOCgel et le composite TOCgel/silice (Figure 3.34). Les courbes de dégradations obtenues sont comparables à celles obtenues dans la littérature sur des composites à base de cellulose et de silice (Barud *et al.*, 2008). La courbe thermogravimétrique du TOCgel pur, nous montre deux zones principales de dégradation : la déshydratation de la cellulose (vers 110 °C) et la destruction de la région cristalline ainsi que la décomposition chimique de la région amorphe de la cellulose sous forme des monomères de D-glucopyranose (233 - 253 °C) (Rambo *et al.*, 2008).

Nous pouvons, dans un premier temps, observer que la température de dégradation du TOCgel a augmenté après amidation, soit après le greffage de l'APTES, elle est donc meilleure que pour le TOCgel pur. En comparant les thermogrammes du TOCgel amidé et du matériau composite final, les résultats obtenus nous montrent que les températures de dégradation du TOCgel ont augmenté, de 233 – 298 °C à 253 – 340 °C, suite à l'amidation et avec l'incorporation des particules de silice sur le réseau fibreux du TOCgel.

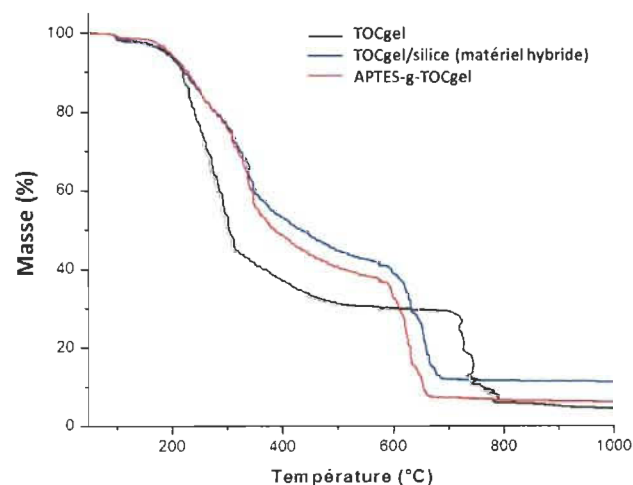


Figure 3.34 Analyse thermogravimétrique du TOCgel, APTES-g-TOCgel et TOCgel/silice.

En utilisant cette technique d'analyse, nous avons estimé la quantité de silice ajoutée dans le composite TOCgel/silice à 12 % environ. Ces résultats, nous laisse supposer que l'ajout de particules de silice, incorporées dans la nanocellulose, permettrait de rendre le TOCgel ignifuge.

CONCLUSION

L'objectif général du projet consistait à mettre en œuvre une voie de valorisation des nanocelluloses produites par le système d'oxydation TEMPO – NaBr – NaOCl. Plus précisément, le projet visait à développer une catégorie de produits haute performance à base de nanocelluloses dans le domaine des matériaux composites.

Plus spécifiquement, les objectifs sont de :

- permettre l'adjonction aux nanofibres des additifs organiques ou non capable de lui rester associé;
- développer des matériaux composites biodégradables et peu coûteux;
- obtenir un matériau avec une bonne stabilité thermique;
- établir une synthèse simple;
- remplacer les produits pétroliers.

La première partie de ce travail a consisté à produire un gel de nanocellulose par simple oxydation au TEMPO suivie par un traitement mécanique (cisaillement) de la pâte Kraft. Cette modification des fibres contribue à la formation des groupements carboxylates en position C₆ de la cellulose afin de créer un phénomène de répulsion de charges pour faciliter la séparation des microfibrilles oxydées et la formation de la nanocellulose. La nanocellulose produite (appelée TOCgel) présente l'avantage de posséder de nombreux sites réactifs (COOH et OH) et de conserver une structure cristalline (utile pour la force) et amorphe (intéressante pour la réactivité chimique), d'où l'importance de se servir de telle nanocellulose en tant qu'un agent de renfort dans les matériaux composites.

Pour répondre à nos objectifs spécifiques cités ci-dessus, nous avons élaboré deux types de matériaux composites en utilisant le TOCgel comme agent de renfort de particules inorganiques. Un de ces composites a été formé à partir de particules d'oxyde de zinc (TOCgel/ZnO) et un second à partir d'oxyde de silicium (TOCgel/silice), les particules inorganiques (SiO_2 ou ZnO) ayant de très bonnes propriétés physiques (semi-conducteurs, piézoélectriques, antibactériens, etc.). Cependant, elles ont de mauvaises propriétés mécaniques rendant difficile la formation d'un film flexible. Dans cette optique, l'idée de les renforcer par des nanofibres de cellulose semble être une technologie prometteuse. En utilisant le processus sol-gel, nous avons réussi à développer des matériaux hybrides intelligents et flexibles ayant à la fois la force mécanique du TOCgel et les propriétés physiques de particules inorganiques. Des techniques d'analyses telles que FTIR, XPS, ATG ont bien confirmé l'état de formation de ces composites.

Dans le cas du composite TOCgel/ZnO, la présence des ions carboxylates (et aussi des hydroxyles) au sein du réseau du TOCgel a participé à la formation des superstructures (*flower-like*) de ZnO tout en conférant une propriété photocatalytique intéressante au composite final. Cette propriété est très intéressante du point de vue papetier car il ouvre une éventuelle voie à la production d'un papier biodégradable pouvant dégrader des molécules organiques pour la décontamination de l'eau par exemple. De plus, l'alignement des superstructures tout au long des nanofibres de cellulose pourrait être intéressant pour le développement des matériaux semi-conducteurs anisotropes.

Dans le même contexte, nous avons développé une nouvelle stratégie pour la déposition des particules de silice sur la nanocellulose d'une manière covalente. Tout d'abord, une modification de la méthode de Stöber a été effectuée pour synthétiser le TOCgel/silice par un procédé sol-gel simple et efficace. Notre étude a, par la suite, permis de montrer que l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane) joue deux rôles. Un premier en tant qu'un agent de fonctionnalisation de surface de silice permettant d'introduire des groupements amines sur la silice ; et un second rôle en tant que catalyseur (base) permettant l'initiation des processus d'hydrolyse et de condensation des silicates (TEOS : orthosilicate de tétraéthyle) conduisant à la formation des nanoparticules de silice.

Dans ce contexte, nous avons conçu notre stratégie qui se base sur le greffage des molécules d'aminosilane (APTES) sur le TOCgel via une réaction d'amidation entre les fonctions amines de l'APTES et les groupes COOH du TOCgel en milieu aqueux. Ensuite, ce couplage covalent a été confirmé avec succès par FTIR et XPS. Puis, après ajout des silicates (TEOS) dans le milieu réactionnel, des particules de silice ont été formées en surface du TOCgel fonctionnalisées par l'APTES. En effet, l'APTES se comportait comme un site de nucléation et initiait les processus d'hydrolyse/condensation du TEOS lors de la synthèse sol-gel. Le film composite TOCgel/silice obtenu par cette voie « indirecte » est homogène et continu.

Une autre voie « directe » utilisée dans la formation du composite TOCgel/silice a consisté à coupler directement les particules de silice fonctionnalisées par l'amine (silice – NH₂) avec les groupements carboxyles du TOCgel par la réaction d'amidation. Cependant, à l'inverse de la voie indirecte, le composite obtenu par cette voie directe a montré la formation d'agrégats de silice en surface du TOCgel. En conséquent, les essais mécaniques nous ont amené à confirmer que le composite préparé par la voie indirecte possédait des meilleures propriétés mécaniques. La voie indirecte demeure donc la meilleure méthode de fabrication d'un composite TOCgel/silice.

Nous avons aussi remarqué que le TOCgel après amidation ainsi que le composite TOCgel/silice formé possèdent une meilleure stabilité thermique que le TOCgel pur. Ce résultat nous permet d'envisager une application concrète du composite en tant que matériau ignifuge.

En résumé, nos travaux nous ont permis d'élaborer des composites biodégradables peu coûteux à partir de la nanocellulose oxydée au TEMPO.

Pour les études futures, il serait intéressant pour notre premier composite d'étudier les propriétés antibactériennes bien connues du ZnO ainsi que ses propriétés conductrices et piézoélectriques. Enfin, pour le TOCgel/silice, l'hydrophobisation du composite et son étude serait un sujet particulièrement intéressant pour former des composites hydrophobes (même superhydrophobes) à base des nanoparticules de silice. Une autre avenue pouvant être

envisagée serait l'étude approfondie des propriétés thermiques. En effet, ce matériau pourrait être utilisé pour l'isolation thermique ou dans les emballages.

RÉFÉRENCES

- Adbon, N. 2008. « Quelle est la pollution que les matières plastiques engendrent ? ». En ligne. <<http://www.explic.com/13557-pollution.htm>>. Consulté le 28 janvier.
- Agarwal, M., Y. Lvov et K. Varahramyan. 2006. « Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating ». *Nanotechnology*, vol. 17, no 21, p. 5319-5325. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000241856200006>.
- Ahola, S., M. Osterberg et J. Laine. 2008. « Cellulose nanofibrils-adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive ». *Cellulose*, vol. 15, no 2, p. 303-314. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000253524800013>.
- Araki, J., M. Wada et S. Kuga. 2001. « Steric stabilization of a cellulose microcrystal suspension by poly(ethylene glycol) grafting ». *Langmuir*, vol. 17, no 1, p. 21-27. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000166269800006>.
- Ashori, A., S. Sheykhnazari, T. Tabarsa, A. Shakeri et M. Golalipour. 2012. « Bacterial cellulose/silica nanocomposites: Preparation and characterization ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, no 1, p. 413-418. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000308267000058>.
- Aubert, T., F. Grasset, S. Mornet, E. Duguet, O. Cador, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier et H. Haneda. 2010. « Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 341, no 2, p. 201-208. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000272588100001>.
- Ayuk, J. E., A. P. Mathew et K. Oksman. 2009. « All cellulose nanocomposite fibers produced ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, p. 2723-2730.

- Barazzouk, S., et C. Daneault. 2012. « Tryptophan-based peptides grafted onto oxidized nanocellulose ». *Cellulose*, vol. 19, no 2, p. 481-493. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000300518500016>.
- Barud, H. S., R. M. N. Assuncao, M. A. U. Martines, J. Dexpert-Ghys, R. F. C. Marques, Y. Messaddeq et S. J. L. Ribeiro. 2008. « Bacterial cellulose-silica organic-inorganic hybrids ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 46, no 3, p. 363-367. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000255753300017>.
- Ben Amor, S., M. Jacquet, P. Fioux et M. Nardin. 2009. « XPS characterisation of plasma treated and zinc oxide coated PET ». *Applied Surface Science*, vol. 255, no 9, p. 5052-5061. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000263542700064>.
- Benkaddour, A., C. Journoux-Lapp, K. Jradi, S. Robert et C. Daneault. 2014. « Study of the hydrophobization of TEMPO-oxidized cellulose gel through two routes: amidation and esterification process ». *Journal of Materials Science*, vol. 49, no 7, p. 2832-2843. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000330791400017>.
- Boudrant, J., J. Guezennac et P. Monsan. 2007. « Techniques de l'ingénieur ». En ligne. <<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/concepts-equipements-et-reglementations-des-biotechnologies-42164210/bioprocedes-bio10/>>. Consulté le 4 février.
- Bragd, P. L., A. C. Besemer et H. van Bekkum. 2000. « Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl alpha-D-glucopyranoside ». *Carbohydrate Research*, vol. 328, no 3, p. 355-363. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000089551400012>.
- Brown, R. M. 1996. « The biosynthesis of cellulose ». *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, vol. A33, no 10, p. 1345-1373. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1996VJ78600005>.
- Canada, Ressources naturelles. 2012. « Papiers de prochaine génération ». En ligne. <<http://scf.rncan.gc.ca/pages/170>>. Consulté le 30 janvier.
- Carrier, Pierre. 2002. *Étude théorique des propriétés électroniques et optiques des super-réseaux de Si/SiO₂* Trad. de: freeng. Montréal: Université de Montréal, xviii, 158 f. p. En ligne. <Accès à la recherche dans Dissertations & Thesis @ Université de Montréal: <http://search.proquest.com/pqdtlocal1006863/advanced?accountid=12543>> Accès réservé UdeM>.

- Cauda, V., D. Pugliese, N. Garino, A. Sacco, S. Bianco, F. Bella, A. Lamberti et C. Gerbaldi. 2014. « Multi-functional energy conversion and storage electrodes using flower-like Zinc oxide nanostructures ». *Energy*, vol. 65, p. 639-646.
- Chakraborty, A., M. Sain et M. Kortschot. 2005. « Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing ». *Holzforschung*, vol. 59, no 1, p. 102-107. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000226983300016>.
- Chen, C. Y., H. W. Chang, S. J. Shih, C. Y. Tsay, C. J. Chang et C. K. Lin. 2013. « High supercapacitive stability of spray pyrolyzed ZnO-added manganese oxide coatings ». *Ceramics International*, vol. 39, no 2, p. 1885-1892. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000313379400126>.
- Ching, C. G., S. C. Lee, P. K. Ooi, S. S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan et M. J. Abdullah. 2013. « Optical and structural properties of porous zinc oxide fabricated via electrochemical etching method ». *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, vol. 178, no 15, p. 956-959. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000322934500003>.
- Chua, B. S., S. Xu, Y. P. Ren, Q. J. Cheng et K. Ostrikov. 2009. « High-rate, room temperature plasma-enhanced deposition of aluminum-doped zinc oxide nanofilms for solar cell applications ». *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, no 1-2, p. 379-384. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000271542900086>.
- Desfours, C. 2009. « Élaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel - Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage ». Montpellier, Sciences physiques, Université Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc, 182 p. En ligne. <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/69/07/14/PDF/Manuscrit_Caroline_DESFOURS.pdf>.
- Dong, S. P., et M. Roman. 2007. « Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications ». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no 45, p. 13810-+. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000250819300020>.
- Dong, X. M., et D. G. Gray. 1997. « Effect of microcrystalline preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose ». *Langmuir*, vol. 13, p. 2404-2409.
- Dong, X. M., J. F. Revol et D. G. Gray. 1998. « Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis ». *Cellulose*, vol. 5, p. 19-32.
- EncycloEcolo, l'encyclopédie du développement durable. 2012. « Les nanoparticules ». En ligne. <<http://www.encyclo->

[ecolo.com/Nanoparticules#D.C3.A9finition_des_nanoparticules](http://www.futura-science.com/fr/definition/t/technologie-2/d/nanotechnologie_4783/)>. Consulté le 11 février.

- Fahmy, T. Y. A., et F. Mobarak. 2008. « Nanocomposites from natural cellulose fibers filled with kaolin in presence of sucrose ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 72, no 4, p. 751-755. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000255082700021>.
- Fu, X. C., X. Chen, J. Wang, J. H. Liu et X. J. Huang. 2010. « Amino functionalized mesoporous silica microspheres with perpendicularly aligned mesopore channels for electrochemical detection of trace 2,4,6-trinitrotoluene ». *Electrochimica Acta*, vol. 56, no 1, p. 102-107. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000285177800013>.
- Fukuzumi, H., T. Saito, T. Wata, Y. Kumamoto et A. Isogai. 2009. « Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation ». *Biomacromolecules*, vol. 10, no 1, p. 162-165. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000262399600022>.
- Futsuhara, M., K. Yoshioka et O. Takai. 1998. « Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering ». *Thin Solid Films*, vol. 322, no 1-2, p. 274-281. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000074745900042>.
- Futura-Techno. 2001-2013. « Nanotechnologies ». En ligne. <http://www.futura-science.com/fr/definition/t/technologie-2/d/nanotechnologie_4783/>. Consulté le 28 janvier.
- Girard, R. T., O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Soderholm, U. O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylén et I. Lindau. 1997. « Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy ». *Surface Science*, vol. 373, no 2-3, p. 409-417. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1997WL52100023>.
- Goncalves, G., P. A. A. P. Marques, C. P. Neto, T. Trindade, M. Peres et T. Monteiro. 2009. « Growth, Structural, and Optical Characterization of ZnO-Coated Cellulosic Fibers ». *Crystal Growth & Design*, vol. 9, no 1, p. 386-390. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000262332700061>.
- Habibi, Y., H. Chanzy et M. R. Vignon. 2006. « TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers ». *Cellulose*, vol. 13, no 6, p. 679-687. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000240897400008>.
- Hafdallah, A. . 2007. « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique ». Université Mentouri Constantine.

- Henriksson, M., et L. A. Berglund. 2007. « Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde ». *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, no 4, p. 2817-2824. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000249590700086>.
- Hirota, M., N. Tamura, T. Saito et A. Isogai. 2010. « Water dispersion of cellulose II nanocrystals prepared by TEMPO-mediated oxidation of mercerized cellulose at pH 4.8 ». *Cellulose*, vol. 17, no 2, p. 279-288. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000277636800006>.
- Huang, W. Q., Y. Song, Y. J. Xing et J. J. Dai. 2010. « Durable Hydrophobic Cellulose Fabric Prepared with Polycarboxylic Acid Catalyzed Silica Sol ». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no 19, p. 9135-9142. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000282161700033>.
- Hubbe, M. A., O. J. Rojas, L. Lucia et M. Sain. 2008. « Cellulosic nanocomposites: a review ». *Bioresources*, vol. 3, no 3, p. 929-980.
- Ibrahim, I. A., A. A. F. Zikry et M. A. Sharaf. 2010. « Preparation of Spherical Silica Nanoparticles: Stober Silica ». *Journal of America Science*, vol. 6, no 11, p. 985-989.
- Isogai, A., T. Saito et H. Fukuzumi. 2011. « TEMPO-oxidized cellulose nanofibers ». *Nanoscale*, vol. 3, no 1, p. 71-85. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000286204600006>.
- Iwamoto, S., A. N. Nakagaito, H. Yano et M. Nogi. 2005. « Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers ». *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 81, no 6, p. Cp8-1112. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000231599900001>.
- Johnson, R. K., A. Zink-Sharp, S. H. Rennecker et W. G. Glasser. 2009. « A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix ». *Cellulose*, vol. 16, no 2, p. 227-238. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000263352900008>.
- Kayaci, F., C. Ozgit-Akgun, I. Donmez, N. Biyikli et T. Uyar. 2012. « Polymer-Inorganic Core-Shell Nanofibers by Electrospinning and Atomic Layer Deposition: Flexible Nylon-ZnO Core-Shell Nanofiber Mats and Their Photocatalytic Activity ». *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no 11, p. 6185-6194. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000311521900061>.

- Kitaoka, T., A. Isogai et F. Onabe. 1999. « Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation ». *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, vol. 14, no 4, p. 279-284. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000084848300004>.
- Klemm, D., B. Heublein, H. P. Fink et A. Bohn. 2005. « Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material ». *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 44, no 22, p. 3358-3393. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000229549100003>.
- Kumar, V., R. G. Singh, F. Singh et L. P. Purohit. 2012. « Highly transparent and conducting boron doped zinc oxide films for window of Dye Sensitized Solar Cell applications ». *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 544, p. 120-124. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000311196400022>.
- Kumar, V., et T. R. Yang. 2002. « HNO₃/H₃PO₄-NANO(2) mediated oxidation of cellulose - preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation ». *Carbohydrate Polymers*, vol. 48, no 4, p. 403-412. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000174891200011>.
- Lasseguette, E. 2008. « Grafting onto microfibrils of native cellulose ». *Cellulose*, vol. 15, no 4, p. 571-580. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000256909700008>.
- Law, K., C. Daneault et R. Guimond. 2007. « Enhancement of TMP long fibres ». *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 33, no 3, p. 138-142. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000250387700005>.
- Law, K. N., C. Daneault et R. Guimond. 2008. « Tempo-Mediated Oxidation of Softwood Thermomechanical Pulp Long Fibres ». *Cellulose Chemistry and Technology*, vol. 42, no 1-3, p. 31-36. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000265267600005>.
- Le Roux, J., C. Daneault et B. Chabot. 2006. « Acidic groups in TMP oxidized fibres by TEMPO to improve paper strength properties ». *Pulp & Paper-Canada*, vol. 107, no 4, p. 39-41. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000237429000010>.
- Leroux, Julie. 2007. « Amélioration de la qualité de la pâte désencrée par oxydation au TEMPO ». Mémoire (M Sc) - Université du Québec à Trois-Rivières, 2007, Trois-Rivières, xv , 110 f. p. En ligne. <Résumé <http://www.uqtr.ca/biblio/notice/resume/30032105R.pdf> Table des matières <http://www.uqtr.ca/biblio/notice/tablemat/30032105TM.pdf> Version PDF du document http://proxy.uqtr.ca/login.cgi?action=login&u=uqtr&db=theses_UQTR&url=http%3A%2F%2Fwww.uqtr.ca%2Fbiblio%2Fnotice%2Fdocument%2F030032105D.pdf>.

- Libertino, S., F. Giannazzo, V. Aiello, A. Scandurra, F. Sinatra, M. Renis et M. Fichera. 2008. « XPS and AFM characterization of the enzyme glucose oxidase immobilized on SiO₂ surfaces ». *Langmuir*, vol. 24, no 5, p. 1965-1972. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000253460200063>.
- Loranger, E., M. Cantagrel, C. Leduc et C. Daneault. 2012. « Ultrasound-Assisted Hydrogen Peroxide Bleaching of a Softwood Thermomechanical Pulp ». *J-for-Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, vol. 2, no 2, p. 6-12. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000313365000003>.
- Loranger, E., K. Jradi et C. Daneault. 2012. « Nanocellulose Production by Ultrasound-Assisted TEMPO Oxidation of Kraft Pulp on Laboratory and Pilot Scales ». *2012 Ieee International Ultrasonics Symposium (Ius)*, p. 953-956. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000326960200195>.
- Loranger, E., M. Paquin, C. Daneault et B. Chabot. 2011. « Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 178, p. 359 - 365.
- Mangin, P. J. 2012. « L'avenir de l'industrie papetière ». En ligne. <<http://www.bloguemaucie.ca/2012/05/11/avenir-de-lindustrie-papetiere/>>. Consulté le 28 janvier.
- Markham, M. C., M. C. Hannan et S. W. Evans. 1954. « Factors Influencing the Oxidation of Phenols, Catalyzed by Zinc Oxide and Light ». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, no 3, p. 820-823. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1954UB49200055>.
- McCrank, J. 2011. « Les applications de la nanotechnologie dans le secteur forestier ». En ligne. <<http://nanoportail.gc.ca/default.asp?lang=Fr&xml=073472A8-ACEA-4645-A0C3-FAEF6E7D3007>>. Consulté le 8 février.
- Miller, M. L., et D. C. Paliwal. 1983. « The Effects of Lumen-Loading on Strength and Optical-Properties of Paper ». *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, vol. 65, no 12, p. 800-800. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1983RX76400028>.
- Minami, T., H. Sato, H. Nanto et S. Takata. 1986. « Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc-Oxide Thin-Films Prepared by Rf Magnetron Sputtering ». *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, vol. 25, no 9, p. L776-L779. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1986E307400026>.
- Muriithi, B., et D. A. Loy. 2012. « Processing, Morphology, and Water Uptake of Nafion/Ex situ Stober Silica Nanocomposite Membranes As a Function of Particle Size ». *Acs*

Applied Materials & Interfaces, vol. 4, no 12, p. 6765-6772. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000313149800050>.

Mutel, B., A. B. Taleb, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot. 1995. « Characterization of Mixed Zinc-Oxidized Zinc Thin-Films Deposited by a Cold Remote Nitrogen Plasma ». *Thin Solid Films*, vol. 266, no 2, p. 119-128. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1995TK28500009>.

Natte, K., T. Behnke, G. Orts-Gil, C. Wurth, J. F. Friedrich, W. Osterle et U. Resch-Genger. 2012. « Synthesis and characterisation of highly fluorescent core-shell nanoparticles based on Alexa dyes ». *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, no 2. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000300515200012>.

Nissan, A. H. 1984. « Handbook for Pulp and Paper Technologists - Smook, Ga ». *Tappi Journal*, vol. 67, no 5, p. 153-153. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1984SR66000026>.

Okahisa, Y., A. Yoshida, S. Miyaguchi et H. Yano. 2009. « Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays ». *Composites Science and Technology*, vol. 69, no 11-12, p. 1958-1961. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000268522500038>.

Orts, W. J., L. Godbout, R. H. Marchessault et J. F. Revol. 1998. « Enhanced ordering of liquid crystalline suspensions of cellulose microfibrils: A small angle neutron scattering study ». *Macromolecules*, vol. 31, no 17, p. 5717-5725. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000075628600022>.

Ozawa, K., K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto et M. Nakatake. 2003. « Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO(10(1)over-bar0) ». *Physical Review B*, vol. 68, no 12. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000185861900086>.

Pacholski, C., A. Kornowski et H. Weller. 2002. « Self-assembly of ZnO: From nanodots, to nanorods ». *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 41, no 7, p. 1188-+. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000174812400017>.

Perelshtein, I., G. Applerot, N. Perkas, E. Wehrschetz-Sigl, A. Hasmann, G. M. Guebitz et A. Gedanken. 2009. « Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics ». *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no 2, p. 363-366. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000267535700022>.

- Potdevin-Caumond, A. 2007. « Synthèse par voie sol - gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres ». Chimie, Sciences de matériaux, Université Blaise Pascal - Clermont Ferrand II, 342 p. En ligne. <<http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/71/80/49/PDF/2007CLF21751.pdf>>.
- Prasad, V., A. J. Shaikh, A. A. Kathe, D. K. Bisoyi, A. K. Verma et N. Vigneshwaran. 2010. « Functional behaviour of paper coated with zinc oxide-soluble starch nanocomposites ». *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, no 14, p. 1962-1967. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000282394300017>.
- Rambo, C. R., D. O. S. Recouvreux, C. A. Carminatti, A. K. Pitlovanciv, R. V. Antonio et L. M. Porto. 2008. « Template assisted synthesis of porous nanofibrous cellulose membranes for tissue engineering ». *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, vol. 28, no 4, p. 549-554. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000256115400013>.
- Ravichandran, K., P. Ravikumar et B. Sakthivel. 2013. « Fabrication of protective over layer for enhanced thermal stability of zinc oxide based TCO films ». *Applied Surface Science*, vol. 287, p. 323-328. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000327184100045>.
- Rodrigue, Josée. 2008. « Oxydation de matériel lignocellulosique par le système NaOCl/NiO(OH) ». Mémoire (M Sc A) - Université du Québec à Trois-Rivières, 2008, Trois-Rivières, xiii, 95 f. p. En ligne. <Résumé <http://www.uqtr.ca/biblio/notice/resume/30042268R.pdf> Table des matières <http://www.uqtr.ca/biblio/notice/tablemat/30042268TM.pdf> Version PDF du document http://proxy.uqtr.ca/login.cgi?action=login&u=uqtr&db=theses_UQTR&url=http%3A%2F%2Fwww.uqtr.ca%2Fbiblio%2Fnotice%2Fdocument%2F30042268D.pdf>.
- Roman, M., S. P. Dong, A. Hirani et Y. W. Lee. 2009. « Cellulose Nanocrystals for Drug Delivery ». *Polysaccharide Materials: Performance by Design*, vol. 1017, p. 81-91. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000280866400005>.
- Roumani, M. 2004. « Modification chimique de surface de cristaux de cellulose : oxydation au TEMPO et couplage des amines ». Grenoble, Université de Grenoble.
- Rubin, T. R., J. G. Calvert, G. T. Rankin et W. Macnevin. 1953. « Photochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide at Zinc Oxide Surfaces ». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, no 12, p. 2850-2853. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1953UB52500018>.

- Saito, T., M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux et A. Isogai. 2009. « Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions ». *Biomacromolecules*, vol. 10, no 7, p. 1992-1996. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000268139300040>.
- Saito, T., et A. Isogai. 2006. « Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation ». *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 289, no 1-3, p. 219-225. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000241976500030>.
- Saito, T., S. Kimura, Y. Nishiyama et A. Isogai. 2007. « Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose ». *Biomacromolecules*, vol. 8, no 8, p. 2485-2491. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000248755000020>.
- Saito, T., Y. Nishiyama, J. L. Putaux, M. Vignon et A. Isogai. 2006. « Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose ». *Biomacromolecules*, vol. 7, no 6, p. 1687-1691. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000238180600001>.
- Savard, D. 2013. « Portrait de l'industrie forestière et papetière au Québec ». En ligne. <<http://www.metiers-quebec.org/portraits/foresterie2.html>>.
- Shibata, I., et A. Isogai. 2003. « Nitroxide-mediated oxidation of cellulose using TEMPO derivatives: HPSEC and NMR analyses of the oxidized products ». *Cellulose*, vol. 10, no 4, p. 335-341. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000186344500006>.
- Shokri, B., M. Abassi Firouzjah et S. I. Hosseini. 2009. *FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD: International Plasma Chemistry Society (Germany)*. En ligne. <<http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc19/791.pdf>>. Consulté le 2014.
- Stober, W., A. Fink et E. Bohn. 1968. « Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, no 1, p. 62-&. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:A1968A684600009>.
- Sugunan, A., H. C. Warad, M. Boman et J. Dutta. 2006. « Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 39, no 1, p. 49-56. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000239432100006>.

- Sun, Y. J., L. Wang, X. G. Yu et K. Z. Chen. 2012. « Facile synthesis of flower-like 3D ZnO superstructures via solution route ». *Crystengcomm*, vol. 14, no 9, p. 3199-3204. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000302317900030>.
- Tam, K. H., A. B. Djuricic, C. M. N. Chan, Y. Y. Xi, C. W. Tse, Y. H. Leung, W. K. Chan, F. C. C. Leung et D. W. T. Au. 2008. « Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method ». *Thin Solid Films*, vol. 516, no 18, p. 6167-6174. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000258037300039>.
- Taubert, A., et G. Wegner. 2002. « Formation of uniform and monodisperse zincite crystals in the presence of soluble starch ». *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no 4, p. 805-807. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000174550000004>.
- Tului, M., A. Bellucci, A. Albolino et G. Migliozi. 2010. « Zinc oxide targets for magnetron sputtering PVD prepared by plasma spray ». *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, no 4, p. 1070-1073. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000284294200024>.
- Verborg, Marion. 2010. « Le blanchiment à la lumière ». Paris I - Panthéon-Sorbonne.
- Viazzi, C. 2007. « Élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique ». Sciences et génie des matériaux, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 155 p. En ligne. <http://thesesups.ups-tlse.fr/586/1/Viazzi_Celine.pdf>.
- Wang, X. J., Q. L. Zhang, Q. A. Wan, G. Z. Dai, C. J. Zhou et B. S. Zou. 2011. « Controllable ZnO Architectures by Ethanolamine-Assisted Hydrothermal Reaction for Enhanced Photocatalytic Activity ». *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no 6, p. 2769-2775. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000287065700021>.
- Woo, J. C., G. H. Kim, J. G. Kim et C. I. Kim. 2008. « Etching characteristic of ZnO thin films in an inductively coupled plasma ». *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, no 22-23, p. 5705-5708. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000260268900115>.
- Xing, Q., F. Zhao, S. Chen, J. McNamara, M. A. DeCoster et Y. M. Lvov. 2010. « Porous biocompatible three-dimensional scaffolds of cellulose microfiber/gelatin composites for cell culture ». *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no 6, p. 2132-2139. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000278250100029>.
- Yano, H., J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita et K. Handa. 2005. « Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers ». *Advanced Materials*, vol. 17, no 2, p. 153-+. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000226775700003>.

- Ye, J. D., S. L. Gu, F. Qin, S. M. Zhu, S. M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L. Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y. D. Zheng et Y. D. Ye. 2005. « MOCVD growth and properties of ZnO films using dimethylzinc and oxygen ». *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 81, no 4, p. 809-812. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000230267700025>.
- Zamiri, R., A. Zakaria, H. A. Ahangar, M. Darroudi, A. K. Zak et G. P. C. Drummen. 2012. « Aqueous starch as a stabilizer in zinc oxide nanoparticle synthesis via laser ablation ». *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 516, p. 41-48. En ligne. <<Go to ISI>://WOS:000299106600009>.