



HAL
open science

Étude de l'oxydation de solides carbonés ex-cellulose et de leurs interactions avec des sels de cuivre supportés

Bruno Azambre

► **To cite this version:**

Bruno Azambre. Étude de l'oxydation de solides carbonés ex-cellulose et de leurs interactions avec des sels de cuivre supportés. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ033S . tel-01775390

HAL Id: tel-01775390

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775390>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

présentée à l'Université de Metz
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie, Chimie-Physique

par

Bruno AZAMBRE

ETUDE DE L'OXYDATION DE SOLIDES CARBONES EX-CELLULOSE ET DE LEURS INTERACTIONS AVEC DES SELS DE CUIVRE SUPPORTES

Soutenue le 27 novembre 2000 devant la commission d'examen :

| | |
|-------------------------|--|
| Mr G. DJEGA-MARIADASSOU | Professeur, Université de Paris VI (Rapporteur) |
| Mr H. MELLOOTEE | Professeur, Directeur de recherche ECODEV (Rapporteur) |
| Mr J. PIELASZEK | Professeur, Université de Varsovie |
| Mr J. ZAWADZKI | Professeur, Université de Torun |
| Mr J. V. WEBER | Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse) |
| Mr O. HEINTZ | Maître de Conférences, Université de Metz (Co-directeur de thèse) |

THESE

présentée à l'Université de Metz
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie, Chimie-Physique

par

Bruno AZAMBRE

| BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ | |
|--------------------------------------|------------|
| N° inv. | 2000 0355 |
| Cote | S/M3 00/33 |
| Loc | Nafarin |

ETUDE DE L'OXYDATION DE SOLIDES CARBONES EX-CELLULOSE ET DE LEURS INTERACTIONS AVEC DES SELS DE CUIVRE SUPPORTES

Soutenue le 27 novembre 2000 devant la commission d'examen :

| | |
|-------------------------|--|
| Mr G. DJEGA-MARIADASSOU | Professeur, Université de Paris VI (Rapporteur) |
| Mr H. MELLOOTTEE | Professeur, Directeur de recherche ECODEV (Rapporteur) |
| Mr J. PIELASZEK | Professeur, Université de Varsovie |
| Mr J. ZAWADZKI | Professeur, Université de Torun |
| Mr J.V. WEBER | Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse) |
| Mr O. HEINTZ | Maître de Conférences, Université de Metz (Co-directeur de thèse) |

Avant propos

Le travail présenté dans cet ouvrage a été effectué au Laboratoire de Chimie Industrielle (LCI) sous la direction du Professeur J.V. Weber. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions. Je le remercie particulièrement pour les stages effectués dans les laboratoires étrangers ainsi que pour m'avoir permis de valoriser ces travaux dans plusieurs congrès internationaux.

Je remercie particulièrement Olivier Heintz, Maître de Conférences, pour m'avoir encadré pendant cette thèse. Sa disponibilité, ses précieux conseils et sa sympathie ont considérablement favorisé mon travail pendant ces trois années. Je le remercie également pour le temps consacré à la réalisation de nombreuses analyses XPS.

Je voudrais remercier toutes les personnes qui ont participé à l'avancement de mon travail :

- Andrzej Krzton, de l'Institut de Carbochimie de Gliwice, pour m'avoir fait largement profiter de ses compétences en spectroscopie infrarouge et pour avoir initié certains travaux;*
- Le Professeur J. Zawadzki, du Département Chimie de l'Université de Torun, et le Professeur J. Pielaszek de l'Institut de Chimie Physique de Varsovie, pour les stages fructueux et conviviaux réalisés dans leurs laboratoires, mais également pour avoir accepté d'être membres du jury ;*
- Le laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de Dijon, l'Institut de Carbochimie de Gliwice, le CRDE d'ATO-FINA de Carling pour les résultats de microscopie et la détermination de surfaces spécifiques ;*
- Michel Schneider, du Laboratoire de Chimie Organique pour sa contribution à la mise en œuvre d'un plan d'expériences.*

Je remercie le Professeur G. Djéga-Mariadassou du Laboratoire de Réactivité des Surfaces et Monsieur H. Mellottée, Directeur de Recherches à ECODEV, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie vivement Thierry Zimny, Chef du Département Chimie pour la confiance qu'il m'a accordé en tant qu'enseignant à l'IUT, mais également pour ses précieux conseils et sa sympathie.

J'aimerais encore exprimer ma gratitude à René Gruber, directeur de l'IUT de Metz pour son soutien et à Zbigniew Kaszkur de l'Institut de Chimie Physique de Varsovie pour son aide technique et sa cordialité.

Je remercie encore la sympathique équipe enseignante et administrative de l'IUT, ainsi que mes collègues chercheurs pour avoir favorisé mon travail à des degrés divers ; Alain Lassalle pour avoir initié les travaux sur le lévoglucosane et pour avoir facilité ma venue au laboratoire à une époque nettement moins colorée de mon existence.

Et puis bien sûr mon collègue thésard Mister Lolo Cossarutto, qui a partagé avec moi bon nombre d'aventures locales ou plus lointaines, et également cette fameuse dernière ligne (plus ou moins) droite.

Enfin, je témoigne ici de mon amitié aux gens qui ont contribué de manière extra-professionnelle mais non négligeable à ce qui s'avère finalement une belle histoire :

J'ai nommé les membres de la (petite) galaxie St Avoldienne et la diaspora des exilés vers les contrées lointaines pour les excellents moments passés ensemble depuis de nombreuses années : Fab, Camille, Christophe, Eric, Hélène, Yak, Philippe, Alexandra, Jason, Maryline, Guy, Alain, et toute la smala.

J'exprime aussi à mes parents et ma sœur toute ma reconnaissance pour leur soutien indéfectible. Cette thèse vous est dédiée.

Ainsi qu'à toi, Magic Anne, que je suis si heureux d'avoir rencontré dans une méandre tortueuse de cette thèse, égaré dans un foyer retiré des Vosges profondes...

Sommaire

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction generale..... | 1 |
| Chapitre 1 : Optimisation des conditions opératoires en DRIFT | |
| LEXIQUE DES PRINCIPAUX TERMES UTILISES EN FTIR..... | 4 |
| 1. INTRODUCTION..... | 6 |
| 2. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)..... | 7 |
| 2.1. MISE EN EVIDENCE DE L'AMELIORATION RECENTE DE L'INFRAROUGE GRACE A LA TRANSFORMEE DE FOURIER | 7 |
| 2.1.1. <i>Avantages sur les spectromètres de type dispersif</i> | 7 |
| 2.1.2. <i>Apport de l'informatique</i> | 8 |
| 2.2. L'INTERFEROMETRE DE MICHELSON | 8 |
| 2.3. LES PARAMETRES INSTRUMENTAUX ET LES TRAITEMENTS MATHEMATiques COMMUNS AUX TECHNIQUES FTIR..... | 10 |
| 2.3.1. <i>Les paramètres instrumentaux</i> | 11 |
| 2.3.2. <i>Paramètres intervenant dans le traitement mathématique des signaux</i> | 17 |
| 2.3.3. <i>Conclusion</i> | 18 |
| 3. ASPECTS THEORIQUES DE LA SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE | 18 |
| 3.1. L'INTERACTION LUMIERE-MATIERE | 18 |
| 3.1.1. <i>La réflexion spéculaire</i> | 19 |
| 3.1.2. <i>La réflexion diffuse</i> | 19 |
| 3.1.3. <i>Le montage optique</i> | 21 |
| 3.2. REPRODUCTIBILITE | 22 |
| 3.3. L'ANALYSE QUANTITATIVE - LA RELATION DE KUBELKA-MUNK | 23 |
| 3.3.1. <i>Formulation</i> | 23 |
| 3.3.2. <i>Domaine de validité de Kubelka-Munk</i> | 23 |
| 4. QUELQUES APPLICATIONS DE LA DRIFT | 24 |
| 5. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DES PRODUITS UTILISES | 25 |
| 5.1. LE SPECTROMETRE BIO-RAD FTS 185 | 25 |
| 5.1.1. <i>La source infrarouge</i> | 25 |
| 5.1.2. <i>Le Laser</i> | 26 |
| 5.1.3. <i>La séparatrice (beamsplitter)</i> | 26 |
| 5.1.4. <i>Les détecteurs</i> | 27 |
| 5.1.5. <i>La purge du compartiment d'analyse</i> | 27 |
| 5.1.6. <i>L'accessoire optique DRIFT</i> | 27 |
| 5.1.7. <i>Le logiciel</i> | 28 |
| 5.2. LES PRODUITS UTILISES | 28 |
| 6. RESULTATS ET DISCUSSION - OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES EN DRIFT..... | 29 |
| 6.1. TRAVAUX PRELIMINAIRES | 29 |
| 6.1.1. <i>Linéarité des détecteurs</i> | 29 |

| | |
|--|----|
| 6.1.1.1. Mode opératoire..... | 29 |
| 6.1.1.2. Résultats..... | 31 |
| 6.1.2. Vérification expérimentale de la relation de Kubelka-Munk..... | 32 |
| 6.1.2.1. Mode opératoire..... | 32 |
| 6.1.2.2. Résultats..... | 33 |
| 6.2. L'OPTIMISATION DES PARAMETRES INSTRUMENTAUX EN REFLEXION DIFFUSE..... | 34 |
| 6.2.1. Procédure expérimentale..... | 35 |
| 6.2.1.1. Appareillage..... | 35 |
| 6.2.1.2. Echantillons..... | 35 |
| 6.2.2. Plan d'expériences..... | 35 |
| 6.2.2.1. Principe..... | 35 |
| 6.2.2.2. Optimisation de la sensibilité et de la sélectivité..... | 36 |
| 6.2.2.3. Détermination des paramètres influents..... | 37 |
| 6.2.2.4. Construction du plan d'expériences..... | 38 |
| 6.2.2.5. Discussion des résultats..... | 39 |
| 6.2.2.6. Conclusions..... | 41 |
| 6.2.3. Application des résultats du plan d'expériences à la décomposition des spectres d'un mélange <i>anhrone-anthracène</i> | 42 |
| 6.2.3.1. La décomposition de spectres : principe et limitations..... | 43 |
| 6.2.3.2. Méthodologie utilisée..... | 44 |
| 6.2.3.3. Résultats..... | 44 |
| 7. CONCLUSIONS..... | 48 |
| 8. BIBLIOGRAPHIE..... | 50 |

Chapitre 2 : Production de solides par carbonisation de la cellulose

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCTION..... | 56 |
| 2. LA PYROLYSE DE LA CELLULOSE..... | 57 |
| 2.1. LA STRUCTURE DE LA CELLULOSE..... | 57 |
| 2.2. LES PRINCIPAUX EVENEMENTS THERMIQUES IMPLIQUES DANS LA PYROLYSE DE LA CELLULOSE..... | 58 |
| 2.3. LES PARAMETRES INFLUENTS SUR LA FORMATION PREFERENTIELLE DU RESIDU SOLIDE..... | 59 |
| 2.3.1. <i>Les propriétés physico-chimiques du substrat</i> | 60 |
| 2.3.1.1. La cristallinité et le degré de polymérisation (DP)..... | 60 |
| 2.3.1.2. Les minéraux..... | 61 |
| 2.3.1.3. La granulométrie et la masse de l'échantillon..... | 62 |
| 2.3.2. <i>La vitesse de montée en température</i> | 62 |
| 2.3.3. <i>La température finale de pyrolyse et la durée isothermale</i> | 63 |
| 2.3.4. <i>La pression totale et les interactions vapeur-solide</i> | 64 |
| 2.3.5. <i>La nature du gaz d'environnement</i> | 64 |
| 2.3.6. <i>Les catalyseurs</i> | 65 |
| 2.3.7. <i>Conclusions</i> | 66 |
| 3. QUELQUES CARACTERISTIQUES USUELLES DES MATERIAUX CARBONES..... | 66 |
| 3.1. LA TEXTURE POREUSE DES SOLIDES..... | 66 |
| 3.1.1. <i>Surface spécifique et porosité</i> | 67 |
| 3.1.2. <i>Accessibilité</i> | 67 |
| 3.1.3. <i>La taille des particules</i> | 68 |
| 3.1.4. <i>Les isothermes d'adsorption</i> | 68 |
| 3.1.4.1. Aspects généraux..... | 68 |
| 3.1.4.2. Détermination de la surface spécifique : la méthode BET..... | 69 |
| 3.1.4.3. Détermination du volume microporeux..... | 70 |
| 3.2. LA REACTIVITE DES SOLIDES CARBONES..... | 71 |
| 3.2.1. <i>Les relations structure-réactivité</i> | 71 |
| 3.2.2. <i>Les hétéroatomes et les cendres</i> | 72 |

| | |
|--|-----------|
| 4. PARTIE EXPERIMENTALE - PRODUCTION DE SOLIDES PAR CARBONISATION DE LA CELLULOSE | 73 |
| 4.1. CARBONISATION DE LA CELLULOSE | 73 |
| 4.1.1. Conditions expérimentales de pyrolyse..... | 73 |
| 4.1.1.1. Caractéristiques de la cellulose de départ..... | 73 |
| 4.1.1.2. La température finale de pyrolyse..... | 73 |
| 4.1.1.3. La vitesse de montée en température..... | 74 |
| 4.1.1.4. Les interactions vapeur-solide et le rôle de l'atmosphère..... | 74 |
| 4.1.1.5. Les prétraitements thermiques..... | 74 |
| 4.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 74 |
| 4.1.3. Optimisation du rendement massique de la pyrolyse..... | 75 |
| 4.1.3.1. Protocole expérimental de carbonisation..... | 75 |
| 4.1.3.2. Optimisation du rendement en masse..... | 76 |
| 4.1.4. Caractérisation chimique des mécanismes de la pyrolyse..... | 78 |
| 4.1.4.1. Caractérisation par DRIFT des résidus solides..... | 79 |
| 4.1.4.2. Décomposition thermique du lévoglucosane..... | 84 |
| 4.1.4.3. Analyse qualitative des gaz émis par couplage TG-IR..... | 85 |
| 4.1.4.4. Analyses complémentaires..... | 88 |
| 4.1.4.5. Mécanisme chimique proposé pour la décomposition de la cellulose..... | 89 |
| 4.1.5. Evolution de la porosité des carbonisats en fonction des paramètres thermiques de pyrolyse..... | 91 |
| 4.1.5.1. Résultats..... | 91 |
| 5. CONCLUSIONS | 92 |
| 6. BIBLIOGRAPHIE | 94 |

Chapitre 3 : Oxydation contrôlée des solides par un post-traitement sous air

| | |
|---|------------|
| 1. INTRODUCTION | 99 |
| 2. L'OXYDATION DES MATERIAUX CARBONES | 99 |
| 2.1. LES FONCTIONS OXYGENEES..... | 100 |
| 2.2. L'INFLUENCE DE LA NATURE DU TRAITEMENT OXYDANT SUR LA FONCTIONNALISATION | 101 |
| 2.2.1. Oxydation par des agents gazeux..... | 101 |
| 2.2.1.1. Chimisorption de l'oxygène..... | 101 |
| 2.2.1.2. Activation par CO ₂ et H ₂ O..... | 102 |
| 2.2.2. Oxydation en phase aqueuse..... | 103 |
| 2.2.2.1. Oxydation par l'acide nitrique..... | 103 |
| 2.2.2.2. Oxydation par d'autres agents..... | 103 |
| 2.2.3. Conclusions..... | 104 |
| 2.3. LES TECHNIQUES D'ETUDE DES FONCTIONS OXYGENEES | 104 |
| 2.3.1. Les techniques classiques de dosage chimique..... | 105 |
| 2.3.2. Les techniques d'adsorption-désorption..... | 106 |
| 2.3.3. L'étude de la stabilité thermique des groupes fonctionnels..... | 107 |
| 2.3.4. Les méthodes spectroscopiques..... | 108 |
| 2.3.4.1. La Résonance Magnétique Nucléaire..... | 108 |
| 2.3.4.2. La Spectroscopie de Photoélectrons X..... | 108 |
| 2.3.4.3. Les spectroscopies infrarouges et Raman..... | 111 |
| 2.3.5. Conclusions..... | 113 |
| 3. PARTIE EXPERIMENTALE : OXYDATION DU SUPPORT CARBONE PAR UN POST-TRAITEMENT SOUS AIR | 114 |
| 3.1. OPTIMISATION DES CINETIQUES D'OXYDATION PAR ATG | 114 |
| 3.2. CARACTERISATION CHIMIQUE DES MECANISMES D'OXYDATION..... | 116 |
| 3.2.1. Obtention des échantillons..... | 116 |
| 3.2.2. Caractérisation par DRIFT de l'évolution fonctionnelle pendant l'oxydation..... | 117 |
| 3.2.2.1. Analyses ex situ..... | 117 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.2.2. Etude des fonctionnalités oxygénées par décomposition des spectres DRIFT dans la région 1900-1520 cm ⁻¹ | 120 |
| 3.2.2.3. Oxydation in situ en chambre d'environnement..... | 124 |
| 3.2.2.4. Echange ionique par NaOH..... | 128 |
| 3.2.3. <i>Caractérisation des solides oxydés par XPS</i> | 129 |
| 3.2.3.1. Evolution du rapport O/C pendant l'oxydation..... | 129 |
| 3.2.3.2. Analyses des spectres du C _{1s} obtenus à différents stades d'oxydation..... | 130 |
| 3.3. DISCUSSION..... | 132 |
| 3.4. EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES SOLIDES PENDANT L'OXYDATION..... | 136 |
| 4. CONCLUSIONS..... | 137 |
| 5. BIBLIOGRAPHIE..... | 139 |

Chapitre 4 : Etude des interactions entre les sels de cuivre supportés et les solides carbonés fonctionnalisés

| | |
|---|------------|
| 1. INTRODUCTION..... | 145 |
| 2. LES MATERIAUX CARBONES EN CATALYSE HETEROGENE..... | 146 |
| 2.1. GENERALITES..... | 146 |
| 2.2. L'INFLUENCE DES PROPRIETES PHYSICO-CHEMIQUES DES SUPPORTS CARBONES EN CATALYSE..... | 147 |
| 2.2.1. <i>Les éléments minéraux</i> | 148 |
| 2.2.2. <i>Rôle de la texture poreuse</i> | 148 |
| 2.2.2.1. Les relations porosité - dispersion de la phase active..... | 149 |
| 2.2.2.2. Relations porosité - propriétés catalytiques..... | 150 |
| 2.2.3. <i>Influence de la chimie de surface</i> | 151 |
| 2.2.3.1. Le caractère pseudo-inerte des matériaux carbonés..... | 151 |
| 2.2.3.2. L'imprégnation du support..... | 152 |
| 2.2.3.3. L'activation du catalyseur..... | 154 |
| 2.2.3.4. Le cycle catalytique..... | 155 |
| 2.2.4. <i>La catalyse par les solides carbonés</i> | 155 |
| 3. PARTIE EXPERIMENTALE : PREPARATION, CARACTERISATION ET EVALUATION DES CATALYSEURS SUPPORTES..... | 157 |
| 3.1. PRESENTATION DES SUPPORTS CARBONES UTILISES..... | 157 |
| 3.2. METHODE EXPERIMENTALE UTILISEE POUR LA PREPARATION DES CATALYSEURS..... | 158 |
| 3.2.1. <i>Imprégnation en phase aqueuse</i> | 158 |
| 3.2.1.1. Mode opératoire..... | 158 |
| 3.2.1.2. Charges catalytiques..... | 158 |
| 3.2.1.3. Accessibilité chimique du sel précurseur..... | 158 |
| 3.2.1.4. Séchage..... | 159 |
| 3.2.2. <i>L'obtention de la phase active</i> | 159 |
| 3.3. ADSORPTION DE COMPOSES GAZEUX..... | 160 |
| 3.3.1. <i>Les isothermes d'adsorption du benzène et du méthanol</i> | 160 |
| 3.3.1.1. Procédure expérimentale..... | 160 |
| 3.3.1.2. Isothermes du benzène..... | 161 |
| 3.3.1.3. Isothermes du méthanol..... | 162 |
| 3.3.2. <i>Adsorption du méthanol en chambre d'environnement</i> | 164 |
| 3.3.2.1. Montage expérimental..... | 164 |
| 3.3.2.2. Résultats..... | 165 |
| 3.4. CARACTERISATION DES CATALYSEURS SUPPORTES..... | 167 |
| 3.4.1. <i>Caractérisation de l'état d'oxydation du cuivre par diffraction des rayons X</i> | 168 |
| 3.4.1.1. Procédure expérimentale utilisée pour les analyses in situ..... | 168 |
| 3.4.1.2. Echantillons..... | 169 |
| 3.4.1.3. Etude du comportement thermique du sel pur Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O..... | 169 |
| 3.4.1.4. Caractérisation des supports imprégnés pendant le traitement d'activation..... | 172 |
| 3.4.1.5. Calcul de la taille des cristallites obtenue après activation..... | 173 |

| | |
|--|------------|
| 3.4.1.6. Effet de la teneur massique en cuivre..... | 174 |
| 3.4.2. <i>Etude du comportement thermique des catalyseurs supportés pendant le traitement d'activation</i> ... | 176 |
| 3.4.2.1. Evolution de la masse pendant l'activation..... | 176 |
| 3.4.2.2. Etude du comportement thermique des catalyseurs supportés par couplage TG-IR | 178 |
| 3.4.3. <i>Caractérisation du catalyseur OX305%Cu par XPS</i> | 179 |
| 3.4.3.1. Procédure expérimentale | 180 |
| 3.4.3.2. Evolution de l'état d'oxydation du cuivre pendant l'activation | 181 |
| 3.4.3.3. Evolution de l'état d'oxydation du carbone pendant l'activation | 182 |
| 3.4.4. <i>Caractérisation des catalyseurs supportés par DRIFT</i> | 183 |
| 3.4.4.1. Procédure expérimentale | 183 |
| 3.4.4.2. Chimie de surface des supports imprégnés avant l'activation | 184 |
| 3.4.4.3. Caractérisation des supports imprégnés par DRIFT et ATG pendant l'activation | 185 |
| 3.4.5. <i>Discussion</i> | 189 |
| 3.4.5.1. Influence des propriétés physico-chimiques des supports pendant l'imprégnation..... | 190 |
| 3.4.5.2. Effet des fonctionnalités oxygénées sur les processus de réduction du métal | 191 |
| 3.4.5.3. Influence de la teneur massique en cuivre sur la réduction de la phase active..... | 193 |
| 3.5. TESTS DE DEGRADATION DES ALCOOLS | 193 |
| 3.5.1. <i>Protocole expérimental</i> | 194 |
| 3.5.2. <i>Cas des supports carbonés seuls</i> | 196 |
| 3.5.2.1. Solides étudiés..... | 196 |
| 3.5.2.2. Décomposition du propane-2-ol | 197 |
| 3.5.3. <i>Tests de dégradation réalisés sur les catalyseurs supportés</i> | 199 |
| 3.5.3.1. Etude du rôle joué par la nature physico-chimique du support..... | 200 |
| 3.5.3.2. Effet de l'atmosphère gazeuse utilisée pendant l'activation..... | 203 |
| 3.5.4. <i>Conclusions</i> | 205 |
| 4. BIBLIOGRAPHIE..... | 207 |
| Conclusion générale..... | 212 |

Résumé

Résumé

Le contexte général de ce travail (qui s'inscrit dans le cadre du groupe de recherche européen (GDRE) du CNRS "*Adsorbants carbonés et environnement*") est l'étude fondamentale du rôle joué par les caractéristiques physico-chimiques des supports carbonés (et notamment de la chimie de surface) pendant la préparation des catalyseurs supportés. Dans ce cadre, il est nécessaire de disposer à la fois de supports hautement fonctionnalisés, ainsi que d'outils d'investigation adaptés.

Une large variété de supports a été élaborée dans des conditions simples et reproductibles à partir de cellulose, précurseur carboné bien défini. Le résidu ex-cellulose obtenu après la pyrolyse en réacteur fermé à 450 °C est caractérisé par une teneur importante en carbone (82 %) et un rendement de carbonisation élevé (33%). Les prétraitements réalisés à 250 °C permettent d'améliorer considérablement la surface spécifique des solides. La chimie de surface du carbonisat a été modulée par un post-traitement oxydant sous air à 280 °C. L'évolution fonctionnelle du solide pendant l'oxydation est reliée principalement à la conversion progressive des fonctions carboxyles en fonctions anhydrides. La distribution du sel de cuivre sur le support pendant l'imprégnation est favorisée par la présence de fonctions acides. L'oxyde CuO supporté est réduit pendant l'activation sous atmosphère inerte à 400 °C selon un mécanisme redox en deux étapes, le carbone jouant le rôle de réducteur. Les processus de réduction de la phase active sont favorisés sur les supports hautement fonctionnalisés, ainsi que par la diminution de la charge catalytique. Les relations support-site actif ont été précisées dans le cadre d'une réaction modèle, la dégradation catalytique des alcools. La mise au point de nouvelles méthodologies en DRIFT a permis d'étudier l'évolution fonctionnelle du solide pendant l'oxydation, ainsi que la nature des interactions entre les sels de cuivre et les supports pendant l'imprégnation et l'activation.

Summary

This work was carried out inside the European Research Group (GDRE-CNRS) "*Adsorbants carbonés et environnement*". This fundamental study is devoted to the influence of some carbon physico-chemical properties (and especially carbon surface chemistry) on the preparation of supported-catalysts. Following this aim, it's necessary to have at one's disposal both fonctionalized carbons and powerful analytical tools.

Cellulose can be used as a well-defined carbonaceous precursor in order to prepare a great variety of supports in simple and reproducible conditions. The pyrolysis parameters were optimized, and the char obtained at 450 °C in a sealed reactor has the following characteristics : a great content of elemental carbon (82 %) and a high carbonization yield (33 %). Supplementary pretreatments at 250 °C were found to expand considerably the initially low specific surface area of the char. The solid surface chemistry was greatly modified by an oxidative post-treatment under air at 280 °C. Functionnal evolution during oxidation is mainly related to the progressive conversion of carboxyle groups into anhydrides structures. Acidic groups are beneficial in terms of rendering a more uniform distribution of the copper precursor on the support during impregnation. The supported copper oxide is reduced during the activation under inert atmosphere at 400 °C in a two-steps redox mechanism, in which carbon behaves as the reducing agent. Functionnal groups and low copper loadings act like promoting factors for the reduction of the active phase. The connections between supports properties and active sites were further investigated with the help of a model reaction, the catalytic degradation of alcohols. The development of new methodologies for DRIFT spectroscopy has allowed us to monitor the functionnal evolution of the solids during oxidation, and also to study the interactions between copper salts and the supports both during impregnation and activation.

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation de supports carbonés en catalyse hétérogène peut présenter pour certaines applications des avantages significatifs, comme par exemple : la possibilité de contrôler la distribution en porosité ; une chimie de surface modulable ; un environnement adsorbant autour du catalyseur ; des propriétés mécaniques compatibles avec une utilisation industrielle. Ces dix dernières années, un nombre important de travaux utilisant les supports carbonés en catalyse est paru dans la littérature. Très récemment (les premières références datent de 1998), des avancées importantes ont été réalisées dans la compréhension du rôle joué par la chimie de surface des supports. Ainsi, il a été montré que les propriétés chimiques de surface d'un solide carboné influencent chaque étape de la préparation d'un catalyseur supporté. La dispersion du précurseur métallique après imprégnation, par exemple, est déterminée en grande partie par les propriétés hydrophiles du support et les interactions électrostatiques avec la surface chargée. La chimie de surface peut encore influencer les mécanismes de la catalyse, mais également l'évolution du catalyseur pendant le traitement thermique d'activation. Dans ce dernier cas, il faut signaler que le support peut aussi être un réactif, en jouant le rôle d'un réservoir de carbone réducteur.

Les matériaux carbonés à fonctionnalités contrôlées sont d'un grand intérêt pour étudier les interactions support-catalyseur. Nous avons choisi la cellulose, matériau bien défini et constituant majoritaire de la biomasse, comme précurseur carboné. La carbonisation de ce biopolymère a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire, et les mécanismes complexes associés aux processus thermiques de décomposition ont été largement décrits dans la littérature. La fonctionnalisation des solides issus de la thermolyse peut être aisément contrôlée par un traitement oxydant sous air, ce qui permet d'obtenir des supports caractérisés par des chimies de surface variables dans des conditions simples.

Nous avons délibérément choisi d'étudier le rôle joué par les propriétés des supports aux différentes étapes de la préparation de catalyseurs supportés de type Cu/C. Pour cela, les supports ont été imprégnés à l'aide d'un précurseur de catalyseur largement utilisé dans la

littérature, le nitrate de cuivre. Les activités des différents catalyseurs supportés ont été comparées dans le cadre d'une réaction simple, la dégradation catalytique des alcools. Le choix de ce système réactionnel modèle, n'est pour nous qu'un moyen de mettre en évidence les relations support – site actif.

La caractérisation des solides carbonés et des catalyseurs supportés nécessite évidemment l'utilisation de techniques analytiques nombreuses et complémentaires. La spectroscopie infrarouge en mode DRIFT (réflexion diffuse) est particulièrement bien adaptée à cette étude, car elle permet de suivre l'évolution fonctionnelle d'un solide à toutes les étapes de la thermolyse et de la préparation des catalyseurs. De plus, cette technique peut également être utilisée pour étudier les processus d'adsorption et certains mécanismes catalytiques.

Le premier chapitre de ce travail est consacré à la mise au point de conditions opératoires optimisées, afin d'exploiter au mieux les potentialités de cette méthode d'analyse. Dans ce cadre, nous discutons des influences des paramètres instrumentaux et des conditions opératoires sur la qualité des résultats. Celle-ci est définie par des critères objectifs, tels que la séparation, la forme et la largeur des bandes, ainsi que la répétabilité des expériences. Par analogie avec les solides carbonés, nous avons choisi, comme molécules modèles, des composés aromatiques fonctionnalisés pour cette étude.

Dans le deuxième chapitre, la thermolyse de la cellulose a été étudiée. Nous décrivons les résultats obtenus pour l'optimisation des rendements de carbonisation, l'évolution fonctionnelle des solides, et la mise en évidence de certains mécanismes de la décomposition thermique. Une méthode permettant l'obtention d'une surface spécifique de l'ordre de 500 m²/g en une seule étape est notamment décrite.

Le troisième chapitre est consacré à la préparation de supports hautement fonctionnalisés. Un post-traitement oxydant réalisé dans des conditions douces permet de moduler largement la chimie de surface du carbonisat, tout en limitant la consommation de carbone. Les mécanismes d'oxydation, ainsi que les propriétés physico-chimiques des solides sont caractérisés au moyen de différentes techniques d'analyse. Les solides préparés seront utilisés dans le chapitre suivant pour la préparation des catalyseurs supportés.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats obtenus pendant la préparation des catalyseurs supportés et les tests de décomposition des alcools. Nous discutons plus particulièrement du rôle joué par la chimie de surface sur la nature des sels supportés obtenus après imprégnation, ainsi que sur les processus de réduction de la phase active en présence d'une atmosphère inerte. D'autres sujets seront abordés, tels que l'influence des propriétés physico-chimiques des supports sur l'adsorption du méthanol, ou encore la sélectivité des voies de décomposition des alcools en présence ou en l'absence de cuivre.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du groupe de recherche européen (GDRE) du CNRS (PIR ECODEV) "*Adsorbants carbonés et environnement*". Deux axes ont été définis dans ce programme de collaborations internationales (Pologne, Royaume-Uni, Espagne et France) :

1) l'adsorption sélective de COV ; 2) les catalyseurs supportés sur solides carbonés. C'est dans ce dernier axe que se situe cette thèse.

Cette étude a fait l'objet de collaborations fructueuses avec :

- Le Département Chimie de l'Université de Torun, pour la détermination des isothermes d'adsorption du benzène et du méthanol, ainsi que pour les tests de décomposition des alcools (Professeur J. Zawadzki) ;
- L'Institut de Chimie Physique de Varsovie, pour les études in situ des catalyseurs supportés par DRX (Professeur J. Pielaszek, Docteur Z. Kaszukur).

CHAPITRE 1

Optimisation des conditions opératoires en DRIFT

Lexique des principaux termes utilisés en FTIR

La terminologie spécifique à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier comporte de nombreux anglicismes dont la traduction n'est pas immédiate. Ce lexique a pour objectif de proposer pour les principaux termes utilisés une description brève de chacun d'entre eux, ainsi qu'un équivalent (parfois subjectif) en français.

| | |
|--|--|
| <i>FTIR (Fourier Transform Infra-Red)</i> | IRTF (infrarouge à transformée de Fourier) |
| <i>DRIFT ou DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)</i> | Spectroscopie infrarouge de Réflexion Diffuse |
| <i>FFT (Fast Fourier Transform)</i> | Algorithme utilisé pour calculer un spectre infrarouge à partir d'un interférogramme par un méthode rapide de transformée de Fourier |
| <i>Centerburst</i> | Région centrale de l'interférogramme correspondant au maximum d'intensité |
| <i>Aperture</i> | Ouverture de diamètre ajustable intervenant sur le débit optique |
| <i>Zero Filling Factor (ZFF)</i> | Interpolation artificielle des points du spectre par ajout de zéros aux extrémités de l'interférogramme |
| <i>Undersampling Ratio (UDR)</i> | Paramètre qui fixe le pas d'échantillonnage du signal en fonction des périodes du laser |
| <i>Gain radius (GR)</i> | Nombre de points supprimés de part et d'autre du centre de l'interférogramme avant calibration par le convertisseur analogique/digital |
| <i>Igramsymetry (Phase correction)</i> | Paramètre de correction de phase qui définit le caractère symétrique ou antisymétrique de l'acquisition des interférogrammes |

| | |
|---|---|
| <i>Apodization</i> | Fonction d'apodisation (fonction instrumentale ajustable qui intervient sur la forme des bandes) |
| <i>ILS (Instrument Line Shape)</i> | Largeur minimale des raies dans le spectre (dépend à la fois de la résolution et de la fonction d'apodisation) |
| <i>scan number</i> | Nombre d'accumulations |
| <i>Trading Rules</i> | Relation linéaire entre le rapport signal sur bruit, la résolution, le débit optique et le temps de mesure |
| <i>SNR (Signal to Noise Ratio)</i> | Rapport signal sur bruit |
| <i>Curve-fitting</i> | Algorithme de désomation de bandes |
| <i>Smoothing</i> | Lissage |
| <i>Background</i> | Spectre de la référence (produit diluant) ou blanc |
| <i>Single-beam</i> | Mode d'acquisition correspondant à l'enregistrement séquentiel des spectres de l'échantillon et de la référence |
| <i>Delay</i> | Temps d'établissement de l'atmosphère dans le compartiment d'analyse (purge) |
| <i>Beamsplitter</i> | Séparatrice |
| <i>Off-line (off-axis)</i> | Configuration de l'accessoire optique permettant de discriminer la composante spéculaire |
| <i>On-line (on-axis)</i> | Configuration de l'accessoire optique ne permettant pas de discriminer la composante spéculaire |
| <i>Scattering</i> | Dispersion (et non pas diffusion) de la lumière |
| <i>FWHH (Full Width at Half Height)</i> | Largeur à mi-hauteur d'une bande |
| <i>Restrahlen bands</i> | Bandes distordues ou inversées |

1. Introduction

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée de routine en transmission pour l'étude qualitative et quantitative d'échantillons solides, liquides ou gazeux. Récemment, de nombreux dispositifs ont été élaborés pour élargir les champs d'applications de cette technique d'analyse chimique. Dans ce cadre, nous pouvons citer par exemple :

- la microscopie infrarouge pour l'analyse localisée d'une surface carrée de quelques microns de côté^{1,2,3,4,5} ;
- la Réflexion Totale Atténuée (ATR) permettant l'étude de couches minces et de liquides^{1,6} ;
- la Réflexion Spéculaire applicable à l'étude de matériaux réfléchissants (vernis, films de polymères, métaux)⁷ ;
- la détection photoacoustique (PAS) pour l'analyse infrarouge de matériaux très absorbants, non écrasables ou insolubles⁸.

Considérant les sujets de recherche développés dans cette thèse (matériaux carbonés, adsorption et catalyse), la technique en Réflexion Diffuse (DRIFT) apparaît comme un outil très utile pour la caractérisation des surfaces des solides carbonés, et l'étude des mécanismes d'adsorption et de la modification chimique.

- La DRIFT s'applique majoritairement aux échantillons pulvérulents, mais également à tous les solides à surface rugueuse (textiles teints, feuilles de papier imprimées...)⁹.
- Cette technique permet l'analyse de matériaux très absorbants dans le domaine infrarouge¹⁰.
- La DRIFT possède une faible profondeur d'information (inférieure au micron), ce qui permet d'analyser le matériau dans ses couches réactives¹¹.

Cependant, en raison de sa modernité (une dizaine d'années) et de la complexité de certaines notions théoriques, il est essentiel d'améliorer les procédures expérimentales, comme par exemple les méthodes de préparation des échantillons, et celles relatives à l'acquisition des interférogrammes. Dans cette dernière optique, peu d'attention a été accordée aux paramètres instrumentaux communs à ces différentes techniques FTIR utilisant le principe de

l'interféromètre de Michelson. C'est pourquoi, nous proposons dans ce chapitre de donner une description approfondie de ces paramètres. Enfin, nous décrivons la méthodologie suivie pour définir les conditions opératoires les plus adaptées à l'analyse de solides. Un intérêt particulier sera accordé à la décomposition de spectres, outil souvent indispensable à l'analyse des fonctions oxygénées des matériaux carbonés.

2. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

2.1. Mise en évidence de l'amélioration récente de l'infrarouge grâce à la transformée de Fourier

2.1.1. Avantages sur les spectromètres de type dispersif

Par rapport aux anciens spectromètres dispersifs, basés sur le principe du monochromateur, le spectromètre à Transformée de Fourier possède les avantages suivants^{11,12}:

- La majorité du flux issu de la source arrive sur l'échantillon (gain en sensibilité – « avantage de Jacquinot ») : en effet, il n'y a pas besoin de fentes pour définir la résolution, et donc l'énergie arrivant sur l'échantillon et le détecteur est beaucoup plus importante. Le système optique des spectromètres FTIR comporte des ouvertures circulaires (*aperture*) qui laissent passer un diamètre ajustable du faisceau IR, dont la taille est nettement supérieure à celle d'une fente d'un monochromateur ;
- Le rapport signal/bruit est bien supérieur à celui de la méthode séquentielle puisqu'il peut être considérablement amélioré grâce au multiplexage (« avantage de Fellgett »). En d'autres termes, avec un spectromètre IRTF, toutes les longueurs d'onde parviennent simultanément sur le détecteur, ce qui n'est pas le cas avec un spectromètre de type dispersif. En conséquence, l'obtention d'un rapport signal sur bruit identique avec un spectromètre dispersif nécessite un temps d'acquisition beaucoup plus long ;
- La résolution est constante sur tout le domaine de longueur d'onde (gain en précision) ;

- Un laser est utilisé comme standard interne de calibration et comme compteur de prise de données. Il peut déterminer la position du miroir mobile avec une précision de l'ordre de 5 nanomètres, et par conséquent les positions en nombre d'onde avec une erreur inférieure à $0,01 \text{ cm}^{-1}$ (« avantage de Connes »).

Par contre, les déterminations séquentielles des mesures sur le blanc et l'échantillon représentent un inconvénient. Pour des mesures en transmission, dans un but purement quantitatif, on pourra encore lui préférer le spectromètre dispersif à double faisceau, car les mesures sur le blanc et sur l'échantillon sont réalisées simultanément.

2.1.2. Apport de l'informatique

L'apport de l'informatique est évident, citons :

- L'exécution rapide des transformées de Fourier et ainsi l'acquisition quasi-immédiate de spectres : en conséquence, les couplages avec d'autres techniques d'analyses comme la CPG (chromatographie en phase gazeuse), l'HPLC (chromatographie liquide haute pression), ou encore l'ATG (analyse thermogravimétrique) sont possibles.
- L'archivage de spectres (conservation des spectres sous forme de fichiers, importation/exportation de données depuis/vers des logiciels différents).
- Le traitement du signal (soustraction de spectres, intégration, normalisation, calculs de déconvolution, zoom, dérivée, correction de ligne de base...).
- L'interprétation et la comparaison de spectres en utilisant une banque de données ou une spectrothèque commerciale.

2.2. L'interféromètre de Michelson

Le cœur d'un banc de spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier est constitué d'un interféromètre de Michelson^{11,12,13}. C'est un dispositif optique qui divise un rayonnement en deux chemins différents, puis qui les recombine après avoir introduit une différence de marche δ . De cette manière, une interférence se produit entre les deux rayons. Les variations d'intensité du rayonnement émergent de l'interféromètre peuvent donc être mesurées par le détecteur comme des fonctions de la différence de marche. Un laser He/Ne de faible puissance est utilisé comme étalon interne (632,8 nm), afin de repérer avec précision la position du miroir mobile par méthode interférentielle (production d'un second

interférogramme sinusoïdal très simple dû au laser). Selon le théorème de Nyquist¹¹, il faut au moins deux points par période pour traiter une longueur d'onde du spectre. Le principe mécanique de cet interféromètre, qui comporte une séparatrice (*beamsplitter*), un miroir fixe et un miroir mobile est schématisé sur la Figure 1. 1 :

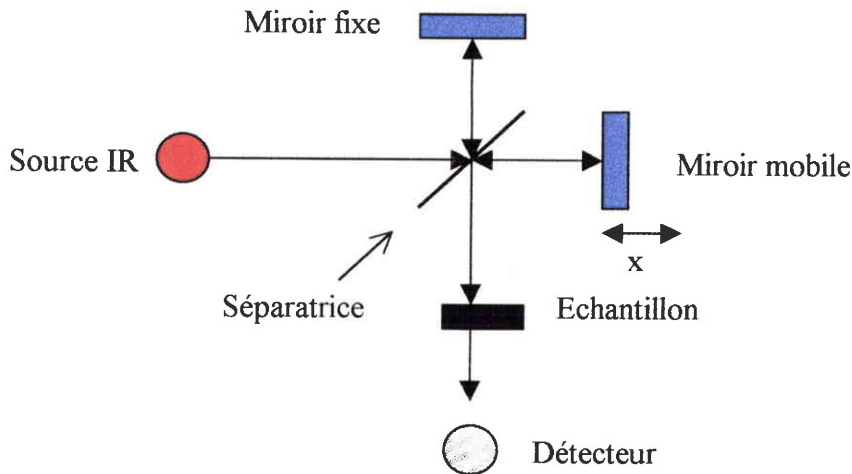


Figure 1. 1 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson

La séparatrice (qui est un miroir semi-réfléchissant) transmet la moitié du faisceau incident vers le miroir mobile, et reflète l'autre moitié vers un miroir fixe. Les deux faisceaux sont ensuite renvoyés respectivement par chaque miroir de nouveau vers la séparatrice, où ils se recombinent. Le rayonnement total peut alors traverser l'échantillon et venir frapper le détecteur, qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue (multiplexage appliqué aux signaux optiques).

Lorsque les parcours optiques de chacun des faisceaux sont égaux ($x = 0$), on dit que la différence de marche L est nulle, et il y a addition des intensités lumineuses quelle que soit la longueur d'onde. Au contraire, lorsque le miroir mobile quitte cette position particulière, un déphasage apparaît entre les deux faisceaux, car les distances ne sont désormais plus égales. Dans ce cas, il n'y aura addition des intensités et obtention d'un maximum, qu'aux valeurs correspondant aux multiples de chaque longueur d'onde particulière. Comme le miroir mobile se déplace à vitesse constante, la forme du signal obtenu pour une longueur d'onde λ est sinusoïdale. La somme sur toutes les longueurs d'onde de ces sinusoïdes (le rayonnement incident étant polychromatique) permet d'aboutir à un interférogramme qui traduit les variations de l'intensité totale en fonction du retard L . Les parties intéressantes de ce signal se situent de part et d'autre du maximum d'intensité (*centerburst*), c'est-à-dire dans les domaines

de l'interférogramme où les longueurs d'onde sont discriminées. La gestion du banc optique et l'acquisition des données sont réalisées par une interface électronique spécifique. Pendant le déplacement du miroir, un convertisseur analogique-digital, relié au détecteur, échantillonne l'interférogramme sous forme de points qui correspondent au second membre d'une équation linéaire dont les inconnues sont les amplitudes de toutes les longueurs d'onde présentes dans le signal à analyser. A partir de ces valeurs, un microprocesseur fait le calcul d'une matrice géante en suivant un algorithme particulier de transformée de Fourier rapide (FFT), pour aboutir aux amplitudes de chaque longueur d'onde de l'échelle spectrale étudiée¹⁴.

On obtient ainsi le spectre *single-beam* de l'échantillon, qui n'est modifié que par les caractéristiques de transmission de la séparatrice et de réponse du détecteur. Dans la pratique, on enregistre un *background*, c'est-à-dire un blanc (fond d'absorption), puis seulement ensuite le spectre de l'échantillon. Le spectre traditionnel du produit analysé est obtenu en effectuant la division du second par le premier.

2.3. Les paramètres instrumentaux et les traitements mathématiques communs aux techniques FTIR

L'état de symétrie d'une molécule donnée change évidemment en fonction de son environnement. En conséquence, les modes de vibration-rotation particuliers associés à chaque composé vont être partiellement bouleversés selon son état physique : gaz (adsorbé ou isolé), liquide, solide (différentes formes allotropiques). Le résultat est une modification plus ou moins importante des caractéristiques spectrales (largeurs des bandes, maxima d'absorption, intensités). Les spectres infrarouges des phases condensées sont caractérisés par l'existence de bandes larges, ce qui n'est pas le cas pour les gaz (le spectre rotationnel est composé de nombreuses raies fines). Les interactions dipôle-dipôle ou de solvation entre molécules distinctes, ainsi que les durées de vie différentes des états excités, permettent d'expliquer ces phénomènes¹⁰.

Il est donc important de dominer les facteurs influençant la forme des interférogrammes de manière à obtenir des spectres de qualité optimale. Avec cet objectif, il est possible d'agir en amont, c'est-à-dire sur les paramètres instrumentaux gérant le déroulement des acquisitions, ou bien alors en aval, en revenant dans le domaine de Fourier une fois le spectre calculé, comme c'est le cas pour certains traitements mathématiques.

2.3.1. Les paramètres instrumentaux

Ces paramètres d'appareillage sont fixés par l'utilisateur avant l'accumulation des interférogrammes. Il est en général impossible de modifier *a posteriori* leurs valeurs, la seule solution étant de lancer une nouvelle acquisition. Ces paramètres sont :

- **la résolution (R)**

C'est la plus petite séparation en nombre d'onde pour laquelle 2 lignes spectrales peuvent être distinguées (en général 4 ou 8 cm^{-1} pour les solides et les liquides, 2 cm^{-1} ou mieux pour les gaz). Elle représente l'écart qui sépare régulièrement deux points consécutifs du spectre¹⁵. Ce paramètre (qui n'est pas le seul à agir sur la résolution apparente) permet de faire varier l'amplitude de déplacement du miroir mobile. Le paramètre R (en cm^{-1}) est inversement proportionnel au retard δ (en cm) ou au déplacement du miroir mobile, selon la relation¹¹ : $R = 1/2\delta$. Lorsque la résolution est améliorée (c'est-à-dire lorsque le paramètre R diminue), la première conséquence est d'augmenter la durée d'un *scan*, car le miroir mobile se déplace à vitesse constante. Par exemple, si la valeur définie pour le paramètre R varie de 4 à 0,25 cm^{-1} , l'amplitude de déplacement du miroir mobile passera respectivement de 0,125 cm à 2 cm. La seconde conséquence est évidemment l'obtention de pics plus fins dans la mesure où leur largeur naturelle est inférieure à la résolution. C'est le premier paramètre à régler¹⁰. Sur le spectromètre que nous avons utilisé, la résolution peut varier de 32 à 0,25 cm^{-1} .

- **l'ouverture (*aperture*)**

Ce paramètre correspond au diamètre ajustable des ouvertures circulaires placées à la sortie de la source infrarouge. Quand l'ouverture définie est trop importante, les faisceaux se recombinent sur la séparatrice avec une différence de chemin, car les miroirs du spectromètre ne sont pas parfaits¹⁵. Si l'ouverture est réduite, le faisceau résultant sera plus fin et viendra taper sur une partie plus plane des miroirs paraboliques. La différence de chemin due aux miroirs avant la séparatrice sera donc plus faible, et la résolution meilleure. Les paramètres *résolution* et *ouverture* doivent être ajustés de façon synchrone. Il est ainsi inutile d'imposer une *résolution* élevée si le paramètre *ouverture* n'a pas été diminué en conséquence. De plus, ce paramètre influence le débit optique (*optical throughput*) atteignant le détecteur et donc le rapport signal sur bruit¹¹.

- **le Zero Filling Factor (ZFF)**

L'algorithme FFT (*Fast Fourier Transform*), utilisé en FTIR, transforme simultanément un interférogramme de n points en un premier fichier de $n/2$ points réels et en un second constitué de $n/2$ points imaginaires¹⁵. Les points réels correspondent aux points du spectre (c'est-à-dire un point par élément de résolution) tandis que la partie imaginaire représente l'interpolation entre les points. Dans le cas où le paramètre $ZFF = 1$ (valeur minimale de ce paramètre), un point interpolé est calculé par point réel, ce qui correspond en pratique à des points du spectre reliés linéairement. Il y aura donc perte de précision photométrique, car il est peu probable qu'un point de résolution corresponde exactement au maximum d'absorption d'une bande. Ceci explique pourquoi certaines bandes fines ne sont pas bien définies, et peuvent apparaître triangulaires ou plates à leur sommet^{10,15}. Pour y remédier, il faut calculer plus de points imaginaires, ce qui est peut être réalisé en pratique par simple ajout de lignes de zéros aux extrémités de l'interférogramme. Ainsi, pour une valeur de ZFF égale à m , $(2^m - 1) * N$ zéros seront ajoutés à un interférogramme de N points. L'augmentation du nombre de points imaginaires permet d'opérer un lissage plus ou moins prononcé du spectre. La nouvelle résolution apparente est égale au nombre de points réels multiplié par un facteur 2^{ZFF} . La fonction d'interpolation est déterminée par le paramètre *apodisation* (défini par la suite) qui ne modifie pas les lignes de zéros mais seulement les points mesurés. Un ZFF de 4 ou 8 est recommandé pour l'étude de bandes étroites hautes résolutions dans le spectre d'un gaz, ou encore pour l'acquisition des spectres de certains liquides et solides (quand la largeur de bande est proche de la résolution instrumentale disponible). Mais, bien que le *Zero Filling* permette d'augmenter la précision photométrique, ce paramètre possède également un effet négatif sur le temps de calcul des transformées de Fourier, ce qui oblige l'utilisateur à effectuer parfois un compromis.

D'autre part, lorsqu'une quantité limitée de points est utilisée pour les calculs (si une petite partie du spectre est interpolée), il est impossible d'augmenter considérablement la valeur de ce facteur ; d'autres méthodes seront alors plus efficaces, comme par exemple le lissage par un polynôme du deuxième ou troisième degré. Le *Zero Filling* est cependant la méthode de calcul la plus efficace pour l'interpolation d'un spectre entier.

- **l'Undersampling Ratio (UDR)**

Ce paramètre fixe l'échantillonnage du signal pour le détecteur analogique-digital^{10,11,15}. L'échantillonnage est réalisé grâce au laser He/Ne qui émet un rayonnement monochromatique de longueur d'onde 632,8 nm. Son interférogramme est donc une sinusoïde

qui se superpose à l'interférogramme du rayonnement IR (Figure 1. 2). Quand le paramètre $UDR = 1$, le détecteur enregistre un point toutes les périodes du laser. Si $UDR = 2$, le détecteur enregistre un point toutes les demi-périodes du laser, c'est-à-dire dès que le signal laser croise l'axe des abscisses.

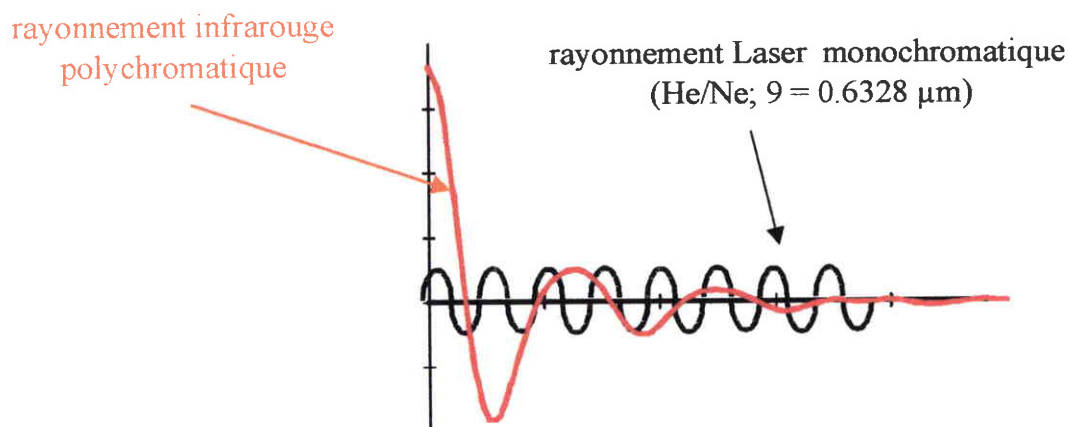


Figure 1. 2 : Superposition du signal du laser au rayonnement infrarouge

- **le Gain Radius (GR)**

Ce paramètre permet de profiter de toute la dynamique du convertisseur analogique-digital^{10,11,15}. En effet, la partie centrale de l'interférogramme (*centerburst*), qui correspond à un retard L nul, d'une part ne contient pas d'information spectrométrique, et d'autre part présente la plus forte intensité. Avant d'amplifier le signal, il est donc nécessaire de supprimer des points dans cette partie de l'interférogramme (Figure 1. 3).

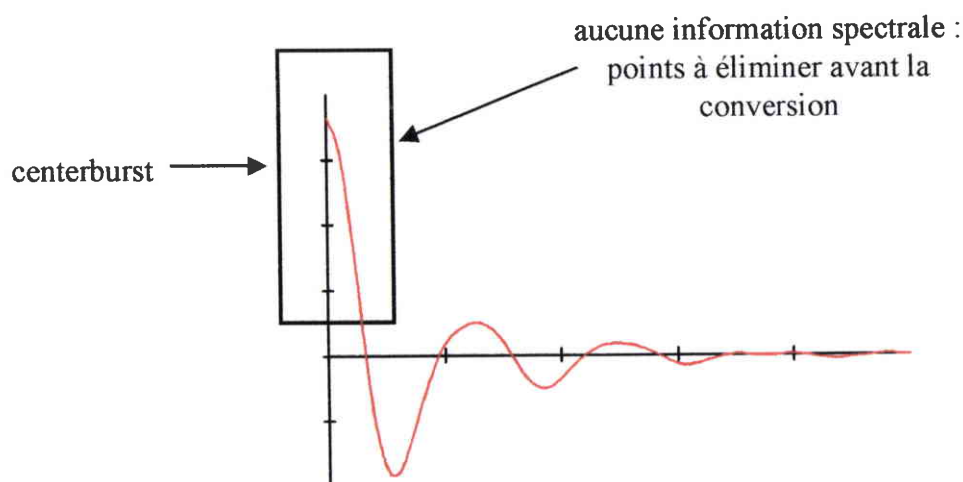


Figure 1. 3 : Points supprimés par le paramètre *Gain Radius* dans l'interférogramme

Par défaut, $GR = 40$, c'est-à-dire que 40 points de part et d'autre du centre sont éliminés avant de calibrer le convertisseur. Ce paramètre est rarement modifié pour deux raisons principales : les fichiers de données contiennent beaucoup de points par rapport à la valeur standard de ce paramètre ; l'interférogramme n'est pas toujours symétrique par rapport au *centerburst*.

- **la symétrie de l'interférogramme (*Igram Symetry*)**

Ce paramètre est lié au terme mathématique de correction de phase (deux réglages possibles, *full-sided* ou *one-sided*)^{10,11,16,17}. Ce paramètre influencerait la forme des bandes, leur intensité et leur position en nombre d'onde. Un interférogramme est théoriquement symétrique par rapport au *centerburst* ; par conséquent, le spectre final est souvent calculé à partir d'un côté unique de l'interférogramme (l'autre côté étant reconstruit par symétrie). Ces conditions par défaut donnent pour beaucoup d'instruments une acquisition de données asymétrique. La forme des bandes étroites est décrite plus précisément, quand l'acquisition des données est réalisée de part et d'autre du *centerburst*. Par contre, le rapport signal sur bruit serait meilleur pour une acquisition asymétrique.

- **l'apodisation (*apodization*)**

Pendant l'acquisition des données, l'interférogramme est seulement échantillonné sur une distance finie (et est tronqué à 0 au-delà)^{10,11,16,18}. Ce phénomène a pour origine le déplacement forcément limité du miroir mobile (la limitation spatiale étant imposée par les dimensions du banc spectrométrique). L'information présente à une large distance du *centerburst* est donc perdue. Ceci permet d'expliquer la présence de bandes, et non de raies dans les spectres finaux, car la transformée de Fourier est calculée par défaut sur le produit de convolution de l'interférogramme « réel » de l'échantillon et d'une fonction « porte » (Figure 1. 4 a). De plus, ce produit de convolution induit une discontinuité dans l'information fournie par les points réels. Après calcul de la transformée de Fourier, le résultat observé est une distorsion du profil des bandes. Ces déformations apparaissent sous formes de pieds de pics négatifs (*side-lobes*) à la base des bandes d'absorption (Figure 1. 4 a). Ces artefacts sont plus prononcés pour les bandes de largeurs à mi-hauteur (*FWHH*) proches de la résolution. En conséquence, une bande peu intense ne serait peut-être pas détectée, si sa position en nombre d'onde correspondait à celle du premier lobe négatif d'une bande voisine de plus forte intensité.

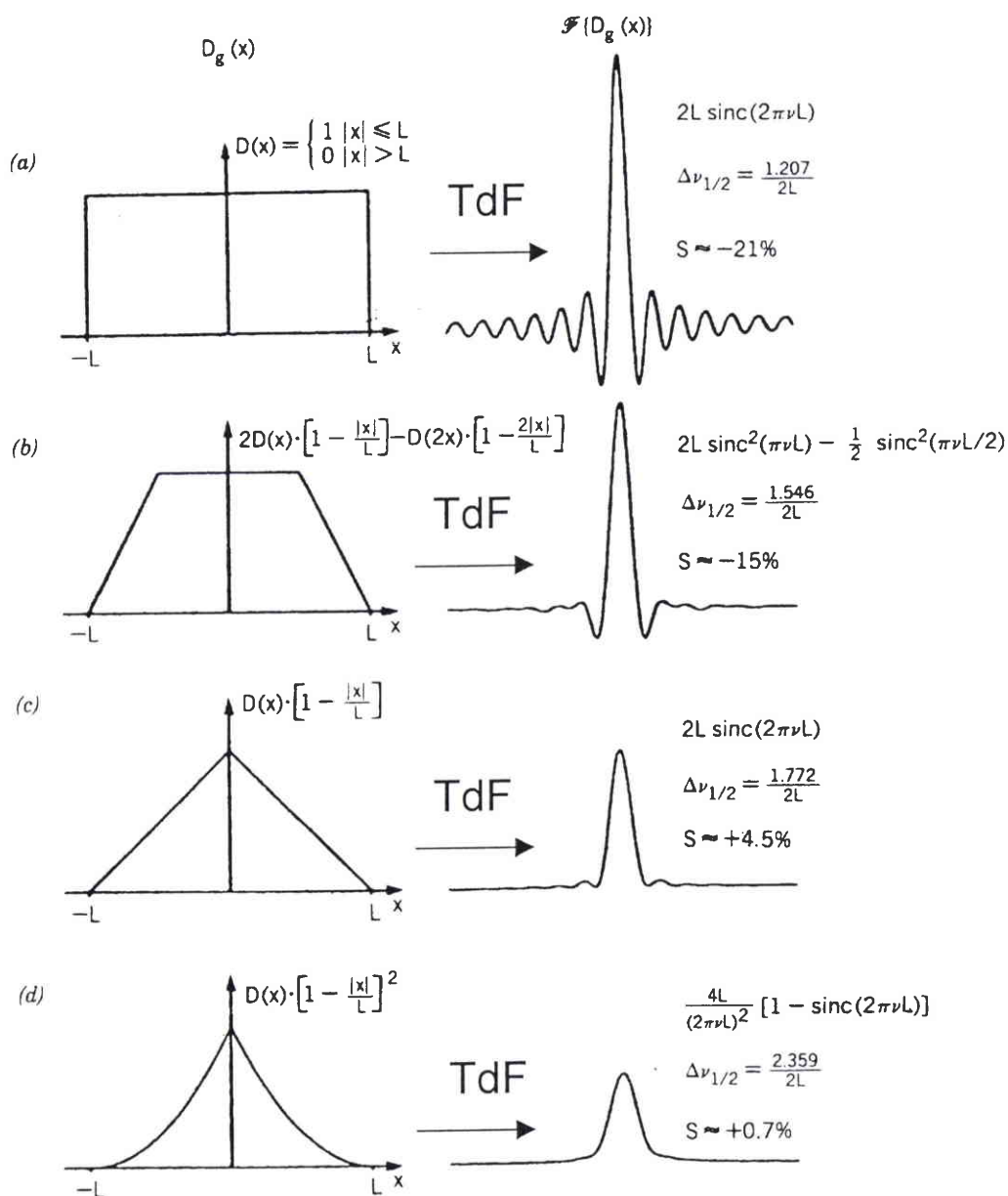


Figure 1. 4 : Forme de certaines fonctions d'apodisation et profils des bandes obtenues après calcul de la transformée de Fourier¹¹. a) fonction porte ; b) fonction trapézoïdale ; c) fonction triangulaire ; d) fonction triangulaire carrée (*Griffiths et De Haseth, 1986*).

De manière à diminuer les irrégularités de la ligne de base, il est possible de pondérer l'interférogramme avant le calcul de la transformée de Fourier, par une correction mathématique, la fonction d'apodisation. Le profil mathématique commun à ces fonctions instrumentales est le suivant (Figure 1. 4) : elles sont égales à 1 à $\delta = 0$, puis elles diminuent plus ou moins rapidement avec l'augmentation de la différence de marche. La fonction

d'*apodisation* agit peu sur la partie centrale de l'interférogramme qui détermine le profil général du spectre (qui est lui-même déjà obtenu à faible résolution), mais elle peut influencer la forme des bandes étroites, dont les largeurs à mi-hauteur sont proches de la limite de résolution. L'aspect négatif de l'*apodisation* est une diminution inévitable de la résolution apparente (car la décroissance rapide de la fonction avec la différence de marche entraîne une augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies). L'utilisateur est ainsi amené à effectuer un compromis entre des largeurs à mi-hauteur plus étroites, et des pieds de pics plus prononcés (Figure 1. 4).

Le choix de la fonction d'*apodisation* va dépendre à la fois de la nature de l'échantillon et des informations recherchées. La fonction porte utilisée par défaut (Figure 1. 4 a) convient pour les molécules en phase gazeuse, dont les bandes sont en général bien résolues. Quand le recouvrement des bandes est important, une fonction d'*apodisation* « forte » est recommandée (c'est à dire une fonction qui décroît rapidement avec l'augmentation du retard). Ainsi, la fonction d'*apodisation triangulaire* (Figure 1. 4 c) est la plus couramment employée pour l'analyse de solides, car la largeur naturelle des bandes est plus importante pour les phases condensées.

- **le nombre de balayages (scan number)**

Ce paramètre permet d'accumuler un nombre défini d'interférogrammes qui vont être moyennés point par point. En conséquence, le bruit total du spectre est réduit, et le signal est amélioré. Parmi les diverses sources de bruit, celle provenant du détecteur est de loin la plus importante (en comparaison avec le bruit causé par les fluctuations de l'intensité de la source ou de la vitesse du miroir)¹¹. Le niveau de bruit est mesuré en effectuant le rapport de deux spectres enregistrés dans des conditions strictement identiques.

Le rapport signal/bruit (*SNR*) est une fonction de plusieurs variables : la résolution, le temps de mesure, le débit optique (déterminé par la surface des miroirs de l'interféromètre et de l'angle solide maximum permis) et les contraintes optiques (comme par exemple l'aire du détecteur). La relation utilisée expérimentalement (*trading rules*) pour calculer le rapport signal sur bruit est la suivante¹⁹:

$$SNR \propto R \cdot \theta \cdot t^{1/2}$$

avec R : résolution

θ : débit optique (*aperture*)

t : temps de mesure

Par exemple, si un spectre était enregistré à $R = 2 \text{ cm}^{-1}$ avec 4 balayages, et un autre à $R = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ avec 256 scans, on obtiendrait dans les deux situations le même rapport signal/bruit, car dans le premier cas le débit optique doit être nécessairement 4 fois supérieur, et la durée d'un balayage diminuée d'un facteur 4 (effet de la résolution sur la durée de parcours du miroir mobile). A résolution constante, pour un spectre enregistré avec 1 balayage (dont le temps d'acquisition serait égal à 1 seconde), le SNR serait multiplié par 10 pour 100 balayages, puis encore par 10 pour 10000 balayages. Quand on veut minimiser le bruit dans un spectre, il faut tenir compte du fait que le spectre de l'échantillon et celui de la référence contiennent chacun une mesure de bruit dans leur calcul : c'est donc le spectre qui a été acquis avec la moindre sensibilité ou encore avec le nombre de balayages inférieur qui va définir le niveau de bruit. En général, les spectres obtenus avec les diverses méthodes FTIR (hormis la spectroscopie photoacoustique) ont un rapport signal sur bruit élevé, et il n'est pas nécessaire d'augmenter considérablement le nombre de balayages.

2.3.2. Paramètres intervenant dans le traitement mathématique des signaux

L'exploitation approfondie des spectres infrarouges est possible grâce aux microprocesseurs qui permettent une exécution rapide de certains algorithmes mathématiques. Ces programmes de traitement des signaux ne sont d'ailleurs pas seulement limités aux techniques FTIR. Quelques uns d'entre eux sont décrits ci-dessous :

- **le lissage de Stavitsky-Golay (smoothing)**

C'est une méthode de lissage statistique (basée sur une convolution) qui opère un ajustement des moindres carrés, grâce à un polynôme d'ordre n sur une fenêtre définie de points ^{10,20,21,22,23}. Le lissage sera d'autant plus prononcé que la dimension de la fenêtre sera grande, et l'ordre du polynôme faible.

L'objectif recherché en général est de diminuer le niveau de bruit d'un spectre après acquisition, sans perdre d'informations sur les intensités, les maxima d'absorption et les largeurs des bandes.

- **l'auto-déconvolution (deconvolve)**

Ce traitement du signal permet de transformer par des opérations mathématiques un spectre partiellement résolu en un « spectre idéal », grâce à une réduction synthétique de la largeur

des bandes^{24,25}. L'*auto-déconvolution* est parfois utilisée pour préciser les estimations initiales d'un algorithme de *décomposition de spectres*.

- **la décomposition de spectres (curve-fitting)**

C'est un algorithme très utile pour l'analyse de composés multiples présents dans un mélange^{26,27}. Ce traitement mathématique sera présenté en détail dans la section 6.2.3.1.

2.3.3. Conclusion

Au regard du nombre élevé des paramètres FTIR et des interactions pouvant exister entre eux, il est difficile d'évaluer de prime abord le rôle joué par chacun de ces paramètres sur la qualité des résultats. De cette étude bibliographique, il ressort que les valeurs (ou du moins certaines d'entre elles) de ces paramètres devront être définies différemment en fonction de l'état physique du composé à analyser et de la technique FTIR employée. L'importance relative en réflexion diffuse de certains de ces facteurs et de leurs interactions va être évaluée dans la section expérimentale de ce chapitre.

3. Aspects théoriques de la spectroscopie de réflexion diffuse

3.1. L'interaction lumière-matière

En spectroscopie infrarouge, l'interaction du rayonnement incident avec un solide peut être décrite généralement par la relation suivante¹¹:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T + I_S \quad \text{avec :}$$

I_0 : intensité du rayonnement incident ; I_A : intensité absorbée ; I_R : intensité réfléchie ; I_T : intensité transmise ; I_S : intensité diffusée (*scattering*).

Les intensités relatives de I_A , I_R , I_T et I_S varient selon la technique utilisée (transmission, réflexion), car les montages optiques (position du détecteur par rapport à l'échantillon) sont élaborés en fonction des composantes que l'on cherche à mesurer. Dans le cas de l'accessoire DRIFT, la composante transmise n'est pas mesurée, car on s'intéresse à la partie réfléchie du rayonnement. Il est important de distinguer les deux types de réflexions :

3.1.1. La réflexion spéculaire

La réflexion spéculaire correspond au phénomène de réflexion classique qui intervient lorsque l'onde réfléchie fait un angle avec la normale exactement égal à l'angle d'incidence (Figure 1. 5)⁷.

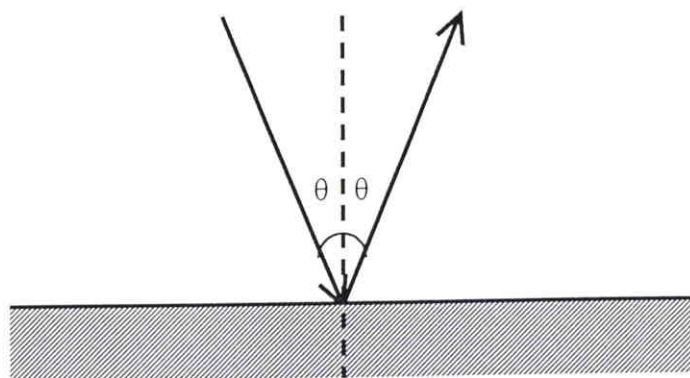


Figure 1. 5 : Les phénomènes optiques intervenant en réflexion spéculaire

Les deux ondes appartiennent alors au même plan. Grâce à un accessoire optique spécifique, l'analyse de la composante spéculaire est devenue une technique spectroscopique à part entière. Cette technique fournit des informations sur la nature de surfaces réfléchissantes qui se comportent comme des miroirs dans l'infrarouge²⁸. Elle est cependant limitée aux matériaux réfléchissants non absorbants dans le domaine infrarouge, et ne concerne que la surface externe des échantillons¹⁰.

3.1.2. La réflexion diffuse

Dans le cas de particules de diamètres bien supérieurs aux longueurs d'ondes, le rayonnement incident est partiellement réfléchi sous forme de réflexion spéculaire par les miroirs élémentaires (surfaces cristallines des particules) inclinés statistiquement dans toutes les directions par rapport à la surface macroscopique. Cependant, ce rayonnement pénètre également à l'intérieur du matériau, où il subit de nombreuses réflexions, réfractions et diffractions causées par la disposition irrégulière des particules, pour finalement émerger de la surface (Figure 1. 6). C'est ce dernier phénomène à distribution angulaire isotrope, que l'on appelle réflexion diffuse^{2,10,29}.

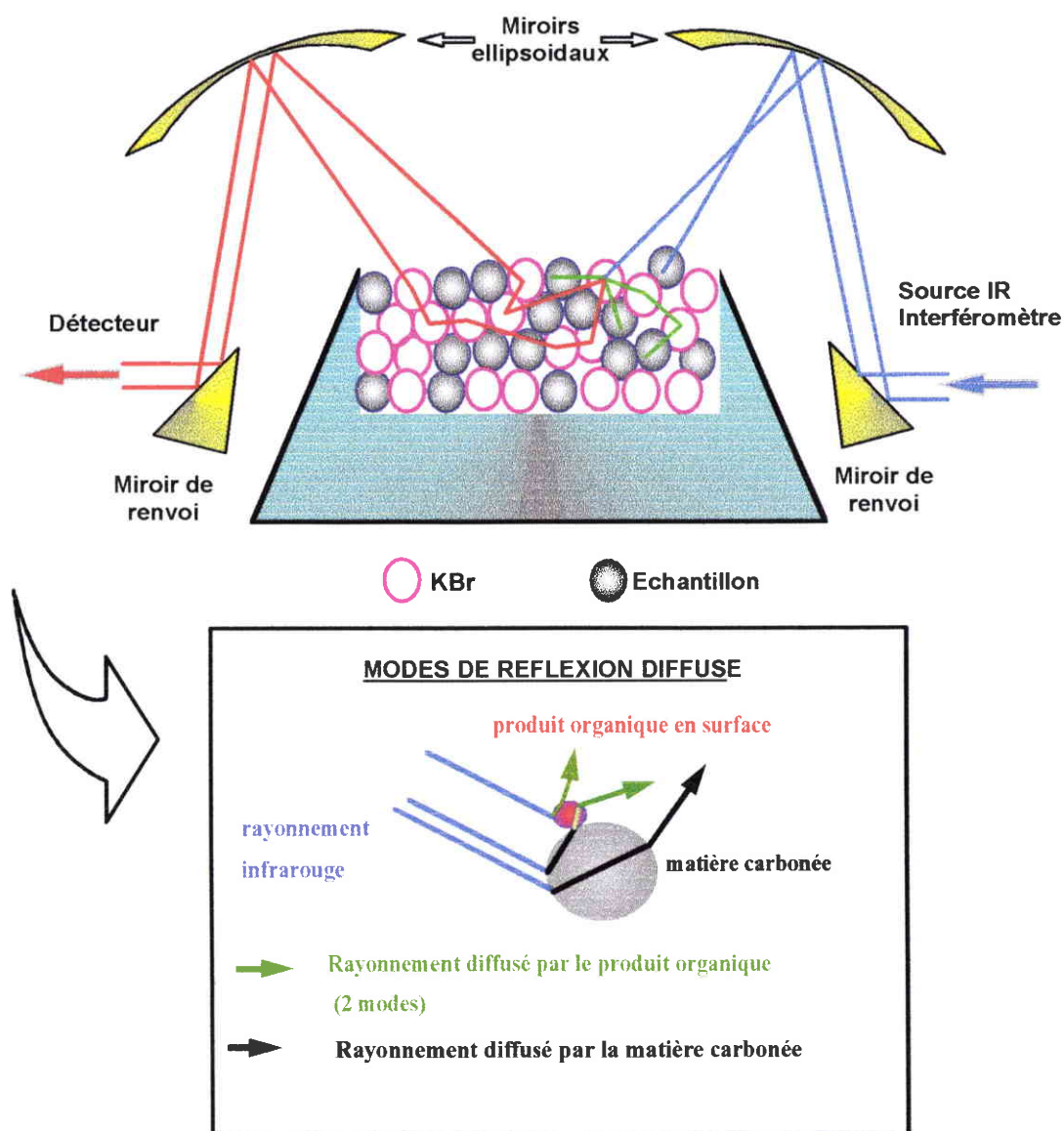


Figure 1. 6: Les phénomènes optiques intervenant en réflexion diffuse

Le rayonnement diffusé est surtout influencé par l'absorption, alors que la réflexion spéculaire l'est principalement par l'indice de réfraction²⁸. En mode DRIFT, seul le rayonnement émergent I constitué des composantes I_{RD} (réflexion diffuse), I_{RS} (réflexion spéculaire) et I_S (dispersion ou *scattering*) atteindra le détecteur.

La présence de la composante I_S est explicitée par la théorie de Mie³⁰ : au contact de particules, dont les diamètres sont proches des longueurs d'ondes du faisceau incident, le rayonnement subit un phénomène de dispersion, caractérisé par une distribution angulaire non isotrope.

Pour toutes les raisons invoquées précédemment, le spectre de réflexion diffuse n'est pas identique à celui qui serait obtenu par transmission. La composition spectrale du faisceau réfléchi est liée à la variation de l'indice de réfraction du composé avec la longueur d'onde²⁹. Dans la pratique, il est impossible de mesurer exclusivement la composante relative à la réflexion diffuse. Un pourcentage variable de réflexion spéculaire est également collecté, ce qui peut causer des déplacements photométriques, la distorsion de certaines bandes, et l'apparition de bandes inverses dites « *reststrahlen bands* »¹⁰. Cependant, il est possible de minimiser ces problèmes en adaptant un montage optique approprié au spectromètre IRTF.

3.1.3. Le montage optique

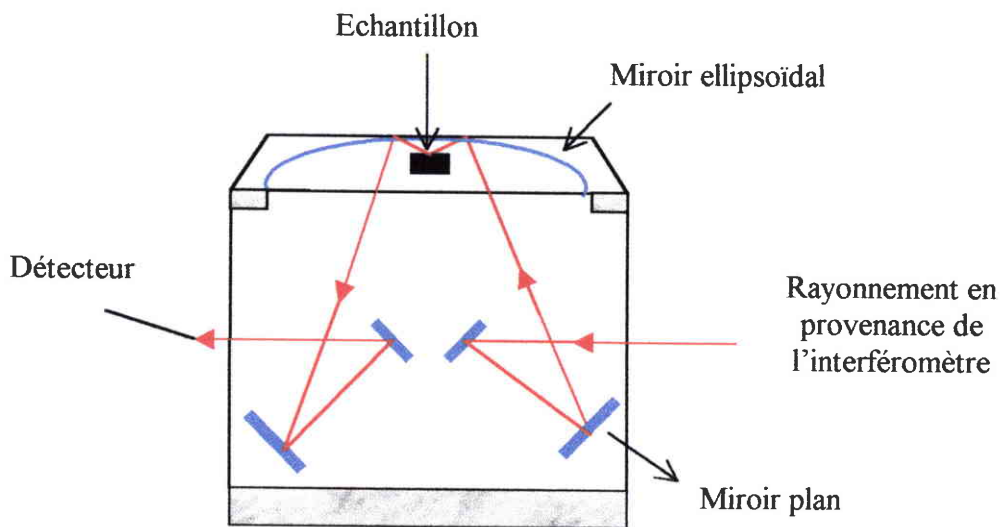


Figure 1. 7: Schéma de l'accessoire optique DRIFT utilisé

Il existe plusieurs principes de dispositifs optiques, mais seul celui utilisé pour ce travail (« The Selector » de GRASEBY SPECAC) sera décrit (Figure 1. 7). Le faisceau infrarouge en provenance de l'interféromètre est d'abord réfléchi sur deux miroirs plans, puis focalisé sur l'échantillon grâce à un premier miroir ellipsoïdal. Les radiations diffusées réfléchies sont ensuite recueillies par un second réflecteur parabolique, focalisées vers deux autres miroirs plans, avant d'atteindre finalement le détecteur. Seuls le miroir ellipsoïdal et les miroirs plans placés après l'échantillon peuvent être ajustés, les autres demeurant fixes.

3.2. Reproductibilité

Les interactions rayonnement-matière sont nettement plus complexes à gérer en DRIFT qu'en transmission (pastille), ce qui peut avoir des conséquences néfastes sur la reproductibilité des spectres. L'intensité de la composante impartie à la réflexion spéculaire dans le spectre de réflectance total dépend du type d'échantillon (réfléchissant ou non), de la qualité de sa préparation, ainsi que du réglage optique de l'accessoire³¹. Toutefois, la reproductibilité peut être considérablement améliorée, si certaines précautions sont respectées. Une première approche consiste à diluer la substance à étudier dans une matrice faiblement absorbante dans le domaine infrarouge (par exemple KBr, KCl, CsI, CaF₂, ou encore le diamant). La dilution entraîne une pénétration plus profonde du rayon incident, et contribue à augmenter la composante de la réflexion interne dans le spectre final². De plus, il est nécessaire de broyer finement l'échantillon séparément de la matrice diluante, car ces deux produits ne possèdent pas en général la même friabilité. Cette procédure opératoire permet de diminuer mécaniquement la surface des faces planes des cristaux exposés au rayonnement infrarouge, et ainsi l'effet spéculaire de surface¹¹. Il est également possible d'intervenir sur l'angle solide du rayonnement réfléchi, par l'intermédiaire des miroirs plans situés juste avant le détecteur. Lorsque l'angle solide est ajusté « *off-axis* », l'onde réfléchie faisant un angle avec la normale égal à l'angle d'incidence est partiellement éliminée, ce qui permet de réduire en grande partie l'intensité de la composante spéculaire. Cependant, une proportion plus faible du faisceau réfléchi total atteindra dans ce cas le détecteur, ce qui peut rendre délicate l'analyse de poudres caractérisées par une réflectance faible³².

Si l'on ne peut supprimer le signal provenant des composantes dispersives (lesquelles n'apportent pas d'informations spectroscopiques), il est possible de le maintenir constant en contrôlant de manière homogène la distribution en taille des particules. Cette distribution doit correspondre aux longueurs d'onde du moyen infrarouge³³. Les intensités intrinsèques et relatives des bandes observées sont fonction de la taille moyenne, de la distribution en taille, et de la densité des particules introduites dans la coupelle d'analyse^{2,13}. Il a ainsi été montré que la diminution de la taille des particules induit un amincissement des bandes, ainsi qu'une augmentation de leur intensité³⁴. Le respect des conditions de préparation de l'échantillon est encore plus impératif pour les matériaux fortement absorbants.

3.3. L'analyse quantitative - la relation de Kubelka-Munk

3.3.1. Formulation

Déduite de l'aspect macroscopique, la relation semi-empirique de Kubelka-Munk³⁵, couramment utilisée pour l'analyse de solides par DRIFT, est équivalente à la loi de Beer-Lambert pour les liquides et les gaz. Elle permet de relier la concentration C d'une espèce aux intensités de ses bandes caractéristiques, pour un échantillon dilué d'épaisseur considérée infinie, ce qui est pratiquement toujours le cas en réflexion diffuse³⁴.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{2,303aC}{s}$$

R_{∞} est la réflectance absolue à épaisseur infinie (c'est-à-dire l'épaisseur limite à partir de laquelle le spectre n'est plus modifié); a est le coefficient d'extinction de la bande considérée; s est le coefficient de diffusion et k est le coefficient d'absorption molaire.

$f(R_{\infty})$ est approximativement proportionnelle à la concentration de l'échantillon, et les spectres en unités Kubelka-Munk sont équivalents aux spectres d'absorption tracés en unités d'absorbance.

En pratique R_{∞} est remplacé par R_{∞}' , où $R_{\infty}' = \frac{R_{\infty}'(\text{échantillon})}{R_{\infty}'(\text{standard})}$

$R_{\infty}'(\text{échantillon})$ représente le spectre en réflexion diffuse de l'échantillon et $R_{\infty}'(\text{standard})$ est le spectre en réflexion d'un composé non absorbant dans l'infrarouge comme référence³³.

3.3.2. Domaine de validité de Kubelka-Munk

Comme dans le cas de la loi de Beer-Lambert, le domaine de linéarité de la fonction K-M est limité, et s'écarte de l'idéalité pour de fortes concentrations. Cependant, l'étendue du domaine de validité sera fonction de l'absorption du matériau étudié. D'autre part, les bandes intenses entraînent une diminution du seuil de saturation, car la réflectance de Fresnel (ou spéculaire) augmente rapidement près des maximums d'absorption. Ce phénomène entraîne l'apparition d'une dispersion anormale, dont l'existence est mise en évidence par la présence de bandes distordues ou négatives (*reststrahlen bands*), ainsi que par un déplacement photométrique³⁶. L'interdépendance du coefficient de diffusion s avec le coefficient d'absorption a est la cause

majeure de la non-linéarité de la relation de K-M^{37,38}. En pratique, le domaine de linéarité est nettement étendu quand l'accessoire optique est réglé *off-line* (par opposition au réglage *on-axis*), car l'effet spéculaire est partiellement éliminé. En pratique, l'analyse quantitative est envisageable seulement dans le cas où la densité et la granulométrie de l'échantillon et de la référence sont bien contrôlées. En effet, il est nécessaire de remplir ces conditions afin de considérer le coefficient de diffusion s constant sur le domaine de longueurs d'onde^{39,40}. Ainsi, il sera possible de conserver un rapport d'intensités relatives identique, sur un certain domaine de concentrations^{33,41,32}.

Les spectres de certains échantillons purs et de ces mêmes échantillons dilués dans KBr sont parfois très différents. Cette tendance est plus sensible pour les composés inorganiques (en comparaison avec les composés organiques)³⁹.

Une autre cause de la non-linéarité de la relation de K-M pourrait avoir pour origine la diminution de la profondeur d'information quand la concentration du produit augmente dans la matrice de KBr³⁶.

4. Quelques applications de la DRIFT

La spectroscopie infrarouge utilisée en mode DRIFT s'applique à tous les échantillons diffusant le rayonnement IR. Comparés aux spectres obtenus en transmission, les spectres de réflexion diffuse présentent le plus souvent une ligne de base plate entre 2000 et 4000 cm^{-1} , (cette technique étant moins sensible à la dispersion de la lumière que la méthode classique en transmission)⁴¹. La préparation des échantillons est beaucoup plus délicate en transmission (il serait nécessaire de préparer des particules de 0,5 μm) qu'en DRIFT (10-20 μm) pour obtenir un spectre de qualité équivalente¹⁰. A ces difficultés de broyage de l'échantillon, vient encore s'ajouter en transmission le problème inhérent à la mise en œuvre des pastilles.

Le seuil de détection de la technique en réflexion diffuse peut descendre jusqu'au ng pour certains types d'échantillons très absorbants^{9,10}. Les applications industrielles de la spectroscopie infrarouge de réflexion diffuse sont nombreuses : la détermination chimique des poudres pharmaceutiques¹⁰, des polymères plastiques¹⁰, des fibres¹⁰, des gemmes... Cette technique d'analyse permet également de caractériser des défauts dans le revêtement d'une résine, ou de différencier le diamant naturel et synthétique⁴²... Par ses aspects théoriques, la spectroscopie de réflexion diffuse est une alternative de choix pour l'étude de matériaux absorbants dont le signal est trop faible pour être analysé en transmission¹⁰. Dans cette

optique, la technique en réflexion diffuse a été largement utilisée pour la détermination des fonctions oxygénées des matériaux carbonés⁴³.

La profondeur d'information étant de l'ordre du micron pour les matériaux non absorbants, la réflexion diffuse permet l'étude d'un grand nombre de phénomènes de surface¹¹. Il est donc possible d'étudier des espèces adsorbées. Grâce à une chambre d'environnement, l'étude *in situ* de catalyseurs solides peut être réalisée à des températures et pressions similaires aux conditions industrielles^{11,44}. La DRIFT est un outil analytique important pour la caractérisation chimique des intermédiaires réactionnels de certaines réactions catalytiques. Comparé à des dispositifs similaires fonctionnant en transmission, le système d'étude *in situ* utilisé en réflexion diffuse a l'avantage d'optimiser le contact gaz-adsorbant (la diffusion des réactifs est plus difficile dans le cas des pastilles). Les mécanismes chimiques intervenant au cours de la pyrolyse d'un matériau peuvent aussi être précisés.

La spectroscopie infrarouge en mode DRIFT a également été employée pour l'analyse de fractions liquides issues d'une séparation chromatographique^{45,46}. Pour ce type d'application, les composés liquides à l'état de traces sont déposés sur une matrice solide de KBr, puis sont analysés directement, après avoir évaporé l'excès de solvant. Une application supplémentaire concerne les matériaux solides qu'on ne peut broyer ou déplacer (peintures, résines). La méthode consiste à frotter un papier abrasif de carbure de silicium sur l'échantillon à analyser^{10,9}. Le spectre du composé à identifier est obtenu rapidement par soustraction du spectre de référence relatif au support diffusant.

5. Description de l'appareillage et des produits utilisés

5.1. Le spectromètre BIO-RAD FTS 185

Dans la suite de nos travaux (optimisation des conditions opératoires en DRIFT, analyses de solides carbonés et de catalyseurs), ce spectromètre sera utilisé. C'est pourquoi nous décrivons dans cette section en détail les principales caractéristiques de cet appareil.

5.1.1. La source infrarouge

Le même type de source est utilisée pour le travail en MIR (infrarouge moyen) et NIR (infrarouge proche). Ces sources présentent l'avantage de ne pas nécessiter un refroidissement

par eau. Elles ont l'apparence de gros filaments ou de bâtonnets de 3 à 4 cm de longueur (de 3 mm de diamètre) chauffés par effet Joule. Ce sont des céramiques, comme la source de Nernst (mélange d'oxyde de zirconium et de terres rares) ou le Globalar (barreau de carbure de silicium contenant des oxydes réfractaires). Ces sources portées à environ 1500 °C émettent dans un large domaine allant du visible à l'infrarouge. L'intensité émise varie en fonction de la température et de la longueur d'onde.

5.1.2. Le laser

Un faisceau laser (He/Ne) émettant à une longueur d'onde fixe située dans le domaine visible ($\lambda = 632,8$ nm) suit le même trajet optique que le faisceau infrarouge et joue le rôle d'étalon interne. Il remplit les fonctions suivantes :

- repérer avec précision la position du miroir mobile.
- déterminer les intervalles réguliers de déplacement du miroir pour lesquels une mesure est effectuée. En effet, le convertisseur analogique-digital du détecteur ne peut par principe enregistrer toutes les intensités pour tous les déplacements du miroir. On doit donc fixer un pas d'acquisition qui correspond à la période ou à la demi-période du laser.
- alignement dynamique sur le miroir fixe.

5.1.3. La séparatrice (*beamsplitter*)

Pour travailler dans le moyen infrarouge, on utilise une séparatrice en KBr recouverte d'une fine couche de germanium. Cette séparatrice engendre un signal parasite, qui s'annule en effectuant le rapport du spectre de l'échantillon avec celui de la référence. Les séparatrices sont facilement interchangeables, et on peut rapidement installer une séparatrice en quartz pour travailler dans le proche infrarouge, ou en mylar pour travailler dans l'infrarouge lointain. Un alignement automatique dynamique du miroir fixe est effectué régulièrement grâce au laser de manière à obtenir un signal maximal.

5.1.4. Les détecteurs

La détection repose sur l'effet thermique des radiations. Les détecteurs couramment utilisés aujourd'hui sont de type pyroélectrique ou photovoltaïques. Les détecteurs pyroélectriques sont en général constitués d'un cristal de sulfate de triglycérine deutériée (DTGS) placé entre deux électrodes, dont la polarisation naturelle varie avec la température (et donc avec l'intensité du rayonnement auquel le détecteur est soumis). Ainsi, en arrivant sur le cristal, le rayonnement IR provoque une modification des charges entre les deux électrodes formant les faces du cristal. Une différence de potentiel apparaît, proportionnelle à l'intensité lumineuse. Ce type de détecteur fonctionne à température ambiante, et possède une réponse linéaire sur toute l'échelle de longueurs d'onde (de 400 à 4000 cm^{-1} dans le moyen infrarouge). La faible inertie thermique du détecteur DTGS lui permet de répondre fidèlement aux modulations rapides de l'intensité lumineuse des appareils à transformée de Fourier.

Lorsque l'on souhaite gagner en sensibilité (gain d'un facteur 30 à 40) et en vitesse (gain d'un facteur 20), il est possible d'utiliser un détecteur de type photovoltaïque. Ce détecteur est élaboré à base d'un alliage de deux semi-conducteurs composés de mercure, cadmium et tellure (MCT), et nécessite un refroidissement à l'azote liquide ($T^{\circ} = 77 \text{ K}$). Le principe de ce détecteur quantique repose sur les propriétés d'excitation des électrons du semi-conducteur par le rayonnement infrarouge. En comparaison avec le détecteur DTGS, le détecteur MCT couvre une échelle spectrale plus limitée (de 700 à 4000 cm^{-1}).

5.1.5. La purge du compartiment d'analyse

Le spectromètre est purgé avec de l'air sec, afin d'éliminer une partie des gaz indésirables (vapeur d'eau, CO_2 ...) éventuellement présents dans l'enceinte d'analyse pendant les mesures. Un temps d'établissement, facilement ajustable par l'utilisateur à partir du logiciel, permet de réaliser la purge pendant une période donnée, au bout de laquelle l'acquisition des spectres commence.

5.1.6. L'accessoire optique DRIFT

Cet accessoire est incorporé au spectromètre BioRad FTS 185, et s'installe directement dans l'enceinte de mesure à la place du porte-échantillon pour pastilles. Le dispositif optique utilisé provient de chez Graseby Specac et porte le nom de 'Selector'. L'effet spéculaire a été

éliminé en grande partie en minimisant le signal donné par un échantillon métallique placé à l'endroit de la coupelle d'analyse. La hauteur de l'accessoire DRIFT est ajustée ensuite régulièrement sur la matrice diffusante de référence, afin d'obtenir le signal maximum.

5.1.7. Le logiciel

L'acquisition, le stockage et le traitement des spectres se fait depuis le logiciel Win-IR Level III de Bio-Rad installé sur un PC Pentium 166 MHz.

5.2. Les produits utilisés

- 2,3 diméthyl-naphtalène : pur à 98 % (SIGMA-ALDRICH).
- para-nitro-phénol : pur à 98 % (LABOSI).
- anthrone : pur à 96 % (SIGMA-ALDRICH).
- anthracène : pur à 98 % (POCH).
- bromure de potassium : (PROLABO - spectronorm).

Pour toutes les expériences, le KBr a été broyé et conservé à 110° C dans une étuve jusqu'à utilisation. La dimension des particules a été contrôlée de manière à ce que leur distribution en taille soit du même ordre que l'échelle des longueurs d'onde du moyen infrarouge (5 à 20 μm), afin de conserver le coefficient de diffusion constant.

Ces produits n'ont pas subi de purification supplémentaire, et ont été conservés dans des conditions adaptées évitant leur évolution.

6. Résultats et discussion – optimisation des conditions opératoires en DRIFT

Les études théoriques des paramètres instrumentaux et des phénomènes relatifs à la réflexion diffuse nous ont conduits à adopter une stratégie rationnelle pour optimiser l'analyse en mode DRIFT.

6.1. Travaux préliminaires

De manière à aborder avec le maximum de confiance le problème complexe représenté par l'optimisation des paramètres instrumentaux, il était nécessaire de s'assurer de la fiabilité des réponses mesurées. Les paramètres d'acquisition utilisés lors de ces premières expériences (recommandés par le constructeur) sont les suivants : $R = 8 \text{ cm}^{-1}$, diaphragme ouvert (maximal), $GR = 40$, apodisation triangulaire, $ZFF = 1$.

6.1.1. Linéarité des détecteurs

A la différence des détecteurs de type DTGS dont la réponse est toujours indépendante du nombre d'onde (c.à.d. linéaire), certains types de détecteurs MCT commerciaux ne sont pas linéarisés. La non-linéarité est dépendante de l'absorbance du matériau à analyser, de la densité de photons, et de la surface du détecteur^{47,48,49}. Cette étude préliminaire a donc pour objectif de vérifier que la réponse de notre détecteur MCT est linéaire sur tout le domaine du moyen infrarouge. Il est en effet important de s'affranchir de cette incertitude, car les réponses nécessaires à l'optimisation des paramètres instrumentaux seront mesurées à différents endroits du domaine spectral. La méthodologie développée consiste à comparer les réponses du détecteur MCT à celles du détecteur DTGS, grâce aux rapports des aires mesurées après intégration de certaines bandes particulières.

6.1.1.1. Mode opératoire

Le produit utilisé est le (2,3)-diméthylnaphtalène qui appartient à la classe des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques). Ce composé offre l'avantage de présenter des bandes d'absorption sur tout le domaine des longueurs d'ondes du moyen infrarouge (Figure

1. 8). L'analyse a été réalisée en transmission, car la linéarité du détecteur ne dépend pas de l'accessoire optique utilisé. Les tests ont été effectués sur 4 échantillons préparés de façon identique (pastilles contenant 5 % en masse de (2,3)-diméthylnaphtalène dilué dans KBr, pour une masse totale de 100 mg), afin d'étudier la reproductibilité des résultats. La référence utilisée pour obtenir le spectre d'absorbance est une pastille de KBr pur de 100 mg. Les spectres finaux en transmission s'obtiennent grâce à la division mathématique des spectres « single-beam » du composé organique et de la référence :

$$\text{spectre final} = \frac{\text{produit}}{\text{background}} * 100 \quad \left(T = \frac{I}{I_0} * 100 \right)$$

Il est cependant plus commode d'effectuer la conversion en unités d'absorbance :

$$\text{spectre d'absorbance} = \log \frac{100}{\% \text{ transmission}} \quad \left(A = \log \frac{I_0}{I} \right)$$

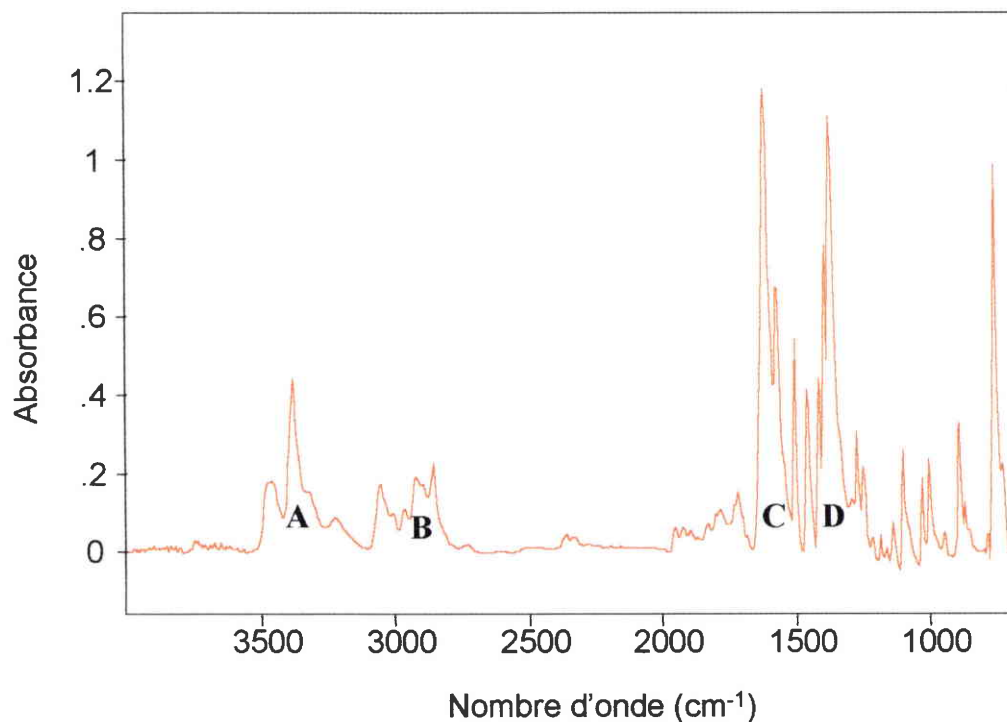


Figure 1. 8 : Spectre infrarouge en transmission du (2,3)-diméthylnaphtalène

Les aires des massifs caractéristiques ont été mesurées pour chaque échantillon tout d'abord avec le détecteur DTGS, puis avec le détecteur MCT (Figure 1. 8).

6.1.1.2. Résultats

Détecteur DTGS

| Echantillon | Massif A | Massif B | Massif C | Massif D | Rapport A/B | Rapport A/C | Rapport B/C | Rapport A/D | Rapport B/D | Rapport C/D |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 48,14 | 33,66 | 79,09 | 101,88 | 1,4302 | 0,6086 | 0,4256 | 0,4725 | 0,3304 | 0,7763 |
| 2 | 37,85 | 25,85 | 64,9 | 83,87 | 1,4642 | 0,5832 | 0,3983 | 0,4513 | 0,3082 | 0,7738 |
| 3 | 55,64 | 37,26 | 86,43 | 115,45 | 1,4933 | 0,6436 | 0,4311 | 0,4819 | 0,3227 | 0,7486 |
| 4 | 45,4 | 31,3 | 73,23 | 96,89 | 1,4505 | 0,62 | 0,4274 | 0,4686 | 0,323 | 0,7565 |

Tableau 1. 1 : Aires et rapports d'aires mesurés avec le détecteur DTGS

Détecteur MCT

| Echantillon | Massif A | Massif B | Massif C | Massif D | Rapport A/B | Rapport A/C | Rapport B/C | Rapport A/D | Rapport B/D | Rapport C/D |
|-------------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 47,7 | 32,31 | 76,48 | 102,81 | 1,4763 | 0,6237 | 0,4225 | 0,464 | 0,3143 | 0,7439 |
| 2 | 41 | 27,76 | 66,4 | 87,57 | 1,4769 | 0,6175 | 0,4181 | 0,4682 | 0,3170 | 0,7583 |
| 3 | 56,52 | 38,63 | 86,29 | 113,57 | 1,4631 | 0,6550 | 0,4476 | 0,4977 | 0,3401 | 0,7598 |
| 4 | 44,05 | 30,94 | 71,8 | 96,28 | 1,4237 | 0,6135 | 0,4309 | 0,4575 | 0,3214 | 0,7457 |

Tableau 1. 2 : Aires et rapports d'aires mesurés avec le détecteur MCT

Nous pouvons constater que les aires et les rapports calculés ne sont pas significativement différents dans tous les cas (Tableau 1. 1 et Tableau 1. 2). Pour chaque détecteur, les déviations relatives maximales calculées sur les rapports restent toujours inférieures à 4,1 % (Tableau 1. 3). Les écarts relatifs obtenus pour un rapport donné entre le détecteur DTGS et le détecteur MCT sont, quant à eux, inférieurs à 2,1 %. Les faibles déviations observées sont probablement à attribuer à la non-optimisation des paramètres instrumentaux, à la correction de ligne de base, et aux phénomènes relatifs à la diffusion de la lumière sur les pastilles. Les disparités observées entre les 4 échantillons concernant les aires brutes s'expliquent simplement par la difficulté d'obtenir des pastilles homogènes. Cependant, la reproductibilité des rapports d'aires étant globalement remarquée sur l'ensemble des échantillons, la linéarité du détecteur MCT est vérifiée.

| Détecteur | Moyenne A/B | Moyenne A/C | Moyenne B/C | Moyenne A/D | Moyenne B/D | Moyenne C/D |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| DTGS | 1,459 +/- 0,026 | 0,614 +/- 0,025 | 0,421 +/- 0,015 | 0,469 +/- 0,013 | 0,321 +/- 0,009 | 0,764 +/- 0,013 |
| MCT | 1,460 +/- 0,025 | 0,627 +/- 0,019 | 0,430 +/- 0,013 | 0,472 +/- 0,018 | 0,323 +/- 0,012 | 0,752 +/- 0,008 |

Tableau 1. 3 : Comparaison des résultats obtenus avec les deux détecteurs

6.1.2. Vérification expérimentale de la relation de Kubelka-Munk

6.1.2.1. Mode opératoire

Dans ce cas, les spectres sont enregistrés en mode DRIFT à partir du détecteur DTGS. Le composé organique employé pour tracer les droites de calibration est le para-nitro-phénol (PNP), dilué à différentes concentrations massiques dans KBr (de 0,25 % à 5 % - Figure 1. 9).

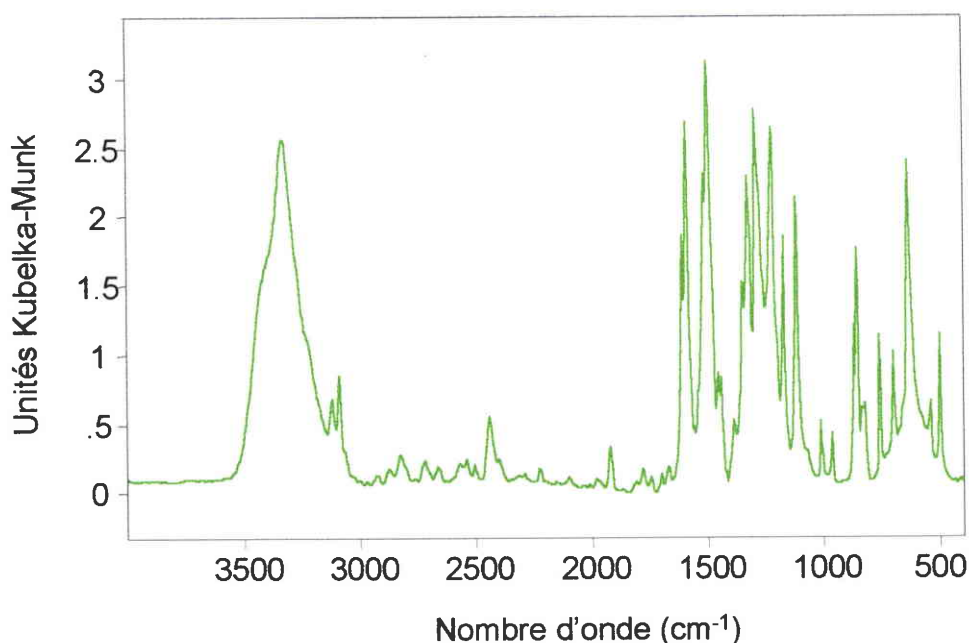


Figure 1. 9 : Spectre en mode DRIFT du para-nitro-phénol

Le bromure de potassium (séché à l'étuve à 120 °C) et le PNP sont broyés séparément puis mélangés le plus homogènement possible. Le mélange pulvérulent est ensuite introduit directement dans la coupelle d'analyse, puis nivelé avec une lame de verre de manière à

obtenir une surface plane. Les aires des bandes d'absorption utilisées pour l'étalonnage sont mesurées à la fois en unités d'absorbance et Kubelka-Munk, sans effectuer de correction de ligne de base.

6.1.2.2. Résultats

Les résultats reportés sur la Figure 1. 10 montrent que les aires mesurées à partir des spectres d'absorbance ne varient pas linéairement avec la concentration.

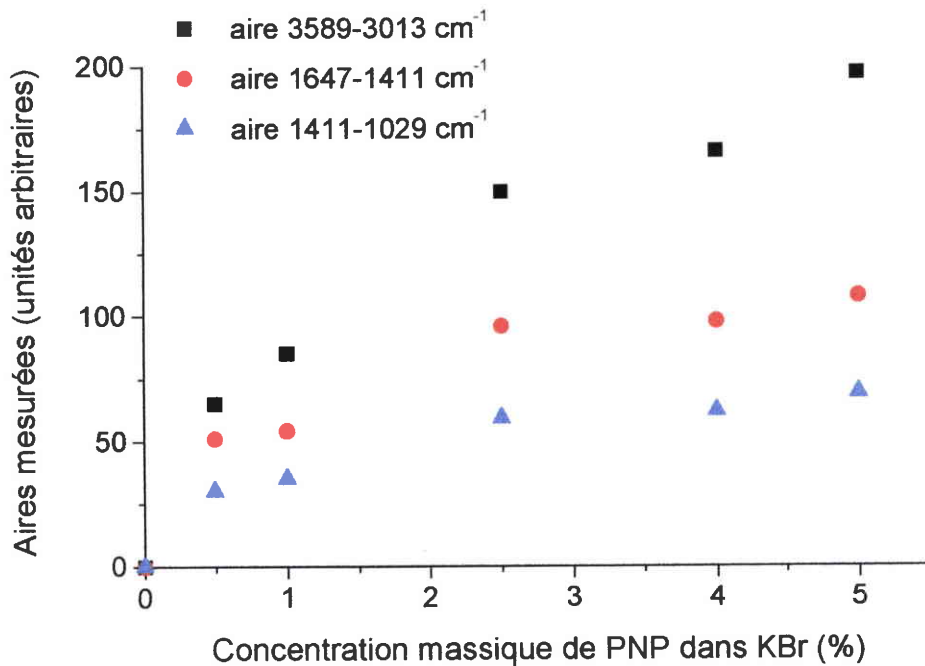


Figure 1. 10 : Aires mesurées pour 3 massifs à partir des spectres d'absorbance

Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres unités pour l'analyse quantitative. Le spectre rapporté aux unités K-M s'obtient par la relation :

$$\text{Kubelka-Munk} = \frac{(1 - \text{réflectance})^2}{2 * \text{réflectance}} \quad R = \frac{I}{I_0}$$

$$\text{Spectre de réflectance} = \frac{\text{produit}}{\text{background}}$$

La linéarité de la fonction K-M par rapport à la concentration est vérifiée (Figure 1. 11). Les incertitudes sur la détermination précise des faibles concentrations expliquent les légères déviations observées dans ce domaine.

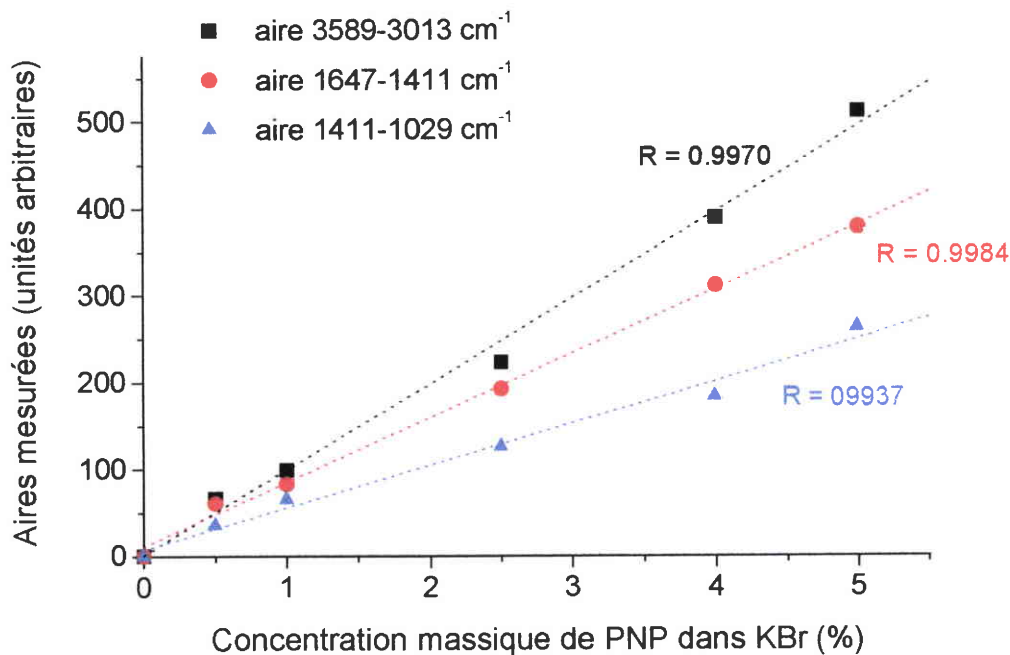


Figure 1. 11 : Aires mesurées pour les 3 massifs en unités K-M

6.2. L'optimisation des paramètres instrumentaux en réflexion diffuse

De manière à progresser plus encore dans l'analyse quantitative et qualitative en DRIFT, il était nécessaire d'optimiser les procédures d'acquisition des spectres dans les conditions particulières rencontrées en réflexion diffuse (échantillons pulvérulents, accessoire optique spécifique...). De plus, l'optimisation des paramètres d'acquisition, par l'effet induit sur les réponses mesurées, facilite l'identification après décomposition d'un spectre, des bandes propres à chaque composé dans un mélange. En raison du nombre élevé des paramètres instrumentaux et des interactions pouvant exister entre ces facteurs, nous avons choisi de construire un plan d'expériences afin d'optimiser leurs valeurs numériques. Cette méthodologie est décrite dans de nombreux ouvrages et a déjà été utilisée en spectroscopie⁵⁰. L'anthrone (hydrocarbure aromatique polycyclique) a été choisi comme composé modèle, car son spectre comporte des bandes fines sur la gamme du moyen infrarouge, en plus d'une ligne de base plane. Ce composé présente également une large variété de groupes fonctionnels (C-H

aliphatiques et aromatiques, une fonction carbonyle, des C-C aromatiques...) proches de ceux des matériaux carbonés. De façon à s'affranchir de l'influence difficilement contrôlable des propriétés physiques (granulométrie, densité...), toutes les acquisitions ont été menées sur le même échantillon.

En illustration, nous présenterons les résultats obtenus lors de la décomposition en bandes du spectre d'un mélange solide anthrone-anthracène.

6.2.1. Procédure expérimentale

6.2.1.1. Appareillage

Le détecteur MCT a été choisi pour le plan d'expériences, car il offre une meilleure sensibilité que le DTGS. L'accessoire optique DRIFT est utilisé en position *off-axis* de manière à éliminer la réflexion spéculaire. Un temps de purge de 240 secondes est appliqué avant chaque acquisition de manière à éliminer l'eau atmosphérique et le CO₂.

6.2.1.2. Echantillons

Les spectres *single-beam* d'un échantillon de KBr pur ont été utilisés comme références. L'échantillon d'anthrone a été préparé de façon à obtenir une concentration de 2,5 % en masse dans KBr. Chaque échantillon a été introduit dans la coupelle d'analyse sans avoir été tassé, mais seulement nivelé avec une lame de verre.

6.2.2. Plan d'expériences

6.2.2.1. Principe

Cette méthode statistique est largement utilisée notamment dans l'industrie pour traiter de manière programmée et rationnelle un phénomène dépendant de nombreuses variables. Schématiquement, la réalisation et l'analyse d'un plan d'expériences permet d'évaluer simultanément les effets propres à chaque paramètre ainsi que ceux de leurs interactions dans un domaine défini, en un minimum de temps et un maximum de confiance. Un modèle mathématique peut ensuite être développé afin de prédire l'influence de la variation d'un des facteurs sur une réponse donnée.

6.2.2.2. Optimisation de la sensibilité et de la sélectivité

Les critères retenus pour la sensibilité et la sélectivité sont respectivement (Figure 1. 12) :

- la hauteur des bandes (en unités K-M)
- la largeur à mi-hauteur et la profondeur de vallée.

La largeur à mi-hauteur d'un pic ne doit théoriquement pas varier quand la concentration de l'échantillon est modifiée.

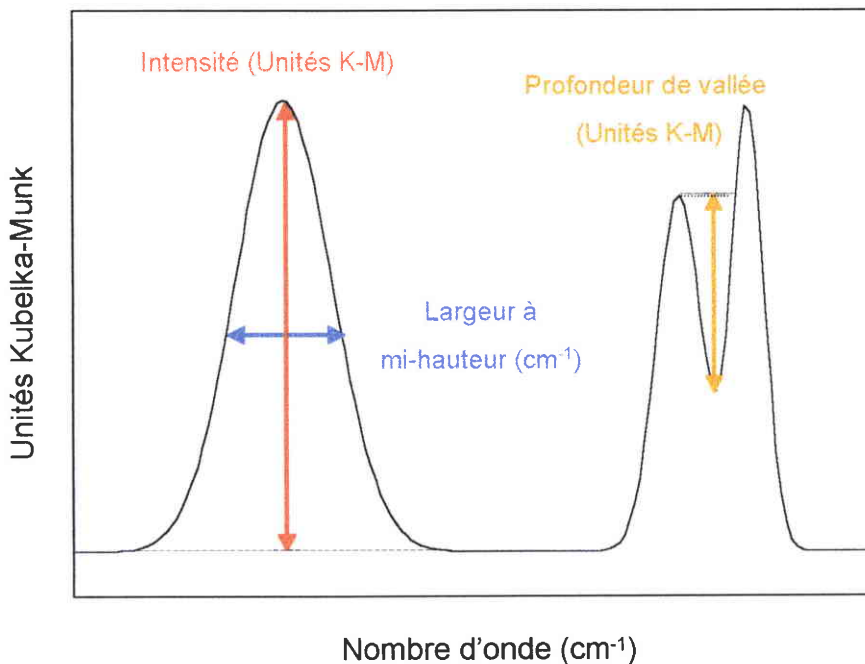


Figure 1. 12 : Réponses mesurées (exemple de la bande 2872 cm^{-1})

Le bruit de fond n'a pas été pris en compte, car il est négligeable dans nos conditions. Le critère de précision photométrique n'a pas fait non plus l'objet d'une évaluation, car la variation des paramètres d'acquisition exerce une influence minime sur la position des bandes (ce qui a été vérifié par des études préliminaires).

Le spectre de l'anthrone est donné sur la Figure 1. 13. La présence de bandes voisines très proches pour la bande 2872 cm^{-1} (correspondant à l'élongation symétrique des CH aliphatiques) et pour la bande 1153 cm^{-1} (déformation asymétrique dans le plan des CH aromatiques) rend possible l'estimation d'une profondeur de vallée. Les bandes isolées situées à 933 cm^{-1} (déformation symétrique dans le plan des CH aromatiques) et 812 cm^{-1} (déformation hors du plan des CH aromatiques) sont bien adaptées à l'évaluation de l'influence des paramètres d'acquisition sur les largeurs à mi-hauteur.

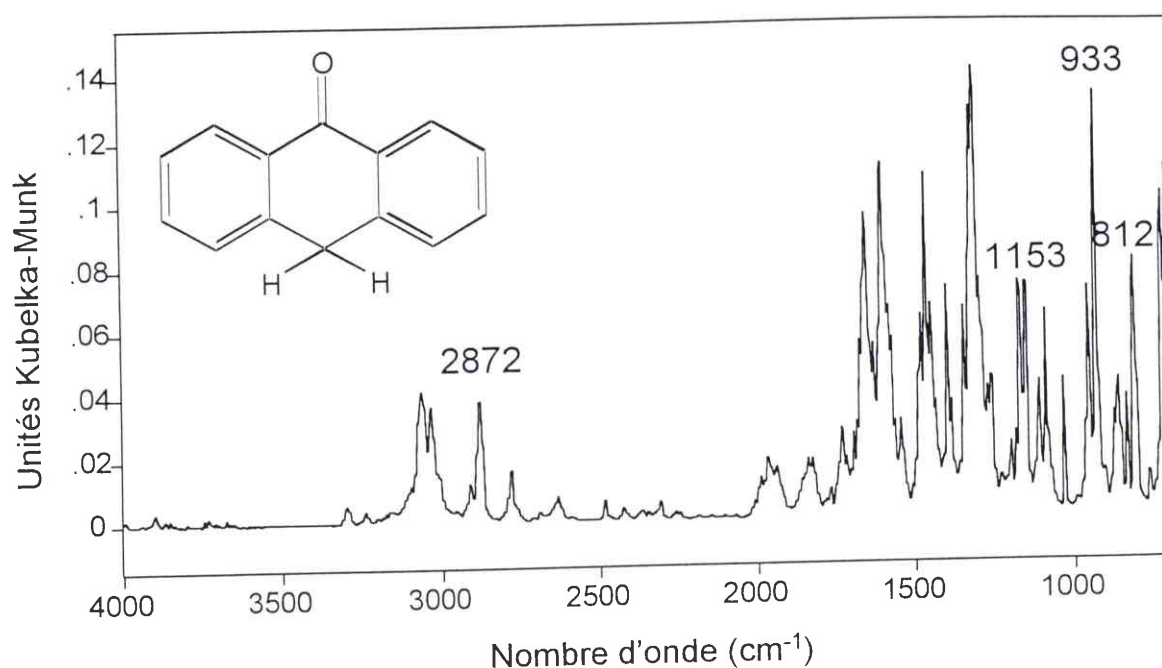


Figure 1. 13 : Spectre DRIFT de l'anthrone

6.2.2.3. Détermination des paramètres influents

Nous avons choisi délibérément de ne pas tester les effets de tous les paramètres d'acquisition, et de tous les traitements mathématiques existants. La valeur de certains de ces facteurs a été fixée (à partir d'observations réalisées pendant l'étude préliminaire) pour 3 raisons principales :

- i) la variation du paramètre n'occasionne pas d'effet significatif sur la forme et l'intensité des bandes en DRIFT :
 - c'est le cas du *Gain Radius* ; sa valeur sera fixée à 40 dans cette étude.
- ii) la valeur optimale du paramètre est supposée connue :
 - une fonction d'*apodisation* triangulaire sera utilisée. Ce choix se justifie d'une part, par la possibilité de supprimer les pieds de pics indésirables, et d'autre part par le fait que cette fonction n'induit pas un élargissement supplémentaire des bandes (qui sont naturellement larges) pour les échantillons solides (et ceci, en dépit d'un appauvrissement théorique de la résolution)¹¹.
 - concernant le paramètre de correction de phase (*IgramSymetry*), l'acquisition des données semble plus précise, quand elle est réalisée de part et d'autre du centre de l'interférogramme (symétrie double – méthode de Power), plutôt que d'un seul côté, et reconstruite de l'autre par symétrie (méthode de Mertz)¹⁶.

- la valeur du paramètre *Undersampling Ratio* sera fixée de manière à repérer la position du miroir mobile à chaque demi-période du laser ($UDR = 2$), plutôt qu'à chaque période entière ($UDR = 1$).

- la vitesse de déplacement du miroir mobile est constante car les détecteurs ont une réponse dépendant de la longueur d'onde. Elle est imposée par l'appareillage.

iii) enfin, pour toutes les acquisitions de spectre, nous avons fixé arbitrairement le nombre de *balayages* à 100. En effet, une valeur standard de ce paramètre ne peut être attribuée, car le rapport signal sur bruit dépend à la fois de la concentration et des propriétés optiques des solides étudiés. L'influence du temps de mesure sur les paramètres testés dans le plan d'expériences sera discutée lors de l'interprétation des résultats.

Le plan d'expériences va permettre en définitive d'évaluer les effets de 3 facteurs (deux paramètres d'acquisition, et un traitement mathématique), ainsi que les effets de leurs interactions.

6.2.2.4. Construction du plan d'expériences

Les influences respectives des paramètres *Résolution*, *Zero Filling*, et du *filtre de Savitzky-Golay* sur les réponses mesurées seront évaluées à partir d'un plan fractionnaire de résolution 2 (Tableau 1. 4) : 3 facteurs sont donc testés en 4 expériences.

| Numéro de l'expérience | Résolution (E_1) | Filtre de Savitzky-Golay (E_2) | Zero Filling Factor (E_3) |
|------------------------|----------------------|--|-------------------------------|
| 1 | + | - | - |
| 2 | - | - | + |
| 3 | - | + | - |
| 4 | + | + | + |
| Niveau - | 1 cm^{-1} | Pas de lissage | 1 |
| Niveau + | 4 cm^{-1} | Polynôme de degré 3 appliqué à une fenêtre de 7 points | 4 |
| Point central | 2 cm^{-1} | Pas de lissage | 2 |

Tableau 1. 4 : Matrice du plan d'expériences

L'inconvénient de ces plans fractionnaires est l'alliase effectuée entre les effets des facteurs principaux et les effets des interactions doubles. Ainsi, l'effet calculé pour le paramètre *Résolution* (E_1) sera en réalité celui de la *Résolution* et de l'interaction des deux autres facteurs ($E_1 + E_2 * E_3$). De même on a $E_3 = E_1 * E_2$, et $E_2 = E_1 * E_3$. Ce point sera discuté dans la suite (Section 6.2.2.5). Les interactions triples sont négligées. L'ordre des expériences a été tiré au sort et correspond à l'enchaînement 2, 1, 3 et 4.

Aux 4 expériences permettant de tester les effets des paramètres d'acquisition, sont associés 4 points centraux. Ces points centraux représentent dans la mesure du possible le niveau moyen de chaque facteur. Ils permettent le calcul des erreurs expérimentales. Ainsi, l'écart type σ_{n-1} calculé sur les points centraux permet de mesurer la dispersion des valeurs, et donc d'estimer la reproductibilité des résultats.

Les 8 spectres de références obtenus sur KBr pur (correspondant aux 4 points centraux et aux 4 expériences) ont été enregistrés successivement avec leurs paramètres d'acquisition respectifs en mode *single-beam*, sans sortir la coupelle d'analyse de l'enceinte du spectromètre. La procédure a été répétée de manière identique avec l'échantillon contenant l'anthrone. Les spectres finaux ont été obtenus par conversion préalable des spectres *single-beam* en unités d'absorbance. Nous n'avons pas estimé nécessaire de corriger la ligne de base avant la conversion en unités Kubelka-Munk, car tous les spectres ont été enregistrés à partir du même échantillon. Les réponses sont mesurées directement depuis le logiciel par rapport à la ligne de base locale.

6.2.2.5. Discussion des résultats

Les résultats du plan d'expériences sont présentés dans le Tableau 1. 5.

- Influence de la résolution

A l'examen des résultats, il apparaît clairement que le paramètre le plus influent sur les intensités, les largeurs à mi-hauteur, et donc les profondeurs de vallée, est la résolution (associée au paramètre *ouverture* correspondant). Ceci peut s'expliquer simplement, car l'augmentation en résolution (c'est-à-dire la diminution du paramètre R) permet d'accroître le nombre de points présents au voisinage du maximum d'absorption de la bande. En conséquence, la mesure des intensités va bénéficier de cette amélioration de la précision photométrique. L'exemple le plus représentatif de l'effet de la résolution sur les largeurs à mi-hauteur est certainement la bande située à 933 cm^{-1} , car il s'agit d'une bande isolée. L'effet du

paramètre R est d'autant plus important que les maxima d'absorption de deux bandes voisines sont proches (cas de la profondeur de vallée mesurée pour la bande 2872 cm^{-1}). En conséquence, les estimations initiales (nombre et positions des pics) nécessaires pour la décomposition d'un massif de bandes ne pourront être déterminées avec précision que dans le cas où la résolution est suffisamment élevée (car il est évidemment préférable de s'approcher de la largeur naturelle des bandes). Dans le cas d'échantillons solides pour lesquels les bandes sont relativement larges, il n'est cependant pas nécessaire d'augmenter inconsidérément la *résolution* (en accord avec les *trading rules*¹⁹). Ainsi, les profondeurs de vallée ne sont pas affectées par la variation du paramètre R de 2 à 1 cm^{-1} .

| Positions des bandes (cm^{-1}) | | 2872 | 1153 | 933 | 812 |
|--|----------------|------------------|---------------|----------------|---------------------|
| Intensités (unités K-M) $\times 10^{-4}$ | Point central | 364 +/- 2,3 | 641 +/- 1,5 | 1277 +/- 1,5 | 750 +/- 0,95 |
| | $E_1 + E_{23}$ | -6,3 +/- 1,5 | -23,6 +/- 0,8 | -77,7 +/- 0,8 | -27,5 +/- 0,5 |
| | $E_2 + E_{13}$ | non significatif | non sign. | non sign. | 2 +/- 0,5 |
| | $E_3 + E_{12}$ | -1,25 +/- 1,5 | non sign. | 5,25 +/- 0,8 | 5,5 +/- 0,5 |
| Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) | Point central | 21,05 +/- 0,03 | - | 9,46 +/- 0,04 | 12,35 +/- 0,07 |
| | $E_1 + E_{23}$ | 0,48 +/- 0,013 | - | 0,98 +/- 0,02 | 0,37 +/- 0,035 |
| | $E_2 + E_{13}$ | -0,04 +/- 0,013 | - | 0,03 +/- 0,02 | non sign. |
| | $E_3 + E_{12}$ | -0,11 +/- 0,013 | - | -0,02 +/- 0,02 | -0,065 +/- 0,035 |
| Profondeurs de vallée (unités K-M) $\times 10^{-4}$ | Point central | 70,4 +/- 0,25 | - | 1099 +/- 1,3 | - |
| | $E_1 + E_{23}$ | -19,02 +/- 0,13 | - | -95,3 +/- 0,65 | - |
| | $E_2 + E_{13}$ | 0,92 +/- 0,13 | - | non sign. | - |
| | $E_3 + E_{12}$ | 0,67 +/- 0,13 | - | 4,4 +/- 0,65 | - |

Tableau 1. 5 : Résultats du plan d'expériences sur l'antrone

- Influence du filtre de Stavitzky-Golay

Dans ce plan d'expériences, le *lissage de Stavitzky-Golay* a été calculé sur une fenêtre de 7 points, par un polynôme d'ordre 3. L'influence de ce traitement mathématique est dans la majorité des cas non significative. L'effet le plus important apparaît sur la mesure de la

profondeur de vallée relative à la bande 2872 cm^{-1} ($E_2 + E_{13} = 1,31 \%$). Une explication possible repose sur l'alliase effectuée entre facteurs. L'effet important de la résolution (27 %) se répercute ainsi sur l'interaction E_{13} qui peut être supérieure à E_2 dans ce cas particulier.

Le filtre de Stavitzky-Golay est relativement inefficace quand il est appliqué à la totalité du spectre. Comme pour le nombre de *balayages*, l'utilisation du filtre doit être optimisée dans chaque cas particulier. L'influence des paramètres de lissage sur les réponses mesurées est fonction des valeurs attribuées aux autres paramètres instrumentaux ainsi que de la largeur à mi-hauteur des bandes. L'utilisation de ce traitement mathématique impose la perte de $(n-1)/2$ points dans la fenêtre de nombre d'onde étudiée²⁰. En conséquence, le lissage entraîne une diminution de la résolution qui sera plus prononcée pour les bandes étroites.

- Influence du Zero Filling

L'effet de ce facteur est faible sur les réponses mesurées. Le *Zero Filling* améliore la précision sur la mesure de la position du maximum réel de la bande, ce qui permet d'obtenir en conséquence une meilleure détermination des intensités. Ce facteur augmente la résolution apparente (par interpolation), ce qui le différencie du facteur R jouant sur la résolution réelle. L'effet de ce paramètre est plus important quand le sommet de la bande paraît aplati et quand la résolution est faible. L'amélioration de l'interpolation entre les points par ajout de zéros aux extrémités de l'interférogramme permet également de donner des largeurs et des profondeurs de vallée plus proches de la réalité.

6.2.2.6. Conclusions

Le plan d'expériences a montré que la variation des paramètres d'acquisition (notamment la résolution) exerce une influence sensible sur les réponses mesurées (Figure 1. 14). Ainsi, la largeur à mi-hauteur de la bande 933 cm^{-1} est diminuée de près de 10 % quand le paramètre R passe de 4 à 1 cm^{-1} . Les spectres obtenus avec une résolution élevée (c.à.d. inférieure à 4 cm^{-1}) sont caractérisés par une augmentation sensible des profondeurs de vallée entre bandes voisines (+ 27 % pour la bande située à 2872 cm^{-1} quand $R = 2$ ou 1 cm^{-1}).

Pour conclure, les valeurs des paramètres instrumentaux conseillées pour les analyses en DRIFT sont :

- ✓ $R = 2$ ou 1 cm^{-1}
- ✓ $ZFF = 4$
- ✓ pas de filtre de Stavitzky-Golay

Les paramètres du filtre de Stavitzky-Golay doivent être ajustés en fonction du nombre et de la largeur des bandes présentes à l'intérieur d'un domaine spectral particulier.

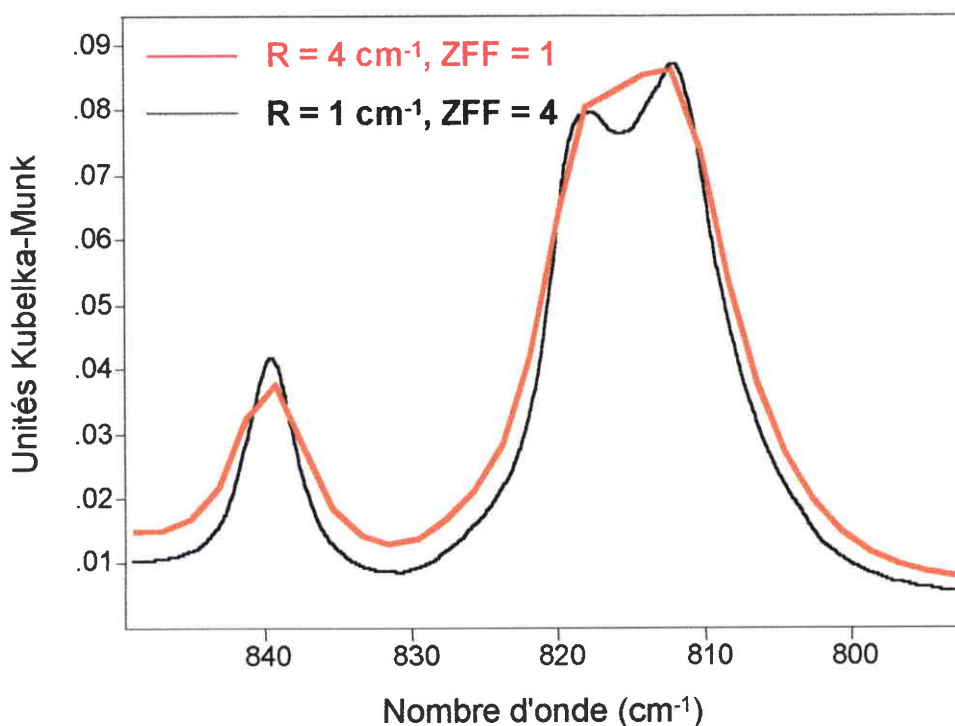


Figure 1. 14 : Influence de la variation des paramètres d'acquisition dans la région 790-850 cm^{-1}

6.2.3. Application des résultats du plan d'expériences à la décomposition en bandes du spectre d'un mélange anhrone-anthracène

L'objectif développé dans cette partie est d'illustrer les résultats obtenus dans la section précédente dans le cas d'une application avancée, la décomposition d'un spectre en bandes simples. En effet, ce traitement mathématique est souvent indispensable à l'analyse de surface d'un matériau carboné, car le recouvrement des bandes est important dans la région analytique correspondant aux fonctions oxygénées. Nous montrons dans cette section, que l'optimisation des paramètres instrumentaux permet d'obtenir des spectres DRIFT de qualité suffisante pour effectuer ce type d'opération dans des conditions satisfaisantes.

6.2.3.1. La décomposition de spectres : principe et limitations

La décomposition en bandes (*curve-fitting*) est un outil mathématique puissant qui permet théoriquement de retrouver par itérations successives les composantes individuelles d'une somme. Cette méthode d'ajustement non-linéaire des moindres carrés (basée sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt²⁶) peut être appliquée à différentes techniques spectroscopiques (IR⁵¹, RMN, XPS⁵²...) pour l'analyse semi-quantitative des constituants d'un mélange, ou encore pour les déterminations des fonctions de surface de matériaux carbonés et des états d'oxydation d'un catalyseur. L'utilisateur doit cependant définir certaines estimations initiales (nombre et forme des pics, largeurs, intensités, positions), avant que le programme n'ajuste chacune de ces variables de manière à minimiser les écarts entre l'enveloppe complexe de départ et la somme des composantes simples. La principale limitation de l'algorithme de Levenberg-Marquardt est la convergence rapide vers une solution possible parmi un ensemble de solutions. En d'autres termes, le programme conduit à une solution qui dépend largement des estimations initiales définies par l'utilisateur, sans fournir l'assurance de la meilleure solution. Un autre inconvénient provient du fait que la qualité de l'ajustement (ou « *fit* ») augmente avec le nombre de pics défini par les estimations initiales. Il est ainsi possible d'obtenir un très bon ajustement en augmentant le nombre de pics, mais les résultats n'auront pas de signification physique. Pour toutes ces raisons, il est fortement conseillé d'utiliser des méthodes qui permettent d'améliorer la précision des estimations initiales, comme l'étude de la dérivée seconde du signal, ou encore l'auto-déconvolution des bandes²⁶. Des renseignements semi-quantitatifs peuvent ainsi être obtenus sur les largeurs à mi-hauteur (essentiellement pour les bandes apparentes dans l'enveloppe), le nombre, la position et les intensités des bandes^{26,27}. De manière à profiter au mieux de ces outils mathématiques, il est donc important de réaliser l'acquisition des spectres initiaux dans de bonnes conditions, c'est-à-dire avec une résolution suffisamment élevée. Les profondeurs de vallées seront en conséquence mieux définies, ce qui permettra de déterminer avec plus de précision la position réelle de ces bandes par l'intermédiaire de la dérivée seconde du signal. Cependant, l'augmentation en résolution induit également une diminution de la qualité du signal (à temps de mesure équivalent), qui se répercute sous forme de bruit supplémentaire dans la dérivée seconde (qui est en fait une fonction de convolution). Ainsi, pour des spectres enregistrés à des résolutions trop élevées, il est possible d'observer l'apparition de fluctuations indésirables dans la dérivée seconde. Ce bruit peut masquer la présence d'épaulements correspondant, par exemple, à la présence de larges bandes non résolues. Nous allons illustrer l'influence de l'optimisation des paramètres expérimentaux sur la décomposition dans la section suivante.

6.2.3.2. Méthodologie utilisée

Les valeurs optimisées des paramètres d'acquisition ($R = 2$ ou 1 cm^{-1} , $ZFF = 4$) ont été appliquées au cas de la décomposition des spectres relatifs à un mélange solide anthrone-anthracène. Nous avons fixé la valeur du *Zero Filling* à 4, car il est nécessaire de travailler avec une précision photométrique suffisante pour déterminer les positions des bandes dans l'enveloppe. La dérivée seconde du signal a été calculée pour chaque spectre, d'une part pour préciser les estimations initiales avant la décomposition des spectres ; et d'autre part, pour étudier l'influence des valeurs attribuées au paramètre *Résolution* (2 ou 1 cm^{-1}) sur la qualité des informations obtenues par l'intermédiaire du signal dérivé.

Dans un premier temps, la décomposition est réalisée sur les composés purs, afin de déterminer le nombre, la position et la largeur des bandes présentes dans les spectres de l'anthrone et de l'anthracène. Les composés purs ainsi que le mélange ont été préparés de manière à obtenir chaque produit à une concentration de 2 % en masse dans KBr. L'analyse est réalisée sur une région analytique particulière (entre 1200 et 1130 cm^{-1}), pouvant être considérée comme « l'empreinte digitale » des molécules organiques. Les spectres d'absorbance ont été convertis en unités Kubelka-Munk après une correction de ligne de base locale. Les enveloppes ont été modélisées par un mélange de fonctions gaussiennes et lorentziennes. Le pourcentage de fraction lorentzienne a été fixé pour obtenir un meilleur ajustement entre l'enveloppe et la simulation. Les résultats sont interprétés en fonction des écarts existants entre les produits purs et le mélange après modélisation.

6.2.3.3. Résultats

- Dérivée seconde

Les spectres DRIFT de l'anthrone (dans la région analytique $1200-1130 \text{ cm}^{-1}$) enregistrés avec $R = 1$ ou 2 cm^{-1} sont donnés respectivement sur la Figure 1. 15 et la Figure 1. 16. Dans le cas du spectre obtenu avec $R = 1 \text{ cm}^{-1}$, des fluctuations aléatoires apparaissent dans la dérivée seconde. Ce signal parasite n'est pas observable pour le spectre obtenu à $R = 2 \text{ cm}^{-1}$. Ces résultats mettent en évidence l'effet négatif de l'augmentation inconséquente de la résolution apparente (qui est influencée à la fois par le paramètre *Résolution* et le *Zero Filling*) sur le rapport signal sur bruit. Il est par conséquent préférable de travailler à $R = 2 \text{ cm}^{-1}$, d'autant plus que les spectres obtenus à résolutions supérieures n'apportent pas de d'informations supplémentaires. Toutefois, il convient de signaler que le rapport signal sur bruit du spectre obtenu à $R = 2 \text{ cm}^{-1}$ peut être obtenu de façon identique à $R = 1 \text{ cm}^{-1}$ en multipliant par 16 le temps de mesure. Cependant, cette procédure n'est évidemment pas intéressante.

D'autre part, un traitement supplémentaire de lissage peut s'avérer nécessaire, si le signal de l'échantillon à analyser est insuffisant pour obtenir une dérivée seconde convenable pour une résolution de 2 cm^{-1} .

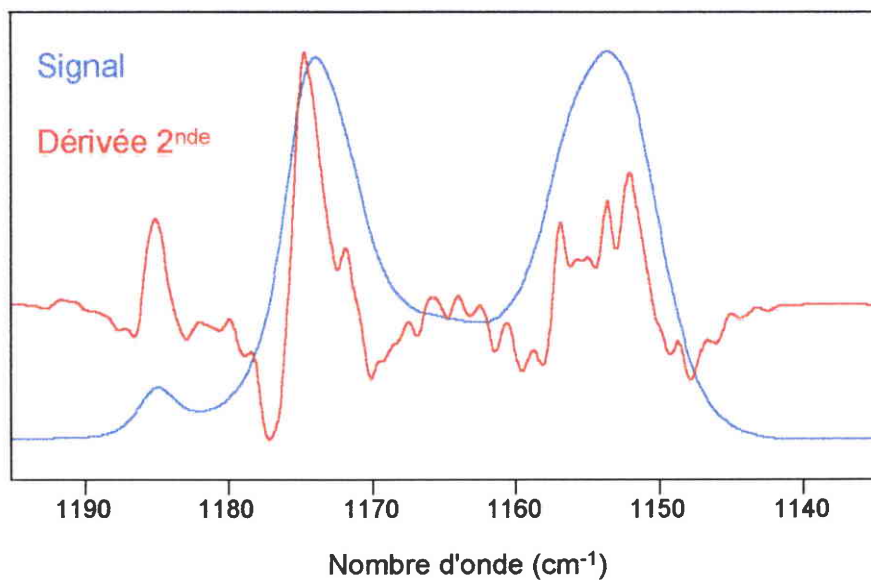


Figure 1. 15 : Spectre DRIFT de l'anthrone dans la région analytique $1200\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$.

Signal et dérivée 2^{nde} pour $R = 1\text{ cm}^{-1}$ et $ZFF = 4$

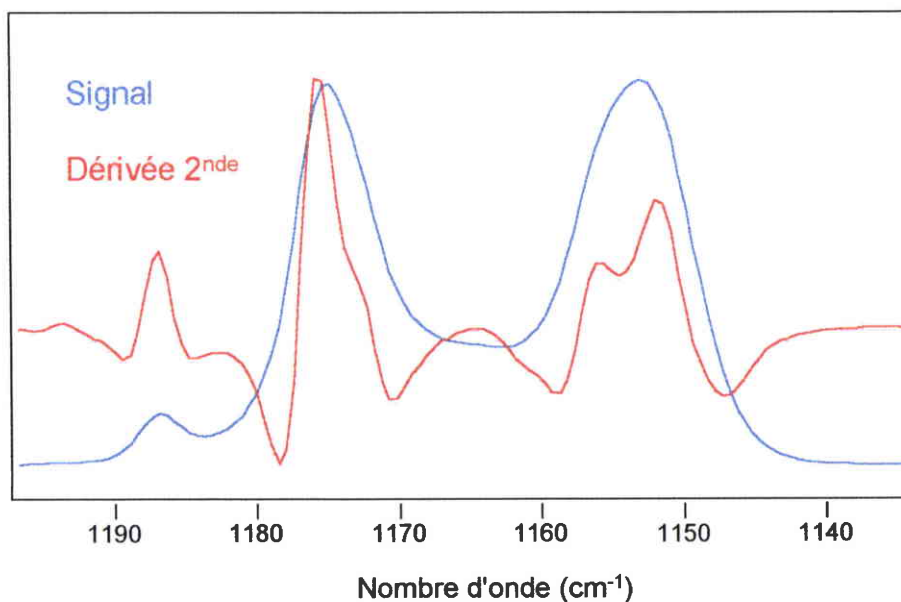


Figure 1. 16 : Spectre DRIFT de l'anthrone dans la région analytique $1200\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$.

Signal et dérivée 2^{nde} pour $R = 2\text{ cm}^{-1}$ et $ZFF = 4$

- Décomposition des spectres

Les résultats obtenus après la décomposition en bandes sont donnés sur la Figure 1. 17 dans le cas des produits purs, et sur la Figure 1. 18 dans le cas du mélange anthrone-anthracène.

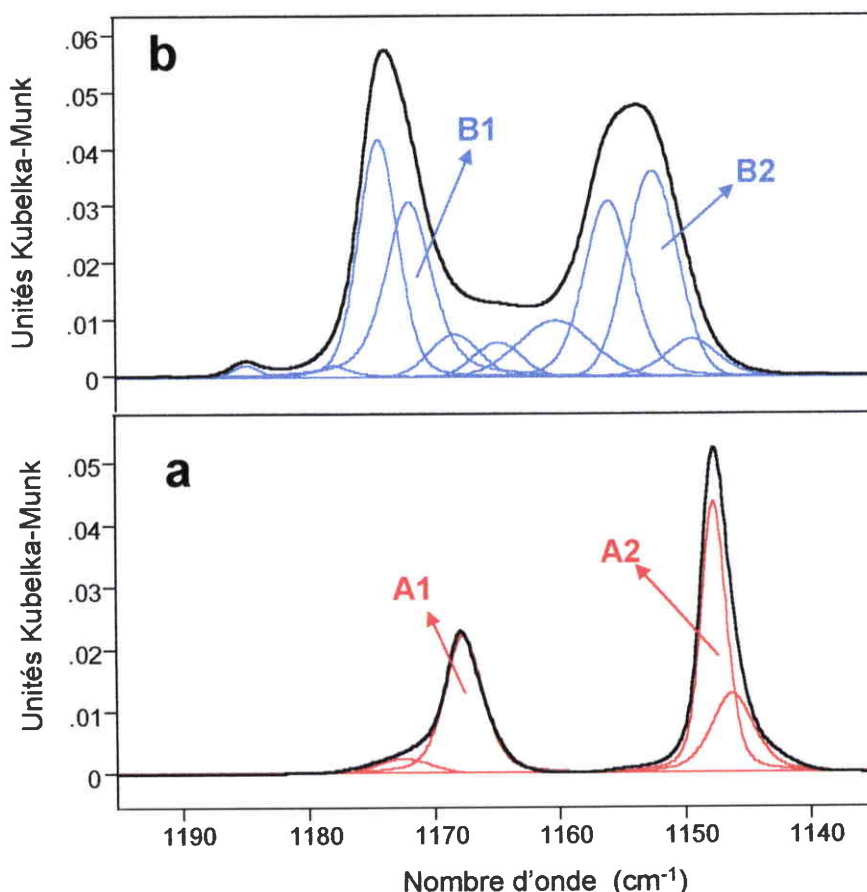


Figure 1. 17 : Décomposition en bandes des spectres des produits purs dans la région 1200-1130 cm^{-1} . a) anthracène ; b) anthrone.

Pour plus de clarté, seules les valeurs relatives à deux bandes représentatives de chaque produit pur (respectivement A1 et A2 pour l'anthracène, B1 et B2 pour l'anthrone), et aux bandes correspondantes dans le mélange sont fournies dans le Tableau 1. 6. Concernant les positions en nombre d'onde, les résultats sont tout à fait concordants entre les produits purs et le mélange. Pour les largeurs à mi-hauteur, les valeurs obtenues dans le cas du mélange et de l'anthrone seul sont très proches. En revanche, de faibles déviations (de l'ordre de 5 %) sont observées pour les bandes A1 et A2 de l'anthracène, car le recouvrement très important de ces

bandes avec certaines bandes de l'anthrone ne permet pas de définir avec suffisamment de précision les estimations initiales avant la décomposition. L'analyse quantitative sera en effet d'autant plus difficile que la distance entre les maxima d'absorption de deux bandes est proche de la largeur de la transformée de Fourier de la fonction d'apodisation.

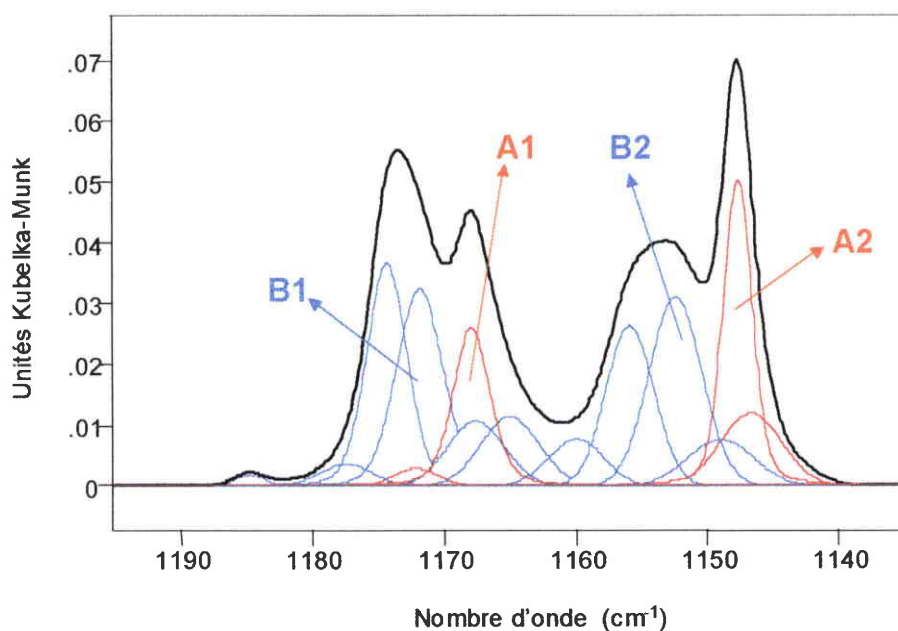


Figure 1. 18 : Décomposition en bandes du mélange dans la région 1200-1130 cm^{-1}

| Bande | Echantillons | Positions (cm^{-1}) | Intensités (Unités K-M) | Largeurs à mi-hauteur (cm^{-1}) | Aires (u.a.) | Fraction lorentzienne (%) |
|-------|--------------|--------------------------------|-------------------------|--|--------------|---------------------------|
| A1 | anthracène | 1167,6 | 0,022 | 3,54 | 0,096 | 37 |
| | mélange | 1167,9 | 0,026 | 3,3 | 0,103 | 30 |
| A2 | anthracène | 1147,6 | 0,044 | 2,41 | 0,129 | 35 |
| | mélange | 1147,6 | 0,05 | 2,59 | 0,153 | 25 |
| B1 | anthrone | 1171,8 | 0,031 | 4,3 | 0,17 | 49 |
| | mélange | 1171,8 | 0,032 | 4,2 | 0,15 | 11 |
| B2 | anthrone | 1152,5 | 0,036 | 4,7 | 0,182 | 0 |
| | mélange | 1152,4 | 0,031 | 4,73 | 0,156 | 0 |

Tableau 1. 6 : Résultats de la décomposition des spectres d'un mélange anthrone-anthracène

Enfin, signalons que les mesures de hauteurs (et donc d'aires) ne sont pas directement utilisables d'un point de vue strictement quantitatif. Il faut toutefois noter que :

- les mesures n'ont pas été reproduites (une seule préparation pour chaque échantillon) ;
- les courbes d'étalonnage pour chacun des composés purs n'ont pas été tracées ;
- pour une analyse quantitative plus rigoureuse, il est parfois préférable de mesurer l'aire d'un ensemble de bandes plutôt que l'aire d'une bande isolée (si l'ensemble de ces bandes sont caractéristiques d'une même fonction chimique).

7. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthodologie utilisée pour l'étude de solides par spectroscopie IR en mode DRIFT. Le plan d'expériences réalisé sur un produit aromatique a permis de préciser les valeurs optimales des paramètres d'acquisition dans le cas de la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse. Une résolution de 2 cm^{-1} (associée à l'ouverture correspondante) est suffisante pour approcher la largeur naturelle des bandes relatives aux échantillons solides. Le *Zero Filling* permet d'améliorer l'interpolation entre les points réels et contribue à lever certaines incertitudes inhérentes à la décomposition de spectres. En revanche, la valeur requise pour le nombre de *balayages* doit être optimisée en fonction des propriétés optiques et de la concentration du matériau à analyser. De même, le lissage des spectres ne doit pas être systématique, mais doit correspondre à des exigences réelles, telles que l'amélioration du rapport signal sur bruit (ou encore parfois la suppression artificielle de bandes indésirables dans un domaine restreint de longueurs d'onde).

De plus, même si l'optimisation de ces paramètres est importante, il est essentiel de contrôler parfaitement la granulométrie et la densité des échantillons pour obtenir des spectres de qualité, et des analyses quantitatives.

Par ailleurs, la méthodologie décrite au cours de ce chapitre peut être étendue aux autres techniques infrarouges, car les valeurs requises pour les paramètres instrumentaux dépendent de la largeur intrinsèque des bandes et de leur séparation. Par exemple, l'exploitation précise des spectres obtenus en phase gazeuse requiert une amélioration supplémentaire de la résolution, de manière à permettre la discrimination complète des bandes fines dans le spectre rotationnel.

Ces résultats vont être utilisés dans la suite de notre travail pour la caractérisation des fonctions de surfaces des matériaux carbonés et des catalyseurs supportés préparés à partir de

cellulose. De plus, la décomposition de spectres sera employée pour l'étude des fonctions oxygénées du support carboné, afin de préciser les mécanismes chimiques intervenant pendant l'oxydation.

8. Bibliographie

-
- ¹ M. Sweeney, F. Gaillard, I. Linossier, N. Boyer, I. Stevenson, Performances et applications de nouveaux objectifs pour la micro spectrométrie FT-IR : réflexion totale atténuée et réflexion sous incidence rasante, *Spectra Analyse*, **176**, p. 33-38 (1994)
- ² M.P. Fuller, P.R. Griffiths, Infrared microsampling by diffuse reflectance Fourier Transform spectrometry, *Applied Spectroscopy*, **34**(5), p. 533-539 (1980)
- ³ K. Krishnan, S.L. Hill, FTIR Microsampling techniques, *Bio-Rad Notes*, **73**(3), p. 103-165 (1990)
- ⁴ A. Piednoir, F. Creuzet, C. Licoppe, J.M. Ortéga, Locally resolved infrared spectroscopy, *Ultramicroscopy*, **57**, p. 282-286 (1995)
- ⁵ C. Roux, C. Champod, W.D. Mazzella, C.J. Lennard, Quelques applications de la microspectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (micro-IRTF) en sciences forensiques, *Analisis Magazine*, **21**(5), p. 27-30 (1993)
- ⁶ J. Bellamine, H. Greppin, P. Arrizabalaga, Etude par HATR/IRTF de la membrane plasmique des feuilles d'épinard avant et après induction florale, *Analisis Magazine*, **21**(5), p. 31-33 (1993)
- ⁷ K. Krishnan, Applications of the Kramers-Kronig dispersion relations to the analysis of FTIR specular reflectance spectra, *Bio-Rad Notes*, **51** (1987)
- ⁸ K. Krishnan, Some applications of Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **35**(6), p. 549-557 (1981)
- ⁹ C.J. Lennard, W.D. Mazzella, P.A. Margot, Some applications of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (Drifts) in forensic science, *Analisis Magazine*, **21**(5), p. 34-37 (1993)

- ¹⁰ P. Coleman, *Practical Sampling for Infrared Analysis*, P. B. Coleman Ed., CRC Press, London (1993)
- ¹¹ P. R. Griffiths , J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Ed. John Wiley & Sons, New York (1986)
- ¹² W. D. Perkins, Fourier transform infrared spectroscopy. Part 2 : Advantages of FT-IR, *Journal of Chemical Education*, **64**(11), p. 269-271 (1987)
- ¹³ J.C.G. Bünzli, Principe, mise en oeuvre et applications de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF, *Analisis Magazine*, **21** (5), p. 8-16 (1993)
- ¹⁴ F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique*, Chap. 10, Ed. Masson, Paris (1997)
- ¹⁵ Manuel Win-IR de Biorad
- ¹⁶ A. Reklat, W. Bessau, A. Kohl, Systematic errors of FTIR transmission spectra, *Mikrochim. Acta*, **14**, p. 307-309 (1997)
- ¹⁷ S. Clausen, L.H. Sorensen, Measurement of single moving particle temperatures with an FT-IR spectrometer, *Applied Spectroscopy*, **50**(9), p. 1103-1111 (1996)
- ¹⁸ W.D. Perkins, Fourier Transform Infrared Spectroscopy : part 1, *Journal of Chemical Education*, **63**(1), p. 5-10 (1986)
- ¹⁹ P.R. Griffiths, Trading Rules in infrared Fourier Transform spectroscopy, *Analytical Chemistry*, **44**(11), p. 1909-1913 (1972)
- ²⁰ H.H. Madden, Comments on the Savitzky-Golay convolution method for least squares fit smoothing and differentiation of digital data, *Analytical Chemistry*, **50**(9), p. 1383-1386 (1978)

- ²¹ J. Steinier, Y. Termonia, J. Deltour, Comments on smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure, *Analytical Chemistry*, **44**(11), p. 1906-1909 (1972)
- ²² A. Stavitzky, M.J.E. Golay, Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, *Analytical Chemistry*, **36**(8), p. 1627-1639 (1964)
- ²³ P.D. Willson, S.R. Polo, Polynomial filters of any degree, *Optical Society of America*, **71**(5), p. 599-603 (1981)
- ²⁴ D.K. Buslov, N.A. Nikonenko, Regularized method of spectral curve deconvolution, *Applied Spectroscopy*, **51**(5), p. 666-672 (1997)
- ²⁵ R. S. Jackson, P.R. Griffiths, Comparison of Fourier self-deconvolution and maximum likelihood restoration for curve fitting, *Analytical Chemistry*, **63**(22), p. 2557-2563 (1991)
- ²⁶ W.F. Maddams, The scope and limitations of curve fitting, *Applied Spectroscopy*, **34**(3), p. 245-267 (1980)
- ²⁷ J.A. Pierce, R.S. Jackson, K.W. Van Every, P.R. Griffiths, Combined deconvolution and curve fitting for quantitative analysis of unresolved spectral bands, *Analytical Chemistry*, **62**(5), p. 477-484 (1990)
- ²⁸ E.H. Korte, A. Otto, Infrared diffuse reflectance accessory for local analysis on bulky samples, *Applied Spectroscopy*, **42**(1), p. 38-43 (1988)
- ²⁹ G. Kortum, *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg Ed., New York (1969)
- ³⁰ G. Mie, *Ann. Physik*, **25**, p. 377 (1908)
- ³¹ P.W. Yang, H.H. Mantsch, F. Baudais, A critical evaluation of three types of diffuse reflectance infrared accessories, *Applied Spectroscopy*, **40**(7), p. 974-978 (1986)

- ³² P. J. Brimmer, P.R. Griffiths, N.J. Harrick, Angular dependence of diffuse reflectance infrared spectra. Part. I : Ft-Ir spectrogoniophotometer, *Applied Spectroscopy*, **40**(2), p. 258-265 (1986)
- ³³ I.M. Hamadeh, S.A. Yeboah, K.A. Trumbull, P.R. Griffiths, Preparation of calibration standards for quantitative diffuse reflectance infrared spectrometry, *Applied Spectroscopy*, **38**(4), p. 486-491 (1984)
- ³⁴ M.P. Fuller, P.R. Griffiths, Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry, *Analytical Chemistry*, **50**(13), p. 1906-1910 (1978)
- ³⁵ P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für Technische Physik*, **112**, p. 393-601 (1931)
- ³⁶ P.J. Brimmer, P.R. Griffiths, Angular dependence of diffuse reflectance infrared spectra. Part III : Linearity of Kubelka-Munk Plots, *Applied Spectroscopy*, **42**(2), p. 242-247 (1988)
- ³⁷ A.A. Koukoulas, B.D. Jordan, Effect of strong adsorption on the Kubelka-Munk scattering coefficient, *Journal of Pulp and Paper Science*, **23**(5), p. 224-232 (1997)
- ³⁸ M. Rundlöf, J.A. Bristow, A note concerning the interaction between light scattering and light adsorption in the application of the Kubelka-Munk equations, *Journal of Pulp and Paper Science*, **23**(5), p. 220-223 (1997)
- ³⁹ T. Burger, J. Kuhn, R. Caps, J. Fricke, Quantitative determination of the scattering and adsorption coefficients from diffuse reflectance and transmittance measurements : application to pharmaceutical powders, *Applied Spectroscopy*, **51**(3), p. 309-317 (1997)
- ⁴⁰ G. Göbel, J. Kuhn, J. Fricke, Dependent scattering effects in latex-sphere suspensions and scattering powders, *Waves in Random Media*, **5**, p. 413-426 (1995)
- ⁴¹ P. Iwanski, P.R. Griffiths, *Energy & Fuels*, **4**, p. 589 (1990)

⁴² S. Firth, Applications of diffuse reflectance infrared spectrometry, *International Laboratory*, p. 24-32 (1988)

⁴³ J. Zawadzki, *Chemistry & Physics of Carbon*, 21, P.A. Thrower Ed., Marcel Dekker, New York (1988)

⁴⁴ M. Pemble, *Surface Analysis*, chap. 7, J.C. Vickerman Ed., John Wiley & Sons, Chichester (1997)

⁴⁵ J.M. Chalmers, M.W. Mackenzie, Some industrial applications of FT-IR diffuse reflectance spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **39**(4), p. 634-641 (1985)

⁴⁶ G. Davidson, T.J. Jenkins, SFC/Ft-Ir - A powerful analytical tool, *Spectroscopy Europe*, p. 32-36 (1992)

⁴⁷ R.L. Richardson, H. Yang, P. R. Griffiths, Evaluation of a correction for photometric errors in Ft-Ir spectrometry introduced by a nonlinear detector response, *Applied Spectroscopy*, **52**(4), p. 565-571 (1998)

⁴⁸ R.L. Richardson, H. Yang, P.R. Griffiths, Effects of detector nonlinearity on spectra measured on three commercial Ft-Ir spectrometers, *Applied Spectroscopy*, **52**(4), p.572-578 (1998)

⁴⁹ A.N. Davies, H.M. Heise, Tackling detector non-linearity in Fourier transform infrared spectroscopy, *Spectroscopy Europe*, **9**(3), p. 28-31 (1997)

⁵⁰ J. Goupy, *La méthode des plans d'expériences*, Dunod Ed., Paris (1988)

⁵¹ A. Koch, A. Krzton, G. Fingueneisel, O. Heintz, J.V. Weber, T. Zimny, A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy, *Fuel*, **77**(6), p. 563-569 (1998)

⁵² G. Nansé, E. Papirer, P. Fiox, F. Moguet, A. Tressaud, Fluorination of carbon blacks : an X-Ray photoelectron study, *Carbon*, **35**(2), p. 175-194 (1997)

CHAPITRE 2

*Production de solides par
carbonisation de la cellulose*

1. Introduction

Par l'adaptabilité de leurs propriétés physico-chimiques (porosité, surface spécifique, fonctionnalisation, résistance mécanique, stabilité...), les matériaux carbonés remplissent certaines conditions essentielles pour être utilisés comme supports de catalyseurs dans une grande variété d'applications environnementales. Dans cette optique, le rôle des supports carbonés n'est pas simplement de supporter la phase active, mais également de participer à l'activité catalytique (et éventuellement de faire fonction de réactif)¹. Les influences de la porosité et de la surface spécifique des supports sur la dispersion de la phase active, ainsi que sur les propriétés morphologiques et électroniques des catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses études ces 20 dernières années^{1,2,3}. Cependant, l'analyse des propriétés texturales du support ne permet pas de prédire l'activité finale d'un catalyseur pour une application spécifique, car la chimie de surface joue également un rôle crucial à bien des égards : les groupes fonctionnels azotés ou oxygénés présents à la surface des solides carbonés déterminent en partie la force et le type d'interaction entre le sel précurseur et le support dans la phase d'imprégnation ; ils peuvent exercer une influence sur la réduction du catalyseur et la résistance au frittage des particules métalliques pendant le traitement d'activation ; enfin, l'environnement chimique de la phase active peut influencer sur les transferts de charge, les phénomènes d'adsorption, et donc sur l'activité catalytique. Dans l'objectif d'une meilleure compréhension du rôle joué par la chimie de surface sur les propriétés finales des catalyseurs, les matériaux à fonctionnalités contrôlables sont d'un grand intérêt. C'est la raison essentielle qui nous a conduits à utiliser un matériel organique bien caractérisé, la cellulose, comme précurseur carboné.

Nous décrivons dans la partie bibliographique de ce chapitre les paramètres thermiques qui influencent le rendement final en résidu solide obtenu par pyrolyse de la cellulose à des températures modérées (400-500 °C), ainsi que certaines propriétés physico-chimiques générales des matériaux carbonés. Dans la partie expérimentale, nous décrivons les caractéristiques chimiques et texturales des solides utilisés par la suite dans cette étude. Une attention particulière est donnée au suivi par DRIFT des mécanismes de carbonisation.

2. La pyrolyse de la cellulose

L'abondante littérature sur ce sujet a montré qu'il était possible de préparer une large variété de supports carbonés à partir de cellulose, selon les conditions expérimentales utilisées pour la pyrolyse et le post-traitement oxydant^{4,5}. Cependant, en dépit d'un nombre important de travaux portant sur les mécanismes réactionnels de pyrolyse, les potentialités des solides obtenus dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse hétérogène ont été peu évaluées.

2.1. La structure de la cellulose

Ce biopolymère est un homopolysaccharide constitué de motifs β -D-glucopyranose (anhydroglucose) liés par des liaisons β -1-4 glycosidiques (Figure 2. 1)^{6,7}. Son degré de polymérisation varie entre 100 et 12000.

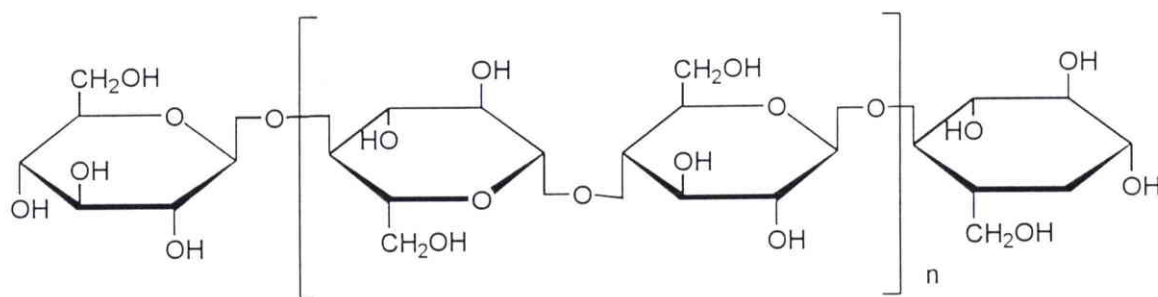


Figure 2. 1 : Structure de la cellulose

Les chaînes linéaires de cellulose ne sont pas planes mais orientées suivant un axe hélicoïdal, de telle manière que chaque unité glucose se trouve à angle droit de la précédente. Les effets stériques présents à l'état solide interdisent la rotation libre des liaisons anhydroglucopyranoses C-O-C⁸. La cohésion entre chaînes adjacentes, sous forme de fibrilles, est assurée par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles⁹. D'un point de vue cristallographique, la cellulose se caractérise par des domaines d'organisations différentes (cristalline ou amorphe, une structure mésomorphe intermédiaire a aussi été proposée) dont les étendues sont variables⁶. La cellulose pure (avec un taux de cendres inférieur à 0,1 %) existe sous plusieurs formes macroscopiques différentes (de degrés de polymérisation et cristallinités variables) parmi lesquelles la cellulose microcristalline, le papier filtre, le cellophane, le coton... La distinction ne repose pas sur leurs compositions chimiques (pratiquement similaires), mais plutôt sur leurs propriétés mécaniques et physiques.

2.2. Les principaux événements thermiques impliqués dans la pyrolyse de la cellulose

La cellulose peut être décrite comme un polymère de stabilité thermique moyenne⁹. La pyrolyse de ce carbohydrate a fait l'objet de nombreuses études, mais les mécanismes de dégradation mis en jeu sont encore mal connus. Le caractère complexe de la dégradation thermique trouve son origine dans plusieurs phénomènes : de nombreuses étapes réactionnelles se succèdent ou interviennent simultanément ; il n'y a pas de chemin réactionnel prépondérant tout le long de la pyrolyse, mais seulement dans une certaine gamme de températures ; l'atmosphère gazeuse exerce une forte influence sur les produits de dégradation ; enfin, la structure fine de la cellulose (degré de polymérisation et structure cristalline) joue un rôle important dans les premières étapes de la pyrolyse⁹. Cependant, il est tout de même possible de faire une synthèse des mécanismes principaux intervenant au cours de la thermolyse grâce aux nombreux modèles existant dans la bibliographie⁶. La Figure 2. 2 décrit schématiquement les événements thermiques relatifs à la dégradation de la cellulose. Ces mécanismes ont été proposés par Mok et Antal⁶ et permettent d'expliquer l'obtention de rendements élevés en résidu solide.

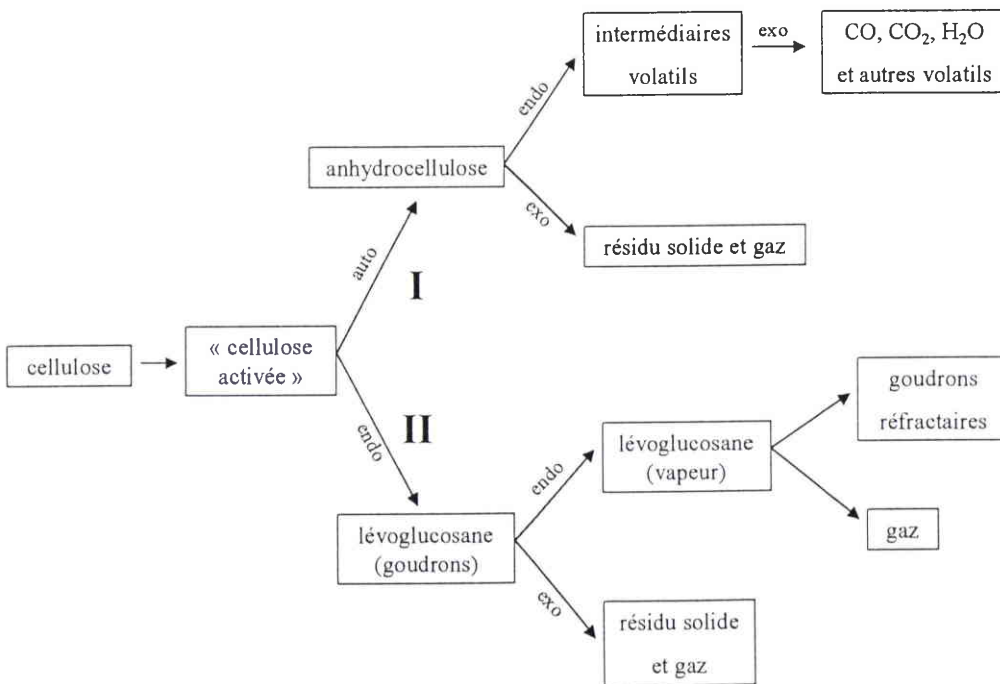


Figure 2. 2 : Schéma de la dégradation thermique de la cellulose (Mok et Antal, 1982)⁶

A basse température (< 170 °C), la décomposition de la cellulose serait initiée par une diminution importante de son degré de polymérisation, principalement dans les domaines de basse cristallinité. La cellulose serait ainsi « activée » par la présence de nombreux radicaux libres. Entre 170 et 270 °C, la dégradation du polymère se poursuit par des réactions parallèles de dépolymérisation, d'hydrolyse, d'oxydation, de déshydratation et de décarboxylation. Les réactions de déshydratation (chemin I), prépondérantes à basse température, expliquent alors la formation préférentielle d'anhydroglucose, d'eau, de CO et de CO₂. Toutefois, les pertes en masse sont relativement limitées à ces températures (5-10 %) et le squelette initial du polysaccharide est conservé. A des températures supérieures à 200 °C, un second chemin réactionnel (chemin II) conduisant au principal intermédiaire de dégradation (le lévoglucosane) devient graduellement prédominant, et une rapide volatilisation de la cellulose se produit au dessus de 280 °C. Les réactions impliquées dans la décomposition thermique s'accroissent alors brutalement, entraînant des pertes en masse importantes (70-80 % à 340 °C). Entre 280 et 340 °C, les monomères (lévoglucosane), oligomères (cellobiosane), et autres produits intermédiaires très réactifs de la dégradation (principalement le glycolaldéhyde) se sont volatilisés. Si ces espèces sont libres de quitter rapidement le réacteur, on observe une formation importante d'huiles et de goudrons. Dans le cas contraire, une fraction non négligeable de ces intermédiaires réactionnels réagira avec le pyrolysats pour former principalement des gaz légers et un solide carboné hautement réticulé, dont le caractère aromatique augmentera avec la température.

2.3. Les paramètres influents sur la formation préférentielle du résidu solide

Les paramètres intervenant dans la pyrolyse de la cellulose ont été largement étudiés ces dernières années ^{6,7,10,11,12,13}, en raison notamment de l'intérêt croissant porté à la valorisation des composés issus de la biomasse. Certains de ces facteurs influencent plutôt la chimie de la thermolyse, grâce à la sélectivité induite sur les chemins de dégradation et donc sur les rendements en produits particuliers. Ces paramètres sont par exemple les propriétés physico-chimiques du substrat, la vitesse de montée en température, la température finale de pyrolyse, la pression, le débit et la nature du gaz d'environnement, l'addition de catalyseurs, les prétraitements thermiques. Si l'objectif poursuivi est l'élaboration de modèles cinétiques, il est aussi nécessaire de contrôler rigoureusement les phénomènes relatifs au transfert de

chaleur⁷. Dans ce cas, la masse initiale de l'échantillon, la taille des particules et la configuration du réacteur (qui ne sont pas les seuls paramètres intervenant sur les phénomènes de transfert de chaleur) devront être considérées avec un intérêt particulier^{6,13,7}. Cependant, même s'il est possible de donner quelques tendances générales, aucun des nombreux modèles proposés dans la littérature ne permet de décrire précisément l'influence de tous ces paramètres pour une application particulière, comme par exemple le rendement de pyrolyse d'un produit donné dans un réacteur donné... Les explications invoquées sont nombreuses : la quantité de produits issus de la décomposition thermique est très importante (plus de 200 recensés⁷) et dépend de la nature et de la quantité des produits initiaux de la dégradation ; les mécanismes réactionnels intervenant dans les premières phases de la pyrolyse ne sont pas encore clairement élucidés ; il est difficile de distinguer les composés issus de la pyrolyse primaire de ceux de la pyrolyse secondaire⁶ ; les interactions entre les paramètres de traitement thermique sont difficiles à établir ; les conditions expérimentales sont souvent différentes (réacteur, propriétés du substrat, vitesse de montée en température, atmosphère gazeuse...).

Dans cette section, nous décrivons les conclusions admises par la plupart des auteurs quant à l'influence relative des paramètres de traitement thermique sur le déroulement de la pyrolyse de la cellulose. Comme notre objectif est l'obtention d'un support riche en carbone, avec un rendement convenable, une attention particulière sera accordée aux facteurs influençant la formation préférentielle du résidu solide.

2.3.1. Les propriétés physico-chimiques du substrat

2.3.1.1. La cristallinité et le degré de polymérisation (DP)

L'influence de ces deux facteurs sur le déroulement de la pyrolyse est difficile à évaluer, car le degré de polymérisation et la cristallinité du substrat de départ ne sont généralement pas (ou peu) connus avant l'expérience⁷. Ceci s'explique principalement par la difficulté à réaliser ces mesures. De plus, l'humidité ambiante peut affecter la cristallinité du substrat⁷. Une étude comparative de la décomposition thermique de la cellulose microcristalline et de celle du papier filtre permet cependant de préciser certaines tendances¹⁴. Comme le rendement en résidu solide sous azote est plus important dans le cas du papier filtre (de plus faible cristallinité), deux explications complémentaires ont été avancées : la décomposition de la cellulose à basse température (entre 70 et 200 °C) par déshydratation se produirait plutôt dans les régions les moins ordonnées^{6,7,14}, par l'intermédiaire d'une diminution importante du

degré de polymérisation (d'un facteur 200 pour des pertes en masse de 5 à 10 %⁶). La réticulation des chaînes par déshydratation serait ainsi plus prononcée pour les celluloses de DP plus faibles, et la production de solide dans ce cas serait favorisée. Ceci est confirmé par l'obtention de produits de dégradation dans des proportions légèrement différentes pour la cellulose cristalline (par exemple plus de lévoglucosane) ainsi que par des pertes en masse plus importantes aux basses températures (entre 200 et 300 °C)⁶. De plus, pour des vitesses de montée en température supérieures à 20 °C/min, la dépolymérisation de la cellulose en lévoglucosane devient le chemin réactionnel majeur et commencerait dans les régions de haute cristallinité (rendement plus important pour la cellulose cristalline). Un temps de rétention (dans le cas du papier filtre) plus long du lévoglucosane formé dans la zone chaude environnant le substrat conduirait par des réactions secondaires de dégradation également à une formation plus importante en résidu solide^{6,14}. L'orientation initiale des chaînes influencerait également la réticulation du solide au cours de la dégradation⁶.

2.3.1.2. Les minéraux

En comparaison avec les effets limités induits par le degré de polymérisation et l'indice cristallin, les impuretés inorganiques exercent une influence majeure sur la pyrolyse de la cellulose, y compris à de très faibles concentrations^{6,7,12}. Les charges minérales présentes dans la cellulose ont un impact important sur la sélectivité des voies de dégradation, et donc sur les rendements des produits issus de la pyrolyse. Les mécanismes réactionnels impliquant ces ions sont mal connus. La présence de cations alcalins (K^+ , Li^+ et Ca^{2+}) favorise la formation du résidu solide aux dépens de celle du lévoglucosane¹⁵. En effet, la dépolymérisation serait partiellement bloquée par des réactions de terminaisons entre les radicaux libres situés en bout de chaîne et les cations alcalins. Des traces de fer et de cuivre dans la matrice initiale de cellulose augmentent à la fois le rendement en solide et en lévoglucosane¹⁶. Les formations préférentielles de lévoglucosane ou de glycolaldéhyde (qui sont les deux principaux intermédiaires réactionnels) sont nettement plus influencées par les minéraux que par la température⁶. Considérant ces aspects, les modélisations cinétiques de la dégradation thermique sont habituellement réalisées à partir de substrats dépourvus de cendres⁷. En lavant préalablement le substrat avec de l'acide sulfurique dilué, il est possible de diminuer considérablement la présence d'impuretés inorganiques (> à 90 %). Cependant, ce lavage altère également le DP et la cristallinité de la cellulose, et augmente le risque de catalyser la chimie de dégradation par des ions H^+ résiduels⁷.

2.3.1.3. La granulométrie et la masse de l'échantillon

Ces deux paramètres vont influencer les échanges de chaleur et de masse, et sont donc d'une importance considérable pour les études se rapportant aux modélisations cinétiques de la dégradation thermique. Il convient de travailler dans ce cas avec de faibles masses d'échantillons (< 1 mg) et avec de petites particules pour assurer un gradient de température intraparticulaire suffisamment homogène⁷. Par exemple, il est établi que les particules de cellulose subissent une pyrolyse endothermique ($\Delta H = 340 \text{ J/g}$) correspondant à la réaction de formation et de volatilisation du lévoglucosane⁷. Cet endotherme souligne la difficulté à satisfaire les demandes en énergie, y compris pour des vitesses de montée en température modérées. Ainsi, les limitations imposées par le transfert de chaleur entre le cœur des particules et l'environnement extérieur entraînent souvent une imprécision sur la température mesurée par le thermocouple, et donc une erreur par défaut sur le calcul des énergies d'activation⁶. Les problèmes liés au transfert de chaleur s'accroissent avec l'augmentation de la vitesse de montée en température⁷. Il est probable que la taille des particules influe sur la formation du résidu solide. Deux hypothèses contradictoires s'affrontent⁶ : aussitôt formé, le lévoglucosane aurait du mal à s'échapper rapidement des plus grosses particules composant le solide résiduel, ce qui provoquerait la formation de solide supplémentaire par des réactions secondaires ; d'autre part, la réduction des produits volatils riches en oxygène s'échappant de la zone chaude de la particule se ferait simultanément avec l'oxydation du résidu solide, ce qui entraînerait sa gazéification.

2.3.2. La vitesse de montée en température

Ce paramètre dépend de la taille des particules (cf. section 2.3.1.3) et du programme thermique utilisé (chauffage statique, dynamique). Comme la déshydratation de la cellulose (conduisant à la formation du solide et des volatils légers) débute à des températures inférieures à la réaction de dépolymérisation (conduisant à la formation des volatils lourds), et que les cinétiques de réaction conduisant au résidu solide sont plus lentes, la production de résidu solide sera avantagée par des vitesses de montée en température lentes^{6,7,11,12,13,17,18}. Ainsi, si la cellulose était chauffée très rapidement jusqu'à 500 °C (pyrolyse flash), le rendement en solide serait quasiment de 0 %⁷. Pour un chauffage dynamique classique, l'influence de la vitesse de rampe n'apparaît cependant pas déterminante dans la mesure où le rendement en carbone n'évolue pas de façon significative avec la diminution de ce paramètre (entre 1 et 10 °C/min)^{11,12}. La valeur couramment utilisée dans la bibliographie est 5 °C/min.

2.3.3. La température finale de pyrolyse et la durée isothermale

Pendant sa dégradation thermique, la cellulose présente différents aspects visuels : durant les premiers stades de sa décomposition, le solide apparaît « caramélisé », puis « torréfié ». Quand la température atteint 350 °C, on observe par DSC (Differential Scanning Calorimetry) un exotherme (dont l'intensité dépend également de la pression du réacteur et de la taille des particules) correspondant à la lente formation d'un « charbon de bois »¹¹. Conjointement à l'augmentation de la teneur massique en carbone, le taux de matières volatiles présentes dans le résidu solide diminue. A partir de 400 °C, il est possible d'obtenir dans certaines conditions un solide avec plus de 80 % de carbone à partir de la biomasse^{10,19}. Si le solide est pyrolysé à des températures plus élevées, la teneur massique en oxygène diminue encore, et on forme un coke caractérisé par de larges unités structurales aromatiques. Il est évident que le temps de résidence dans le réacteur affecte aussi bien le rendement de la pyrolyse que la quantité de matières volatiles, mais ce paramètre est habituellement défini (de manière souvent empirique) après avoir préalablement fixé la température finale de pyrolyse⁷. Le temps de résidence et la température sont deux paramètres corrélés. Pour des températures proches, les mêmes solides finaux de pyrolyse peuvent être obtenus, soit à température supérieure et temps court ou encore à température inférieure et temps plus long⁷. La température impose dans ce cas les cinétiques de réactions (mais il ne faut cependant pas oublier que le domaine de températures choisi impose la prépondérance d'un mécanisme réactionnel). Si l'objectif est d'obtenir à la fois un rendement convenable en résidu solide et une teneur en carbone importante, il n'est pas nécessaire de dépasser 500 °C (un rendement de 40 % en masse a été obtenu dans un réacteur scellé à partir de sucre de canne, après un isotherme de 10 minutes à 450 °C)¹². Pour la cellulose, le rendement massique théorique en carbone ne peut dépasser 44 %.

L'influence des prétraitements thermiques à températures modérées (230-260 °C) est actuellement en discussion⁶. Certains auteurs rapportent qu'ils n'influencent pas la sélectivité de la dégradation thermique et que la cinétique globale de la réaction demeure inchangée²⁰; d'autres affirment que les prétraitements influencent favorablement la formation du solide en privilégiant les réactions de déshydratation de la cellulose qui seraient prépondérantes aux basses températures²¹.

2.3.4. La pression totale et les interactions vapeur-solide

Une augmentation de la pression à l'intérieur d'un réacteur quelconque se traduit logiquement par une diminution des émissions de volatils, et donc par un rendement en résidu solide plus élevé (de 12 à 22 % quand la pression passe de 0,1 à 2,5 MPa)^{6,11,12,7}. Une forte corrélation existe entre l'augmentation de la chaleur de réaction et le rendement en solide carboné⁶. En conséquence, l'augmentation de pression doit être reliée également à des réactions de la pyrolyse plus exothermiques. Cependant, afin d'expliquer les effets considérables de la pression sur les rendements en solide, il convient de distinguer l'influence de la charge en masse du réacteur fermé et celle de la pression totale. La masse initiale de cellulose (équivalente à la charge en masse dans un creuset scellé) détermine à la fois la pression dans le réacteur et la concentration gazeuse des produits volatils issus de la dégradation thermique, alors que la pression totale peut être augmentée artificiellement par l'introduction d'une quantité définie de gaz inerte dans le réacteur. Il a ainsi été montré que la charge en masse était le paramètre déterminant, car l'augmentation du rapport volume de la charge/volume du réacteur favorise les interactions vapeur-solide^{11,12}. Comme dans ce cas le temps de résidence des volatils lourds au contact de la zone chaude du solide est suffisamment prolongé, des réactions supplémentaires de craquage secondaire peuvent se produire. En conséquence, la formation de résidu solide est plus importante. Par contre, il a été prouvé qu'une augmentation de pression par introduction d'un gaz inerte ne permettait pas d'obtenir des rendements plus élevés¹¹. D'autre part, la pression contribue à un meilleur transfert de chaleur dans le réacteur, et donc à des propriétés physico-chimiques plus uniformes pour les produits finaux⁶. Si la cellulose est thermolysée en creuset ouvert, c'est le débit du gaz vecteur qui va déterminer le temps de résidence des produits lourds. En effet, la diffusion des volatils formés à travers les particules de cellulose sera plus lente pour les faibles débits, ce qui permettra d'augmenter le rendement final en solide⁷.

2.3.5. La nature du gaz d'environnement

En général, la pyrolyse de la cellulose est réalisée sous atmosphère inerte (azote ou argon) dans le cas d'études cinétiques^{7,13,22,23,24,25}, et plus rarement sous air ou oxygène (application aux matériaux ignifugeants)⁸. Aux basses températures (inférieures à 300 °C), la présence d'oxygène accélère la dégradation de la cellulose. Il a été montré que le DP de la cellulose décroît plus rapidement sous atmosphère oxydante que sous atmosphère inerte⁸. A 275 °C, la cinétique de décomposition thermique est légèrement plus rapide sous air que sous azote. On

observe ensuite une diminution graduelle des différences observées, pour atteindre à 300 °C des vitesses de pertes en masse égales sous les deux atmosphères. L'hypothèse avancée pour expliquer les différences de vitesses mesurées sous air et sous azote est la suivante : des molécules d'oxygène seraient substituées aux atomes de carbone dans le résidu et diminueraient ainsi les processus de réticulation qui seraient à l'origine de la plus grande surface spécifique obtenue pour le solide préparé sous atmosphère inerte. La présence d'oxygène favoriserait, par des mécanismes radicalaires de déshydratation la formation du résidu solide, et accélérerait la décomposition des matières volatiles. De plus grandes concentrations d'oxygène déplacent la perte en masse principale vers les températures inférieures⁸.

En présence d'eau ou de méthanol, les produits issus de la pyrolyse de la cellulose sont légèrement différents, car les solvants influencent la substitution et la saturation des composés de dégradation²⁶. Il semblerait que l'addition d'eau augmente légèrement le rendement en résidu solide, et déplace la dégradation de la cellulose vers des températures inférieures^{11,10,26,27,28}. La réaction débiterait par l'hydrolyse de la cellulose, et se poursuivrait immédiatement par la décomposition rapide du biopolymère en produits intermédiaires (principalement des dérivés du furane)²⁶. Ces derniers subirait une réaction auto-catalysée par l'eau (qui est un produit majeur de dégradation), conduisant à la formation par condensation de résidu solide, d'eau et de gaz légers. La présence de méthanol n'aurait pas d'influence sur le rendement en solide et favoriserait la formation de composés carbonylés à faible masse moléculaire²⁶.

2.3.6. Les catalyseurs

Les acides et les bases de Lewis sont connus pour favoriser la formation préférentielle du résidu solide à partir de la biomasse^{6,7,8,15,16,20}. Certains d'entre eux sont déjà présents à l'état de traces dans les différentes celluloses. Les catalyseurs acides (acide phosphorique²⁹, organophosphorés⁸, $ZnCl_2$ ²⁰) influencent fortement les réactions de déshydratation, et inhibent la formation de lévoglucosane et celle des huiles en général. Leurs propriétés sont utilisées pour la préparation de matériaux ignifugeants, car ces catalyseurs réduisent les émissions de volatils inflammables pendant la pyrolyse⁸. Les catalyseurs basiques (KOH, K_2CO_3) agissent différemment en favorisant les réactions de fission et de disproportionation du lévoglucosane et la formation de dérivés carbonylés⁸. Ces additifs provoqueraient une scission hétérolytique des chaînes de cellulose accessibles. L'action des catalyseurs est très influente sur la

distribution des produits issus de la pyrolyse, mais les rendements obtenus sont difficilement reproductibles. La texture physique et la structure chimique du semi-coke obtenu à 500 °C dépendraient également fortement de la nature chimique de l'agent catalytique¹⁶.

2.3.7. Conclusions

L'étude bibliographique des paramètres de traitement thermique a permis de mettre en évidence les facteurs favorables à l'obtention de rendements élevés en résidu solide à partir de la cellulose et de la biomasse en général (40 et 40-50 % respectivement à 450 °C)⁶. Les conditions expérimentales favorisant la formation du solide carboné sont les suivantes : des temps de résidence élevés des produits de dégradation autour du pyrolysateur, la présence de cendres et de catalyseurs, des rampes de température suffisamment basses (1-10 °C/min), l'action auto-catalytique de l'eau... Cependant, de nombreuses interrogations subsistent en dépit d'une littérature fournie sur le sujet, car les mécanismes de la pyrolyse de la cellulose sont complexes, et les produits primaires et secondaires de la dégradation nombreux. Ainsi, des interactions fortes semblent exister entre les événements thermiques et les propriétés initiales du substrat (difficilement mesurables). L'influence des prétraitements n'a pas été clairement élucidée, de même que les interactions vapeur-solide et les mécanismes d'action des catalyseurs. De plus, les propriétés chimiques et physiques du solide carboné obtenu en fin de pyrolyse ne sont pratiquement jamais reportées, et semblent-elles aussi dépendre fortement de « l'histoire » de l'échantillon.

3. Quelques caractéristiques usuelles des matériaux carbonés

3.1. La texture poreuse des solides

La surface spécifique du support et la distribution en porosité ont une importance particulière en catalyse hétérogène, car ces paramètres texturaux influencent (avec la chimie de surface) favorablement la dispersion de la phase active, en comparaison avec les catalyseurs de type massique (*bulk*). De plus, le réseau poreux du support facilite la diffusion des réactifs vers les sites actifs, mais également la dissipation de la chaleur de réaction, ce qui a pour effet de retarder le frittage des particules métalliques et la désactivation du catalyseur¹.

L'organisation texturale est en général caractérisée par des techniques indirectes utilisant les propriétés d'adsorption (qui est le phénomène physique définissant l'existence d'attractions

intermoléculaires à l'interface de deux phases) du solide. Les autres méthodes utilisées pour la caractérisation de la structure poreuse sont par exemple les techniques microscopiques, la porosimétrie au mercure et la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS).

3.1.1. Surface spécifique et porosité

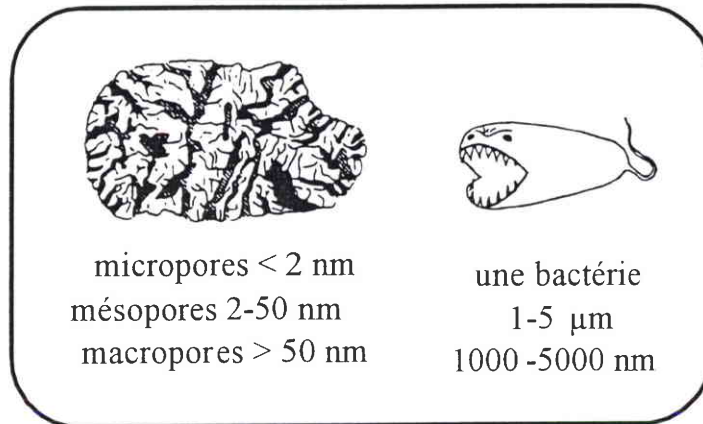


Figure 2. 3 : Distribution en taille des pores

Selon le procédé de fabrication et la nature du précurseur, un adsorbant carboné va développer une surface interne importante qui détermine partiellement son aptitude à l'adsorption d'un type de molécules. Les dimensions et la forme des pores ne sont généralement pas homogènes à l'intérieur du solide. Pour la plupart des solides carbonés, on considère l'existence de pores en forme de fentes (« slit-shaped »). La classification adoptée par l'IUPAC³⁰ est basée sur la distribution en taille des pores qui sont répertoriés selon leur diamètre estimé en trois grandes catégories (Figure 2. 3) : les macropores, les mésopores et les micropores.

3.1.2. Accessibilité

L'accessibilité d'un adsorbat aux sites actifs d'adsorption n'est pas uniquement fonction de la surface interne du solide, mais dépend de nombreux paramètres, comme l'organisation texturale du matériau et la ramification du réseau poreux, la forme des pores, les phénomènes de transport et de diffusion spécifiques au gaz, les caractéristiques géométriques de la sonde et sa polarité...

3.1.3. La taille des particules

L'augmentation du rapport surface/volume (ou la diminution de la taille des particules) permet d'accroître l'accessibilité d'un adsorbat aux sites actifs d'adsorption. En conséquence, la vitesse d'adsorption sera plus grande pour les particules de petite taille de nature chimique identique³¹.

3.1.4. Les isothermes d'adsorption

3.1.4.1. Aspects généraux

Si l'on considère le cas des équilibres gaz-solide, la quantité de gaz adsorbé sur le solide sera proportionnelle à la surface totale accessible du matériau (surface interne et externe) et donc à la masse m de l'échantillon. De plus, la quantité adsorbée est une variable dépendant de la température T , de la pression P du gaz, de la nature du solide et du gaz. Si n est la quantité de gaz adsorbé (exprimée habituellement en mole, gramme ou volume de gaz par gramme de solide) pour un système gaz-solide donné à T constant, on obtient la relation :

$$n = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Dans le cas où la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz, l'équation devient :

$$n = f(P/P_o)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Cette relation représente l'expression théorique de l'isotherme d'adsorption. Comme la pression d'équilibre de condensation d'un gaz est fonction à la fois des caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat (taille, polarité...) et de la porosité du solide, on peut distinguer différents types d'isothermes d'adsorption-désorption. Brunauer, Deming, Deming et Teller³² (BDDT) ont proposé une classification des isothermes en cinq grandes catégories (Figure 2. 4). L'exploitation quantitative des isothermes d'adsorption-désorption d'un solide carboné permet de connaître la surface spécifique du solide accessible à l'adsorbat par différentes méthodes : point B ; méthode BET ; pente à l'origine du t-plot de De Boer. Il est également possible de quantifier la texture poreuse du solide par l'analyse de la forme de l'hystérèse d'adsorption-désorption, la comparaison du matériau à un solide standard non

poreux (méthode de De Boer), ou le calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption de l'isotherme.

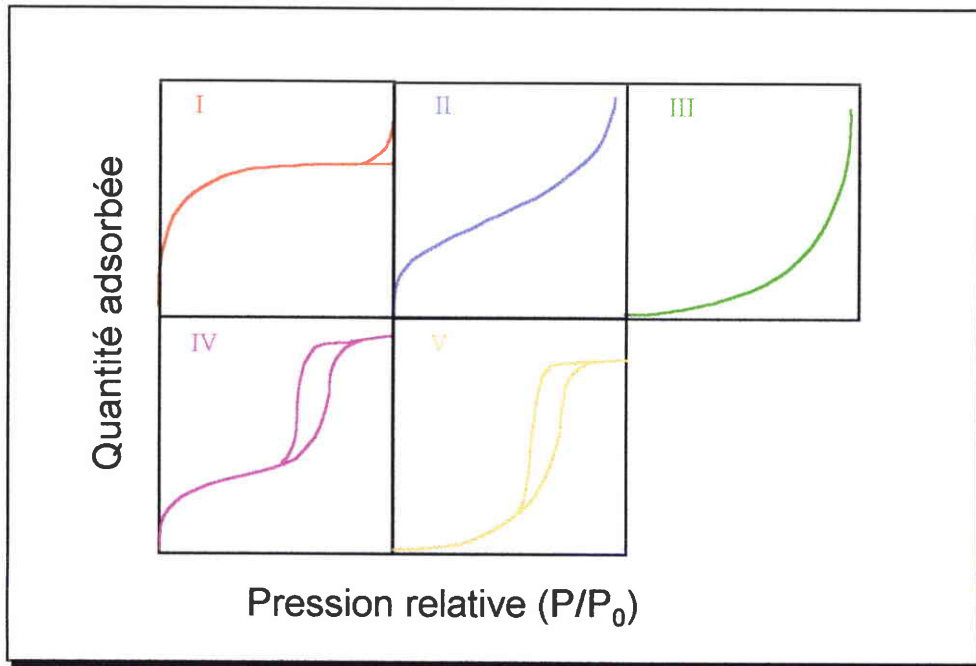


Figure 2. 4 : Les 5 types d'isothermes selon la classification BDDT

- I : solide constitué de micropores limitant la croissance de la couche adsorbée à une monocouche;
- II : solide non poreux ou macroporeux et affinité moyenne à forte du gaz pour la surface ;
- III : solide non poreux et affinité faible du gaz pour la surface ;
- IV et V : équivalents de II et III mais avec un solide mésoporeux.

3.1.4.2. Détermination de la surface spécifique : la méthode BET

Nous décrivons ici en détail cette méthode, car nous l'avons utilisée par la suite pour déterminer la surface spécifique des solides carbonés préparés. La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller – 1938) permet de déterminer le volume de gaz V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche.

Les hypothèses de base de cette théorie sont : une adsorption localisée et une surface homogène ; les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables ; la $n+1^{\text{ème}}$ couche peut se déposer avant que le remplissage de la $n^{\text{ème}}$ soit terminée ; à partir de la $2^{\text{ème}}$

couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

Cependant, même pour des adsorbants et adsorbats éloignés de ce modèle simple (surface hétérogène, champ de surface influençant le dépôt de la 2^{ème} couche...), on obtient des résultats cohérents sur un certain domaine de pressions relatives (généralement $0,05 < P/P_0 < 0,25$). L'isotherme d'adsorption est décrit par la relation :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad \text{avec :}$$

V : volume adsorbé à la pression d'équilibre P ; P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat ;
 V_m : volume de la monocouche ; c : constante énergétique reliée de manière exponentielle à l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée.

Le tracé de $(P/P_0) / (V(1-P/P_0))$ ou plus simplement de $P/V(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 doit correspondre à une droite de coefficient directeur $a = (c-1)/V_m c$ et d'ordonnée $b = 1/V_m c$. La solution de ces deux équations donne V_m et c :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad ; \quad c = \frac{a}{b} + 1$$

La limite supérieure du domaine de P/P_0 à considérer peut varier en fonction de l'adsorbant étudié. Pour des pressions saturantes élevées, une déviation de la droite vers le haut peut être observée. La détermination expérimentale par la méthode BET de la surface spécifique des matériaux poreux se fait conventionnellement grâce à l'exploitation des isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K (ou du benzène à 298 K).

Dans le cas de l'azote à 77 K, la relation liant V_m (en cm^3/g) à S (en m^2/g) s'écrit :

$$S = 4,37 * V_m \text{ (en admettant un encombrement de } 0,1626 \text{ nm}^2 \text{ pour la molécule de } N_2\text{).}$$

3.1.4.3. Détermination du volume microporeux

Le volume total cumulé (en cm^3/g) des micropores et des ultramicropores ($< 0,4$ nm) est calculé à partir de l'équation de Dubinin (1966) :

$$\ln V = \log V_0 - D(\ln P/P_0)^2 \quad \text{avec } D = \frac{k(RT)^2}{\beta^2}$$

V : volume adsorbé ; V_0 : volume total des micro et ultramicropores ; k : constante de distribution des micropores ; β : coefficient caractéristique de l'adsorbat.

3.2. La réactivité des solides carbonés

3.2.1. Les relations structure-réactivité

La composition chimique des matériaux carbonés peut être décrite par une large fraction de carbone élémentaire combinée à la présence minoritaire de certains hétéroéléments organiques (oxygène, hydrogène, azote, soufre...) ou inorganiques (charges minérales). La proportion massique de ces hétéroatomes dépend fortement de la nature du précurseur carboné (polymère, charbon, hydrocarbures, bois...), de la température d'activation thermique, de la nature de l'atmosphère gazeuse et d'éventuelles activations chimiques. Contrairement au graphite dont la structure physique est hautement organisée, les matériaux carbonés se caractérisent en général par de larges domaines aromatiques d'orientation aléatoire séparés par des pores de dimensions variables (Figure 2. 5).

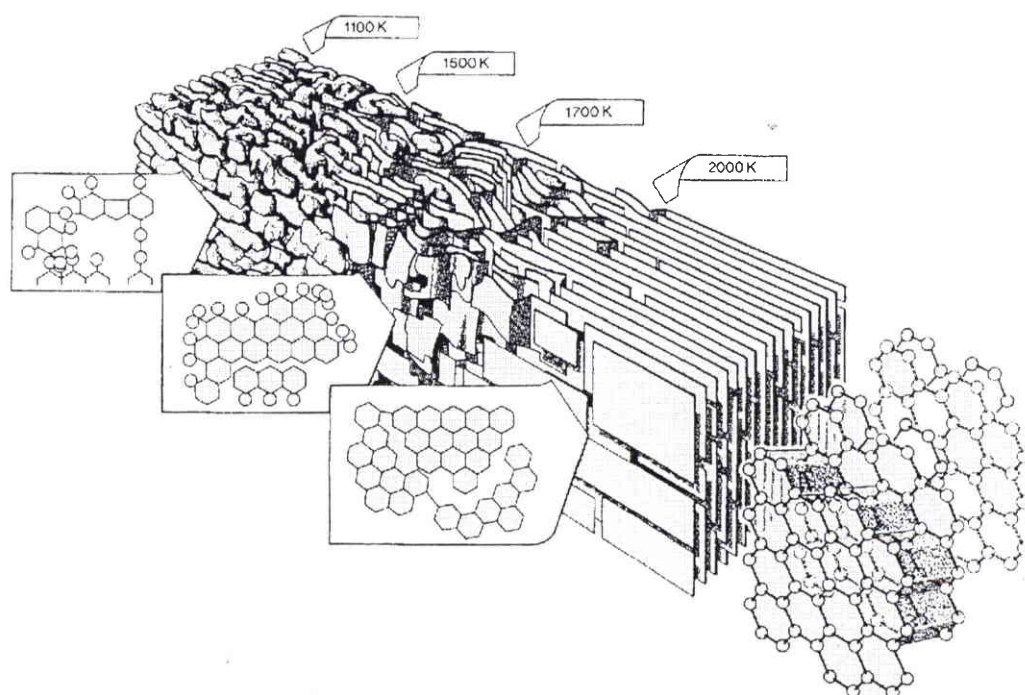


Figure 2. 5 : Evolution de la structure des solides en fonction de la température de carbonisation (modèle de *Marsh*)

Comme ces feuillets aromatiques ne sont pas parfaits, de nombreux défauts coexistent au sein du matériau : dislocations, vacances libres, fautes d'empilement, valences insaturées, électrons désappariés... La réactivité chimique des atomes de carbone localisés au niveau de ces défauts est bien plus importante que celle des atomes des plans fondamentaux³³. Cette

grande réactivité des atomes de bordure (sites actifs - Figure 2. 6) est causée par la présence de valences résiduelles qui ont tendance à se saturer en donnant des groupements fonctionnels et des complexes de surface³⁴. Les solides carbonés microporeux se caractérisant généralement par une grande quantité d'atomes de bordure et une surface spécifique élevée, ils sont naturellement plus réactifs que le graphite vis-à-vis de la chimisorption d'oxygène, azote, hydrogène, soufre, halogènes...

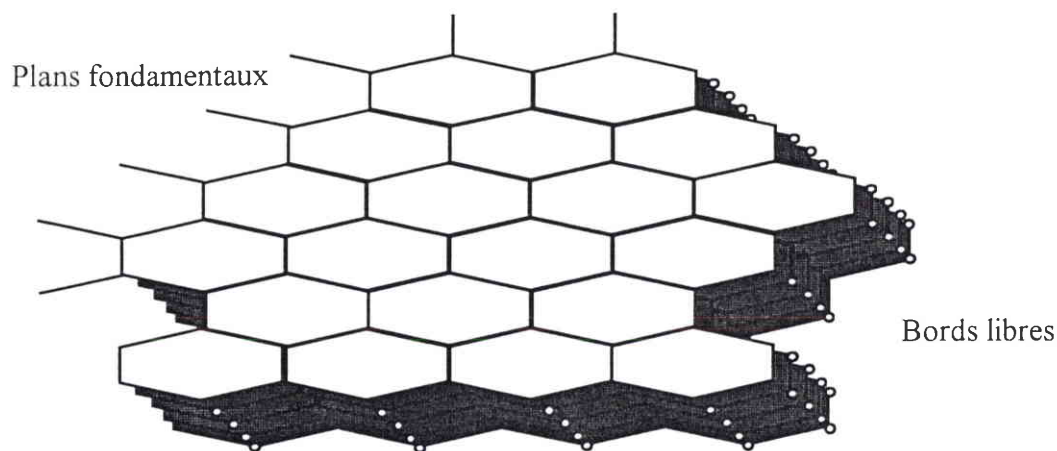


Figure 2. 6 : Sites actifs d'un solide carboné

3.2.2. Les hétéroatomes et les cendres

Les hétéroatomes (O, N, S) jouent généralement le rôle de sites actifs³⁵, par l'intermédiaire de leur réactivité chimique spécifique (valences libres). Les matières minérales (oxydes alcalins...) présentes dans de nombreux types de précurseurs (particulièrement pour les charbons) ont des effets importants et difficilement maîtrisables sur la texture (blocage de sites d'adsorption) et la chimie des solides (interactions avec les fonctions de surface, modification des propriétés acido-basiques du solide en solution aqueuse)⁶.

4. Partie expérimentale – production de solides par carbonisation de la cellulose

4.1. Carbonisation de la cellulose

4.1.1. Conditions expérimentales de pyrolyse

4.1.1.1. Caractéristiques de la cellulose de départ

Nous avons choisi la cellulose microcristalline ALDRICH (Lot N° 07324) comme précurseur carboné pour les raisons suivantes :

- c'est un matériel bien caractérisé, et son comportement thermique est abondamment décrit^{6,7};
- sa teneur en cendres est inférieure à 0,1 % en masse, ce qui permet de diminuer l'influence des éléments minéraux sur le déroulement de la pyrolyse, et d'obtenir ainsi des solides de manière reproductible ; de plus, il est essentiel d'éviter les réactions parasites catalysées par la présence de cendres pendant les tests d'activité des catalyseurs supportés.

4.1.1.2. La température finale de pyrolyse

De manière à obtenir des quantités convenables de solides carbonés, nous avons choisi de fixer la température de pyrolyse à 450 °C et d'évaluer pour cette température finale les influences de certains paramètres du traitement thermique (vitesse de montée en température, prétraitements, nature du gaz vecteur, pression) sur le rendement en masse, la composition chimique et la surface spécifique des solides obtenus.

Ce choix s'explique également par la possibilité d'obtenir dès 450 °C des solides relativement riches en carbone (> 80 % en masse), puis de les fonctionnaliser dans des conditions douces (post-traitement oxydant sous air) ; de plus, de nombreuses études ont montré que l'obtention d'une surface spécifique très importante (> à 500 m²/g) n'était pas toujours nécessaire en catalyse hétérogène^{36,1}; enfin, la température finale de pyrolyse est bien adaptée au suivi par infrarouge de nombreux phénomènes chimiques (oxydation, adsorption de molécules gazeuses, tests catalytiques)⁴.

Le temps de résidence à 450 °C a été fixé à 2 heures pour tous les échantillons étudiés.

4.1.1.3. La vitesse de montée en température

La formation du résidu solide étant favorisée par des rampes de température modérées, nous avons utilisé des vitesses de 1 et 5 °C/min.

4.1.1.4. Les interactions vapeur-solide et le rôle de l'atmosphère

L'étude bibliographique des paramètres de traitements thermiques a montré que les interactions vapeur-solide doivent être privilégiées pour permettre l'obtention d'un rendement élevé en résidu solide ^{6,7,11}. C'est pourquoi nous avons choisi de pyrolyser une partie des échantillons en réacteur fermé. De manière à comparer les rendements massiques avec ceux obtenus de manière classique en réacteur ouvert, un échantillon a été carbonisé directement à 450 °C sous atmosphère inerte.

4.1.1.5. Les prétraitements thermiques

Afin d'étudier l'influence des prétraitements à plus basse température sur le rendement de carbonisation, la composition chimique et la surface spécifique des produits obtenus, nous avons imposé un temps de résidence supplémentaire de 3 heures à 250 °C à l'échantillon pyrolysé en creuset fermé. Enfin, un dernier échantillon a été prétraité sous air pendant 6 heures à 250 °C avant d'être carbonisé sous N₂ à 450°C, l'objectif dans ce cas étant de préciser l'effet d'un environnement oxydant sur les caractéristiques physico-chimiques des produits finaux.

4.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

De façon à pouvoir évaluer par la suite l'influence des paramètres de traitements thermiques définis dans la section 4.1.1., nous avons commencé par carboniser la cellulose dans les conditions suivantes : P_{atm}, creuset ouvert (quartz), rampe de 5 °C/min, débit d'azote de 60 ml/min, masse initiale = 20 mg. Les évolutions en masse pendant la pyrolyse ont été suivies par un analyseur thermogravimétrique (ATG-SETARAM TGDTA 92). Le thermogramme obtenu (Figure 2. 7) peut être découpé en 4 domaines distincts selon la température de l'échantillon:

- T < 150 °C : perte de l'eau adsorbée (4 %) ;
- 150 < T < 280 °C : très faible évolution en masse causée par une déshydratation partielle des chaînes de cellulose ;

- $280 < T < 350$ °C : dans ce domaine de températures, les pertes en masse sont très importantes. La condensation de goudrons en un point froid situé à la sortie de l'appareil montre que l'évolution observée peut être attribuée majoritairement à la décomposition de la cellulose sous formes de volatils condensables ;
- $350 < T < 450$ °C : la dernière étape de la pyrolyse correspond à une évolution modérée de la masse causée par de lents réarrangements du résidu solide. Le pourcentage massique en résidu solide obtenu après carbonisation est de 11 %.

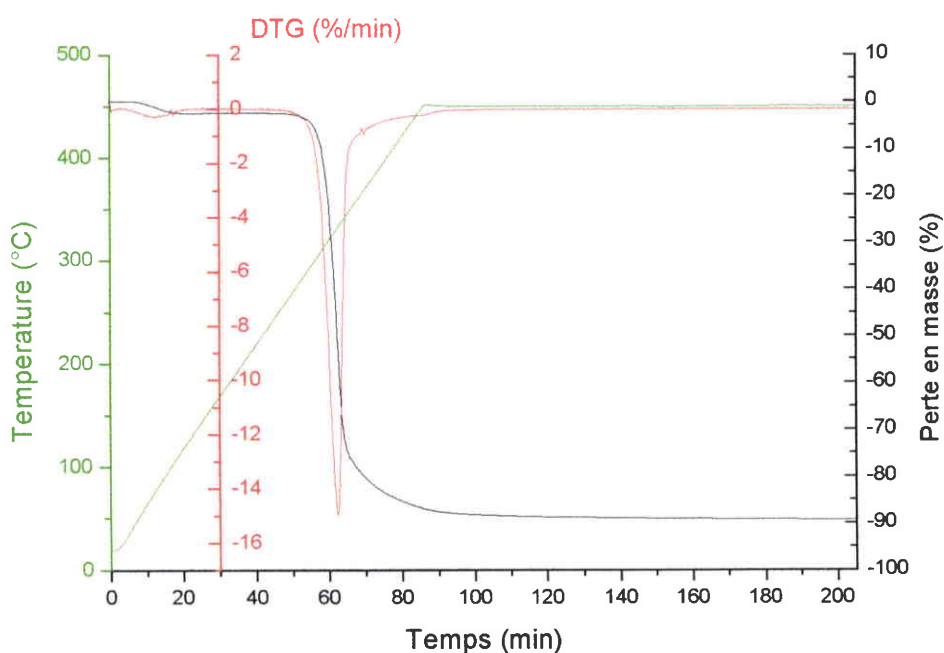


Figure 2. 7: Thermogramme de la cellulose carbonisée sous N₂

Conditions : $v = 5$ °C/min, $m = 20$ mg, creuset quartz, débit de N₂ = 60 ml/min

4.1.3. Optimisation du rendement massique de la pyrolyse

4.1.3.1. Protocole expérimental de carbonisation

Le schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour les pyrolyses est indiqué sur la Figure 2. 8. Les creusets contenant les échantillons de cellulose sont placés à l'intérieur d'une colonne en quartz ($l = 560$ mm, $d = 29$ mm) traversée par le gaz vecteur (air ou azote). L'étude des paramètres thermiques a été réalisée en carbonisant de petites masses de cellulose (< 25 mg) dans des creusets en aluminium (volume de 190 μ l) sertis d'un couvercle. La pression maximale autorisée (avant libération des gaz) pour ce type de creuset est de 0.3 MPa.

Par la suite, des quantités plus importantes de solide carboné ont été préparées dans un réacteur fermé en aluminium ($l = 105 \text{ mm}$, $d = 10 \text{ mm}$). La similarité des solides obtenus par les différentes méthodes de préparation (ATG, four tubulaire) a été vérifiée en mesurant les rendements massiques de carbonisation, ainsi qu'en comparant les spectres DRIFT des produits finaux.

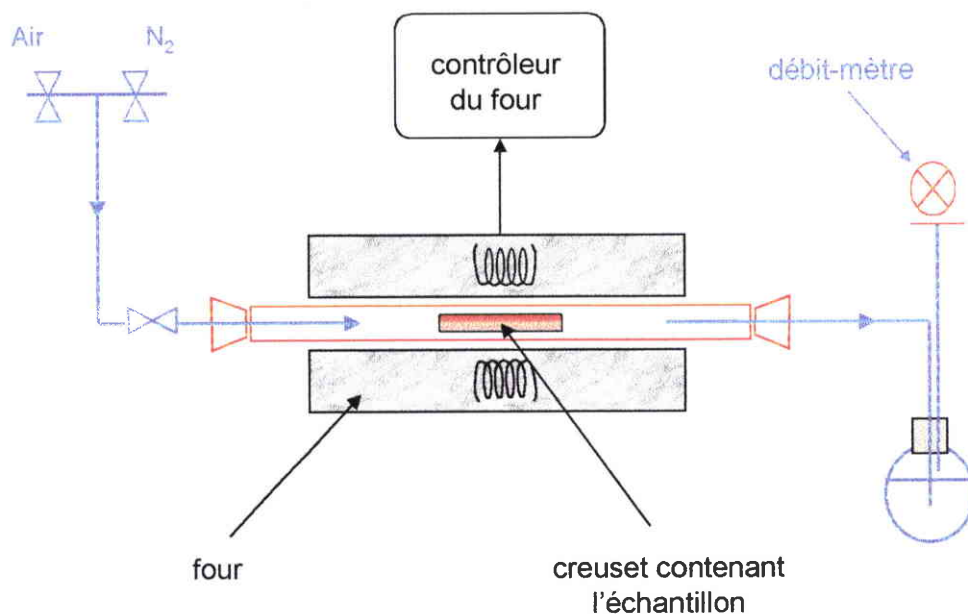


Figure 2. 8 : Montage utilisé pour la carbonisation et l'oxydation

4.1.3.2. Optimisation du rendement en masse

Influences de la pression et du rapport masse/volume

Les vitesses de montée en température ont été fixées dans tous les cas à 5 °C/min .

| Description des conditions expérimentales | Masse initiale (mg) | Rendement massique (%) |
|---|---------------------|------------------------|
| Débit d'azote de 60 ml/min | 20 | 10,5 |
| Creuset avec un couvercle percé | 15,4 | 17,5 |
| Creuset scellé | 15,4 | 30,5 |
| Creuset scellé | 20 | 33 |

Tableau 2. 1 : Effet du temps de résidence des gaz sur le rendement de carbonisation

La carbonisation en réacteur fermé permet d'accroître considérablement le rendement final en masse du solide obtenu à 450 °C (lignes 3, 4 - Tableau 2. 1). Cet effet important s'explique par les temps de résidence prolongés des produits volatils au contact du solide, rendant possibles des réactions de craquages secondaires dont le résultat final est l'augmentation du rendement en solide carboné. Ceci explique également l'obtention d'une valeur intermédiaire pour l'échantillon pyrolysé avec un couvercle percé (ligne 2).

Les expériences correspondant aux lignes 3 et 4 du Tableau 2. 1 permettent de mettre en évidence l'influence du rapport masse/volume sur le rendement de carbonisation, car le rendement en solide carboné augmente légèrement avec la masse initiale de cellulose pour un creuset de volume équivalent. Encore une fois, l'explication est l'existence d'interactions prolongées entre les réactifs volatils et le solide dans le domaine de température correspondant à une évolution importante de la masse (280-350 °C).

Influence des prétraitements aux basses températures

Pour cette série d'expériences, nous avons utilisé des vitesses de montée en température de 5°C/min. Les échantillons de cellulose (masse initiale de 2 g) ont été pyrolysés dans des creusets ouverts en alumine.

| Description des conditions expérimentales | Rdts propres à chaque étape (% massique) | Rdt des 2 étapes cumulées (% massique) |
|--|---|---|
| Prétraitement de 3 heures sous N ₂ à 250 °C (1 ^{ère} étape) | 65 | 30 |
| Carbonisation à 450 °C sous N ₂ pendant 2 heures (2 ^{nde} étape) | 46,1 | |
| Prétraitement de 6 heures sous air à 250 °C (1 ^{ère} étape) | 25,5 | 20,5 |
| Carbonisation à 450 °C sous N ₂ pendant 2 heures (2 ^{nde} étape) | 80,4 | |

Tableau 2. 2 : Effet des prétraitements sur le rendement de carbonisation de la cellulose

Contrairement à certaines conclusions énoncées dans la bibliographie²⁰, les résultats reportés dans le Tableau 2. 2 montrent que les prétraitements thermiques ont un effet bénéfique sur les rendements massiques finaux en carbonisat dans notre cas (cf. ligne 1 - Tableau 2. 1). Comme la température de 250 °C choisie pour cette étude est située dans un domaine thermique où les processus de décompositions sont lents (Courbe TG - section 4.1.2.), nous pensons que les prétraitements influencent favorablement les réactions de déshydratation privilégiées aux basses températures. En conséquence, un rendement supplémentaire en solide carboné est obtenu à 450 °C, au détriment de la production des volatils lourds.

En présence d'air (ligne 3), la décomposition thermique de la cellulose à 250 °C apparaît plus rapide que sous atmosphère inerte au regard du rendement obtenu à l'issue de la première étape (lignes 1 et 3 – Tableau 2. 2). L'existence d'un mécanisme réactionnel faisant intervenir l'oxygène et certains radicaux libres aux basses températures « protégerait » le solide d'une décomposition supplémentaire en produits volatils dans les derniers stades de la pyrolyse, grâce à la création d'une structure tridimensionnelle de stabilité thermique supérieure³⁷.

Influence de la vitesse de montée en température

Deux expériences réalisées dans des conditions expérimentales identiques (masse initiale, pression, débit du gaz vecteur) hormis la vitesse de rampe (respectivement 5 et 1 °C/min) n'ont pas permis de mettre en évidence une influence de ce dernier paramètre sur le rendement en carbonisat. Il semble donc que les échanges de chaleur et les transferts de masse ne sont pas affectés par la vitesse de montée en température pour les valeurs considérées.

4.1.4. Caractérisation chimique des mécanismes de la pyrolyse

Afin de préciser les mécanismes chimiques de dégradation de la cellulose dans nos conditions (réacteur fermé), nous avons interrompu le processus de carbonisation à différentes températures (170, 250, 285, 295, 315 et 355 °C) jusqu'à la température finale de pyrolyse (450 °C). Les résidus solides obtenus à ces températures particulières ont été caractérisés par DRIFT ; la composition de la phase gazeuse pendant la pyrolyse a été analysée par couplage TG-IR.

4.1.4.1. Caractérisation par DRIFT des résidus solides

En raison d'un dépôt inévitable de goudrons sur la fenêtre de la cellule d'analyse à des températures proches de 300°C, il était impossible de suivre l'évolution fonctionnelle du solide *in situ* en chambre d'environnement. C'est pourquoi les résidus solides obtenus aux différentes températures ont été préparés au four tubulaire dans des creusets en aluminium selon un mode opératoire identique à celui de la section 4.1.3.1. Le spectre DRIFT de chaque résidu solide a ensuite été enregistré à température ambiante avec une résolution de 2 cm⁻¹ après accumulation de 100 scans. La concentration de l'échantillon analysé dans la matrice de KBr est 2 % en masse.

| Région analytique (cm ⁻¹) | Attributions | Remarques | Références |
|---------------------------------------|---|--|------------|
| 3600-3100 | Elongation O-H | Liaisons hydrogènes associées | 38,4,39,17 |
| 3000-2800 | Elongation C-H symétrique et asym. | Carbones aliphatiques (CH et CH ₂) | 38 |
| 1640 | H ₂ O | Eau adsorbée | 39,40 |
| 1500-1410 | Déformation C-H | Carbones aliphatiques | 38 |
| 1415-1000 | Elongation C-OX X = H ou R | 2 massifs : vibrations sym. (1415-1220) et asym. (1220-1000) | 4,39,38 |
| 1360 | Déformation O-H | | |
| 990 | Vibrations du squelette de la liaison C-O | Alcools secondaires | 41 |
| 897 | Vibrations C-C du squelette aliphatique | Associées au cycle pyranose Associées aussi au degré de cristallinité de la cellulose | 4,42 |

Tableau 2. 3 : Attribution des bandes infrarouges de la cellulose

25 °C – Spectre de départ

Les nombreuses fonctionnalités oxygénées hydroxyles et alcoxyles présentes dans la cellulose confèrent à ce polymère le spectre caractéristique d'un polyalcool. L'attribution des bandes caractéristiques est donnée dans le Tableau 2. 3, et le spectre de la cellulose de départ sur la Figure 2. 9. Les bandes dans la région 2000-2200 cm⁻¹ sont attribuées à des vibrations

harmoniques (overtones) de fréquences doubles, dont l'origine est la forte absorption du massif 1000-1200 cm^{-1} .

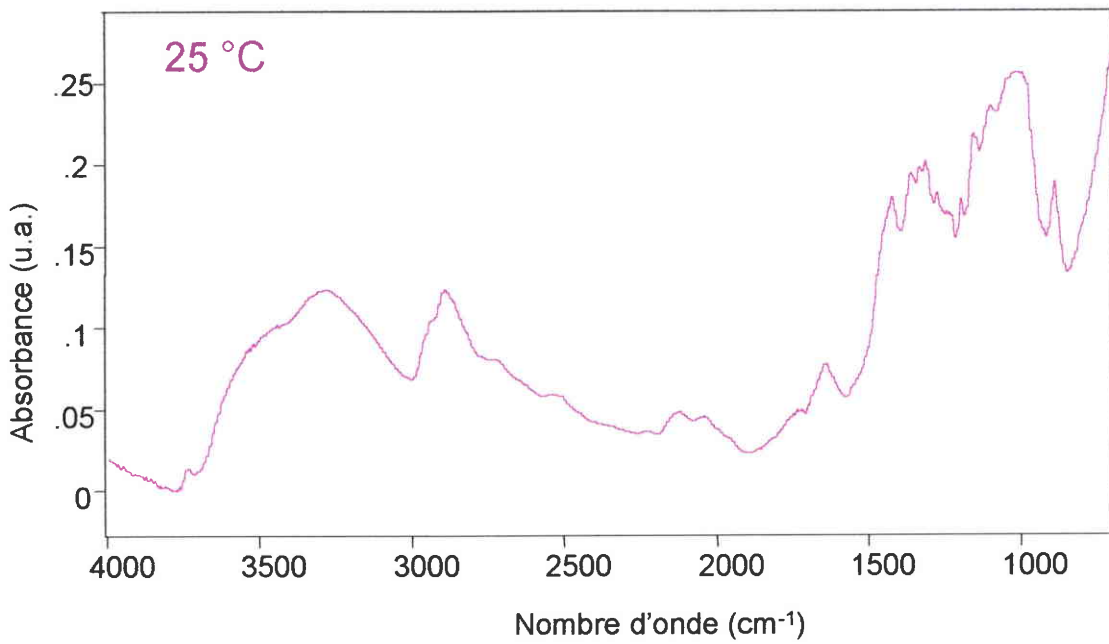


Figure 2. 9 : Spectre DRIFT de la cellulose de départ

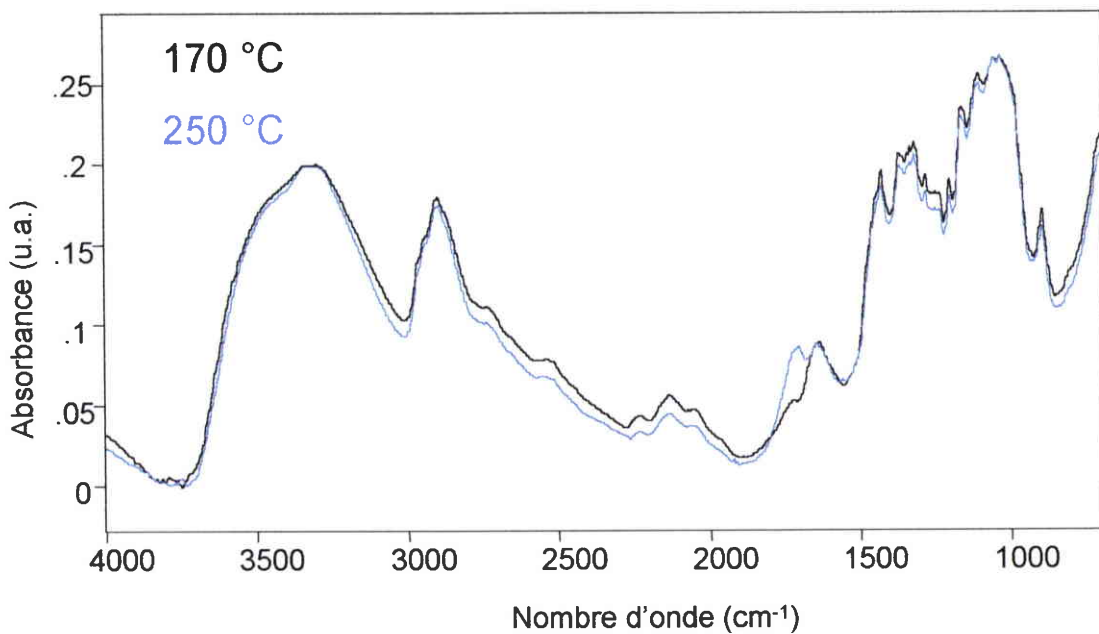


Figure 2. 10 : Spectres DRIFT des résidus solides obtenus à 170 et 250 °C

170-250 °C

Dans cette gamme de températures, le spectre du polysaccharide traité thermiquement (Figure 2. 10) est quasiment identique à celui de la cellulose de départ. Cependant, la présence de la bande observée à 1635 cm^{-1} ne peut plus être attribuée à l'eau adsorbée à ces températures (mais plutôt à la création de liaisons C=C). De plus, on observe également la croissance d'une bande à 1710 cm^{-1} (vibrations d'élongation C=O). Par contre la bande à 897 cm^{-1} correspondant aux vibration C-C du squelette des cycles pyranoses n'est pas affectée. Ces résultats suggèrent que la dégradation de la cellulose pourrait être initiée par un mécanisme de déshydratation intermoléculaire ou alors par une déshydratation intramoléculaire au niveau des terminaisons des chaînes.

250-275 °C

A ces températures, le spectre de la cellulose de départ est encore globalement conservé (Figure 2. 10). Les principales évolutions fonctionnelles sont les augmentations des bandes situées à 1715 et 1625 cm^{-1} . Les diminutions des bandes à 897 cm^{-1} (ouverture de certains cycles pyranoses) et $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ suggèrent une transformation progressive en anhydrocellulose.

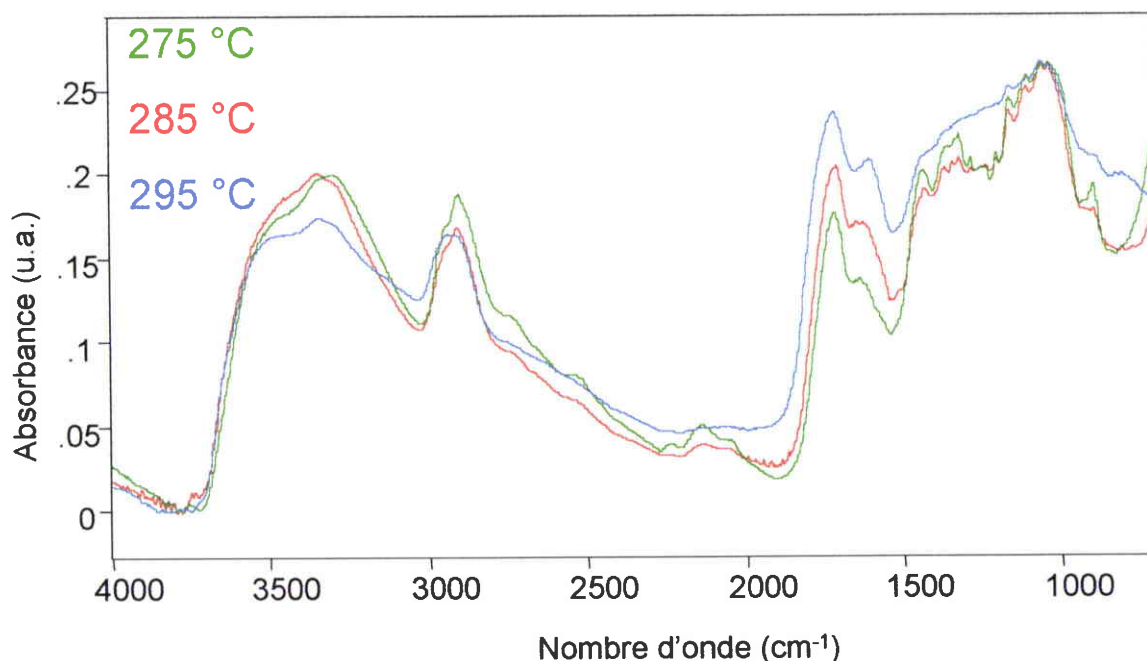


Figure 2. 11 : Spectres DRIFT des résidus solides obtenus à 275, 285 et 295 °C

A 275 °C, la diminution de l'ordre structurel dans le polymère se caractérise par un aspect plus diffus de la région analytique 1450-1000 cm^{-1} (Figure 2. 11).

275-295 °C

De profonds changements (dont l'origine est la dégradation de la cellulose) interviennent dans le spectre du résidu solide à ces températures (Figure 2. 11) : les disparitions conjointes de la structure fine du polysaccharide (élongation asymétrique des liaisons C-O-C à 1160 cm^{-1} , vibrations C-O du squelette à 1125, 1060 et 1035 cm^{-1}), et des unités glucosyles (bande à 897 cm^{-1}) montrent que l'évolution des produits volatils entraîne une réorganisation dans le solide ; de plus, les diminutions sensibles des absorptions caractéristiques des vibrations d'élongation (3600-3100 cm^{-1}) et de déformation des fonctions O-H (1370, 1335 et 1315 cm^{-1}) montrent que le résidu subit une déshydratation accélérée à ces températures.

Par ailleurs, on observe un déplacement et une diminution des maxima des bandes correspondant aux vibrations d'élongation (de 2904 à 2928 cm^{-1}) et de déformation (1500-1300 cm^{-1}) des C-H aliphatiques. L'élargissement de la bande située à 1715 cm^{-1} vers les nombres d'onde plus élevés doit être relié à la création de nombreuses fonctions carbonyles (esters, acides carboxyliques, cétones, aldéhydes...) ⁴. Enfin, le déplacement du maximum de la bande à 1625 cm^{-1} vers 1600 cm^{-1} suggère la transformation de liaisons C=C non conjuguées en des liaisons éthyléniques conjuguées.

295-315 °C

Les phénomènes observés à 295 °C s'intensifient à 315 °C (Figure 2. 11 et Figure 2. 12). L'effondrement de la structure du polymère est total. L'évolution des C-H aliphatiques se poursuit (bandes à 2967 et 2935 cm^{-1}). Cependant, la bande située à 1600 cm^{-1} correspond encore à des structures de type oléfiniques, car les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation des C-H aromatiques ne peuvent être observées. De plus, le maximum observé à 1430 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de déformation des C-H d'alcènes.

315-355 °C

Les apparitions discrètes d'un triplet (901, 827, 753 cm^{-1}) et d'une bande à 3075 cm^{-1} caractérisent la formation de structures aromatiques dans le solide à ces températures (Figure 2. 12). Cependant, le résidu est encore principalement constitué à 355 °C par des structures aliphatiques (absorption importante à 1430 cm^{-1}). Le solide comporte par ailleurs de

nombreuses fonctionnalités oxygénées (nouveau maximum à 1230 cm^{-1} relatif aux vibrations d'élongation des C-O). Les nouvelles bandes situées à 3630 , 3525 , 2630 et 1730 cm^{-1} semblent montrer la présence de nombreuses fonctions acides et phénols à ce stade de la pyrolyse⁹.

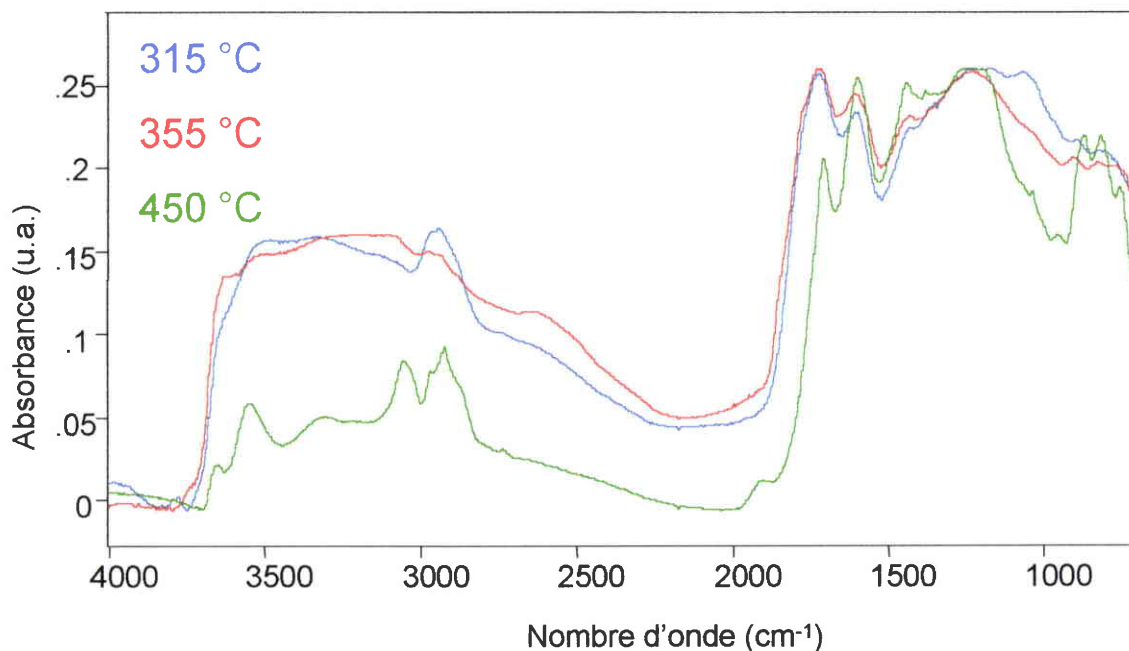


Figure 2. 12 : Spectres DRIFT des résidus solides obtenus à 315, 355 et 450 °C

355-450 °C

Le spectre du résidu subit d'importantes transformations dans les dernières étapes du traitement thermique (Figure 2. 12). Cependant, les faibles évolutions en masse à ces températures montrent que les changements observés sont liés principalement à la condensation en structures aromatiques (bandes intenses à 3075 , 1595 , 870 , 817 et 760 cm^{-1}). Le solide subit une profonde déshydratation caractérisée par la diminution importante de l'absorption spécifique des groupes hydroxyles (3650 - 2500 cm^{-1}) et des fonctionnalités oxygénées en général (régions analytiques 1850 - 1650 et 1200 - 1000 cm^{-1}).

L'augmentation de la teneur en carbone (aux dépens de l'oxygène) dans le solide traité à 450 °C est mise en évidence par l'inversion du rapport des intensités relatives aux bandes 1705 et 1595 cm^{-1} . Certaines structures aliphatiques sont encore bien conservées (région 2970 - 2730 cm^{-1} , bande à 1430 cm^{-1}). A 450 °C , le solide obtenu après traitement préalable à 250 °C

pendant 3 heures et le solide carbonisé directement présentent des spectres infrarouges identiques.

4.1.4.2. Décomposition thermique du lévoglucosane

Plusieurs auteurs ont émis l'hypothèse qu'un rendement élevé en carbonisat impliquait une décomposition secondaire des volatils lourds au contact de la zone chaude du solide^{11,12}. D'autre part, il a également été reporté que la formation de lévoglucosane (un intermédiaire réactionnel majeur) se faisait aux dépens de celle du produit solide⁷. Aucune preuve expérimentale directe n'ayant été fournie pour clarifier la situation, nous avons choisi de pyrolyser de faibles masses de lévoglucosane à l'intérieur de tubes en verre scellés, et d'analyser le solide obtenu à différentes températures par DRIFT (Figure 2. 13).

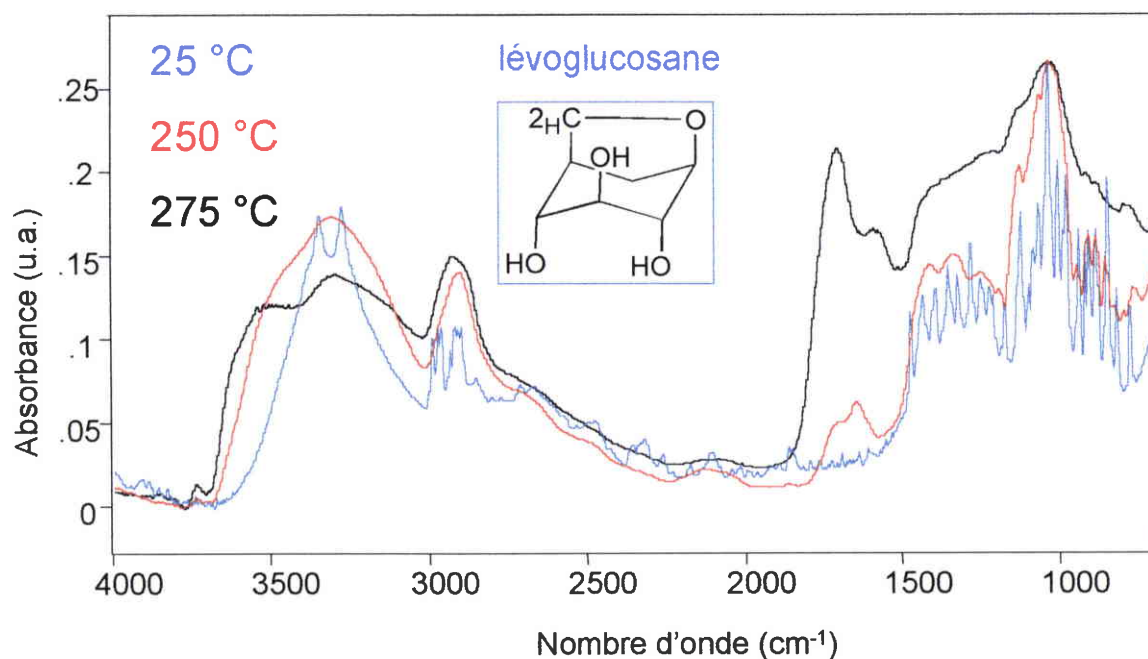


Figure 2. 13 : Spectres DRIFT du lévoglucosane à 25, 250 et 275 °C

A des températures inférieures à 200 °C, le lévoglucosane polymérise rapidement (dextrine) pour se transformer ensuite par réactions successives en un polysaccharide hautement réticulé⁶. Le spectre obtenu après carbonisation à 250 °C montre certaines caractéristiques communes avec celui de la cellulose aux mêmes températures (Figure 2. 13 et Figure 2. 14).

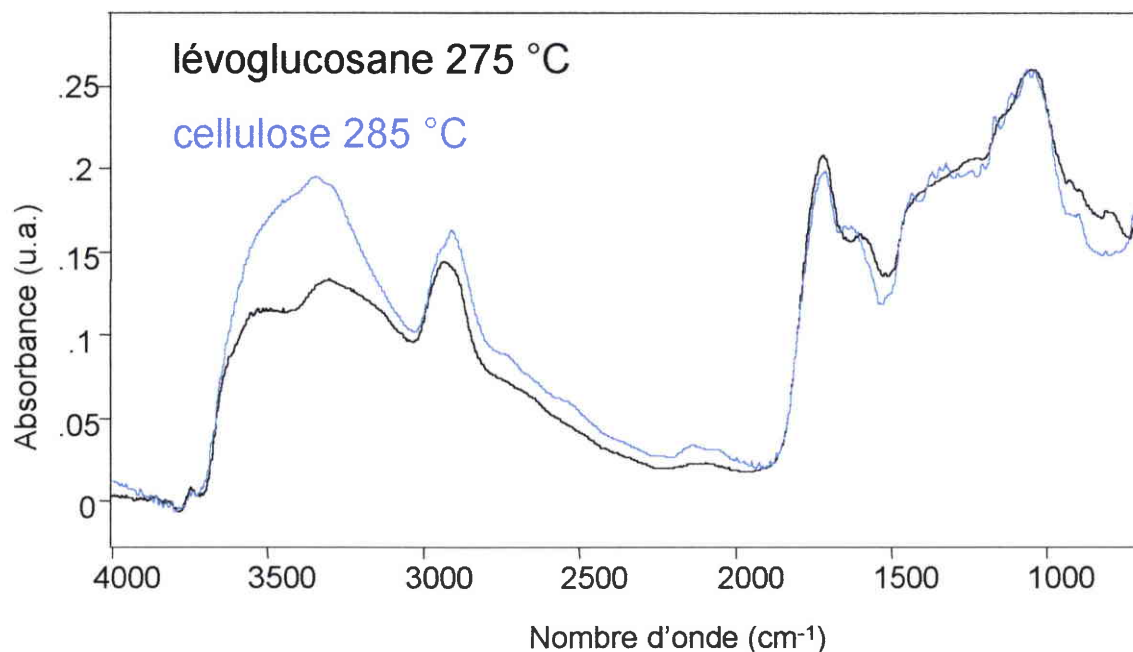


Figure 2. 14 : Comparaison des spectres DRIFT des résidus solides obtenus à partir de cellulose et de lévoglucosane

A 275 °C, les similitudes entre les spectres des deux polysaccharides sont frappantes (Figure 2. 14). La comparaison des spectres DRIFT semble montrer que le lévoglucosane est bien un intermédiaire réactionnel majeur dans la pyrolyse de la cellulose microcristalline. Considérant les conditions expérimentales employées, nous pensons que les réactions secondaires de décomposition du lévoglucosane aussitôt formé ont participé à l'obtention d'un rendement élevé en résidu solide.

4.1.4.3. Analyse qualitative des gaz émis par couplage TG-IR

Dispositif expérimental et mode opératoire

L'analyse des gaz issus de la pyrolyse est réalisée en couplant l'analyseur thermogravimétrique avec un spectromètre infrarouge BIORAD FTS 165 (équipé d'un détecteur MCT). Une canne chauffante assure le transfert continu des éluats gazeux issus du four ATG vers la cellule d'analyse infrarouge (trajet optique de 10 cm). Afin d'éviter la recondensation des gaz non volatils à température ambiante, la canne et la cellule d'analyse sont chauffées à 250 °C. L'existence de points froids dans le système ne permet cependant pas de détecter les volatils lourds issus de la pyrolyse. Le temps de séjour des gaz dans la cellule d'analyse est d'environ 6 secondes pour un débit de 60 ml/min d'argon. Une résolution de 4

cm^{-1} (16 scans) a été utilisée pendant l'acquisition continue des spectres infrarouges (toutes les 30 secondes). Pour le couplage, la carbonisation de l'échantillon de cellulose (20,2 mg) a été réalisée dans un creuset en aluminium muni d'un couvercle percé permettant un échappement régulier des gaz.

Discussion des résultats

Un aspect important du couplage TG-IR réside dans la possibilité d'obtenir les profils d'évolution des gaz en fonction du temps d'analyse (et donc indirectement en fonction de la température de traitement thermique). Dans notre cas, un chromatogramme correspondant aux absorbances intégrées en fonction du temps écoulé est calculé grâce à un algorithme emprunté à l'algèbre linéaire, l'orthogonalisation de Gram-Schmidt⁴³. Si le domaine de longueurs d'onde sélectionné correspond à toutes les longueurs d'onde du moyen infrarouge (4000-700 cm^{-1} pour le détecteur MCT utilisé), le chromatogramme obtenu représente l'évolution gazeuse totale. A chaque point de ce chromatogramme correspond un spectre infrarouge. Quand les coefficients d'extinction des gaz détectés sont du même ordre de grandeur, les tracés respectifs du Gram-Schmidt et de l'inverse de la dérivée de la perte en masse (DTG) sont quasiment identiques : un événement thermogravimétrique particulier peut alors être corrélé de façon semi-quantitative aux absorbances des spectres obtenus dans le même domaine de températures. Il est également possible d'obtenir le profil d'évolution d'un gaz ou d'un type de groupe fonctionnel en sélectionnant une fenêtre spécifique de longueurs d'onde.

La courbe TG obtenue pendant le couplage est donnée sur la Figure 2. 15 et le profil d'évolution des gaz sur la Figure 2. 16. Le profil correspondant à l'eau n'a pas été fourni, car d'autres groupes fonctionnels absorbent aux mêmes longueurs d'onde. De plus, en raison du coefficient d'extinction intense associé au CO_2 , il était impossible de corrélérer directement la courbe dérivée du thermogramme (Figure 2. 15) au Gram-Schmidt (Figure 2. 16). Néanmoins, l'analyse fine des résultats permet de distinguer plusieurs domaines d'évolution des gaz :

75-280 °C : émission modérée d' H_2O (massifs 3750-3400 et 1900-1400 cm^{-1}) dont l'origine est le départ de l'eau adsorbée (entre 75 et 150 °C) et la déshydratation progressive des chaînes (entre 170 et 280 °C)

290-300 °C : évolutions simultanées d'une bande vers 1740 cm^{-1} (élongation C-O d'un carbonyle) et d'un triplet (2897, 2865, 2800 cm^{-1}) caractéristiques de l'apparition d'un aldéhyde dans la phase gaz ; faible émission de CO_2 (bande à 2350 cm^{-1}) ; émission d'eau.

300-310 °C : on observe une intensification des phénomènes précédents, ainsi qu'une évolution de CO (bandes à 2175 et 2100 cm^{-1}).

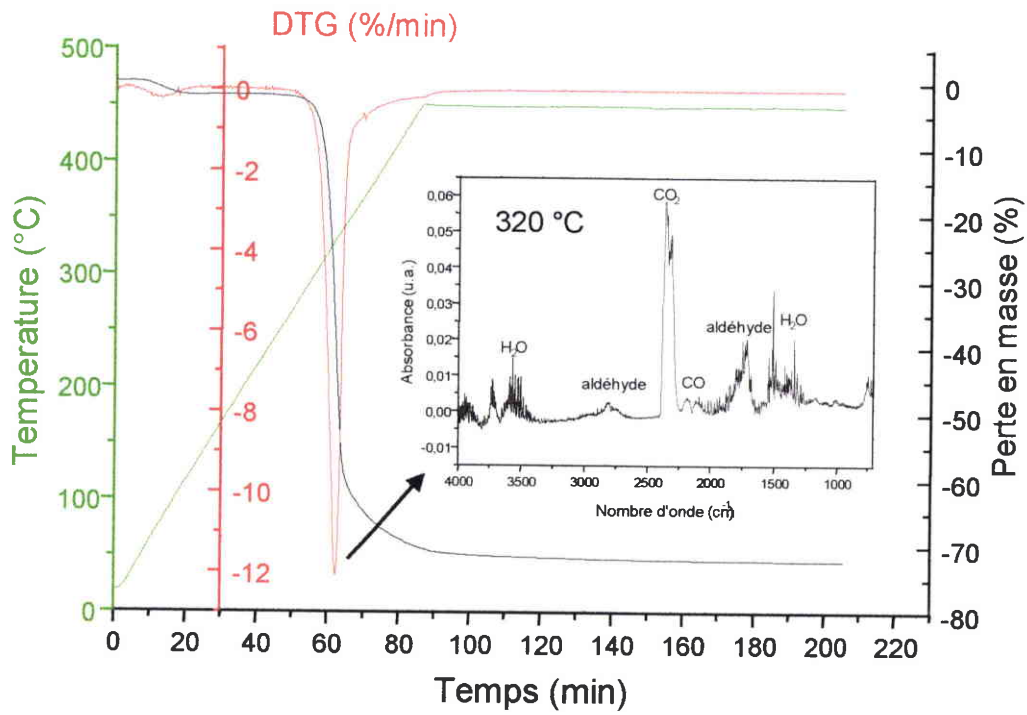


Figure 2. 15 : Thermogramme obtenu pendant le couplage TG-IR

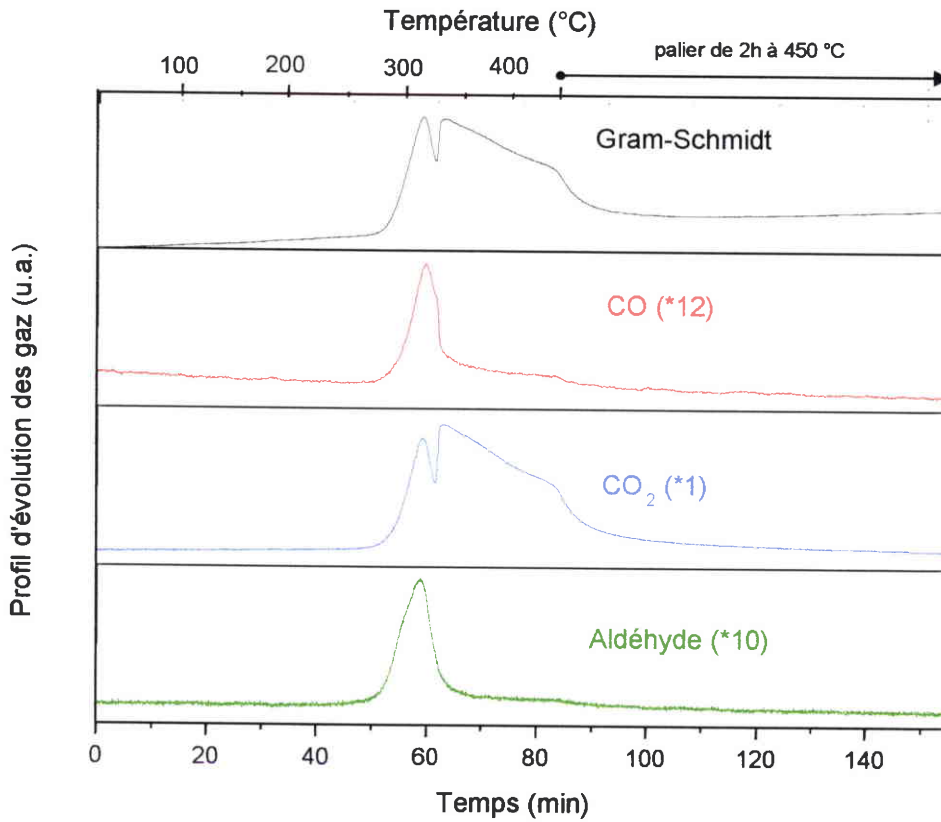


Figure 2. 16 : Profils d'évolution des gaz pendant le couplage TG-IR

315-325 °C : ce domaine de températures correspond au premier maximum observé sur le Gram-Schmidt (Figure 2. 16). Les quantités de CO, CO₂ et H₂O émises doublent, alors que la quantité d'aldéhyde reste stable.

345-355 °C : on constate une évolution dans les mécanismes de la pyrolyse. Il est dorénavant difficile de discerner les bandes caractéristiques de H₂O, CO et de l'aldéhyde, ce qui montre que les réactions de déshydratation et de décarbonylation du solide sont quasiment terminées¹⁷. Par contre, l'émission importante de CO₂ indique que le résidu subit une perte accélérée de son oxygène élémentaire, dont l'origine semble correspondre au départ de nombreux groupes fonctionnels acides.

355-450 °C : la poursuite des réactions de décarboxylation (associée à des pertes en masse modérées) est significative d'un lent réarrangement du solide qui s'aromatise progressivement.

4.1.4.4. Analyses complémentaires

| Conditions expérimentales de carbonisation | Analyses élémentaires | | |
|---|-----------------------|-----|------|
| | % C | % H | % O |
| Prétraitement de 3 heures à 250 °C puis carbonisation à 450 °C en réacteur fermé | 82,1 | 4,1 | 11,5 |
| Prétraitement de 6 heures à 250 °C sous air puis carbonisation à 450 °C sous N ₂ | 77 | 3 | 18 |

Tableau 2. 4 : Analyse élémentaire des carbonisats

Les analyses chimiques montrent que le solide obtenu à 450 °C après prétraitement en réacteur fermé possède une teneur massique en carbone importante (Tableau 2. 4 - Ligne 1). Néanmoins, la conservation d'une partie des structures aliphatiques est mise en évidence par un rapport H/C = 0,6.

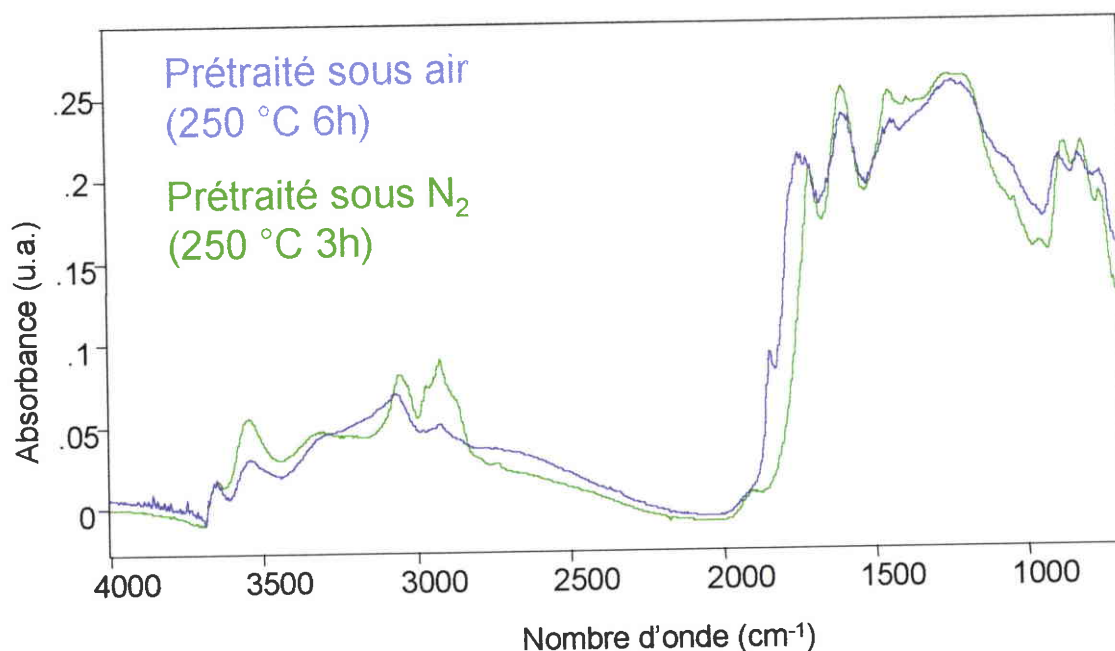


Figure 2. 17 : Influence de la nature du prétraitement sur les spectres DRIFT des solides carbonisés à 450 °C

La comparaison de la teneur en oxygène élémentaire du solide et des bandes correspondant aux fonctionnalités oxygénées observées sur le spectre DRIFT obtenu après traitement à 450 °C (Figure 2. 17) suggère qu'une grande partie de l'oxygène est présent sous forme d'éther aromatique (1300-1100 cm^{-1}), carbonyles (1705 cm^{-1}) ou bien encore sous forme de cétones conjuguées (1300-1200 cm^{-1})³⁸. En comparaison, le solide prétraité sous air comporte une large variété de fonctionnalités oxygénées observables dans son spectre DRIFT, parmi lesquelles on peut remarquer des fonctions anhydrides (1840 et 1770 cm^{-1}), des fonctions acides (1740 cm^{-1}), des fonctions carbonyles (1710 cm^{-1}), des fonctions éthers (1300-1100 cm^{-1})⁴. Ces résultats sont confirmés par l'obtention pour cet échantillon d'une teneur massique supérieure en oxygène élémentaire (18 %). La diminution relative de l'hydrogène est également observable sur le spectre infrarouge par les faibles intensités associées aux vibrations des aliphatiques (2950 et 1430 cm^{-1}). Ces résultats montrent que les conditions expérimentales de prétraitement ont une influence considérable sur les propriétés physiques (section 4.1.4.2.), mais aussi chimiques des solides.

4.1.4.5. Mécanisme chimique proposé pour la décomposition de la cellulose

L'étude par spectrométrie infrarouge des processus de carbonisation nous a conduit à proposer un mécanisme expliquant la formation du résidu carboné. Le schéma de la Figure 2. 18 est inspiré du mécanisme semi-intuitif proposé par Ross (1969) et Volher (1970)⁹.

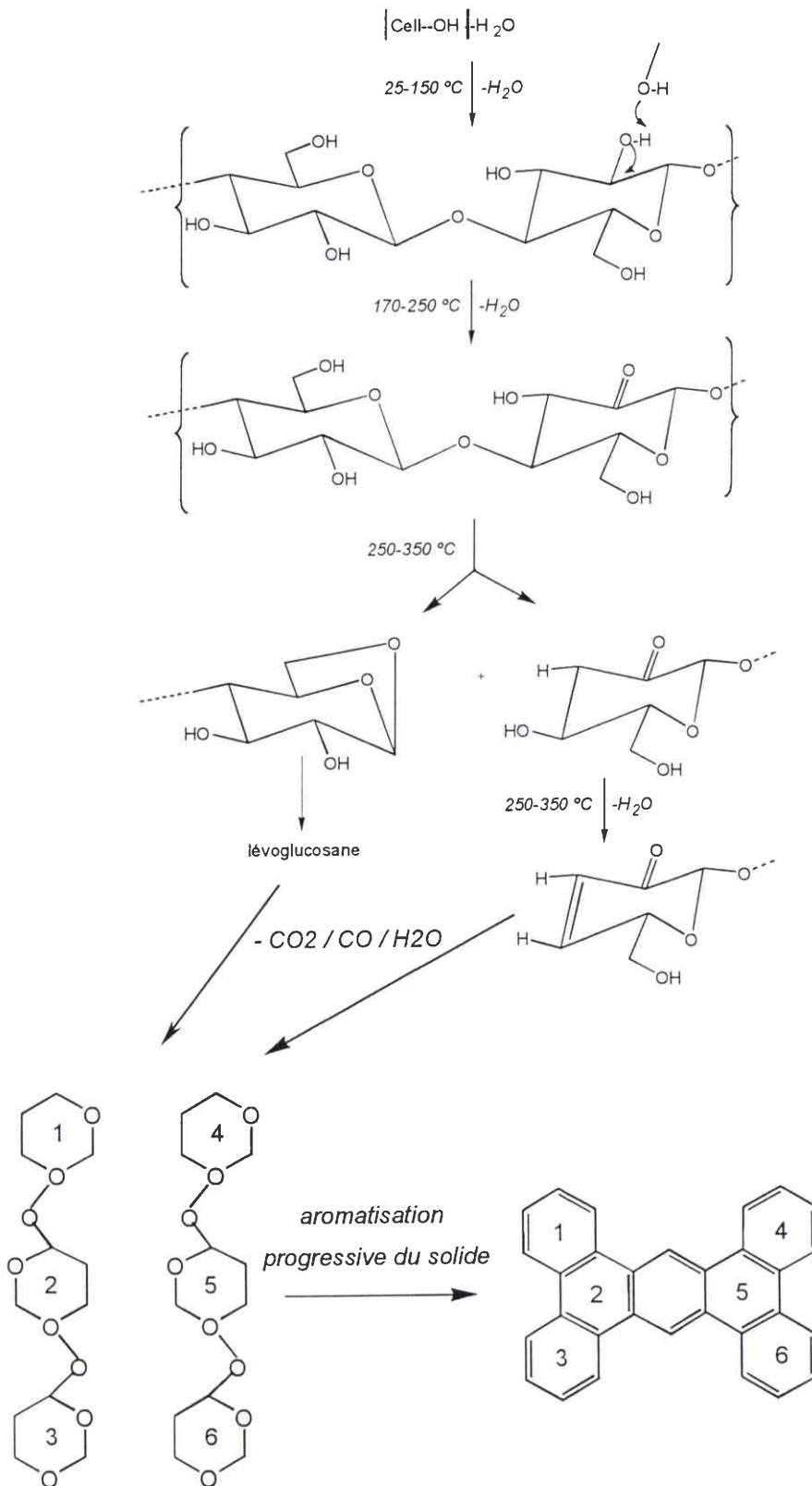


Figure 2. 18 : Mécanisme chimique proposé pour la formation du solide carboné

(d'après Volher et al., 1970 ; Ross, 1969)⁹

4.1.5. Evolution de la porosité des carbonisats en fonction des paramètres thermiques de pyrolyse

4.1.5.1. Résultats

Les S_{BET} et le volume total des micropores (Dubinin) ont été déterminés à l'Institut de Carbochimie de Gliwice (Pologne) par volumétrie (adsorption de N_2 à -196 °C) sur un appareil Sorptomatic1900.

| Descriptions des conditions expérimentales | S_{BET} (m^2/g) | $V_{micropores}(cm^3/g)$ |
|---|-----------------------|--------------------------|
| Carbonisation en réacteur fermé à 450 °C | 28 | Non calculé |
| Cellulose prétraitée à 250 °C pendant 3 heures en réacteur fermé (1 ^{ère} étape) | 27 | 0,0176 |
| Carbonisation à 450 °C en réacteur fermé (2 ^{nde} étape) | 321 | 0,208 |
| Cellulose prétraitée à 250 °C pendant 6 heures sous air puis carbonisée à 450 °C sous N_2 | 492 | 0,298 |

Tableau 2. 5 : Evolution de la surface spécifique en fonction des conditions expérimentales de carbonisation

L'obtention d'une isotherme de type I pour chaque échantillon montre que les solides préparés dans nos conditions sont microporeux (les isothermes relatifs aux différents supports préparés dans cette étude seront donnés dans le Chapitre 3)³⁰. Ceci explique également pourquoi nous obtenons une relation de quasi-proportionnalité entre le volume calculé des micropores et les valeurs de S_{BET} . Les prétraitements réalisés à 250 °C permettent de développer considérablement la surface spécifique des carbonisats (Tableau 2. 5 - lignes 3 et 4). L'ouverture de la porosité n'intervient que dans les dernières étapes de la pyrolyse (Lignes 2 et 3), après le départ d'une grande partie des matières volatiles. Walker Jr a proposé une théorie (basée sur l'alignement des cristallites élémentaires de graphite en fonction de la température) permettant d'expliquer le développement de la microporosité pendant la carbonisation des précurseurs organiques³⁷. Entre 400 et 600 °C, le départ d'une partie de l'hydrogène élémentaire ainsi que la formation importante de radicaux libres à ces températures induisent une condensation progressive du carbonisat sous forme d'unités aromatiques. L'empilement imparfait de ces larges unités moléculaires formées en fin de

pyrolyse laisse dans le solide des espaces interstitiels de dimensions variables qui sont à l'origine de la texture microporeuse du matériau. D'autre part, dans nos conditions de thermolyse, la dégradation de la cellulose semble passer par une phase pseudo-plastique (ramollissement induit par la pression exercée par les matières volatiles pendant leur libération), conduisant à un solide non poreux (ligne 1). En revanche, un prétraitement prolongé à 250 °C permettrait la formation importante de liaisons réticulées (de type éther, peroxyde, méthylène ou éthylène - Figure 2. 19) conduisant à la création d'une structure tridimensionnelle non fusible autorisant le développement de la microporosité^{37,44,45}. L'effet positif de l'air est sans doute à attribuer, d'une part, à une augmentation de la réticulation par des ponts peroxydes et, d'autre part, à une évolution des fonctions oxygénées vers des fonctions thermiquement moins stables (carboxyles).

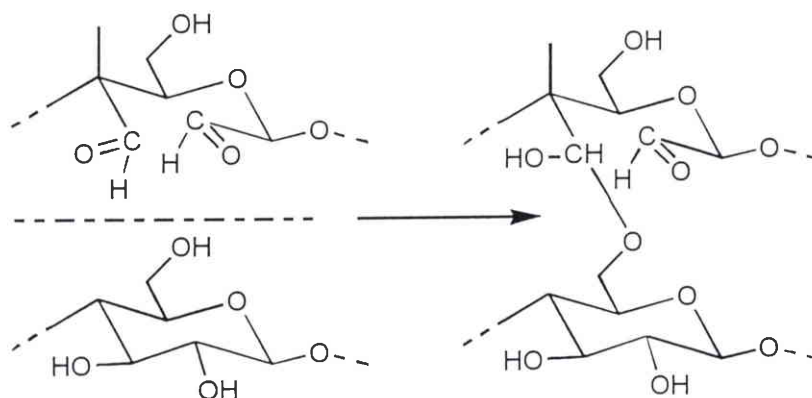


Figure 2. 19 : Formation de liaisons réticulées par acétalisation (Back, 1967)

5. Conclusions

L'optimisation des paramètres thermiques de carbonisation de la cellulose a permis d'obtenir un solide relativement riche en carbone (82,5 %) à des températures modérées. Un rendement massique élevé de 33 % en carbonisat (soit 62 % de la fraction massique totale de carbone présent initialement dans la cellulose) a été atteint pour les échantillons pyrolysés en réacteur fermé. De plus, les prétraitements réalisés à 250 °C ont permis d'augmenter considérablement la surface spécifique des solides obtenus en fin de pyrolyse. Les caractérisations par DRIFT des résidus obtenus à différents stades de la pyrolyse ainsi que la réalisation d'un couplage

TG-IR ont contribué à préciser les mécanismes de dégradation de la cellulose dans nos conditions.

Cependant, un post-traitement oxydant de l'échantillon pyrolysé à 450 °C est nécessaire en vue d'améliorer ses propriétés hydrophiles, et de l'utiliser par la suite comme support de catalyseur. Dans le cas du solide prétraité sous air, la présence de nombreuses fonctionnalités oxygénées après la pyrolyse nous a conduit à ne pas modifier ultérieurement l'échantillon avant la phase d'imprégnation.

6. Bibliographie

-
- ¹ F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, **36**(3), p. 159-175 (1998)
- ² M. Molina-Sabio, V. Perez, F. Rodriguez-Reinoso, Impregnation of activated carbon with chromium and copper salts : effect of porosity and metal content, *Carbon*, **32**(7), p. 1259-1265 (1994)
- ³ A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Carbon-supported copper catalysts – I. Characterization, *Journal of Catalysis*, **183**, p. 131-154 (1998)
- ⁴ J. Zawadzki, *Chemistry & Physics of Carbon*, **21**, P.A. Thrower Ed., Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1988)
- ⁵ C. Morterra, M.J.D. Low, A.G. Severdia, IR studies of carbons-III : the oxidation of cellulose chars, *Carbon*, **22**(1), p. 5-12 (1984)
- ⁶ M.J. Jr Antal, in *Advances in Solar Energy*, **1**, p. 61-111 (1982)
- ⁷ M.J. Jr Antal, G. Varhegyi, Cellulose pyrolysis kinetics : The current state of knowledge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(3), p. 703-717 (1995)
- ⁸ B.K. Kandoula, A.R. Horrocks, D. Price, G.V. Coleman, Flame-retardant treatments of cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C36**(4), p. 721-794 (1996)
- ⁹ D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, **1**, Ed. Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- ¹⁰ M.J. Jr Antal, E. Croiset, X. Dai, C. De Azevedo, W.S.L. Mok, N. Norberg, J.R. Richard, M. Al Majthoub, High-yield biomass charcoal, *Energy & Fuels*, **10**, p. 652-658 (1996)

- ¹¹ W. Shu-Lai Mok, M.J. Jr Antal, P. Szabo, G. Varhegyi, G. Zelei, Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, p. 1162-1166 (1992)
- ¹² M.J. Jr Antal, W.S.L. Mok, Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass, *Energy & Fuels*, **4**(3), p. 221-225 (1990)
- ¹³ R.S. Miller, S. Bellan, Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles, *Combust. Sci. and Tech.*, **119**, p. 331-373 (1996)
- ¹⁴ S. Soares, G. Camino, S. Levchik, Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper, *Polymer Degradation and Stability*, **49**, p. 275-283 (1995)
- ¹⁵ G.N. Richards, G. Zheng, Influence of metal ions and of salts on products from pyrolysis of wood : applications to thermochemical processing of newsprint and biomass, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **21**, p. 133-146 (1991)
- ¹⁶ R.S. Richards, G. Zheng, Pyrolysis gasification of chars from wood containing iron and copper sulfates, *Energy & Fuels*, **9**, p. 136-140 (1995)
- ¹⁷ S. Julien, E. Chornet, P.K. Tiwari, R.P. Overend, Vacuum pyrolysis of cellulose : Fourier Transform Infrared characterization of solid residues, product distributions and correlations, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **19**, p. 81-104 (1991)
- ¹⁸ G. Bilbao, M.L. Salvador, J. Arauzo, Influence of the heating rate on the temperature profiles and on the conversion rate of powdery cellulose and pine sawdust, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **30**, p. 145-149 (1994)
- ¹⁹ G. Varhegyi, P. Szabo, F. Till, B. Zelei, TG, TG-MS, and FTIR characterization of high-yield biomass charcoals, *Energy & Fuels*, **12**, p. 969-974 (1998)
- ²⁰ G. Varhegyi, M.J. Antal, Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts, *Energy & Fuels*, **2**, p. 267-272 (1988)

- ²¹ A. Broido, M.A. Nelson, *Combust. Flame*, **24**, p. 263-268 (1975)
- ²² G. Varhegyi, M.J Jr Antal, E. Jakab, P. Szabo, Kinetic modeling of biomass pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **42**, p.73-87 (1997)
- ²³ I. Milosavljevic, E.M. Suuberg, Cellulose thermal decomposition kinetics : global mass loss kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p. 1081-1091 (1995)
- ²⁴ I. Milosavljevic, V. Oja, E.M. Suuberg, Thermal effects in cellulose pyrolysis : relationship to char formation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, p. 653-662 (1996)
- ²⁵ K. Miura, A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model from three sets of experimental data, *Energy & Fuels*, **9**, p. 302-307 (1995)
- ²⁶ E. Jakab, K. Liu, H.L.C. Meuzelaar, Thermal decomposition of wood and cellulose in the presence of solvent vapors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, p. 2087-2095 (1997)
- ²⁷ G. Varhegyi, P. Szabo, W. Shu-Lai Mok, M.J. Jr Antal, Kinetics of the thermal decomposition of cellulose in sealed vessels at elevated pressures. Effects of the presence of water on the reaction mechanism, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **26**, p. 159-174 (1993)
- ²⁸ T. Minowa, Z. Fang, T. Ogi, G. Varhegyi, Decomposition of cellulose and glucose in hot compressed water under catalyst-free conditions, *J. Chem. Eng. Japan*, **31**(1), p. 131-134 (1998)
- ²⁹ M.S. Solum, R.J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon*, **33**(9), p. 1247-1254 (1995)
- ³⁰ IUPAC, *Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pure Applied Chemistry, **31**, p.578 (1972)

-
- ³¹ A.T. Knight, G.D. Sergeant, Reactivity of Australian coal derived chars with dioxyde, *Fuel*, **61**, p. 145-149 (1982)
- ³² S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, p. 1723 (1940)
- ³³ P.L. Walker Jr, Carbon : an old but new material revisited, *Carbon*, **28**, p. 261-269 (1990)
- ³⁴ J.R. Walker, *Chemistry and Physics of Carbon*, **6**, M. Dekker Inc., New York, p. 192 (1970)
- ³⁵ L.R. Radovic, P.L. Walker Jr, R.G. Jenkins, Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars, *Fuel*, **62**(7), p. 849-856 (1983)
- ³⁶ A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Carbon-supported copper catalysts – II. Crotonaldehyde hydrogenation, *Journal of Catalysis*, **184**, p. 421-439 (1998)
- ³⁷ P.L. Walker Jr, Coal derived carbons, *Carbon*, **24**(4), p. 379-386 (1986)
- ³⁸ L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, **1**, Chapman and Hall Ed., London (1975)
- ³⁹ C. Morterra, M.J.D. Low, A.G. Severdia, IR studies of carbons-II : the vacuum pyrolysis of cellulose, *Carbon*, **21**(3), p. 283-288 (1983)
- ⁴⁰ M. Kazayawoko, J.J. Balatinez, R.T. Woodhams, *J. of Applied Polymer Sci.*, **66**, p.1163-1173 (1997)
- ⁴¹ I. Pastorova, R.E. Botto, P.W. Arisz, J.J. Boon, Cellulose char-structure : a combined analytical Py-GC-MS, FTIR and NMR study, *Carbohydrate Research*, **262**, p. 27-47 (1994)
- ⁴² J.L. Grandmaison, J. Thibault, S. Kaliaguine, *Anal. Chem.*, **59**, p. 2153-2157 (1987)

⁴³ D.A.C. Compton, D.J. Johnson, M.L. Mittleman, Integrated TGA-FTIR system to study polymeric materials, *BioRad FTS/IR Notes*, **70**, (1989)

⁴⁴ G.Q. Lu, Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO_x and NO_x removal, *Environmental Progress*, **15**(1), p. 12-18 (1996)

⁴⁵ M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood, *Carbon*, **31**(7), p. 1185-1192 (1993)

CHAPITRE 3

*Oxydation contrôlée des
solides par un post-traitement
sous air*

1. Introduction

L'objectif poursuivi dans ce chapitre est l'activation du solide carbonisé à 450 °C. Pour cela, nous avons défini les critères suivants : les fonctionnalités de surface créées pendant l'oxydation doivent permettre d'améliorer les propriétés hydrophiles du solide carboné et donc de favoriser la dispersion du catalyseur sur le support lors de l'imprégnation en phase aqueuse ; les supports oxydés devront être obtenus dans des conditions simples et reproductibles.

De plus, l'oxydation des solides préparés par traitement thermique de la cellulose peut être utilisée comme modèle pour étudier la formation des fonctionnalités oxygénées dans le cas général des matériaux carbonés. Ainsi, il a été montré que certains types de bois (par exemple le chêne blanc)¹ ou de polymères (l'alcool furfuryllique)² donnaient par pyrolyse des solides carbonés de structures chimiques comparables aux carbonisats obtenus à partir de cellulose. En outre, les phénomènes chimiques intervenant pendant un traitement thermique sous air sont d'un grand intérêt pour d'autres applications, comme par exemple la fabrication de textiles ignifugeants².

Dans un premier temps, nous décrivons quelques tendances générales relatives à l'oxydation des matériaux carbonés par les principaux agents oxydants répertoriés. Ensuite, nous discutons des avantages et inconvénients inhérents à chaque technique analytique pour la caractérisation des fonctions oxygénées des matériaux carbonés. Dans la partie expérimentale, sont décrits les paramètres d'oxydation utilisés pour fonctionnaliser le solide pyrolysé à 450 °C ainsi que les résultats obtenus pour la caractérisation des solides oxydés. Une attention particulière est accordée aux méthodologies utilisées pour étudier l'évolution fonctionnelle du solide pendant l'oxydation.

2. L'oxydation des matériaux carbonés

Les propriétés chimiques de surface et la porosité déterminent le comportement des matériaux carbonés pour un grand nombre d'applications, comme par exemple l'adsorption de molécules polaires (ou polarisables)^{2,3,4}, la dispersion des précurseurs de catalyseur sur le support et la réduction de la phase active^{2,5,6,7}, l'échange ionique et l'adsorption des métaux lourds^{8,9}, les processus et les cinétiques de gazéification⁷. Parmi les différentes fonctionnalités comportant un hétéroatome, les fonctions oxygénées sont reconnues généralement comme

étant les plus influentes^{7,10}. Ainsi, il a été montré que les propriétés électrochimiques, catalytiques, acido-basiques et le caractère hydrophile-hydrophobe des matériaux carbonés doivent être reliés en partie à la présence de liaisons impliquant l'oxygène^{10,11}. De fortes teneurs en oxygène favorisent l'échange cationique (par le nombre important de fonctions acides) et améliorent le caractère hydrophile du matériau, alors que l'adsorption d'anions en phase aqueuse est plutôt influencée par l'existence de propriétés basiques de surface^{7,12}.

2.1. Les fonctions oxygénées

Il est établi que les propriétés acides des matériaux carbonés résultent de la présence d'une grande variété de groupes oxygénés (la plupart sont acides). Par contre, la situation est moins claire quant à la nature des sites basiques. Des structures oxygénées de type chromène et pyrone (fonction pyrane séparée d'un nombre pair d'atomes de carbone d'une fonction carbonyle) ont été proposées^{13,10}. Cependant, d'autres auteurs attribuent ces propriétés basiques aux électrons délocalisés situés dans les plans fondamentaux qui se comportent comme des bases de Lewis^{14,15}. La description chimique actuellement admise des principales fonctions oxygénées acides des matériaux carbonés est donnée sur la Figure 3. 1^{16,12}.

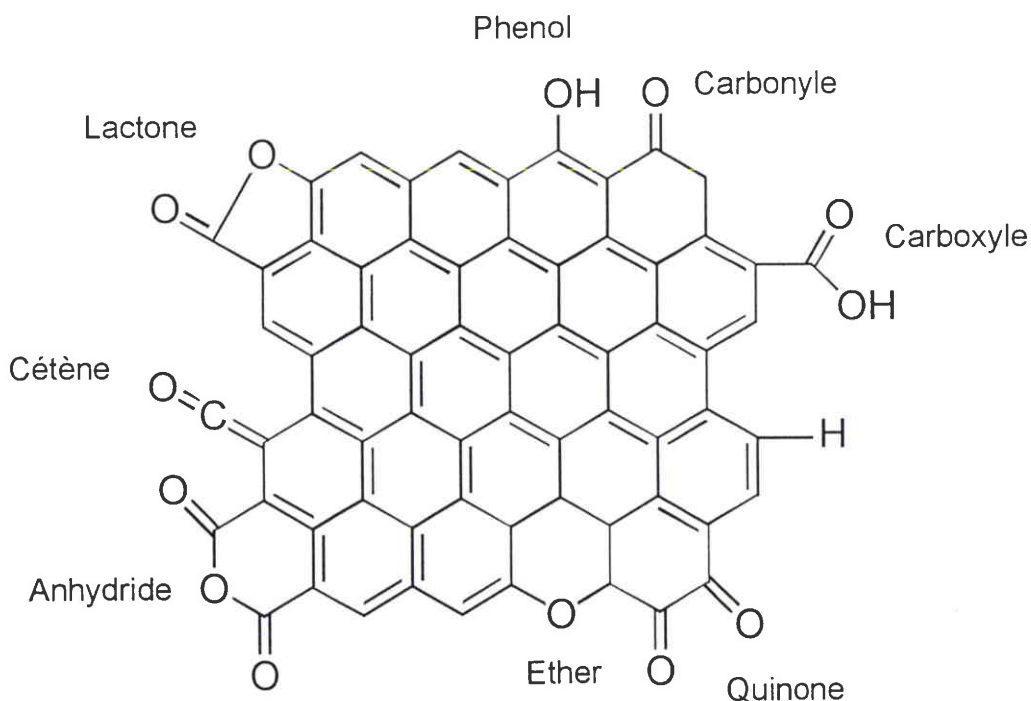


Figure 3. 1 : Nature chimique des groupes fonctionnels

Par ordre d'acidité décroissante, on peut citer les fonctions carboxyles, lactones, phénols et carbonyles¹⁰. La formation d'un anhydride carboxylique résulte de la réaction entre deux carboxyles proches ; au voisinage de groupes hydroxyles ou carboxyles, les fonctions carbonyles peuvent se condenser en lactones ou former des lactols ; la présence d'un hydroxyle en bordure d'un feuillet aromatique correspond à une fonction de type phénol ; les carbonyles peuvent exister de manière isolée ou alors sous forme de quinones ; si un atome d'oxygène est simplement substitué à un atome de carbone situé en bordure, une structure de type éther ou xanthène sera créée¹².

2.2. L'influence de la nature du traitement oxydant sur la fonctionnalisation

Les méthodes utilisées pour former des groupes oxygénés à la surface des matériaux carbonés peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes utilisant des gaz oxydants (O_2 , air, O_3 , NO_2 , NO , H_2O , CO_2) et les méthodes basées sur des réactions avec des liquides oxydants (HNO_3 , H_2O_2 , $KMnO_4$, $NaOCl$, $(NH_4)_2S_2O_8$). La nature et la quantité des groupes fonctionnels formés dépendent de nombreux facteurs^{2,3,12,17} : la surface spécifique du solide carboné, la taille des particules, la porosité, la teneur en cendres, la température et le degré de carbonisation du matériau... En conséquence, il est difficile de prédire le comportement réactionnel d'un matériau particulier en présence d'un oxydant, d'autant plus que d'autres paramètres interviennent : le débit du gaz, la température et le temps d'activation en phase gazeuse¹¹ ; la concentration, le pH, la température et le temps de contact en phase liquide². Dans cette section, nous décrivons quelques tendances générales observées pendant les traitements oxydants des matériaux carbonés.

2.2.1. Oxydation par des agents gazeux

L'air étant le plus courant et le plus économique des oxydants gazeux, nous traiterons donc de ce réactif.

2.2.1.1. Chimisorption de l'oxygène

Quand de l'oxygène moléculaire est introduit en présence d'un solide carboné préalablement dégazé, il se produit deux phénomènes distincts d'adsorption (physisorption et chimisorption), dont l'importance relative dépend de la température. Pour des températures inférieures à

- 70 °C, l'adsorption du gaz est complètement réversible². Quand la température d'oxydation augmente, le phénomène de chimisorption s'intensifie : les molécules d'O₂ se dissocient pour réagir chimiquement avec les atomes de carbone et former des complexes oxygénés de surface². L'oxydation est initiée sur les sites de surface les plus actifs, comme les valences libres, les défauts et les groupes fonctionnels¹⁰. La chimisorption débute généralement à des températures inférieures pour les solides pyrolysés à basse température, car la proportion de sites actifs est dans ce cas plus importante (comparée à des matériaux d'organisation structurale élevée, comme le graphite). Il est généralement observé que la chimisorption de l'oxygène augmente rapidement aux environs de 300 °C, ce processus étant favorisé par la présence d'eau¹¹. Le phénomène de vieillissement observé sous air implique également une réaction chimique irréversible des matériaux carbonés avec l'oxygène, en dépit de cinétiques extrêmement lentes à température ambiante. Les phénomènes de gazéification des solides carbonés sont étroitement liés aux réactions des groupes oxygénés de surface avec le dioxygène (ou avec d'autres gaz oxydants)². Les mécanismes réactionnels proposés par différents auteurs impliquent un départ de ces oxydes de surfaces sous forme de gaz légers (CO, CO₂) et une régénération des sites actifs permettant la propagation de la gazéification aux couches internes du matériau^{18,19}. L'extrême réactivité des atomes de carbone avec l'oxygène permet la création de nombreux types de groupes de surface (absence de chimosélectivité) en variant les conditions d'activation (temps, température) et les cycles de thermodésorption-oxydation^{2,11,20,21}.

2.2.1.2. Activation par CO₂ et H₂O

L'activation des solides carbonés par CO₂ ou H₂O est réalisée en général à des températures supérieures à 700 °C (la réactivité étant plus faible que sous O₂), dans le but d'améliorer les propriétés adsorbantes des solides carbonés (en ouvrant la porosité)¹⁸. Il est difficile d'utiliser ce type d'activation pour former des complexes oxygénés, car la stabilité thermique de la plupart des groupes fonctionnels est très limitée à ces températures¹¹. Le résultat de l'activation par CO₂ et H₂O est la consommation de carbone dans des réactions de gazéification^{18,19}.

2.2.2. Oxydation en phase aqueuse

2.2.2.1. Oxydation par l'acide nitrique

Les mécanismes de réaction entre HNO_3 et la surface du carbone n'ont toujours pas été complètement élucidés, de même que la structure chimique des groupes oxygénés formés². L'action de HNO_3 sur les résidus carbonés obtenus à basse température (contenant des groupes fonctionnels) diffère du cas des matériaux pyrolysés à des températures élevées ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$)². Pendant les premières étapes de l'oxydation, l'agent oxydant est la solution d'acide nitrique (HNO_3 , $(\text{OH})_2\text{NO}^+$, NO_2^+ , NO_3^- , H_3O^+ , H_2O) qui, en se réduisant au contact du carbone, forme des oxydes d'azote². L'oxydation du solide se poursuit par la réduction de ces oxydes en N_2 . Le résultat de l'oxydation par HNO_3 est généralement décrit par une augmentation considérable des propriétés acides (en milieu aqueux) et hydrophiles des solides carbonés¹⁰. De nombreuses études ont montré que la formation de fonctions carboxyles, phénols, lactones, quinones, et de radicaux libres, associée à la diminution du nombre de fonctions basiques était responsable de l'acidification du matériau^{3,13,22}. Dans des conditions expérimentales d'oxydation plus sévères (augmentation de la température, de la concentration, et du temps de contact), on observe une augmentation de la concentration des groupes fonctionnels, mais également une évolution de leur caractère chimique². Si la majeure partie de l'azote adsorbé sur le carbone est éliminée sous forme de nitrates à des températures modérées ($200\text{ }^\circ\text{C}$), une part plus faible est incorporée dans la structure, contribuant ainsi à la nitration du matériau². L'oxydation par l'acide nitrique ne modifie pas seulement la structure chimique des solides mais également ses propriétés texturales^{3,5,23}. Une diminution de la surface spécifique est souvent observée parallèlement à l'augmentation du nombre de groupes fonctionnels. Les explications proposées sont la destruction des murs microporeux par oxydation, conduisant à la formation de groupes fonctionnels terminaux, et/ou la destruction mécanique des pores causée par la tension de surface de la solution oxydante (pour les matériaux tendres)². Une augmentation de la microporosité a été reportée sur des solides possédant une forte teneur en cendres. L'origine de ce phénomène semble devoir être évidemment attribuée à la dissolution d'une partie des matières minérales².

2.2.2.2. Oxydation par d'autres agents

Il a été observé que l'oxydation par $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$ en présence d' H_2SO_4 augmente le caractère acide des solides carbonés en solution aqueuse (de manière comparable à HNO_3) ainsi que l'oxygène élémentaire total, et diminue la teneur en azote²⁴.

En comparaison, l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène conduit généralement à la formation de complexes oxygénés possédant des propriétés neutres ou faiblement acides en solution aqueuse (phénol, éther, carbonyle, quinone...), ainsi qu'à la diminution des teneurs en soufre et en azote²⁵. Il a également été reporté que ce traitement oxydant n'était pas actif sur les fonctions alcools. L'oxydation par H₂O₂ implique différentes espèces oxydantes (H₂O₂, HO₂·, O₂, OH·) selon les conditions expérimentales : le pouvoir oxydant est ainsi sensible au pH, à la température et à la présence de certains cations (comme Fe²⁺) qui favoriseraient la présence de certains radicaux oxydants (OH·)²⁵.

2.2.3. Conclusions

Parmi les nombreux agents oxydants disponibles, l'air nous a paru comme étant le mieux adapté pour oxyder nos solides préparés par pyrolyse de la cellulose, pour les raisons suivantes :

- ✓ il est possible d'obtenir par traitement thermique à basses températures des solides à propriétés hydrophiles dans des conditions facilement reproductibles ;
- ✓ les cinétiques d'oxydation sont contrôlées par la température du traitement thermique ;
- ✓ la formation des complexes oxygénés peut être suivie par DRIFT *in situ* en chambre d'environnement ;
- ✓ par opposition à l'acide nitrique, les traitements thermiques sous air ne laissent pas d'atomes d'azote et d'ions H⁺ dans le substrat.

2.3. Les techniques d'étude des fonctions oxygénées

La détermination chimique des fonctions oxygénées et des fonctions chimiques en général est difficile dans le cas des matériaux carbonés, car : il n'existe pas de formule définie et la composition chimique n'est souvent pas uniforme ; pratiquement tous les types de combinaisons associant les atomes d'oxygène aux autres éléments sont possibles ; « l'histoire » chimique des solides est en général inconnue ; ils absorbent fortement les différents rayonnements (la caractérisation de leurs propriétés chimiques par les techniques spectroscopiques est dans certains cas difficile). Il est cependant possible de déterminer partiellement les propriétés chimiques des solides par différentes méthodes d'analyse, pouvant être classées au moins en quatre grandes catégories : les méthodes de la chimie classique ; les

techniques permettant d'étudier les propriétés d'adsorption-désorption de sondes polaires ; l'étude par thermodésorption de la stabilité thermique des groupes fonctionnels ; et enfin les méthodes spectroscopiques.

2.3.1. Les techniques classiques de dosage chimique

Le protocole de Boehm permet de titrer certains groupements fonctionnels (carboxyles, lactones, phénols et carbonyles) en fonction de leur acidité grâce à une neutralisation sélective par des bases de forces croissantes (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$)^{10,12}. Les sites basiques sont dosés selon le même principe que les fonctions acides, mais cette fois avec de l'acide chlorhydrique. En dépit de sa relative simplicité, la méthode de Boehm présente un certain nombre de désavantages : une grande partie de l'oxygène présent dans le matériau ne serait pas dosée (jusqu'à 50 % parfois, et principalement les fonctions éthers)^{2,21}, l'analyse chimique de petits échantillons n'est pas possible ($< 1 \text{ g}$)²¹; les procédures de titrage sont longues et limitées par la diffusion des réactifs en solution à l'intérieur du réseau de pores²; enfin, l'existence de phénomènes de solvation à l'état liquide ne permet pas toujours de relier les résultats obtenus par titration acido-basique à ceux observés par les techniques d'adsorption en phase gazeuse. En présence de fortes proportions de charges minérales, il est préférable de doser les fonctions basiques organiques par l'acide benzoïque pour éviter la solubilisation de certains oxydes minéraux (méthode de Davini)²⁶.

Les méthodes électrochimiques (polarographie, voltamétrie, potentiométrie) sont basées sur les propriétés oxydo-réductrices des fonctions chimiques. La polarographie s'est montrée efficace pour les fonctions dont les phénomènes d'oxydo-réduction sont réversibles (quinones, hydroquinones)²⁷. Les dosages potentiométriques permettent d'obtenir une courbe de distribution des constantes d'acidité des solides carbonés²⁸. L'existence d'une distribution en pKa montre que le caractère acide des groupements fonctionnels est plus ou moins prononcé selon leur environnement chimique (présence de groupes voisins accepteurs ou donneurs d'électrons).

Il est également possible de doser semi-quantativement certaines fonctions par microcalorimétrie^{15,29}. Ainsi, de bonnes corrélations ont été trouvées entre les enthalpies de neutralisation des fonctions acides et basiques déterminées par calorimétrie et les résultats des dosages fonctionnels obtenus par la méthode de Boehm²⁹.

On peut encore citer le marquage par traceurs radioactifs et l'identification spécifique d'un groupe fonctionnel grâce à une réaction sélective avec un composé organique¹².

2.3.2. Les techniques d'adsorption-désorption

La mesure des isothermes d'adsorption ne peut être utilisée pour l'identification directe de la nature chimique des groupes fonctionnels. Cependant, il est possible de caractériser les solides modifiés chimiquement en étudiant les interactions entre la surface du matériau et différents adsorbats (liquides ou gazeux). En général, l'interprétation des isothermes d'adsorption est donc généralement effectuée en aval, c'est-à-dire après avoir étudié la structure chimique du matériau par d'autres techniques de caractérisation. Il est possible de distinguer l'influence de deux types d'interactions électrostatiques selon la polarité de la sonde : en phase gazeuse, on considère que l'adsorption d'un composé organique sur la surface d'un adsorbant dépend principalement de la composante dispersive des forces de Van der Waals, car la surface des matériaux carbonés est majoritairement non polaire. Les sites d'adsorption les plus énergétiques sont situés au niveau des micropores du solide. Les paramètres influençant l'isotherme d'adsorption d'une sonde apolaire (par exemple, un alcane) sont la surface spécifique de l'adsorbant, la texture poreuse et la distribution énergétique des sites. En présence d'une sonde polaire (eau, alcools), des interactions spécifiques (par liaisons hydrogènes) sont créées entre les sites polaires du support et l'adsorbat, car les fonctionnalités oxygénées jouent dans ce cas le rôle de centres primaires d'adsorption (dans le cas de l'eau)³⁰. Considérant ces aspects, l'analyse des isothermes d'adsorption de l'eau et de l'azote peut être utilisée pour caractériser les modifications induites par différents agents oxydants sur les propriétés chimiques et structurales des solides carbonés^{3,31}. Ainsi, il a été montré que l'adsorption d'eau aux faibles pressions relatives était favorisée par la présence de fonctions acides et basiques. L'adsorption de composés gazeux accepteurs (dichlorométhane, chloroforme) ou donneurs d'électrons (THF, acétate d'éthyle, diéthyléther...) permet d'évaluer le caractère respectivement acide ou basique (de Lewis) de la surface d'un solide³².

Les principales techniques utilisées dans ce cadre sont la gravimétrie et la volumétrie (isothermes d'adsorption)^{3,31}, la chromatographie gazeuse en phase inverse (caractérisation de l'hétérogénéité énergétique chimique et texturale des solides)³³, la microcalorimétrie (détermination de grandeurs thermodynamiques comme les enthalpies d'adsorption)^{15,29}, et la spectroscopie infrarouge (étude des interactions chimiques entre les molécules adsorbées et le support)².

2.3.3. L'étude de la stabilité thermique des groupes fonctionnels

La désorption programmée en température (TPD) utilise une approche indirecte basée sur la stabilité thermique des groupes fonctionnels. Sous l'effet d'une augmentation progressive en température, les fonctions oxygénées présentes dans le matériau se décomposent successivement sous forme d'un ou plusieurs gaz (en CO, CO₂ ou H₂O suivant la nature chimique du groupe fonctionnel - Tableau 3. 1)^{21,23}. L'analyse des produits gazeux émis aux différentes températures (le plus souvent par spectrométrie de masse) permet la quantification des fonctions oxygénées. Comme certaines fonctions oxygénées ne se décomposent pas avant 1000 °C (quinones, carbonyles), la thermodésorption est utilisée généralement dans le cas de matériaux obtenus à des températures élevées. Cette méthode présente cependant certains inconvénients²¹: les domaines d'évolution des gaz sont mal définis, car la stabilité thermique des fonctions oxygénées dépend de la texture du matériau, de l'énergie des sites associés (qui peut varier pour un même type de groupe fonctionnel)³⁴, et de la vitesse de montée en température utilisée pendant la TPD. En conséquence, un recouvrement important des pics est souvent observé dans le thermogramme. Il est alors difficile de relier les émissions de CO ou de CO₂ à la décomposition thermique d'un groupe fonctionnel particulier. De plus, il n'est pas possible d'exclure totalement l'existence de réactions secondaires gaz-solide ou gaz-gaz à des températures élevées¹⁸.

| Groupe fonctionnel | Produit de décomposition thermique | Températures de décomposition (°C) |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Carboxyle | CO ₂ | 200-400 |
| Lactone | CO ₂ | 200-650 |
| Phénol | CO + H ₂ O | 600-700 |
| Carbonyle | CO | 600-1000 |
| Anhydride | CO ₂ + CO | 350-650 |
| Ether | CO | 700 |
| Quinone | CO | 700-1000 |

Tableau 3. 1 : Stabilité thermique des groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition^{21,23,34}

Une alternative intéressante consiste à combiner la thermodésorption à température programmée à l'adsorption de sondes polaires. Dans ce cas, il est possible d'étudier sélectivement certains sites d'adsorption.

2.3.4. Les méthodes spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques utilisées pour la caractérisation chimique des matériaux carbonés sont principalement : les spectroscopies infrarouges (IRTF ou FTIR) et Raman, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et plus marginalement la résonance paramagnétique de l'électron (RPE ou ESR), les spectroscopies XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*)³⁵, EXAFS, Auger et SIMS.

2.3.4.1. La Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN du ¹³C fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes de carbone. Cette technique peut être considérée comme un outil analytique important pour caractériser les événements chimiques associés à la dégradation thermique de biopolymères. L'interprétation des déplacements chimiques caractéristiques permet de préciser par exemple l'évolution des fonctions oxygénées (carboxyles, phénols, esters, carbonyles...) et des réactions de réticulation¹. Une estimation de la taille des clusters aromatiques ainsi que du rapport $C_{\text{aromatique}}/C_{\text{aliphatique}}$ peut également être réalisée¹. Cependant, à des températures de pyrolyse supérieures à 500 °C, l'augmentation du nombre de radicaux libres et l'amorphisation du solide obtenu expliquent l'élargissement progressif d'une bande unique correspondant aux larges résonances des structures aromatiques¹. La RMN du ²H et du ³¹P a été employée dans le domaine de l'adsorption en phase gazeuse afin de caractériser les phénomènes relatifs au remplissage des pores des solides carbonés par certains composés organiques (eau et TMP)³⁶. Ainsi, l'apparition d'une bande voisine attribuée à la présence des adsorbats sous leur forme « libre » (condensation capillaire) a été observée aux fortes pressions relatives. Cependant, la pauvre diversité de « noyaux disponibles », les faibles abondances isotopiques et la diminution du signal causé par les larges résonances des structures aromatiques limitent l'usage de cette technique.

2.3.4.2. La Spectroscopie de Photoélectrons X

Nous décrivons ici en détail cette technique d'analyse, car nous l'avons utilisée dans plusieurs étapes de la préparation de nos catalyseurs supportés : dans un premier temps, pour

caractériser l'évolution fonctionnelle du support carboné pendant le traitement oxydant ; ensuite, pour étudier les phénomènes chimiques associés à la fois à l'imprégnation du précurseur métallique, et à l'activation du catalyseur.

Le principe de l'XPS repose sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par le solide sous l'influence d'une irradiation monochromatique de photons X (d'énergie cinétique définie par la source). Si les photons incidents possèdent une énergie suffisante pour ioniser les niveaux profonds K, L, M (1s ; 2s et 2p ; 3s, 3p et 3d...) des atomes constituant le solide, les électrons correspondants sont éjectés. La clé de l'identification chimique est la suivante : en phase condensée, les électrons de cœur d'un atome particulier peuvent être considérés dans une première approche comme peu sensibles à son environnement chimique ; les énergies cinétiques de ces électrons portent donc en conséquence la signature caractéristique des éléments présents à la surface du solide. La distribution énergétique des électrons émis par le solide est mesurée grâce à un analyseur d'énergie. En appliquant le principe de conservation de l'énergie on obtient :

$$E_c = h\nu - E_l + \Phi \quad \text{avec :}$$

E_c : énergie cinétique des électrons émis ; $h\nu$: énergie des photons incidents ; $E_l + \Phi$: énergie de liaison de l'électron de cœur (mesurée par rapport au niveau de Fermi) corrigée de l'effet d'écran, et de l'énergie dépensée pour franchir la barrière d'énergie potentielle.

Le spectre de photoélectrons X est habituellement exprimé en énergie de liaison, ce qui facilite l'identification des espèces chimiques ($E_l = h\nu + \Phi - E_c$). Dans ce cas, la distribution en énergie ne dépend plus de l'énergie de la source de photoélectrons, et les éléments peuvent être référencés directement à l'aide de tables. L'énergie de liaison relative à un atome particulier augmente avec la charge du noyau. Afin de préciser la nature des liaisons relatives à un matériau donné, une analyse sélective est effectuée dans les domaines d'énergie correspondant aux hétéroatomes impliqués dans la liaison chimique (par exemple sur les pics C_{1s} et O_{1s} pour une liaison associant le carbone et l'oxygène). Selon le type de liaison, des variations discrètes de E_l sont alors enregistrées. Le transfert partiel de charges positives (ou négatives) entre atomes liés provoque un déplacement de E_l des niveaux profonds vers des valeurs supérieures (ou inférieures), qui peut être expliqué par l'augmentation (ou la diminution) de l'attraction coulombienne entre les électrons de cœur et le noyau. L'énergie de liaison des atomes caractérisés par un degré d'oxydation élevé sera ainsi supérieure aux atomes de degré d'oxydation plus faibles. L'amplitude du déplacement chimique dépend de

l'environnement chimique et peut atteindre dans certains cas 10 eV. La profondeur d'information est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, ce qui fait de l'XPS une technique d'analyse de surface. L'intensité relative des pics observés dépend de plusieurs facteurs : la concentration de l'élément, la probabilité de photoémission pour un niveau électronique particulier (section efficace), le libre parcours moyen inélastique λ (la distance que l'électron peut parcourir dans le solide avant que son énergie diminue dépend de son E_c initiale), la nature du matériau à traverser, et la réponse instrumentale (la sensibilité du spectromètre est fonction de l'énergie cinétique). En dépit d'analyses réalisées sous ultra-vide, il n'est en général pas possible d'éliminer totalement la couche de pollution (composée principalement de carbone et d'oxygène). Dans le cas de films plans et infiniment épais à l'échelle du λ , l'XPS est considérée comme une technique quantitative (à 30 % près)³⁷. Pour les solides divisés, des difficultés supplémentaires surviennent, par la nature "perturbée" de la surface du matériau, avec tous les angles d'incidence et d'émergence possibles.

Dans le domaine des solides carbonés, l'XPS est utilisée habituellement pour étudier l'état d'oxydation du carbone ou de l'oxygène en surface après un traitement oxydant, mais aussi pour la caractérisation des fonctions azotées^{21,23,38}. Dans ce cadre, une large variété de solides a été étudiée : noirs de carbone, charbons actifs, carbonés textiles, fibres de carbone^{21,23,34,39} ... L'XPS est également un outil puissant d'investigation pour caractériser l'état d'oxydation d'un catalyseur supporté⁴⁰, les mécanismes d'halogénéation⁴¹ et les modifications chimiques de surface en général³⁸. L'analyse du pic du C_{1s} (et parfois de celui de l' O_{1s}) permet de préciser la nature des liaisons existant entre les atomes de carbone de surface et les autres éléments (principalement l'oxygène et l'azote). La contribution principale à l'aire totale du C_{1s} provient des liaisons C=C, C-C et C-H. Les énergies relatives aux différents types de liaisons carbone-oxygène sont en revanche légèrement décalées par rapport à celles du pic principal (environ 1,5 eV par liaison simple C-O). Comme les maxima d' E_f relatifs aux liaisons carbone-oxygène sont proches du maximum du pic principal, et que la largeur à mi-hauteur est en général estimée entre 1 et 2 eV (pour chaque contribution du C_{1s} et de l' O_{1s}), une étape de décomposition en pics est souvent nécessaire pour la détermination du type d'interactions carbone-oxygène. Les limitations de l'XPS pour l'analyse de solides carbonés sont principalement : l'état divisé du matériau, les risques de contamination (car des atomes de carbone et d'oxygène font partie de la couche de pollution) et le recouvrement important des pics relatifs aux interactions entre hétéroatomes.

2.3.4.3. Les spectroscopies infrarouges et Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée en particulier pour caractériser l'organisation structurale dans les cokes graphités⁴². Ce type de matériaux présente entre autres deux raies centrées sur 1580 (vibration C-C dans une structure aromatique) et 1360 cm^{-1} (défauts dans les plans graphitiques). Le rapport des intensités des raies a permis de suivre la diminution des défauts des plans graphitiques en fonction de la température de traitement des cokes⁴³.

La spectroscopie infrarouge occupe une place importante dans le domaine de la caractérisation chimique des matériaux carbonés. Des informations peuvent être obtenues sur le cœur du matériau, les fonctions de surface, l'absorption minérale et électronique². Les techniques infrarouges utilisées exploitent les propriétés de transmission², de réflexion (DRIFT et RAIRS)^{39,16}, et plus rarement les propriétés thermiques (*Photothermal Beam Deflection Spectroscopy*)^{44,45} et acoustiques (*Photoacoustic Spectroscopy*)⁴⁶. La qualité du spectre IR d'un matériau carboné dépend de la technique infrarouge utilisée (la DRIFT est la mieux adaptée), de ses propriétés physiques, et surtout de son histoire. Les obstacles majeurs proviennent, d'une part, de l'absorption électronique intense des matériaux carbonés et d'autre part, des phénomènes relatifs à la dispersion de la lumière (*scattering*)². Le fond d'absorption non spécifique (*background*) obscurcit le spectre des solides possédant un haut degré d'aromaticité. C'est pourquoi le spectre IR d'un graphite pur est extrêmement pauvre (limité à une seule ligne de base)². De manière à améliorer la résolution spectrale, il est nécessaire de broyer finement les échantillons carbonés. La difficulté de broyage dépend du type de solide carboné et augmente dans l'ordre suivant : charbon, solide pyrolysé à basse température, noir de carbone, charbon actif, carbure et graphite². Les traitements d'oxydation améliorent les propriétés de transmission des solides, grâce à la création de complexes oxygénés de surface⁴⁵. Des études portant sur l'oxydation d'une grande variété de carbones ont été ainsi réalisées par FTIR^{16,21,47,48,49,50}. Zawadzki a éliminé une grande partie des contraintes relatives à l'analyse de solides carbonés en élaborant un montage original permettant l'analyse IR *in situ* de films de carbone préparés à partir de cellophane². L'obtention de matériaux carbonés « transparents spectroscopiquement » lui a permis d'étudier dans de bonnes conditions la nature des groupes fonctionnels créés par différents traitements d'oxydation. De plus, la méthode des films de carbone a précisé les mécanismes d'adsorption de sondes gazeuses, ainsi que certains processus catalytiques.

Il est possible de répertorier les régions analytiques caractéristiques des spectres des solides carbonés de la manière suivante ^{2,16,51}:

- Région 3650-3100 cm^{-1} : zone correspondant aux vibrations de valence des fonctions alcools, phénols et de l'eau (élongation des O-H libres et associés).
- Région 3100-3000 cm^{-1} : vibrations relatives à l'élongation des C-H aromatiques.
- Région 3000-2700 cm^{-1} : vibrations de valence relatives aux groupes alkyles CH_2 , CH_3 (élongation des C-H aliphatiques entre 3000 et 2800 cm^{-1}) ; élongation des C-H des fonctions aldéhydes (2750-2700 cm^{-1}).
- Région 1900-1630 cm^{-1} : zone correspondant aux groupes fonctionnels oxygénés. élongation des carbonyles : cétones (1730 - 1660 cm^{-1}) ; énols (1640-1540 cm^{-1}) ; quinones (1690-1635 cm^{-1}) ; aldéhydes (1745-1675 cm^{-1}) ; acides (1730-1680 cm^{-1}) ; esters (1800-1735 cm^{-1}) ; lactones (1780-1735 cm^{-1}) ; anhydrides (2 bandes – 1870-1820 et 1800-1750 cm^{-1}).
- Région 1630-1500 cm^{-1} : l'interprétation de la bande intense située aux environs de 1600 cm^{-1} a longtemps été controversée. Certains auteurs ont suggéré de l'attribuer aux vibrations de valence des C=C aromatiques ou bien encore à des vibrations d'élongation C=O de fonctions carbonyles conjuguées⁵². L'explication la plus raisonnable a été élaborée à partir des résultats expérimentaux suivants : les solides carbonés pyrolysés à des températures supérieures à 700 °C sont caractérisés par un spectre infrarouge plat (transmission nulle) causé par l'intense absorption électronique du large réseau polyaromatique. Par contre, après oxydation, on observe systématiquement la restauration de certaines bandes caractéristiques des solides carbonés, dont la bande à 1600 cm^{-1} . Ainsi, les modes de vibration des liaisons C=C du réseau polyaromatique (inactif en infrarouge) sont rendus actifs par l'asymétrie induite par la présence de groupes fonctionnels oxygénés (réticulations par liaisons étheriques entre les domaines polyaromatiques)^{2,45}. Le mode asymétrique d'élongation des ions carboxylates et des structures de type carboxyle-carbonate absorbent également dans cette région (1590-1550 cm^{-1}).
- Région 1500-1300 cm^{-1} : vibrations de déformation des groupes alkyles ; CH_2 aliphatiques et alicycliques (1470-1450 cm^{-1}), modes asymétrique et symétrique de déformation des CH_3 (1460 et 1390-1360 cm^{-1}), déformation C-H dans le plan (1420-1400 cm^{-1}) ; déformation de la fonction O-H des alcools (1420-1390 cm^{-1}).

- Région 1300-1000 cm^{-1} : zone complexe associée aux modes d'élongation de nombreuses fonctions oxygénées ; élongation des esters COOR (1270-1150 cm^{-1}), élongation des alcools et phénols C-OH (1200-1000 cm^{-1}), élongation asymétrique des éthers R-O-R (1275-1070 cm^{-1}), élongation des acides, des anhydrides...
- Région 1000-700 cm^{-1} : absorption des vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques. Ce domaine du spectre est caractéristique des substitutions sur les cycles benzéniques et permet d'évaluer le degré de condensation des noyaux aromatiques. On peut diviser cette zone en cinq domaines caractérisant chacun un degré de substitution des cycles aromatiques : 1 H isolé (900-860 cm^{-1}), 2 H adjacents (860-800 cm^{-1}), 3 H adjacents (810-750 cm^{-1}), 4 H adjacents (770-735 cm^{-1}), 5 H adjacents (770-730 et 710-690 cm^{-1}).

Nous avons choisi de présenter un aperçu général des caractéristiques spectrales des matériaux carbonés. Cependant, l'attribution des bandes d'absorption des groupes fonctionnels peut varier selon leur environnement chimique. L'analyse infrarouge d'un système donné doit être réalisée en considérant ce paramètre. Comme les modes de vibrations relatifs aux solides carbonés sont nombreux, on observe un recouvrement important des bandes, en particulier dans la région correspondant aux fonctions oxygénées. Un traitement supplémentaire d'une région du spectre (décomposition en bandes) est souvent utile pour expliquer l'évolution fonctionnelle d'un solide carboné pendant une oxydation.

2.3.5. Conclusions

Les méthodes de détermination des groupes fonctionnels sont complémentaires. C'est pourquoi il est souvent appréciable de corréler les résultats obtenus par plusieurs méthodes d'analyse. Considérant les conditions expérimentales définies pour l'oxydation (sous air), la température de pyrolyse et le choix du précurseur (cellulose), nous avons choisi de suivre l'évolution fonctionnelle de nos solides carbonés pendant le traitement oxydant par DRIFT et par XPS. En plus d'être bien adaptées à ce type d'analyse, ces techniques permettent de caractériser le matériau dans ses couches superficielles les plus réactives.

3. Partie expérimentale : oxydation du support carboné par un post-traitement sous air

3.1. Optimisation des cinétiques d'oxydation par ATG

Dans le cas des traitements oxydants sous air (ou *a fortiori* sous O₂), il est nécessaire d'ajuster les paramètres thermiques (température, temps) d'activation en tenant compte de la température de carbonisation et de la nature chimique du solide carboné. Ainsi, les solides carbonés caractérisés par la présence de nombreux sites potentiels d'oxydation (groupes fonctionnels, chaînes hydrocarbonées, arêtes réactives) peuvent être oxydés à température modérée (entre 200 et 400 °C). En comparaison, les matériaux dont la structure est composée de larges domaines d'unités structurales sont moins réactifs, et nécessitent des énergies d'activation élevées et donc des températures supérieures (au moins 400 °C) pour initier l'oxydation des sites aromatiques⁴⁵. Un autre paramètre à prendre en considération, lié à la vitesse d'oxydation, est la tendance que manifeste un solide particulier à la combustion (*burn-off*). Dans le cas de solides carbonés peu ou moyennement organisés, la gazéification rapide du matériau débute en général à des températures relativement basses (350 °C). De plus, la nature chimique des fonctionnalités oxygénées obtenues après le traitement oxydant est également conditionnée par la température d'oxydation : d'une part, par les stabilités thermiques différentes des groupes fonctionnels ; et d'autre part, par l'évolution possible de certains complexes en des fonctions de nature chimique différente. Les temps d'oxydation élevés favorisent enfin les fonctions thermodynamiquement stables.

Notre objectif a été de préciser expérimentalement par ATG la température maximale du traitement sous air, de manière à pouvoir préparer des solides à fonctionnalités contrôlées. Dans le cas où cette température est trop basse (par exemple 200 °C), les cinétiques d'oxydation seront lentes et le temps nécessaire pour l'oxydation évidemment long. Si la température définie est trop élevée (par exemple 350 °C), il sera difficile d'obtenir des solides dans des conditions reproductibles, d'autant plus que certaines fonctions seront thermiquement instables (les carboxyles par exemple).

Résultats

Les conditions expérimentales d'oxydation ont été les suivantes : rampe de 5 °C/min de 25 à 280 °C, palier de 6 heures à 280 °C, débit d'air de 80 ml/min. Afin de disposer de masses suffisantes d'échantillons, nous avons réalisé par la suite les oxydations dans un four tubulaire

en conservant les conditions expérimentales utilisées pour l'analyse thermogravimétrique. Le montage d'oxydation est conforme à celui présenté pour la pyrolyse dans le Chapitre 2.

L'évolution de la masse du solide carbonisé à 450 °C pendant le traitement oxydant réalisé à 280 °C est donnée sur la Figure 3. 2.

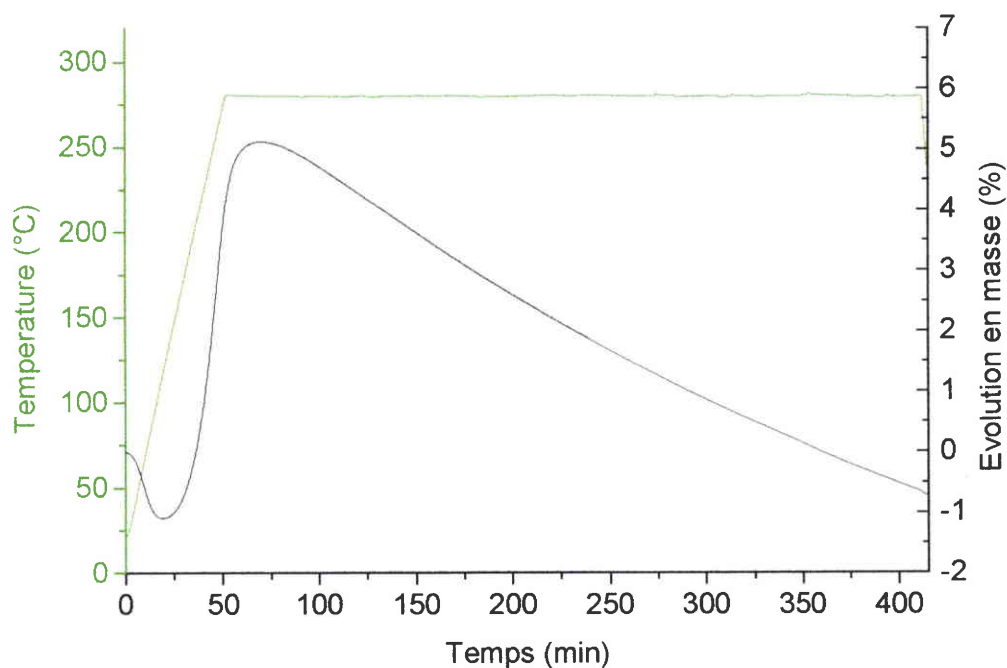


Figure 3. 2 : Thermogramme obtenu pendant l'oxydation du solide carbonisé à 280 °C sous air

Le thermogramme peut être décrit de la manière suivante :

La perte en masse obtenue pour des températures voisines de 100 °C est attribuée au départ de l'eau adsorbée. A partir de 120 °C, on observe une prise en masse rapide qui atteint un maximum après un palier de 30 minutes à 280 °C. L'évolution positive de la masse est expliquée par la création de fonctions oxygénées de surface par un mécanisme en deux étapes impliquant la chimisorption dissociative des molécules d'oxygène et la réaction des atomes individuels avec le solide. Comme le rapport relatif entre oxygène chimisorbé et physisorbé à une certaine température est une variable dépendant de la température finale de carbonisation du solide², il est probable que les phénomènes de chimisorption débutent à des températures inférieures à 120 °C. Par contre, l'évolution négative de la masse observée après le palier de 30 minutes à 280 °C ne peut être attribuée à une diminution du nombre de groupes fonctionnels à la surface du matériau. Ce point sera abordé dans la partie discussion de ce chapitre.

3.2. Caractérisation chimique des mécanismes d'oxydation

3.2.1. Obtention des échantillons

Afin d'étudier l'évolution fonctionnelle du solide pendant l'oxydation, nous avons interrompu le traitement thermique réalisé sous air dans le four tubulaire en différents points caractéristiques du thermogramme ATG (Figure 3. 3).

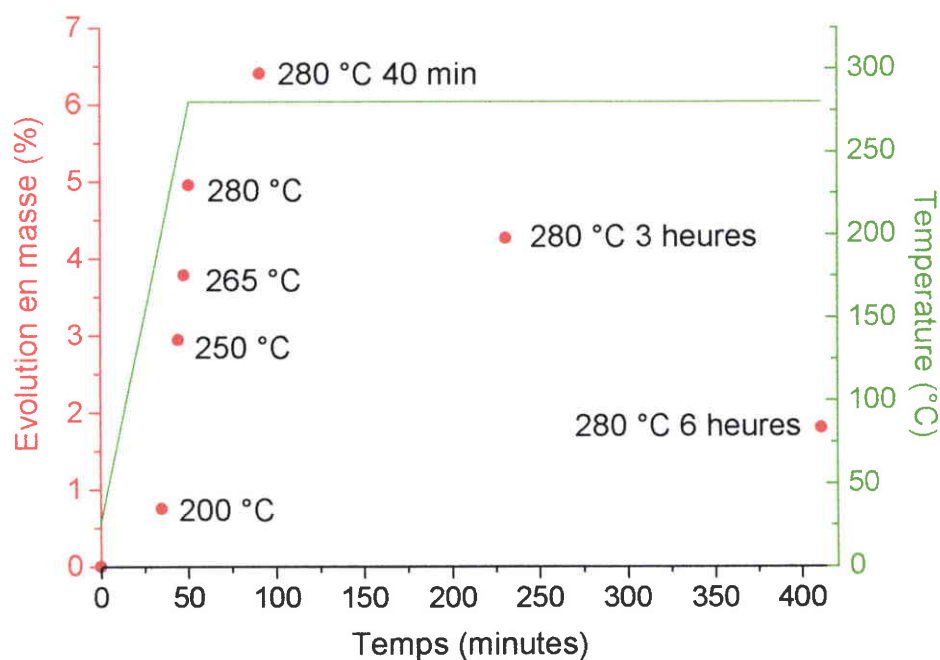


Figure 3. 3 : Oxydation du solide au four tubulaire : échantillons étudiés

Ainsi, 4 échantillons ont été obtenus pendant la montée en température (200, 250, 265 et 280 °C), et 3 échantillons pendant l'isotherme à 280 °C (après 30 minutes, 3 heures et 6 heures). Les pertes en eau adsorbée et l'évolution en masse totale (corrigée de l'eau adsorbée) sont données pour chaque échantillon dans le Tableau 3. 2. La comparaison des résultats de la Figure 3. 2 et du Tableau 3. 2 montre que les conditions de préparation des échantillons oxydés sont reproductibles, car les évolutions en masse obtenues respectivement par ATG et au four tubulaire suivent des profils similaires (la principale différence étant causée par l'eau adsorbée).

| Conditions d'oxydation | Perte en eau adsorbée (% massique) | Evolution en masse totale (%) |
|--------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Pas d'oxydation (CARB) | -1,4 | - |
| 200 °C | -1,34 | 0,75 |
| 250 °C | -1,44 | 2,94 |
| 265 °C | -1,49 | 3,78 |
| 280 °C | -1,33 | 4,95 |
| 280 °C après 30 minutes (OX30) | -1,2 | 6,4 |
| 280 °C après 3 heures | -1,57 | 4,26 |
| 280 °C après 6 heures (OX6H) | -0,87 | 1,8 |

Tableau 3. 2 : Evolution en masse des échantillons pendant le traitement oxydant

3.2.2. Caractérisation par DRIFT de l'évolution fonctionnelle pendant l'oxydation

Les spectres DRIFT correspondant à chaque étape du traitement oxydant ont été enregistrés tout d'abord *ex situ*. Une étude particulière a été réalisée dans la région analytique correspondant aux modes de vibration des fonctions oxygénées. Ensuite, les expériences ont été répétées en oxydant le solide *in situ* dans une chambre d'environnement, dans une matrice de KBr. Nous avons procédé de la sorte, car certaines études ont montré que les halogénures alcalins possèdent un effet électronique pouvant perturber certaines vibrations relatives aux matériaux carbonés (suite à l'incorporation progressive du composé ionique dans la structure du solide pendant le traitement thermique) et ceci, particulièrement pour les fonctions de type C-O⁵³.

3.2.2.1. Analyses *ex situ*

Les analyses DRIFT ont été réalisées dans les conditions expérimentales suivantes : résolution de 2 cm⁻¹, 100 scans ; concentration massique du solide carboné de 2 % dans KBr⁵⁴.

25-200 °C

La chimisorption de l'oxygène à basse température (gain en masse de 0,75 %) est mise en évidence par de faibles évolutions dans le spectre infrarouge correspondant à l'échantillon traité à 200 °C : augmentation des intensités relatives aux régions 3600-3100 cm⁻¹ (vibrations

d'élongation des O-H) et $1300-900\text{ cm}^{-1}$ (élongation des liaisons C-O des alcools, esters, éthers...). L'élargissement de la bande 1595 cm^{-1} semble montrer l'apparition de fonctions de natures chimiques différentes. Les évolutions simultanées des bandes 1705 cm^{-1} (élargissement vers les nombres d'onde plus élevés) et $2966, 2920, 2864\text{ cm}^{-1}$ (diminution des -CH aliphatiques) suggèrent que les fonctions carbonyles résiduelles après la pyrolyse sont associées dans le solide à des structures aliphatiques.

200-250 °C

Dans cette gamme de températures, les évolutions fonctionnelles sont importantes (Figure 3. 4). L'initiation des réactions d'oxydation sur certains sites aromatiques est mise en évidence par les déplacements vers les nombres d'onde supérieurs des bandes situées à 3052 cm^{-1} (élongation des C-H aromatiques), 874 et 812 cm^{-1} (déformation hors du plan des C-H aromatiques). Parallèlement, on observe l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques de certaines fonctions oxygénées : l'augmentation du massif $3600-2500\text{ cm}^{-1}$ et la présence d'une bande à 1715 cm^{-1} montrent la formation de groupes carboxyles ; l'évolution simultanée de deux bandes à 1840 et 1770 cm^{-1} (correspondant respectivement aux modes de vibrations symétriques et asymétriques d'élongation des liaisons C-O), la création de structures anhydrides²; la bande 1668 cm^{-1} doit être probablement attribuée à la présence de quinones^{2,16,45}.

250-280 °C

Les évolutions fonctionnelles observées précédemment se poursuivent doucement (Figure 3. 4). L'apparition d'un second maximum à 1195 cm^{-1} semble liée à l'absorption croissante des fonctions oxygénées dans la région $1850-1600\text{ cm}^{-1}$. L'intensité stable de la bande à 1430 cm^{-1} à ces températures montre que l'absorption dans cette région ne doit pas être uniquement attribuée aux vibrations de déformation des C-H aliphatiques, mais sans doute aussi aux vibrations de déformation des liaisons O-H dans les groupes carboxyles. Cependant, il est difficile d'interpréter directement les variations d'intensité dans la région $3600-2400\text{ cm}^{-1}$ en raison de l'absorption importante des liaisons hydrogènes (formées par interaction de l'eau adsorbée avec les fonctionnalités oxygénées)⁴⁵.

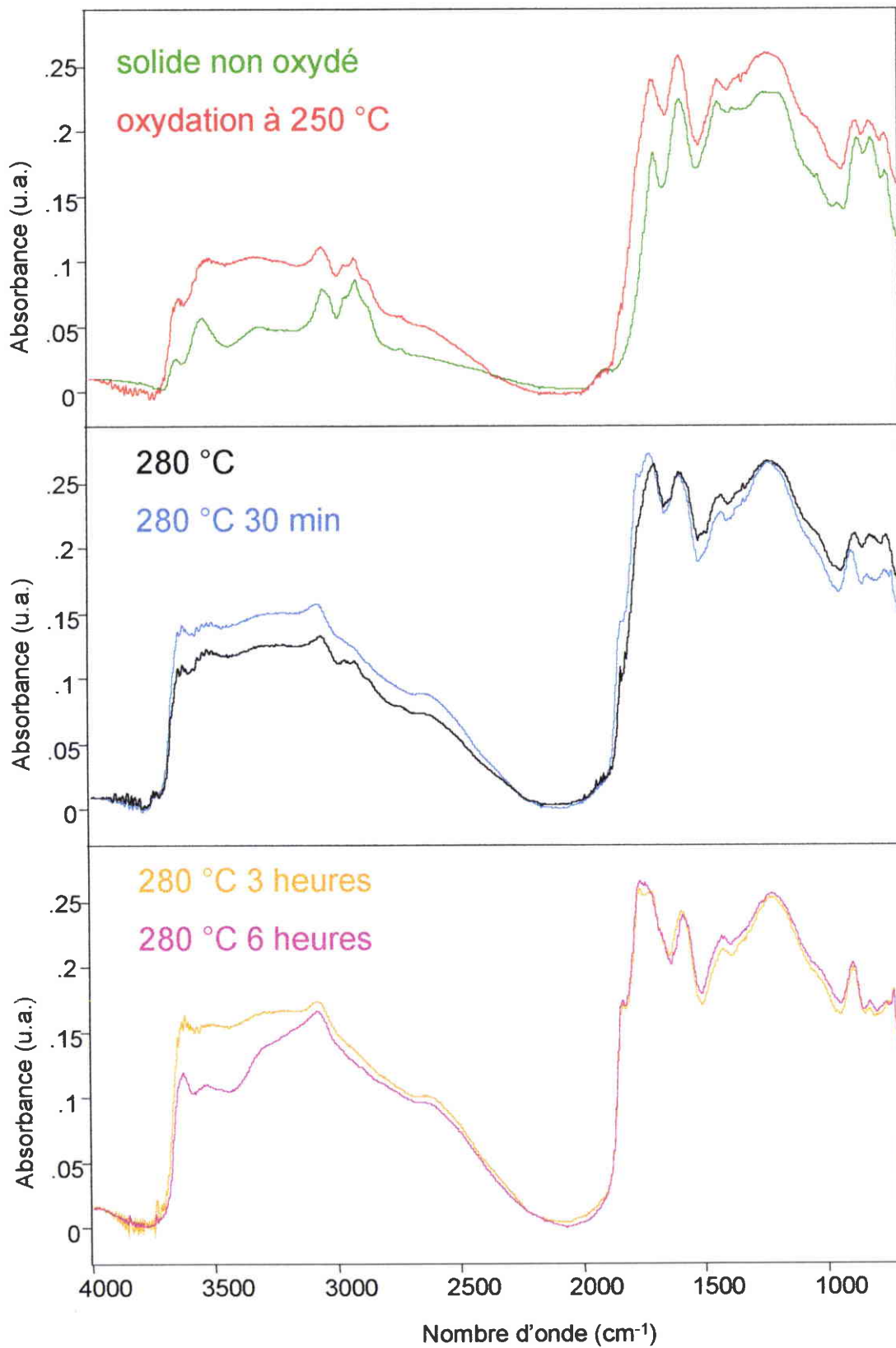


Figure 3. 4 : Evolution des spectres DRIFT pendant l'oxydation

Isotherme à 280 °C

L'oxydation du solide s'intensifie pendant les 30 premières minutes du palier à 280 °C, principalement au niveau des sites aromatiques (Figure 3. 4). Les évolutions simultanées des bandes 1843, 1776, 1126 et 903 cm^{-1} semblent montrer une formation importante de structures anhydrides cycliques (cycles à 5 ou 6 atomes) dans le solide². La présence d'une bande supplémentaire à 737 cm^{-1} suggère que ces structures sont de nature insaturée⁵¹. Le déplacement du maximum d'absorption de 1707 à 1721 cm^{-1} est expliqué par la création de nouveaux groupes fonctionnels. En raison du recouvrement important des bandes dans la région 1850-1650 cm^{-1} , la présence de fonctions oxygénées de nature chimique différente (lactones ou phénols) ne peut cependant être écartée⁵¹.

L'évolution négative de la masse observée à la fin de l'isotherme à 280 °C ne peut être corrélée avec une diminution des bandes relatives aux fonctions oxygénées dans le spectre infrarouge. Au contraire, on observe une augmentation considérable des intensités correspondant aux structures anhydrides. Simultanément, les dernières étapes du traitement oxydant montrent une diminution de la bande à 1600 cm^{-1} et une évolution considérable des C-H aromatiques (déplacement de la bande à 3058 cm^{-1} vers 3084 cm^{-1}). Ces résultats suggèrent que les mécanismes de formation des fonctionnalités oxygénées impliquent une attaque oxydante au niveau des arêtes réactives des plans aromatiques. A la fin de l'isotherme, la destruction totale des structures aliphatiques est mise en évidence par la disparition des absorptions caractéristiques entre 3000 et 2850 cm^{-1} . L'élargissement de la bande à 1597 cm^{-1} ainsi que la présence d'une bande à 1430 cm^{-1} semble montrer l'existence de structures ioniques (carbonates et carboxylates) dans le solide⁵¹.

3.2.2.2. Etude des fonctionnalités oxygénées par décomposition des spectres DRIFT dans la région 1900-1520 cm^{-1}

Les liaisons carbone-oxygène absorbent principalement en deux domaines distincts du moyen infrarouge : la région 1900-1500 cm^{-1} (vibrations d'élongation des C=O) et la région 1400-1000 cm^{-1} (vibrations d'élongation des C-O). Dans la région 1400-1000 cm^{-1} , le recouvrement très important des bandes empêche la détermination des composantes individuelles par décomposition du spectre ; aussi, il est préférable de suivre l'évolution des fonctions oxygénées dans le domaine (1900-1500 cm^{-1}), car la résolution des bandes infrarouges est meilleure.

La procédure analytique utilisée pour étudier l'évolution fonctionnelle aux différentes étapes du traitement oxydant est la suivante : la zone 1900-1520 cm^{-1} est extraite du spectre global

(converti en unités Kubelka-Munk), puis soumise à une correction de ligne de base (laquelle sera répétée pour chaque échantillon en utilisant des points identiques). Afin de pouvoir comparer l'évolution fonctionnelle des solides pendant l'oxydation, les spectres correspondant à chacun des échantillons ont été normalisés (en hauteur) par rapport à la bande située à 1600 cm^{-1} . Ce choix se justifie par le fait que les vibrations de valence (actives en IR) des cycles aromatiques sont situées au niveau des sites les plus réactifs pour l'oxydation (défauts, hétéroatomes, ponts aliphatiques), et donc que ces paramètres sont liés. De plus, l'évolution de la masse pendant le traitement sous air reste modérée, à part pour le dernier échantillon (280°C 6 heures), ce qui nous a conduit à ne pas l'inclure dans cette étude. L'obtention de la dérivée seconde du signal relative à chaque fenêtre d'analyse permet d'estimer le nombre et la position des bandes correspondant aux contributions des différentes vibrations⁵⁴. La simulation a été réalisée en modélisant les composantes individuelles dans l'enveloppe par un mélange de fonctions gaussiennes et lorentziennes. Nous avons choisi d'utiliser des degrés de liberté relativement larges pour les estimations initiales (position, largeur à mi-hauteur) nécessaires au programme de décomposition de spectres (*curve-fitting*), car la position en nombre d'onde d'un groupe fonctionnel peut varier suivant son environnement chimique.

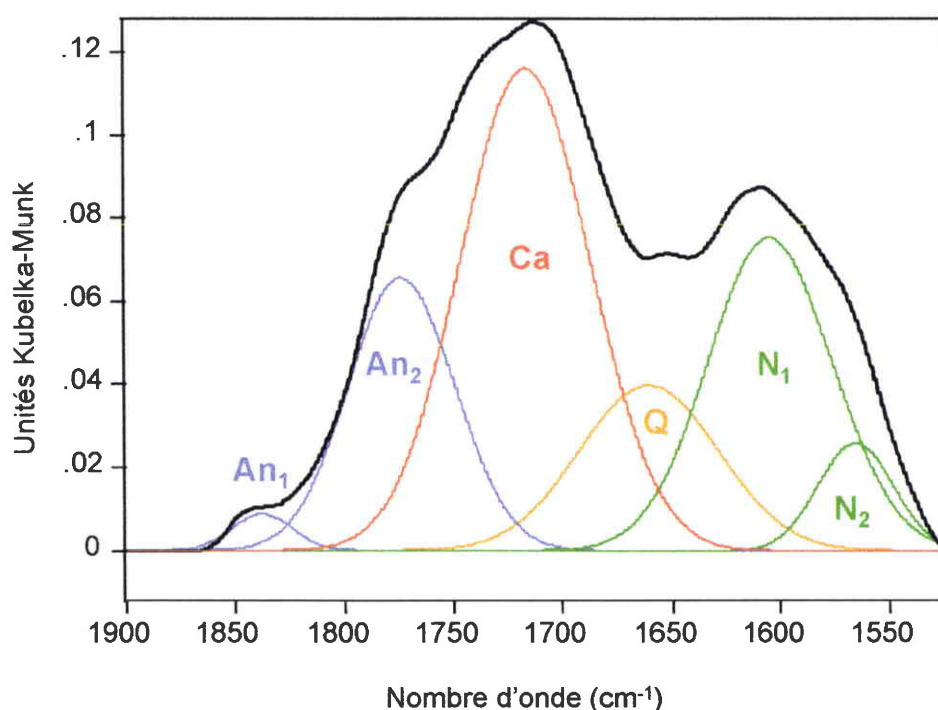


Figure 3. 5 : Décomposition de spectre dans la région analytique correspondant aux fonctions oxygénées (An : anhydrides ; Ca : carboxyles ; Q : quinones ; N : bandes normalisées)

De plus, il est évidemment impossible dans le cas des matériaux carbonés de déterminer la nature exacte de tous les groupes fonctionnels appartenant à une même famille chimique (par exemple de distinguer les fonctions carboxyliques conjuguées ou chélatées des groupes acides aliphatiques...)⁵¹. Notre objectif étant de préciser les mécanismes généraux intervenant au cours du traitement oxydant, la modélisation a été réalisée en considérant uniquement une seule bande par famille de groupes fonctionnels. Un exemple de modélisation est donné pour l'échantillon oxydé à 280 °C sur la Figure 3. 5.

Résultats

L'évolution des aires obtenues après la modélisation est donnée dans le Tableau 3. 3. Les spectres sont reportés sur la Figure 3. 6. L'étude semi-quantitative réalisée sur les échantillons oxydés nous conduit à distinguer différents domaines d'évolutions fonctionnelles suivant la température :

- Pendant les premières étapes du traitement sous air (200-280 °C), de nombreuses fonctions acides et quinones (dans une moindre mesure) sont créées dans le solide. La formation des groupes carboxyles est confirmée par la présence d'une large bande entre 2700 et 2500 cm^{-1} (vibrations d'élongation des O-H liés par liaisons hydrogènes). Le déplacement progressif du maximum d'absorption de 1707 à 1745 cm^{-1} dans cet intervalle de températures peut être expliqué par deux phénomènes distincts : d'une part, par une évolution de la nature chimique des fonctions carboxyles ; et d'autre part, par la présence probable de fonctions acides de structure chimique proche, comme les lactones insaturées (doublet à 1760 et 1720 cm^{-1})⁴⁵.

| Conditions d'oxydation | Bande 1600 cm^{-1} | Anhydrides | Autres fonctions oxygénées |
|-------------------------|-----------------------------|------------|----------------------------|
| 200 °C | 6,85 | 1,05 | 4,43 |
| 250 °C | 6,92 | 2,05 | 5,61 |
| 265 °C | 6,31 | 3 | 6,89 |
| 280 °C | 6,48 | 4,31 | 8,64 |
| 280 °C après 30 minutes | 7,24 | 6,67 | 11,5 |
| 280 °C après 3 heures | 7,09 | 9,3 | 9,95 |

Tableau 3. 3 : Etude semi-quantitative de l'évolution fonctionnelle du solide pendant l'oxydation

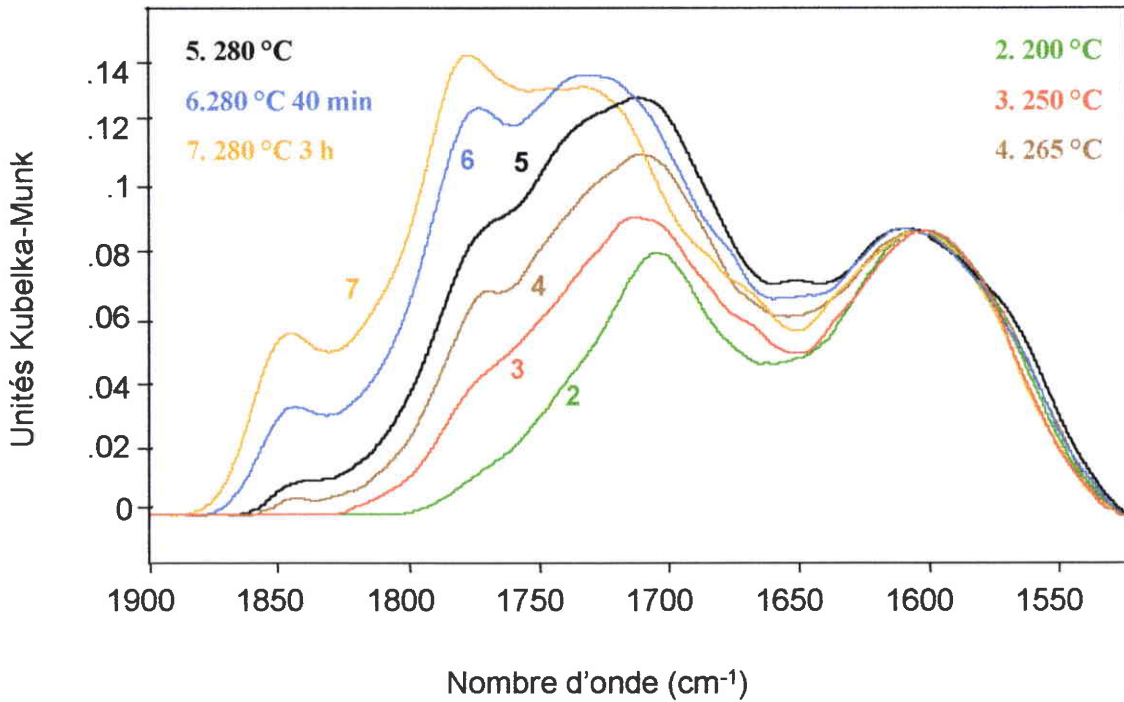


Figure 3. 6 : Spectres DRIFT des solides oxydés dans la région 1900-1520 cm^{-1}

- Le début de l'isotherme à 280 °C montre que l'oxydation du solide se poursuit par l'intermédiaire de mécanismes réactionnels différents. Les aires correspondant aux structures anhydrides continuent d'augmenter (Tableau 3. 3), alors que l'évolution des autres fonctions oxygénées semble atteindre un maximum en même temps que le gain en masse.

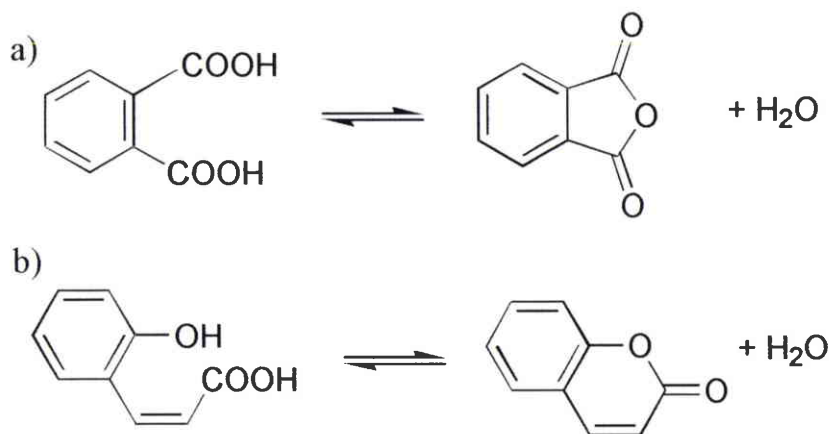


Figure 3. 7 : Mécanismes chimiques relatifs à l'oxydation du solide carboné : a) Formation des structures anhydrides cycliques à 5 atomes. b) Formation des K,2 lactones insaturées² (Zawadzki, 1988)

Ces résultats suggèrent la condensation progressive (par déshydratation) de groupes carboxyles voisins en structures anhydrides, de stabilité thermique supérieure². Il est possible d'interpréter la nature chimique des fonctions anhydrides à l'aide des positions observées pour les vibrations symétriques et antisymétriques de la liaison C=O, ainsi que par le déplacement chimique entre les deux bandes caractéristiques⁵¹. Dans notre cas, le doublet observé à 1845 (vibration symétrique) et 1778 cm^{-1} (vibration anti-symétrique) est attribué à des structures cycliques insaturées composées de 5 atomes.

Certains mécanismes intervenant pendant l'oxydation du solide carboné sont présentés sur la Figure 3. 7.

3.2.2.3. Oxydation *in situ* en chambre d'environnement

Le schéma de principe de la chambre d'environnement (de chez Graseby Specac) est donné sur la Figure 3. 8.

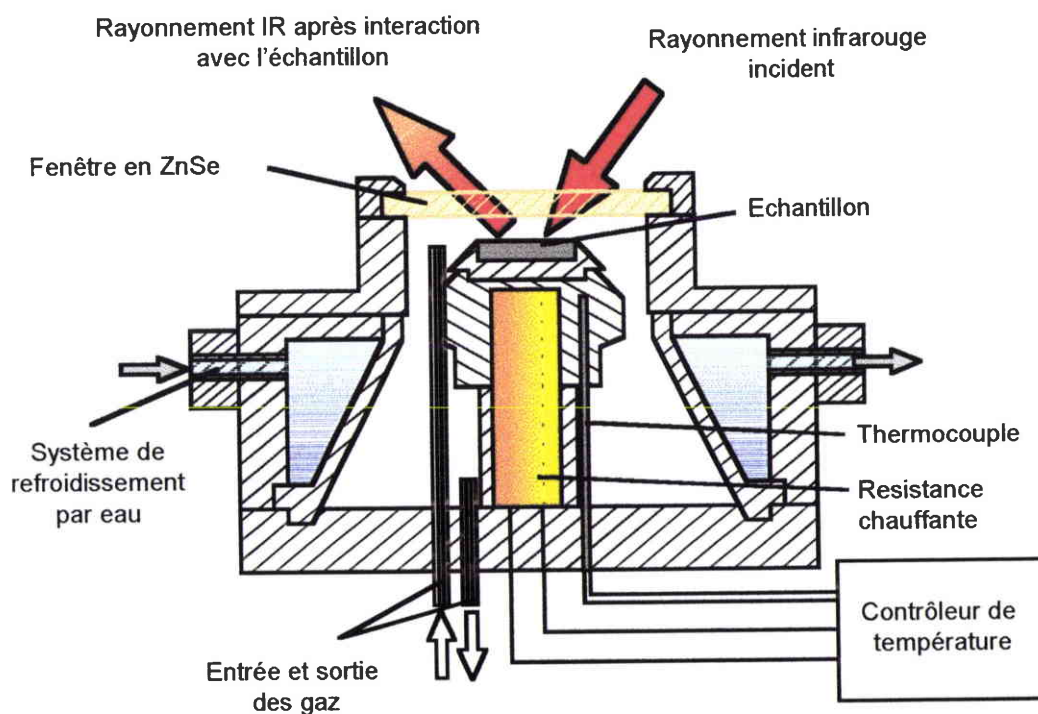


Figure 3. 8 : Schéma de principe de la chambre d'environnement

Le dispositif expérimental a été élaboré de façon à permettre l'insertion de la chambre dans l'accessoire optique DRIFT (*The Selector*). Le système permet l'étude d'échantillons en réflexion diffuse jusqu'à 500 °C (le dispositif de chauffage électrique est placé sous la

coupelle d'analyse) sous des pressions allant du vide à 3,5 MPa. Le contrôleur externe de température permet d'utiliser des vitesses de montée en température entre 0,05 et 30 °C/min. Le refroidissement de l'échantillon est assuré par un système de circulation d'eau dans les parois de la chambre. Une fenêtre en séléniure de zinc (ZnSe) permet un bon compromis entre transmission en infrarouge moyen et résistance mécanique. Un gaz à pression et débit contrôlés balaie la chambre d'analyse et donne ainsi la possibilité de travailler dans des atmosphères réactives ou inertes.

Nous avons utilisé les conditions expérimentales suivantes pour l'oxydation du résidu solide :

- vitesse de montée en température de 5 °C/min (de 25 à 280 °C) puis isotherme de 6 heures à 280 °C ; débit d'air de 80 ml/min ; P_{atm} .

- *Résolution* de 2 cm^{-1} ; 100 *scans* ; concentration massique du solide carboné de 5 % dans KBr. L'acquisition des spectres a été effectuée toutes les 3 minutes (soit tous les 15 °C pendant la montée en température) pendant le traitement thermique. De manière à limiter les effets liés à la variation des coefficients d'absorption avec la température, les spectres de référence (KBr seul) ont été également enregistrés dans les conditions expérimentales du traitement oxydant. Les spectres finaux sont obtenus en rapportant le spectre *single-beam* de l'échantillon à celui de la référence enregistrée à une température identique.

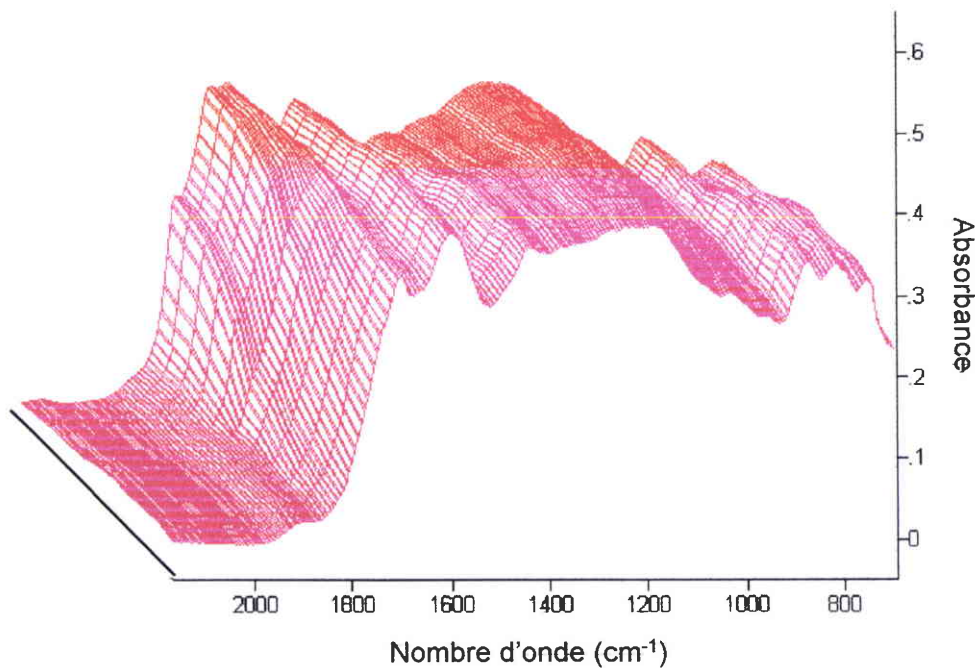


Figure 3. 9 : Spectres obtenus pendant l'oxydation *in situ* en chambre d'environnement.

Région 2000-700 cm^{-1}

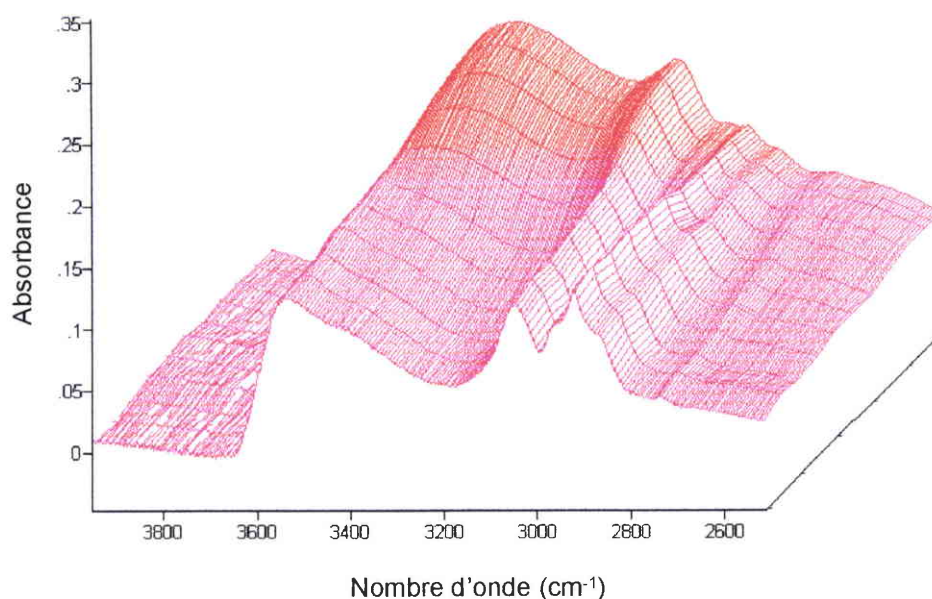


Figure 3. 10 : Spectres obtenus pendant l'oxydation *in situ* en chambre d'environnement.

Région 4000-2500 cm^{-1}

L'évolution des spectres infrarouges pendant le traitement oxydant est donnée sur la Figure 3. 9 et la Figure 3. 10. L'étude réalisée en chambre d'environnement confirme globalement les résultats obtenus par les analyses *ex situ*. Le faible décalage temporel observé dans l'évolution fonctionnelle du solide pendant l'isotherme à 280 °C semble provenir soit d'un effet catalytique de la matrice de KBr, soit du système expérimental utilisé.

Dans le cas des analyses *in situ*, l'acquisition des spectres infrarouges n'est pas affectée par la variation des propriétés physiques (densité, granulométrie) relatives à la préparation de nouveaux échantillons. En conséquence, il est possible d'interpréter les variations d'intensité des bandes pendant l'oxydation avec une confiance plus grande. De nouvelles méthodologies analytiques peuvent alors être appliquées. Par exemple, le calcul des spectres de différence permet de préciser l'évolution fonctionnelle d'un solide entre deux températures voisines. Dans notre cas, la soustraction de spectres a été appliquée à l'élucidation des mécanismes réactionnels correspondant aux différentes étapes de l'oxydation du solide. Les spectres obtenus par différence sont donnés sur la Figure 3. 11. Les profils obtenus dans la région 1500-2000 cm^{-1} montrent que la nature chimique des fonctionnalités oxygénées formées pendant l'oxydation évolue au cours du traitement thermique (Figure 3. 11a). Pendant la

montée en température, l'absorption dans la région 1750-1850 cm^{-1} augmente proportionnellement plus rapidement que dans la région 1680-1750 cm^{-1} , ce qui semble confirmer l'existence d'un mécanisme de déshydratation des fonctions carboxyles en fonctions anhydrides par déshydratation.

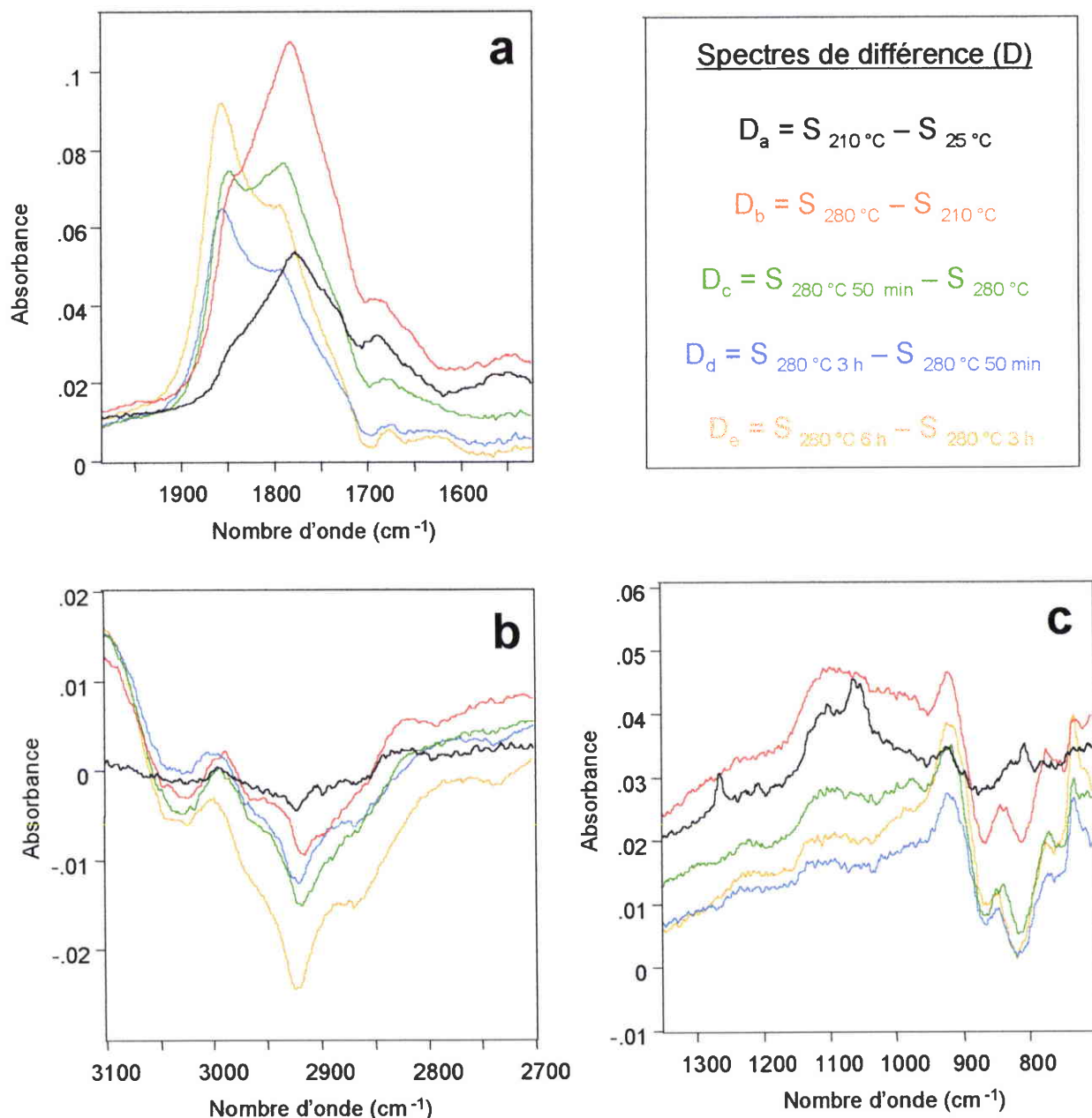


Figure 3. 11 : Evolution fonctionnelle pendant l'oxydation. Spectres de différences

- a) Vibrations d'élongation des C=O (2000-1500 cm^{-1}). b) Vibrations d'élongation des C-H aliphatiques (3100-2700 cm^{-1}). c) Vibrations de déformation hors du plan des C-H aromatiques et d'élongation des C-O (1350-700 cm^{-1})

A 280 °C, on observe une inversion progressive des intensités des bandes anhydrides 1845 et 1780 cm^{-1} , ainsi qu'un élargissement du contour de la bande à 1845 cm^{-1} vers les nombres d'onde supérieurs (1856 cm^{-1} après 6 heures à 280 °C). L'inversion des intensités relatives aux deux bandes C=O des anhydrides semble devoir être attribuée à un mécanisme d'ouverture des structures cycliques, conduisant à la formation de chaînes anhydrides ouvertes⁵¹. La diminution des bandes correspondant aux vibrations des C-H aliphatiques et aromatiques est observable tout le long du traitement oxydant (Figure 3. 11 b et c). La destruction accélérée des structures aliphatiques semble devoir être partiellement responsable de l'évolution négative de la masse observée en fin d'oxydation.

3.2.2.4. Echange ionique par NaOH

L'échange ionique par les bases est une analyse complémentaire qui peut être utilisée pour différencier les fonctions oxygénées selon leur caractère acido-basique en solution^{2,12}. Dans notre cas, le solide oxydé 6 heures à 280 °C sous air a été mis en contact pendant 12 heures avec une solution de NaOH (0,1 mol/l). L'échantillon a ensuite été placé dans une étuve à 130 °C pendant 3 heures. Un blanc a été préparé dans les mêmes conditions en remplaçant la soude par de l'eau distillée.

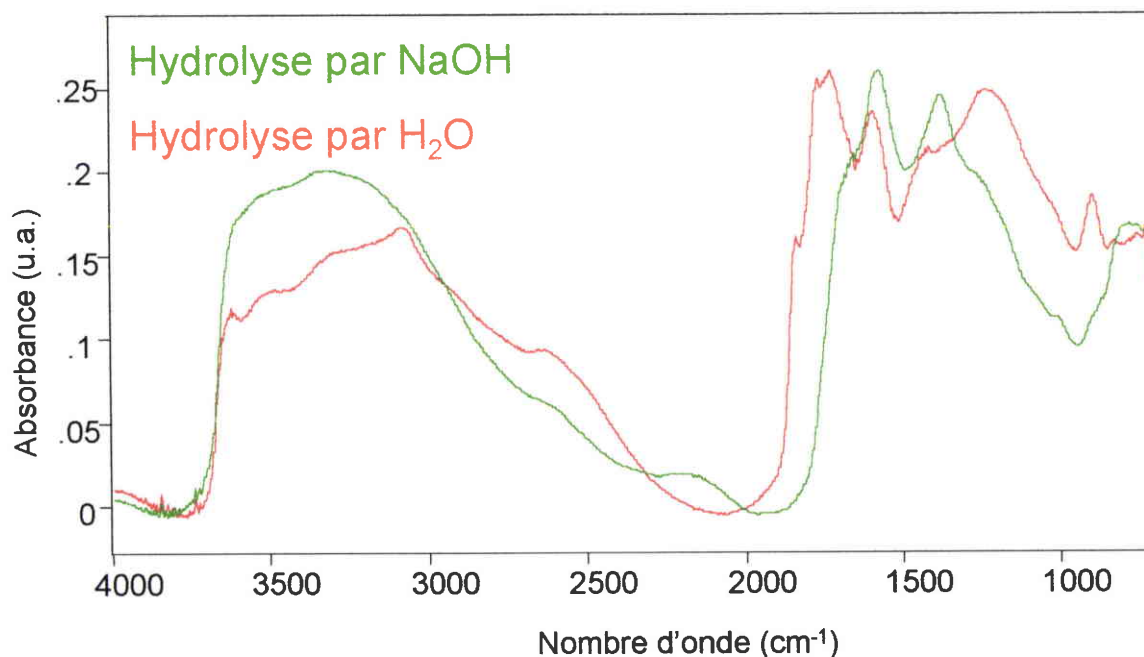


Figure 3. 12 : Spectres DRIFT obtenus avant et après échange ionique par NaOH

Les spectres DRIFT relatifs à ces deux échantillons sont donnés sur la Figure 3. 12. La présence de deux bandes intenses à 1577 et 1384 cm^{-1} (correspondant respectivement aux

vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des C-O dans COO^-Na^+)⁵¹ dans l'échantillon traité avec NaOH montre que les fonctions anhydrides et lactones ont été hydrolysées par la soude (disparition des bandes 1840, 1770, 1730, 906 et 737 cm^{-1}). L'immersion du solide oxydé dans l'eau distillée entraîne l'hydrolyse des fonctions anhydrides et lactones en fonctions carboxyles. Ce phénomène étant réversible, les fonctions anhydrides sont en partie restaurées après le séchage du solide à l'étuve.

3.2.3. Caractérisation des solides oxydés par XPS

L'évolution fonctionnelle dans les couches superficielles des solides a été caractérisée par XPS à différents stades de l'oxydation. Cette étude a permis d'obtenir les informations suivantes :

- ✓ l'évolution de la proportion d'oxygène élémentaire en surface pendant l'oxydation par le calcul des rapports O/C ;
- ✓ la nature chimique des fonctions de surface par l'analyse des contributions oxygénées au pic principal du C_{1s} .

Les 8 échantillons analysés sont les mêmes que ceux préparés au four tubulaire. Les analyses ont été effectuées sur un appareil Riber Mac 2. Les spectres ont été enregistrés en utilisant un rayonnement 300 W Al $\text{K}\alpha$ (1486,6 eV). La pression dans la chambre d'analyse était de l'ordre de 10^{-8} Pa.

3.2.3.1. Evolution du rapport O/C pendant l'oxydation

Les rapports O/C correspondant à chaque échantillon ont été obtenus en mesurant les aires respectives des pics du C_{1s} et de l' O_{1s} (5 scans, largeur à mi-hauteur = 1,1 eV sur $\text{Ag}_{3d5/2}$). Aucune calibration des aires mesurées n'a été effectuée à l'aide des facteurs de sensibilité relative (facteurs de Scofield relatifs au carbone et à l'oxygène)³⁷, car les propriétés physico-chimiques inhérentes aux matériaux carbonés rendent l'analyse quantitative extrêmement incertaine dans notre cas. Ceci explique pourquoi les variations du rapport O/C pendant l'oxydation ne doivent être interprétées qu'en termes d'évolution relative.

Les résultats donnés dans le Tableau 3. 4 montrent une augmentation continue du rapport O/C pendant le traitement oxydant. En comparaison avec le solide non oxydé (ligne 1), l'échantillon obtenu en fin d'oxydation (ligne 8) contient proportionnellement 3 fois plus d'oxygène dans ses couches superficielles. L'évolution observée pour le rapport O/C montre

que des fonctionnalités oxygénées sont créées à la surface du solide pendant le traitement sous air.

| Conditions d'oxydation | Rapport O/C |
|-------------------------|-------------|
| Pas d'oxydation | 0,34 |
| 200 °C | 0,42 |
| 250 °C | 0,48 |
| 265 °C | 0,57 |
| 280 °C | 0,62 |
| 280 °C après 30 minutes | 0,8 |
| 280 °C après 3 heures | 0,91 |
| 280 °C après 6 heures | 1,04 |

Tableau 3. 4 : Evolution du rapport O/C par XPS pendant l'oxydation

3.2.3.2. Analyses des spectres du C_{1s} obtenus à différents stades d'oxydation

| Type de liaison (C_{1s}) | Position en E_1 du maximum du pic (eV) | Références |
|---|--|------------|
| Carbures | 282,6-282,9 | 23 |
| $C_{\text{graphitique}}$ | 284,5-284,6 | 23,39 |
| $C_{\text{aliphatique}}$ | 284,6-285,3 | 23,39 |
| C-O phénol, alcool, éther, hydroxyle | 286,0 | 23,34,39 |
| C-O alcool, éther | 286,3-287,0 | 23,34,39 |
| C=O carbonyle, quinone | 287,3-288,1 | 23,34,39 |
| O-C=O carboxyle, ester, lactone, anhydride | 288,4-290 | 23,34,39 |
| Contamination (CO , CO_2 , CO_3^- adsorbés) | 291,0 | 23,34 |
| pics satellites (transition $\pi-\pi^*$ dans les cycles aromatiques) | 291,2-292,1 | 23 |

Tableau 3. 5 : Energies de liaison des composantes du pic du C_{1s}

Les références bibliographiques relatives aux énergies de liaisons (E_l) du C_{1s} et de l' O_{1s} sont données dans le Tableau 3. 5 et le Tableau 3. 6.

| Type de liaison (O_{1s}) | Position en E_l du maximum du pic (eV) | Références |
|---|--|------------|
| C=O quinone, carbonyle | 530,4-530,8 531,1 | 23,55 |
| C-OH / C-O-C éther, phénol, lactone, anhydride | 532,4-533,1 532,3 | 23,55 |
| lactone, anhydride | 533,3 | 23 |
| carboxyle | 534,2 | 23 |
| O ou H_2O chimisorbés | 534,8-535,9 | 23 |

Tableau 3. 6 : Energies de liaison des composantes du pic de l' O_{1s}

De manière à mesurer précisément les déplacements chimiques correspondant aux différents états d'oxydation du carbone, les spectres du C_{1s} ont été enregistrés une seconde fois après accumulation de 20 scans (largeur à mi-hauteur = 1 eV sur $Ag_{3d5/2}$). Une correction de ligne de base sigmoïdale³⁷ (Shirley) a été appliquée à chaque spectre avant l'exploitation des résultats de façon à compenser l'asymétrie des pics causée par la diffusion inélastique des photoélectrons. Afin de pouvoir comparer les échantillons, les spectres du C_{1s} obtenus pour chacun des solides oxydés ont été normalisés en intensité par rapport à la contribution principale du pic (liaisons de type C=C, C-H et C-C).

L'évolution des spectres pendant l'oxydation est donnée sur la Figure 3. 13. La principale information fournie par l'analyse des pics du C_{1s} est l'augmentation continue d'un pic secondaire situé à environ 4,5 eV du pic principal. L'augmentation progressive des contributions oxygénées au pic du C_{1s} est en accord avec l'évolution continue observée pour le rapport O/C. De plus, ce déplacement chimique de 4,5 eV correspond dans les tables XPS à la formation de liaisons de type O-C=O, ce qui confirme les résultats obtenus par DRIFT. Il n'est cependant pas possible de distinguer dans le cas du C_{1s} les contributions spécifiques aux structures anhydrides, carboxyles et lactones, car leurs énergies de liaisons caractéristiques sont très proches (Tableau 3. 5). Les épaulements observés pour certains spectres sur le côté droit du pic principal sont vraisemblablement causés par une déviation du spectromètre, ou encore par une évolution de la structure du carbone pendant l'oxydation.

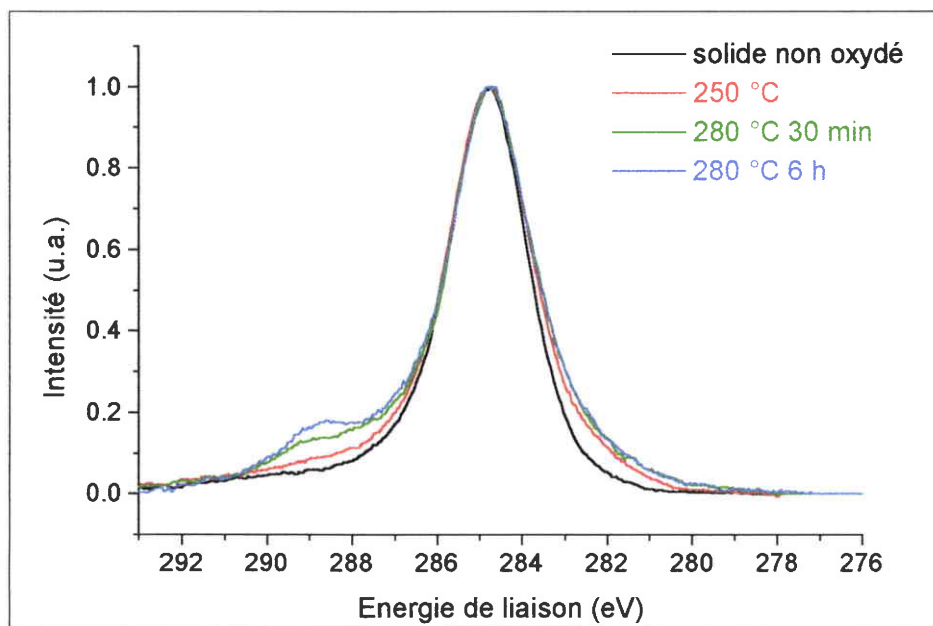


Figure 3. 13 : Evolution des spectres du C_{1s} pendant l'oxydation

3.3. Discussion

Les résultats obtenus par XPS, analyse élémentaire et ATG sont récapitulés dans le Tableau 3. 7.

| Conditions d'oxydation | Analyse élémentaire | | | Evolution totale en masse (%) | Rapport O/C (XPS) |
|------------------------|---------------------|-----|------|-------------------------------|-------------------|
| | % C | % H | % O | | |
| Pas d'oxydation | 82,1 | 4,1 | 11,5 | - | 0,34 |
| 200 °C | - | - | - | 0,75 | 0,41 |
| 250 °C | - | - | - | 2,94 | 0,48 |
| 265 °C | - | - | - | 3,78 | 0,57 |
| 280 °C | - | - | - | 4,95 | 0,62 |
| 280 °C après 30 min | 70,7 | 2,6 | 26,2 | 6,4 | 0,8 |
| 280 °C après 3 h | | | | 4,26 | 0,91 |
| 280 °C après 6 h | 65 | 2,2 | 32,6 | 1,8 | 1,04 |

Tableau 3. 7 : Comparaison des résultats obtenus respectivement par XPS, analyse élémentaire et par les bilans matière

L'augmentation des différents rapports O/C dans les premières étapes de l'oxydation (jusqu'au début de l'isotherme à 280 °C) montre que de nombreuses fonctions oxygénées sont créées dans le solide, en accord avec le gain en masse observé par ATG (lignes 1 à 6). Toutefois, après 30 minutes à 280 °C, le rapport O/C et la quantité d'oxygène élémentaire continuent d'augmenter, alors que la masse de solide diminue progressivement (lignes 6 à 8). Ces résultats ne sont pas contradictoires. Nous expliquons les évolutions observées pendant l'oxydation de la manière suivante. La réactivité des atomes de carbones en bordure des unités polyaromatiques est nettement supérieure à celle des atomes appartenant aux plans fondamentaux. En conséquence, les fonctions oxygénées sont formées préférentiellement pendant le traitement thermique au niveau de ces arêtes réactives. De plus, par un effet attracteur d'électrons, les groupes fonctionnels substitués diminuent la densité électronique des cycles, ce qui favorise l'attaque nucléophile des sites voisins par l'oxygène gazeux. La chimisorption d'un atome d'oxygène entraîne alors la fragilisation particulière de certaines liaisons C-C, et finalement la gazéification des sites primaires d'oxydation¹⁸. Les processus se poursuivent ensuite par la régénération des sites réactifs pour l'oxydation et la création de nouvelles fonctionnalités oxygénées... Le bilan matière peut être résumé ainsi : la consommation de carbone est responsable de la diminution de la masse ; la formation de nouvelles fonctions de surface entraîne une augmentation relative de la quantité d'oxygène élémentaire dans le solide.

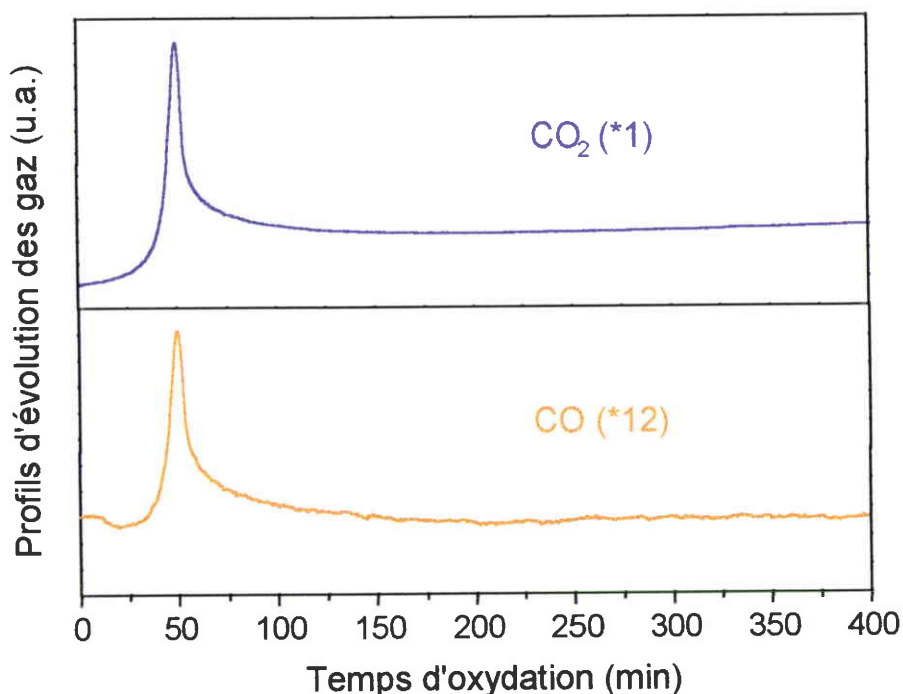


Figure 3. 14 : Profils d'évolution des gaz pendant l'oxydation

Les processus de gazéification ont été mis en évidence par un couplage TG-IR réalisé pendant le traitement oxydant (Figure 3. 14). Les résultats obtenus montrent qu'une émission de CO et de CO₂ accompagne la création des fonctions oxygénées pendant toute la durée de l'oxydation. De 260 °C jusqu'aux premières minutes de l'isotherme à 280 °C, l'évolution gazeuse est maximale. Ceci montre que la réactivité du solide vis-à-vis de l'oxygène est particulièrement importante dans ce domaine thermique (qui correspond également au maximum du gain en masse). Après 15 minutes à 280 °C, les émissions de CO et CO₂ diminuent rapidement puis semblent se stabiliser. Nous expliquons ces résultats ainsi : pendant le traitement oxydant, l'incorporation d'une quantité importante d'oxygène élémentaire entraîne une réorganisation progressive de la structure du solide ; la diffusion du gaz dans le matériau est donc graduellement limitée par le blocage et/ou la destruction de certains micropores, conduisant à l'inaccessibilité de certains sites d'oxydation/gazéification¹¹. En raison de la conversion partielle de CO en CO₂ par réaction avec l'oxygène de l'air, la proportion de CO dans l'émission gazeuse totale se retrouve sous estimée. Cependant, la similitude des profils mesurés pour les deux gaz semble montrer que les processus de gazéification suivent un mécanisme identique tout le long du traitement oxydant. Les évolutions de la masse et du rapport O/C à la fin du traitement oxydant peuvent être également interprétées par la destruction des substituants aliphatiques (observée par DRIFT).

Les résultats des analyses DRIFT et XPS sont comparés sur la Figure 3. 15. Pour cela, nous avons choisi de représenter pour chaque échantillon l'aire totale de la région 1900-1520 cm⁻¹, ainsi que le rapport O/C en fonction du temps d'oxydation. Les échelles des axes ont été adaptées pour obtenir des évolutions proportionnellement comparables. Les courbes obtenues avec les deux techniques d'analyse présentent des profils similaires. Indirectement, les résultats obtenus posent donc la question de la profondeur d'information relative à l'analyse de solides par DRIFT. Certains auteurs suggèrent que l'épaisseur d'échantillon analysée en spectroscopie de réflexion diffuse est du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde du moyen infrarouge (quelques microns)⁵⁶, alors que la profondeur d'information en XPS est d'une dizaine de nanomètres³⁷. Cependant, il est plus facile dans notre cas d'observer les fonctionnalités oxygénées de surface sur les spectres DRIFT. Deux explications complémentaires peuvent être proposées. D'une part, la pénétration du rayonnement infrarouge est fortement influencée par les propriétés optiques des solides. Ainsi, pour un échantillon non absorbant, le rayonnement peut parcourir des distances plus longues dans la matrice diluante avant d'être absorbé. En comparaison, le spectre de réflexion diffuse d'un

échantillon opaque (cas des solides carbonés) contiendra des informations provenant de couches plus superficielles du matériau.

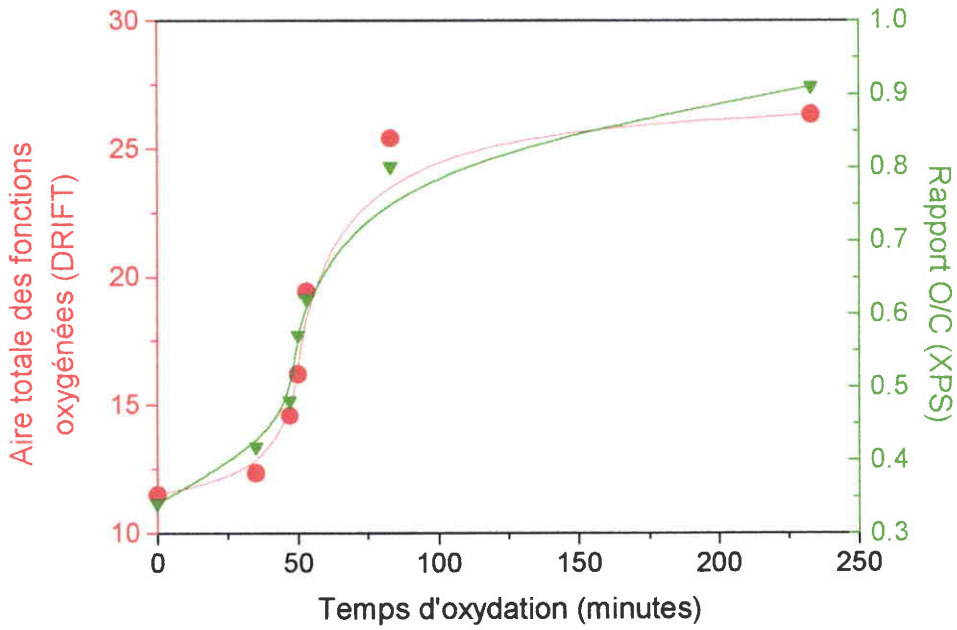


Figure 3. 15 : Evolutions observées par DRIFT et XPS en fonction du temps d'oxydation

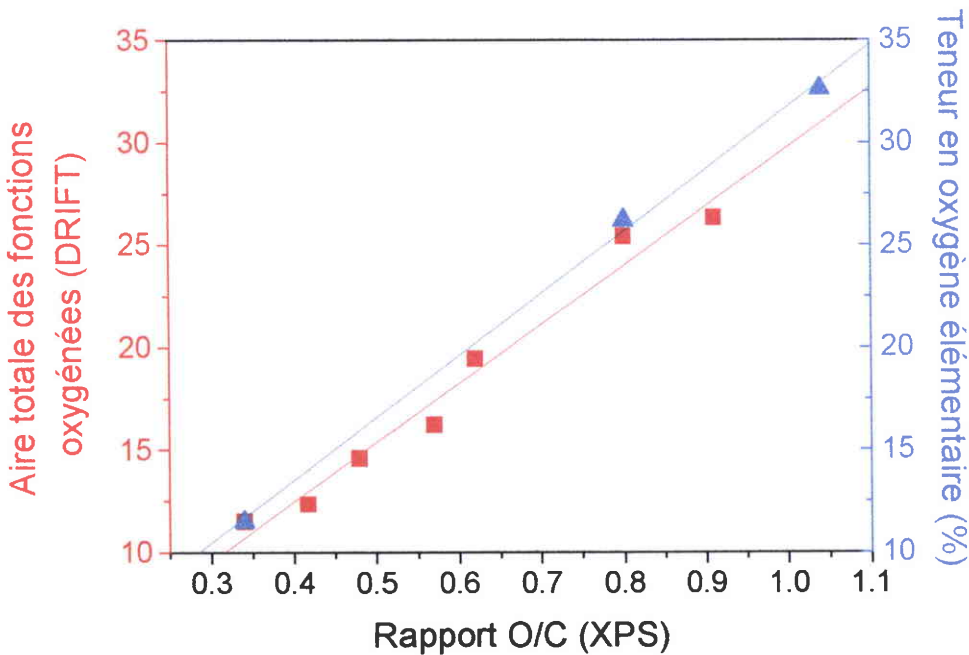


Figure 3. 16 : Comparaison des résultats obtenus par DRIFT, XPS et analyse élémentaire

D'autre part, les analyses réalisées suggèrent également que le solide est oxydé non seulement en surface, mais aussi en profondeur. Les résultats obtenus par XPS, DRIFT et analyse élémentaire sont comparés sur la Figure 3. 16 et le Tableau 3. 7. La bonne corrélation observée entre les résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse indique une répartition homogène de l'oxygène dans le matériau.

3.4. Evolution de la surface spécifique des solides pendant l'oxydation

Les isothermes d'adsorption du benzène ont été obtenues sur un analyseur gravimétrique automatisé (IGA 003 – Hiden Analytical Ltd.), après dégazage des échantillons à 150 °C sous vide résiduel (10^{-6} Pa) pendant 12 heures. Les pentes et les ordonnées à l'origine des droites BET ont été calculées sur le domaine 0,13-0,24 en pressions relatives. Les isothermes du benzène et les surfaces spécifiques des différents solides carbonés utilisés par la suite pour la préparation des catalyseurs supportés sont données sur la Figure 3. 17 et le Tableau 3. 8.

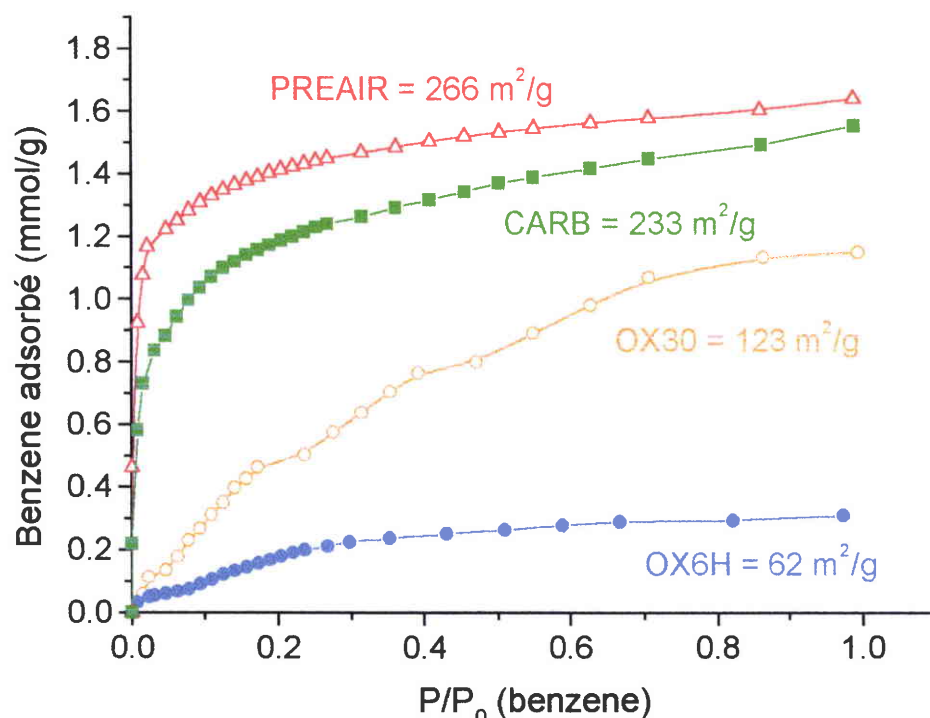


Figure 3. 17 : Isothermes d'adsorption du benzène obtenues pour les solides carbonés préparés. Evolution des surfaces spécifiques pendant l'oxydation.

Les échantillons *PREAIR* et *CARB* présentent des isothermes de type I, caractéristiques des solides microporeux. De manière qualitative, la forme des isothermes suggère une distribution en taille des micropores plus homogène dans le cas de l'échantillon *PREAIR*, et l'existence de micropores plus larges pour l'échantillon *CARB* (car la quantité de benzène adsorbée continue d'augmenter aux pressions relatives proches de la saturation). Ces résultats sont confirmés par les valeurs de S_{BET} déterminées par adsorption d'azote à 77 K (Section 4.1.5. du Chapitre 2 et Tableau 3. 8). Cependant, la principale tendance observée est une diminution des capacités d'adsorption pour les supports oxydés (*OX30* et surtout *OX6H*). Ces résultats indiquent que la création de nombreuses fonctionnalités oxygénées pendant le post-traitement oxydant a rendu progressivement une partie de la porosité inaccessible au benzène, par encombrement stérique ou destruction de certains micropores (plutôt en fin d'oxydation). D'autre part, la forme particulière des isothermes obtenues pour les solides oxydés semble montrer le caractère peu énergétique de la surface des solides oxydés, la mobilité des molécules étant favorisée par l'absence d'interactions dispersives fortes sur ces échantillons.

| Echantillons | S_{BET} (benzène – 25 °C) | S_{BET} (azote – 77 K) |
|---|------------------------------------|---------------------------------|
| Prétraité sous air à 250 °C puis carbonisé à 450 °C sous N ₂ (<i>PREAIR</i>) | 266 | 492 |
| Prétraité (à 250 °C) et carbonisé (à 450 °C) en creuset fermé (<i>CARB</i>) | 233 | 320 |
| <i>CARB</i> oxydé pendant 30 minutes à 280 °C sous air (<i>OX30</i>) | 123 | - |
| <i>CARB</i> oxydé pendant 6 heures sous air (<i>OX6H</i>) | 62 | - |

Tableau 3. 8 : Evolution des surfaces spécifiques des solides carbonés pendant l'oxydation

4. Conclusions

L'optimisation par analyse thermogravimétrique des paramètres d'oxydation sous air a montré qu'il était possible d'obtenir à 280 °C une large variété de solides fonctionnalisés dans des conditions simples et reproductibles, selon le temps de résidence utilisé. La grande réactivité du solide pyrolysé à 450 °C a été mise en évidence par l'initiation des réactions

d'oxydation à des températures inférieures à 200 °C. Les analyses infrarouges et XPS ont montré la création de nombreuses fonctions acides (principalement de type carboxyles et anhydrides) pendant le traitement oxydant, principalement au niveau des sites aromatiques. Il a également été établi que le solide s'oxydait à la fois en surface et en profondeur.

i) Consommation de carbone

La comparaison des résultats obtenus par XPS, analyse élémentaire, ATG et couplage TG-IR permet de distinguer deux régimes intervenant successivement pendant le traitement oxydant : lors de la montée en température, la cinétique de formation des fonctionnalités oxygénées est supérieure à la cinétique de dégradation et de consommation ; un gain en masse maximal de 6 % est alors observé après 30 minutes à 280 °C. Dans les dernières étapes de l'oxydation, cette tendance s'inverse : la prédominance progressive des réactions de gazéification entraîne un lent *burn-off* du solide, alors que l'oxygène élémentaire continue d'augmenter.

ii) Méthodologies DRIFT

L'évolution fonctionnelle des solides pendant le traitement oxydant a été caractérisée par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse. Les méthodologies développées dans ce cadre montrent que la DRIFT constitue un outil analytique puissant pour l'étude des mécanismes réactionnels d'oxydation. La décomposition des spectres infrarouges dans la région analytique correspondant aux fonctions oxygénées a mis en évidence la conversion progressive des fonctions carboxyles en structures anhydrides cycliques pendant le traitement thermique. L'oxydation du solide *in situ* en chambre d'environnement a confirmé les résultats obtenus *ex situ*. De plus, la conservation des propriétés optiques de l'échantillon permet d'accroître dans ce cas la « sensibilité apparente » des analyses infrarouges. Il est alors possible de préciser l'évolution fonctionnelle sur un petit intervalle de température par l'obtention des spectres de différence.

iii) Supports de catalyseurs

L'obtention de nombreuses fonctionnalités acides après l'oxydation sous air a permis d'améliorer les propriétés hydrophiles du solide carbonisé. En conséquence, les interactions métal-support pendant la phase d'imprégnation doivent être favorisées par la création de sites potentiels d'adsorption pour le catalyseur.

5. Bibliographie

-
- ¹ M.S. Solum, R.J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon*, **33**(9), p. 1247-1254 (1995)
- ² J. Zawadzki, *Chemistry & Physics of Carbon*, **21**, P.A. Thrower, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1988)
- ³ J. Chroma, W. Burakiewicz-Mortka, M. Jaroniec, Z. Li, J. Klinik, Monitoring changes in surface and structural properties of porous carbons modified by different oxidizing agents, *Journal of Colloid and Interfacial Science*, **214**, p. 438-446 (1999)
- ⁴ C.H. Tessmer, R.D. Vidic, L.J. Uranowski, Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols, *Environmental Science and Technology*, **31**, p. 1872-1878 (1997)
- ⁵ Z.H. Zhu, L.R. Radovic, G.Q. Lu, Effects of acid treatments of carbon on N₂O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts, *Carbon*, **38**, p. 451-464 (2000)
- ⁶ A. Dandekar, M.A. Vannice, Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported-Cu catalysts, *Journal of Catalysis*, **178**, p. 621-639 (1998)
- ⁷ F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, **36**(3), p. 159-175 (1998)
- ⁸ J.H. Kuhr, J.D. Robertson, C.J. Lafferty, A.S. Wong, N.D. Stalnaker, Ion exchange properties of a Western Kentucky low-rank coal, *Energy & Fuels*, **11**, p. 323-326 (1997)
- ⁹ N. Petrov, T. Budinova, I. Khavesov, Adsorptions of the ions of zinc, cadmium, copper, and lead on oxidized anthracite, *Carbon*, **30**(2), p. 135-139 (1992)
- ¹⁰ H.P. Boehm, Surface properties of carbons, *Structure and Reactivity of Surfaces*, Ed. Elsevier, Amsterdam, p. 145-157 (1989)

- ¹¹ V. Gomez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Duran-Valle, J. Pastor-Villegas, Formation of oxygen structures by air activation. A study by FTIR spectroscopy, *Carbon*, **37**, p. 1517-1528 (1999)
- ¹² H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, **32**(5), p. 759-769 (1994)
- ¹³ A. Polania-L., E. Papirer, J.B. Donnet, G. Dagois, Modification et interaction des fonctions oxygénées en surface des charbons actifs, *Carbon*, **31**(3), p. 473-479 (1993)
- ¹⁴ J.A. Menendez, J. Philips, B. Xia, L.R. Radovic, On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon : in the search of carbon with stable basic properties, *Langmuir*, **12**, p. 4404-10 (1996)
- ¹⁵ S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, Acidic and basic sites on the surface of porous carbon, *Carbon*, **35**(9), p. 1361-1366 (1997)
- ¹⁶ P.E. Fanning, M.A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, *Carbon*, **31**(5), p. 721-730 (1993)
- ¹⁷ B.R. Puri, *Chemistry and Physics of Carbon*, **6**, Marcel Dekker Inc., New York, p. 191-282 (1970)
- ¹⁸ J.A. Moulijn, F. Kapteijn, Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules, *Carbon*, **33**(8), p. 1155-1165 (1995)
- ¹⁹ P.L. Walker Jr, R.L. Taylor, J.M. Ranish, An update on the carbon-oxygen reaction, *Carbon*, **29**(3), p. 411-421 (1991)
- ²⁰ A. Koch, A. Krzton, G. Fingueneisel, O. Heintz, J.V. Weber, T. Zimny, A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy, *Fuel*, **77**(6), p. 563-569 (1998)

- ²¹ J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **37**, p. 1379-1389 (1999)
- ²² B.K. Pradhan, N.K. Sandle, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, **37**, p. 1323-1332 (1999)
- ²³ S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, **35**(12), p. 1799-1810 (1997)
- ²⁴ C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, A. Mueden, The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, *Carbon*, **35**(10-11), p. 1619-1626 (1997)
- ²⁵ V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A. Lopez-Peinado, C. Vaienzola-Calahorro, Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FTIR, *Fuel*, **73**(3), p. 387-395 (1994)
- ²⁶ P. Davini, Adsorption and desorption of SO_2 on active carbon : the effect of surface basic groups, *Carbon*, **28**, p. 565-571 (1990)
- ²⁷ J.V. Hallum, H.V. Drushel, *J. Phys. Chem.*, **62**, p. 110 (1958)
- ²⁸ H. Bennadi, T.J. Badosz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rouzaud, D. Legras, F. Béguin, Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon*, **38**, p. 669-674 (2000)
- ²⁹ M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, **37**, p. 1215-1221 (1999)
- ³⁰ M.M. Dubinin, V.V. Serpinsky, *Carbon*, **19**, p. 402 (1981)

-
- ³¹ T.J. Bandoz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, A. Krzyzanowski, Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons, *Langmuir*, **12**, p. 6480-6486 (1996)
- ³² U. Panzer, H.P. Schreiber, On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography, *Macromolecules*, **25**, p. 3633-3637 (1992)
- ³³ E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, H. Balard, Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography, *Carbon*, **37**, p. 1265-1274 (1999)
- ³⁴ M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski, Surface characterization of oxidized carbon cloth, *Carbon*, **35**(8), p. 1047-1052 (1997)
- ³⁵ J.A. Turner, K.M. Thomas, A.E. Russell, The identification of oxygen functional groups in carbonaceous materials by oxygen K-edge XANES, *Carbon*, **35**(7), p. 983-992 (1997)
- ³⁶ P.R. Norman, R.K. Harris, J.A. Shaw, T.V. Thompson, Application of solid state NMR techniques to studies of adsorption processes on activated carbon, *Carbon 99 Proceeding (Charleston-USA)*, p. 24-25 (1999)
- ³⁷ G. Attard, C. Barnes, *Surfaces*, p. 38-82, Oxford University Press (1998)
- ³⁸ J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon*, **33**(11), p. 1641-1653 (1995)
- ³⁹ T. Ohwaki, H. Ishida, Comparison between FT-IR and XPS characterization of carbon fiber surfaces, *J. Adhesion*, **52**, p. 167-186 (1995)
- ⁴⁰ P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, F.H. Ribeiro, G.A. Somorjai, Surface science approach to modelling supported catalysts, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **39** (1-2), p. 77-168 (1997)

- ⁴¹ G. Nansé, E. Papirer, P. Fioux, F. Moguet, A. Tressaud, Fluorination of carbon blacks : An X-Ray photoelectron spectroscopy study : I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds, *Carbon*, **35**(2), p. 175-194 (1997)
- ⁴² K. Angoni, Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra, *Carbon*, **31**(4), p. 537-547 (1993)
- ⁴³ M. Nakamizo, H. Honda, M. Inagaki, Y. Hishiyama, *Carbon*, **15**, p. 295 (1997)
- ⁴⁴ C. Morterra, M.J.D. Low, A.G. Severdia, IR studies of carbons-II : the vacuum pyrolysis of cellulose, *Carbon*, **21**(3), p. 283-288 (1983)
- ⁴⁵ C. Morterra, M.J.D. Low, A.G. Severdia, IR studies of carbons-III : the oxidation of cellulose chars, *Carbon*, **22**(1), p. 5-12 (1984)
- ⁴⁶ K. Krishnan, Some applications of Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **35**(6), p. 549-556 (1981)
- ⁴⁷ M. Mastalerz, R.M. Bustin, Application of reflectance micro-FTIR in studying coal macerals : comparison with other Fourier transform techniques, *Fuel*, **74**(4), p. 536-542 (1995)
- ⁴⁸ B.J. Meldrum, C.H. Rochester, Infrared spectra of carbonaceous chars under carbonisation and oxidation conditions, *Fuel*, **70**, p. 57-63 (1990)
- ⁴⁹ A. Krzton, O. Heintz, J. Petryniak, A. Koch, J. Machnikowski, T. Zimny, J.V. Weber, Study of mesocarbon microbeads oxidative modification by FTIR techniques. Part I. Semi-quantitative characterization of oxygen species in carbonyl IR frequencies, *Analisis*, **24**, p. 250-253 (1996)
- ⁵⁰ A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Characterization of activated carbon, graphitised carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS, *Carbon*, **36**(12), p. 1821-1831 (1998)

⁵¹ L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, **1**, Chapman and Hall Ed., London (1975)

⁵² P.C. Painter, M. Starsinic, E. Squires, A.A. Davis, Concerning the 1600 cm⁻¹ region in the IR spectrum of coal, *Fuel*, **62**, p. 742-744 (1983)

⁵³ B.J. Meldrum, C.H. Rochester, In situ infrared study of the surface oxidation of activated carbon dispersed in potassium bromide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**(17), p. 2997-3002 (1990)

⁵⁴ B. Azambre, O. Heintz, M. Schneider, A. Krzton, J.V. Weber, Optimization of some instrumental factors in diffuse reflectance infrared Fourier Transform spectroscopy, *Talanta*, **50**, p. 359-365 (1999)

⁵⁵ A.F. Carley, L.A. Dollard, P.R. Norman, C. Pottage, M.W. Roberts, The reactivity of copper clusters supported on carbon studied by XPS, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **98-99**, p. 223-233 (1999)

⁵⁶ D.J.J. Fraser, K.L. Norton, P.R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **62**, p. 308 (1990)

CHAPITRE 4

*Etude des interactions entre
les sels de cuivre supportés et
les solides carbonés
fonctionnalisés*

1. Introduction

Actuellement, le pourcentage de procédés chimiques industriels utilisant des agents catalytiques est évalué à environ 90 %^{1,2}. Dans ce cadre, les matériaux carbonés ont été rarement employés directement en tant que catalyseurs, car certains aspects relatifs à leur utilisation en catalyse sont encore mal compris³. Par contre, il est maintenant établi que certaines formes de carbone satisfont les conditions requises pour jouer le rôle de support dans de nombreux processus catalytiques^{4,5}. Notre objectif est d'étudier d'un point de vue fondamental les relations existant entre les caractéristiques physico-chimiques des supports (et principalement de la chimie de surface) et les propriétés des sels métalliques supportés. Par conséquent, nous avons volontairement choisi des réactions faciles et bien décrites dans la littérature. Le potentiel catalytique des différents supports carbonés obtenus par traitement thermique de la cellulose est évalué ici dans le cadre de la décomposition des alcools C₂ et C₃ sur des catalyseurs de type Cu/C. Le choix du système réactionnel a été défini à partir des critères suivants :

- le cuivre est un catalyseur peu coûteux et les alcools peuvent être considérés comme des molécules modèles pour étudier les propriétés déshydrogénantes et acido-basiques d'un catalyseur^{6,7};
- les relations propriétés du support-activité catalytique sur des systèmes cuivre-solide carboné ont été peu étudiées^{8,9,10};
- les catalyseurs de type cuivre connaissent actuellement un regain d'intérêt car il est nécessaire de trouver des alternatives viables à l'utilisation des catalyseurs Cu-Cr (à cause de la toxicité du Cr⁺⁶) utilisés industriellement pour l'hydrogénation sélective des aldéhydes et cétones en alcools insaturés¹¹. De plus, il a été montré récemment que les catalyseurs Cu/C ont un potentiel important pour l'abattement des NO_x, la chimie de surface des supports semblant jouer dans ce cadre un rôle majeur¹².

La partie bibliographique de ce chapitre décrit d'une manière générale le rôle joué par les propriétés physico-chimiques des supports carbonés pendant l'élaboration et les tests d'activité des catalyseurs supportés. Dans la partie expérimentale, nous décrivons d'abord les procédures utilisées (supports, imprégnation, activation) pour la préparation des différents échantillons. Les catalyseurs supportés ont ensuite été caractérisés avant, pendant et après activation au moyen de différentes techniques analytiques : adsorption du benzène et du

méthanol, DRX, XPS, DRIFT et ATG. Une attention particulière a été accordée à l'influence des propriétés physico-chimiques des supports sur les processus de réduction de la phase active. Finalement, nous présentons les résultats obtenus sur les supports seuls et les catalyseurs supportés pour la décomposition des alcools.

Certains de ces travaux ont été effectués lors de stages que j'ai réalisés dans deux laboratoires polonais :

- ✓ les isothermes d'adsorption et les tests de dégradation ont été obtenus au Département de Chimie de l'Université de Torun en collaboration avec le Professeur Zawadzki ;
- ✓ les études *in situ* par DRX relatives au degré d'oxydation du cuivre sur les catalyseurs supportés ont été effectuées à l'Institut de Chimie Physique de Varsovie en collaboration avec le Docteur Kaszkur et le Professeur Pielaszek.

2. Les matériaux carbonés en catalyse hétérogène

2.1. Généralités

Parmi une liste des 69 réactions organiques catalysées par les métaux précieux fournie par Johnson Matthey (un des leaders mondiaux dans la fabrication de catalyseurs), 9 réactions utilisent exclusivement les matériaux carbonés pour supporter la phase active¹³. Le développement important de l'utilisation des matériaux carbonés en catalyse hétérogène doit être relié principalement aux avancées récentes réalisées dans la compréhension et la caractérisation des propriétés des solides, ainsi qu'à certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques, données ci-dessous³:

- la porosité peut être modulée « sur mesure » pour obtenir une distribution poreuse favorable pour une réaction donnée, ce qui représente un avantage significatif en comparaison avec les supports conventionnels (Al_2O_3 , SiO_2 , zéolithes, TiO_2 ...) ;
- les surfaces spécifiques élevées des solides carbonés peuvent permettre d'obtenir la phase active sous un état dispersé ;
- bien que les solides carbonés soient en général hydrophobes, la chimie de surface peut être modifiée pour augmenter le caractère hydrophile et faciliter la pénétration du précurseur liquide dans la structure poreuse (pour une imprégnation en phase

aqueuse). Dans certains cas, il est même possible d'obtenir des propriétés d'échange ionique ;

- la structure du carbone est résistante aux milieux acides, basiques, et généralement stable à haute température (en atmosphère neutre) ;
- les supports carbonés peuvent être préparés sous différentes formes physiques (granulés, pastilles, extrudats, fibres, tissus...) ;
- la phase active est facilement récupérée pour les catalyseurs usés (ce qui est important dans le cas des métaux précieux) en gazéifiant le support carboné ;
- finalement, le coût des supports carbonés est habituellement plus faible que celui des supports traditionnels tels que la silice et l'alumine.

Cependant, il n'est généralement pas possible d'utiliser les supports carbonés pour des réactions d'hydrogénation (à partir de $T > 450\text{ °C}$) ou alors en présence d'oxygène (à partir de $T > 250\text{ °C}$), car le solide serait alors progressivement gazéifié respectivement sous forme de méthane ou de dioxyde de carbone. Bien que d'autres types de solides carbonés soient également utilisés en catalyse, les matériaux les plus étudiés sont généralement les charbons actifs et les noirs de carbone, car ils sont disponibles commercialement sous une large variété de surfaces spécifiques, de distributions poreuses et de compositions chimiques. Les métaux les plus couramment supportés, sont le platine et le palladium, en raison de leur usage intensif dans l'industrie^{3,13} (les charges catalytiques utilisées couramment varient de 0,1 à 20 % en masse).

2.2. L'influence des propriétés physico-chimiques des supports carbonés en catalyse

L'activité et la sélectivité d'un catalyseur pour une réaction donnée sont déterminées par le nombre et la nature chimique des sites actifs accessibles aux réactifs. L'objectif recherché dans l'élaboration des systèmes supportés est généralement d'augmenter l'activité intrinsèque d'un catalyseur par une meilleure dispersion de la phase active. Dans ce cadre, l'obtention de nanoparticules distribuées uniformément sur le support est d'un grand intérêt, car la proportion d'atomes métalliques localisés en surface des agrégats peut même dépasser dans ce cas la proportion d'atomes de cœur, ce qui permet l'obtention d'une surface active élevée¹⁴.

De plus, l'effet quantique de taille peut conférer à ces nanoparticules des propriétés physico-chimiques particulières¹⁵. Dans cette section, nous discutons du rôle joué par certaines caractéristiques physico-chimiques des supports carbonés (éléments minéraux, porosité, chimie de surface) pendant la préparation des catalyseurs supportés et le cycle catalytique.

2.2.1. Les éléments minéraux

La présence d'une fraction importante de matières minérales dans de nombreux types de matériaux carbonés a constitué pendant de longues années un obstacle important à la généralisation de leur utilisation comme supports en catalyse hétérogène³. La teneur en cendres des supports peut à cet égard considérablement affecter l'activité du catalyseur en modifiant les propriétés électroniques de la phase active¹⁶. Les traitements chimiques utilisés pour réduire la proportion de charges minérales (qui peut atteindre 15 % dans le cas de matériaux carbonés obtenus par activation de charbons à 800-900 °C³) consistent à laver le solide par certains agents acides tels que HCl (pour les carbonates des alcalins et des alcalino-terreux)¹⁶ et HF¹². Cependant, le lavage peut modifier en retour la texture poreuse (en libérant de nouveaux sites d'adsorption, et parfois en érodant le solide si la solution acide est trop concentrée) ou encore la composition chimique du solide (par la création ou la destruction de fonctions de surface). Le moyen le plus efficace pour éviter ces problèmes consiste à choisir un précurseur approprié pour la préparation du support. Dans notre cas, la faible teneur massique en cendres (< à 0,1 %) de la cellulose microcristalline justifie le choix de ce précurseur carboné pour la préparation de nos catalyseurs supportés.

2.2.2. Rôle de la texture poreuse

L'intérêt porté ces dernières années aux matériaux carbonés dans le domaine de la catalyse hétérogène est lié en premier lieu à leurs propriétés texturales modulables. Schématiquement, plusieurs phénomènes importants sont à remarquer :

- ✓ la porosité et la rugosité de surface influencent respectivement la distribution du catalyseur sur la surface interne et externe du solide ;
- ✓ la texture poreuse peut également avoir dans certains cas un effet sur le cycle catalytique (au niveau de l'adsorption et de la diffusion des réactifs).

2.2.2.1. Les relations porosité – dispersion de la phase active

Une surface spécifique élevée et une porosité bien développée font souvent partie des conditions essentielles pour obtenir la phase active sous une forme dispersée. Ainsi, dans le cas de systèmes Pt/noirs de carbone et Mo/charbons actifs, une relation de quasi-linéarité a été observée entre la dispersion du catalyseur et la surface spécifique des supports (pour une certaine gamme de charges catalytiques et de surfaces spécifiques)^{3,16}. Cependant, comme la microporosité constitue habituellement une proportion importante de la surface spécifique des solides, la dispersion du sel métallique dans la texture poreuse pourra être limitée par des contraintes stériques relatives aux dimensions du précurseur (particulièrement pour une imprégnation en phase liquide). En d'autres termes, il existe une taille limite de pores, au dessus de laquelle il est possible théoriquement d'obtenir un dépôt régulier du précurseur sur les parois. Si cette condition n'est pas remplie, l'entrée des pores les plus étroits sera entièrement ou partiellement bloquée, et l'intérieur des pores ne sera pas accessible à la solution d'imprégnation¹⁷. Afin d'améliorer la distribution du catalyseur sur la surface, il est donc souvent nécessaire d'ajuster la porosité du support en fonction de l'application envisagée³. La méthode la plus répandue pour modifier la porosité des solides carbonés est la gazéification contrôlée à 800-900 °C, le plus souvent en présence d'H₂O ou CO₂. Une augmentation linéaire du volume des pores est généralement observée en fonction du temps d'activation à une température donnée, ce qui permet d'augmenter progressivement la proportion de pores accessibles au précurseur métallique en solution¹⁸.

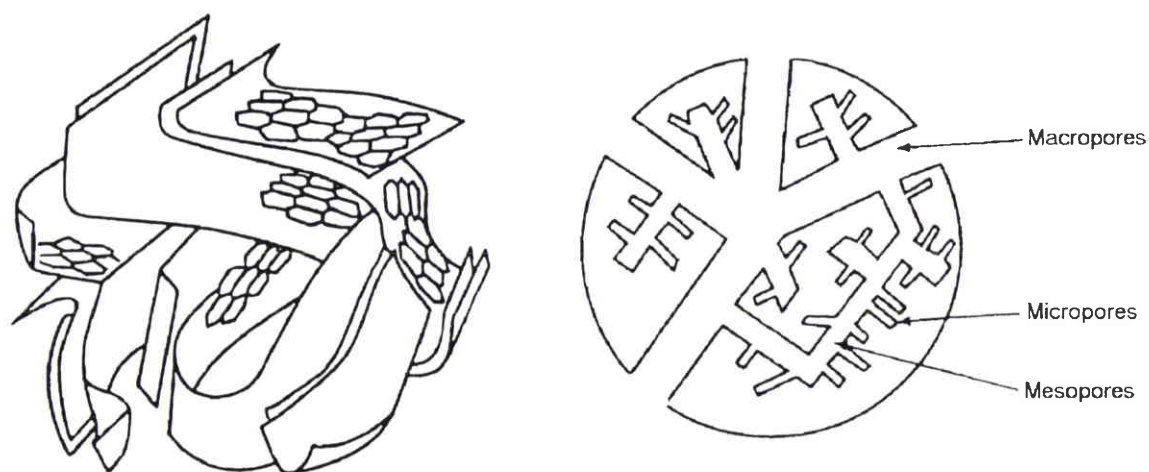


Figure 4.1 : Représentation schématique de la texture poreuse d'un matériau carboné

(Stoekli, 1990)¹⁹

Après imprégnation, on observe généralement une diminution de la surface spécifique, certains pores étant bouchés par le sel déposé. Certains auteurs ont montré que la diminution totale de la porosité est plus prononcée lorsque la contribution de la mésoporosité est importante, et lorsque la distribution en taille des micropores est hétérogène (Figure 4. 1)²⁰. La texture poreuse des solides carbonés influence également les processus de frittage des particules pendant le traitement d'activation^{3,12}. Dans ce cadre, la distribution initiale du précurseur dans la porosité est un paramètre important, car les particules coalescent plus rapidement sur les surfaces lisses (et donc dans les pores les plus larges)²¹. L'existence d'une surface microporeuse développée peut jouer le rôle de barrière physique et préserver la dispersion initiale, les particules déposées pouvant être piégées mécaniquement dans la microporosité. Ces processus ne peuvent être en général extrapolés pour des concentrations élevées en métal (en général au dessus de 5 %), car deux phénomènes peuvent alors intervenir³: la microporosité n'est plus disponible pour le précurseur métallique ; les concentrations croissantes de la solution d'imprégnation nécessaires pour obtenir des charges en catalyseurs plus élevées peuvent forcer le sel à se déposer dans des pores plus larges (la stabilisation mécanique des cristallites serait alors diminuée)³.

2.2.2.2. Relations porosité - propriétés catalytiques

Une activité intrinsèque élevée et une grande dispersion de la phase active ne sont pas les seuls paramètres qui affectent l'activité finale d'un catalyseur, car les réactifs et les produits de la réaction doivent pouvoir respectivement atteindre et quitter rapidement la surface active²². Les phénomènes de diffusion peuvent jouer un rôle particulièrement important pour certaines applications. Ainsi, dans le cas de l'hydrotraitement de fractions pétrolières lourdes, il est important de développer la mésoporosité du solide (mais également sa macroporosité) aux dépens de sa microporosité^{3,23}. Dans ce cas, l'objectif recherché est de minimiser les limitations relatives au transport des larges molécules à travers le réseau poreux vers la phase active. La présence de nombreux micropores ne semble pas nécessaire, car certains sites actifs ne seraient pas dans ce cas accessibles aux réactifs.

D'autre part, les propriétés adsorbantes particulières de certains supports carbonés peuvent augmenter parfois de façon significative l'activité catalytique, par la création d'un environnement riche en réactifs adsorbés autour du catalyseur¹⁰.

L'existence de pores en fentes est un paramètre favorable pour l'utilisation des solides carbonés en catalyse hétérogène³. Ainsi, les tamis moléculaires carbonés présentent une

sélectivité face à l'adsorption de certaines sondes gazeuses supérieure à celle des zéolithes (dont la géométrie des pores est différente). En effet, les réactions entre molécules adsorbées et réactifs (dans le cas où ceux-ci sont géométriquement accessibles) sont possibles dans le premier cas à l'intérieur du pore, ce qui n'est pas envisageable dans le cas de zéolithes présentant une taille de pores comparable (le réactif ne peut pénétrer dans le pore, car il est entièrement occupé par la molécule adsorbée)³.

2.2.3. Influence de la chimie de surface

L'existence d'une surface spécifique élevée et d'une distribution poreuse adéquate est une condition favorable mais non suffisante pour optimiser la dispersion et l'activité des catalyseurs supportés sur les solides carbonés³. Dans ce cadre, les propriétés chimiques de surface peuvent également jouer un rôle essentiel depuis l'imprégnation du sel précurseur, jusqu'aux mécanismes de la catalyse en passant par l'activation du catalyseur^{11,3,12}.

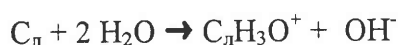
2.2.3.1. Le caractère pseudo-inerte des matériaux carbonés

Bien que les matériaux carbonés soient considérés généralement comme inertes en comparaison avec des solides acides de type silice, alumine ou zéolithes, leur surface comporte de nombreux sites actifs (valences insaturées au niveau des arêtes des unités structurales, défauts dans les plans graphènes, hétéroatomes), dont la proportion augmente en général avec la porosité et la surface spécifique³. La présence de centres acides et basiques de Lewis sur certains solides carbonés (qui peuvent être localisés ou délocalisés) a été mise en évidence par l'adsorption de sondes telles que la pyridine et le méthanol⁶. Ces sites actifs peuvent être à l'origine d'interactions fortes entre le métal et le support (SMSI). L'existence de telles interactions peut en retour influencer sur les mécanismes d'adsorption-chimisorption des réactifs, la stabilité des sites actifs, l'activité et la sélectivité du catalyseur^{11,24}, et c'est pourquoi la surface des solides carbonés ne doit pas être considérée dans tous les cas comme inerte. Cependant, quand les interactions métal-support sont faibles, le comportement des catalyseurs supportés est plus influencé par la nature chimique de l'espèce active que par ses propriétés électroniques^{3,24}. Il est alors possible d'étudier l'influence de l'addition d'un autre métal ou d'un promoteur sur les performances d'un catalyseur sans être gêné par l'existence d'interactions fortes entre le second métal et le support. Les interactions entre métaux seront alors privilégiées, et il sera possible de former des alliages métalliques dans des conditions

En pratique, on détermine le point de charge zéro (PZC) du support, c'est-à-dire le pH à partir duquel la polarité globale de la surface s'inverse. A $\text{pH} > \text{PZC}$, les fonctionnalités acides sont déprotonées, ce qui favorise l'attraction des cations en solution (Figure 4. 2). A $\text{pH} < \text{PZC}$, l'attraction d'anions se fera préférentiellement, d'autant plus que la différence (en unités de pH) entre le PZC du solide et le pH de la solution de précurseur métallique est élevée^{12,3}.

Afin d'optimiser la dispersion du précurseur pendant l'imprégnation, il convient cependant de distinguer les rôles respectifs du PZC et des fonctions oxygénées. Le PZC diminue avec l'augmentation du caractère acide du support. Par conséquent, l'oxydation d'un support carboné par HNO_3 entraînera une augmentation de la quantité de fonctions acides et neutres (carboxyles, carbonyles...) et donc une diminution du PZC du solide¹². Les carboxylates formés favoriseront à $\text{pH} > \text{PZC}$ l'adsorption et la dispersion des cations dans la structure poreuse. En revanche, le traitement acide du même solide par l'acide fluorhydrique (HF) impliquera un mécanisme d'action différent, car il induira essentiellement une diminution de la teneur en oxygène inorganique du solide (mais aussi dans une moindre mesure à une diminution du nombre de fonctions oxygénées). Comme les oxydes minéraux (cendres) sont généralement basiques, ce traitement acide contribuera lui aussi à la diminution du PZC de la surface, et donc à la diminution des répulsions électrostatiques (avec les ions chargés positivement). Cependant, la diminution du nombre de fonctions oxygénées entraînera par ailleurs la perte des principaux sites d'adsorption, et donc une diminution de la dispersion du précurseur¹².

Dans le cas opposé de l'imprégnation aqueuse d'un précurseur anionique (par exemple PtCl_6^{2-}), les attractions électrostatiques ion-surface sont favorisées par l'augmentation du caractère basique du carbone³. La teneur en oxygène élémentaire des solides carbonés obtenus à température élevée sous atmosphère inerte ou H_2 (> à 1200 °C) est extrêmement faible : leur basicité ne peut donc être attribuée à l'existence de groupes basiques oxygénés, mais plutôt à la délocalisation des électrons π dans les plans basaux qui interagissent avec l'eau de la manière suivante^{12,3}:



Cependant, le caractère fortement hydrophobe de ce type de matériau défavorisera l'imprégnation du précurseur en solution aqueuse. Aussi, il est préférable dans ce cas d'imprégner le support carboné dans un solvant non polaire de manière à optimiser la dispersion du précurseur dans la texture poreuse²⁵, ou encore d'introduire des fonctions

oxygénées légèrement acides (oxydation par H_2O_2 ou sous air) pour améliorer la mouillabilité du solide si un milieu aqueux est utilisé^{12,3,27}.

2.2.3.3. L'activation du catalyseur

Pendant de longues années, le rôle favorable joué par les fonctions de surface hydrophiles sur la dispersion initiale du précurseur cationique pendant l'imprégnation a été utilisé abusivement pour expliquer l'obtention d'une meilleure dispersion après activation ou encore dans certains cas pour justifier l'activité supérieure obtenue pour un catalyseur^{12,3}. Depuis, il a été montré que la dispersion finale du métal obtenue après le traitement thermique d'activation impliquait l'existence d'autres processus, tout en étant également affectée par la nature chimique des fonctions oxygénées du support^{12,3}. La dispersion des cristallites obtenue après activation dépend en partie de la stabilité thermique des sites d'imprégnation, qui est en général relativement faible pour les fonctions de type carboxyles ou carboxylates (< à 400 °C)^{12,3,28}. En conséquence, si la température requise pour l'obtention de la phase active est supérieure à la température de décomposition des sites d'adsorption, on observe une augmentation rapide de la taille des cristallites. Le frittage des particules métalliques sur les supports carbonés suit un mécanisme différent en comparaison avec les supports utilisés classiquement²¹. Ainsi, on observe respectivement une décomposition du support autour des cristallites sous forme de CH_4 (sous H_2) et de CO_2 ou de CO (sous O_2), ces réactions pouvant être catalysées par la phase active²¹. Ce comportement spécifique aux solides carbonés conduit à la migration du cristallite entier sur la surface (des canaux creusés par le métal ont été observés sur le support carboné par microscopie électronique en transmission)²⁹. D'autres études ont montré que la présence de groupes fonctionnels de stabilités thermiques plus élevées (carbonyles) permet de conserver en partie la dispersion initiale après l'activation, car ces fonctions oxygénées peuvent jouer le rôle de site d'ancrage pour la phase active (de même que la texture poreuse), par le renforcement des interactions entre les particules métalliques et le support^{12,3,30}. Il convient donc d'établir une distinction quant à l'influence relative des différents groupes fonctionnels : les fonctions acides (carboxyles et anhydrides principalement) permettent d'améliorer la dispersion du précurseur pendant l'imprégnation ; les fonctions carbonyles sont utiles pour stabiliser les cristallites pendant l'étape de réduction, après la décomposition progressive des sites d'adsorption sous l'effet de températures croissantes. Si le métal est stabilisé sur le support par interaction avec les électrons π des plans basaux, la présence de fonctions oxygénées aux arêtes des plans graphènes peut se

révéler préjudiciable : le caractère accepteur d'électrons des atomes d'oxygènes diminue dans ce cas la force d'interaction métal-support en détruisant la délocalisation des électrons, ce qui entraîne en retour un frittage accéléré des cristallites.

2.2.3.4. Le cycle catalytique

L'influence de la chimie de surface des supports carbonés sur la sélectivité et les rendements de conversion des réactions catalytiques a été peu étudiée. Cependant, quelques travaux portant sur l'hydrogénation du crotonaldéhyde sur des catalyseurs Cu/C^{10,31,32} ont permis de mettre en évidence une participation des fonctions oxygénées acides du support au cycle catalytique. Pour cela, deux catalyseurs supportés possédant des propriétés chimiques de surface différentes ont été chacun mélangés physiquement avec leur support d'origine (à différents facteurs de dilution) ; les cinétiques d'hydrogénation mesurées pour les catalyseurs supportés seuls ont ensuite été comparées avec les systèmes dilués catalyseurs supportés/supports¹⁰. Dans le cas du support oxydé avec HNO₃, l'activité augmentait progressivement avec la dilution du catalyseur avec son support. Pour le support dégazé préalablement à 1200 °C sous H₂ (température à laquelle les fonctions oxygénées sont quasiment éliminées), aucune modification de l'activité n'a été remarquée. Les auteurs ont suggéré que l'augmentation par dilution du nombre total de fonctions oxygénées (dans le cas des supports oxydés) induit en retour une augmentation des sites d'adsorption disponibles pour le réactif ; dans un second temps, les atomes d'hydrogène adsorbés sur le métal migrent (*spillover*) et réagissent avec les réactifs sur certains sites d'adsorption du support (fonctions acides), ce qui permet d'améliorer finalement l'activité du catalyseur¹⁰.

2.2.4. La catalyse par les solides carbonés

Les applications utilisant les solides carbonés directement comme agents catalytiques sont peu nombreuses³: catalyse acido-basique (déshydrogénation de l'isopropanol et de l'acide formique), oxydation catalytique de gaz (SO₂, H₂S, NO), halogénations (production de phosgène...) ³³. Dans ce cadre, les mécanismes de l'action catalytique des solides carbonés n'ont pas encore été bien établis. Certaines études réalisées sur la déshydrogénation oxydante des hydrocarbures insaturés ont suggéré que la présence de fonctions de surface influence favorablement les activités mesurées³. Dans le cas de l'éthylbenzène, l'action

oxydéshydrogénante du carbone a été expliquée ainsi³⁴: les fonctions oxygénées du solide forment avec l'hydrogène des radicaux alkyles des molécules d'éthylbenzène adsorbées sur la surface des complexes réactionnels ; la décomposition de ces complexes entraîne la formation de styrène et d'eau ; l'oxygène gazeux nécessaire à la réaction induit une réoxydation de la surface, ce qui permet la poursuite du processus réactionnel. Cependant, d'autres travaux ont suggéré que la surface spécifique du solide carboné et la forme des pores étaient les paramètres les plus influents pour l'obtention de conversions élevées³⁵.

Grâce à la présence de centre acides et basiques sur leurs surfaces, les solides carbonés peuvent également être utilisés comme catalyseurs pour des réactions acide-base (éthérification des alcools, polymérisation des oléfines, racémisation)⁷.

3. Partie expérimentale : préparation, caractérisation et évaluation des catalyseurs supportés

3.1. Présentation des supports carbonés utilisés

Un des objectifs définis pendant cette thèse est l'étude des relations existantes entre les caractéristiques physico-chimiques des solides préparés et les propriétés finales des catalyseurs supportés. Pour cela, nous avons sélectionné quatre supports parmi les différents solides obtenus précédemment par pyrolyse et oxydation. Comme ces supports peuvent être facilement différenciés par leurs caractéristiques chimiques et texturales, il est possible d'étudier par la suite le rôle joué par leurs différentes propriétés sur le comportement des catalyseurs supportés.

Les paramètres thermiques d'oxydation (sous air) et certaines caractéristiques chimiques (analyses élémentaires, fonctionnalités oxygénées observées par DRIFT et XPS) et texturales des supports (S_{BET}) sont reportés dans le Tableau 4. 1.

| Supports | Conditions d'oxydation | Analyses élémentaires | | | Fonctionnalités observées par DRIFT | S_{BET} (m ² /g) benzène |
|---------------|---|-----------------------|-----|------|--|---------------------------------------|
| | | % C | % H | % O | | |
| <i>CARB</i> | pas d'oxydation | 82,1 | 4,1 | 11,5 | éthers, carbonyles | 233 |
| <i>OX30</i> | 280 °C 30 min sous air | 70,7 | 2,6 | 26,2 | carboxyles, anhydrides | 123 |
| <i>OX6H</i> | 280 °C 6 h sous air | 65 | 2,2 | 32,6 | anhydrides, carboxyles | 62 |
| <i>PREAIR</i> | prétraitement de 250 °C pendant 6 h sous air puis carbonisation sous N ₂ à 450 °C | 77 | 3 | 18 | carbonyles, carboxyles, anhydrides, éthers | 266 |

Tableau 4. 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des solides utilisés pour la préparation des catalyseurs supportés

3.2. Méthode expérimentale utilisée pour la préparation des catalyseurs

3.2.1. Imprégnation en phase aqueuse

3.2.1.1. Mode opératoire

Les catalyseurs ont été préparés classiquement par imprégnation d'une solution de nitrate de cuivre (0,5 g/l). Le volume d'imprégnation a été ajusté en considérant que la totalité du sel précurseur se dépose sur le support, après évaporation de la solution sur une plaque chauffante à température modérée (80 °C). Dans le cas où la masse du support reste constante, il suffit par exemple de doubler le volume de la solution pour obtenir une concentration en cuivre deux fois supérieure. La faible concentration de la solution d'imprégnation permet de préparer les échantillons dans des conditions reproductibles, ce qui aurait été plus difficile par humidité naissante (particulièrement pour de faibles masses d'échantillons). Afin de permettre à certaines réactions d'échange ionique d'avoir lieu, les supports ont été mis en contact quelques heures sous agitation avec la solution d'imprégnation avant de commencer l'évaporation.

3.2.1.2. Charges catalytiques

Les catalyseurs supportés ont été préparés de manière à obtenir des concentrations théoriques en cuivre comprises entre 1,8 et 8,2 % en masse. La quantité de cuivre a ensuite été vérifiée pour certains échantillons par spectrométrie d'absorption atomique (SAA), après avoir gazéifié le support à 900 °C sous air et minéralisé les éléments minéraux sous sonication dans l'acide nitrique 1N. Pour les cas traités, les concentrations en cuivre obtenues étaient très proches des prévisions théoriques (erreur relative inférieure à 5 % dans tous les cas).

3.2.1.3. Accessibilité chimique du sel précurseur

Les points de zéro charge (PZC) respectifs des supports carbonés n'ont pas été mesurés. Cependant, certaines études ont montré que la valeur du PZC pouvait être relativement bien approchée par une méthode rapide^{12,36}. Le mode opératoire consiste à agiter le solide carboné en suspension dans l'eau distillée (10 ml/g). La mesure du pH de la solution est ensuite répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'une valeur stable. Cette mesure de pH peut ensuite être utilisée pour une estimation rapide du PZC du solide en solution aqueuse. Les résultats

donnés dans le Tableau 4. 2 sont en accord avec la présence de nombreuses fonctionnalités oxygénées acides observées par DRIFT dans le cas des supports oxydés (Tableau 4. 1). De plus, le caractère acido-basique des supports carbonés en solution aqueuse semble suivre l'évolution des teneurs massiques en oxygène élémentaire. La force d'interaction entre le métal précurseur en solution et la surface des solides carbonés augmentera donc dans l'ordre suivant : $CARB < PREAIR < OX30 < OX6H$.

| | <i>CARB</i> | <i>OX30</i> | <i>OX6H</i> | <i>PREAIR</i> | Solution d'imprégnation |
|-----------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------------------|
| pH mesuré | 5,75 | 4,2 | 3,89 | 4,72 | 4,1 |

Tableau 4. 2 : pH des suspensions des supports carbonés dans l'eau distillée

3.2.1.4. Séchage

Les supports imprégnés ont été séchés dans une étuve à 120 °C sous air pendant 12 heures.

3.2.2. L'obtention de la phase active

La température d'activation des catalyseurs supportés a été dans tous les cas 400 °C. Ce choix a été effectué en considérant d'une part les conditions thermiques douces utilisées pour la préparation des supports ($T_{\max} < 450$ °C), et d'autre part les températures requises pour obtenir une réduction complète du cuivre sous sa forme métallique (entre 150 et 600 °C selon le support carboné et le caractère réducteur du gaz vecteur utilisé pendant l'activation)^{11,12,37,20}. Les supports imprégnés ont été traités thermiquement de 25 à 400 °C (vitesse de montée en température de 5 °C/min), et une isotherme d'une heure a été appliquée à cette dernière température. De manière à obtenir du cuivre sous différents états d'oxydation, l'activation des catalyseurs a été réalisée soit sous atmosphère inerte (N₂ ou Ar – qualité U), ou alors dans des conditions légèrement réductrices (mélange H₂/Ar 5/95 – qualité U).

Des échantillons différents ayant été utilisés pour les caractérisations physico-chimiques et les tests d'activités, nous précisons les conditions de préparation (charge catalytique, atmosphère d'activation) des catalyseurs supportés au début de chaque section expérimentale.

3.3. Adsorption de composés gazeux

3.3.1. Les isothermes d'adsorption du benzène et du méthanol

L'objectif développé dans cette section est de comparer qualitativement l'affinité des différents supports et de certains catalyseurs supportés pour deux sondes gazeuses de polarités et dimensions différentes. En première approximation, on peut considérer que l'isotherme d'adsorption du benzène sur un solide carboné est seulement déterminée par l'existence d'interactions dispersives (non spécifiques) avec la surface, ce qui permet de caractériser la structure du solide³⁸. Aux faibles pressions relatives, l'adsorption a lieu préférentiellement sur les sites les plus énergétiques, c'est-à-dire dans les micropores du solide. Cependant, l'existence d'une structure électronique délocalisée des électrons π induit une polarisabilité de la molécule en présence d'une surface polaire (l'attraction électrostatique du benzène sur une surface peut être favorisée par la présence de sites chargés positivement)³⁸. L'adsorption de méthanol (du fait de sa polarité) peut être utilisée pour caractériser la présence de sites polaires (et hydrophiles) sur les solides carbonés⁶. L'existence de contributions spécifiques (interactions chimiques avec les fonctions oxygénées) et non spécifiques (adsorption sur les parois des pores) dans les isothermes d'adsorption du méthanol a pour origine la nature chimique de la molécule. Comme le méthanol possède un groupe non polaire (CH_3), la molécule peut être liée à la surface par l'intermédiaire de forces dispersives (parallèlement, l'absence d'une composante dispersive dans le cas de la molécule d'eau explique les très faibles prises en masse observées dans le cas de solides carbonés hydrophobes aux basses pressions relatives)^{6,38}. En général, on observe une augmentation des quantités de méthanol adsorbées après oxydation du solide, dont l'origine semble être la possibilité de créer des liaisons hydrogènes avec les fonctions de surface. En présence de fonctions carboxyles, anhydrides ou lactones, certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu (par exemple une estérification), rendant l'adsorption du méthanol irréversible⁶.

3.3.1.1. Procédure expérimentale

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues par gravimétrie sur des balances de type Mac Bain. Le système expérimental utilisé à Torun permet de travailler avec trois échantillons simultanément, la pression partielle du composé organique étant identique dans chacun des tubes scellés (à l'intérieur de chaque tube, les solides sont placés dans des creusets suspendus

à un ressort en quartz). La pression de vapeur dans le système est obtenue en mesurant la différence de hauteur entre les deux branches du tube à mercure. En chaque point de l'isotherme, les quantités adsorbées sont déterminées par la variation de position du creuset sous l'effet de l'augmentation de la masse (une calibration a été effectuée avec des masses certifiées). Tous les niveaux sont mesurés précisément à l'aide d'un cathétomètre (la précision est de 0,01 mm Hg). La température est maintenue constante (à 25 °C) dans l'enceinte thermostatée à l'aide d'une résistance électrique et d'un ventilateur. Avant chaque isotherme, les échantillons ont été préalablement dégazés pendant une nuit sous vide (0.1 Pa) à 150 °C.

3.3.1.2. Isothermes du benzène

Supports

Les isothermes du benzène correspondant aux supports *PREAIR*, *CARB*, *OX30* et *OX6H* ont déjà été commentés dans la Section 3.4 du Chapitre 3. Ils sont néanmoins présentés sur la Figure 4. 3, pour comparaison avec les isothermes d'adsorption du méthanol.

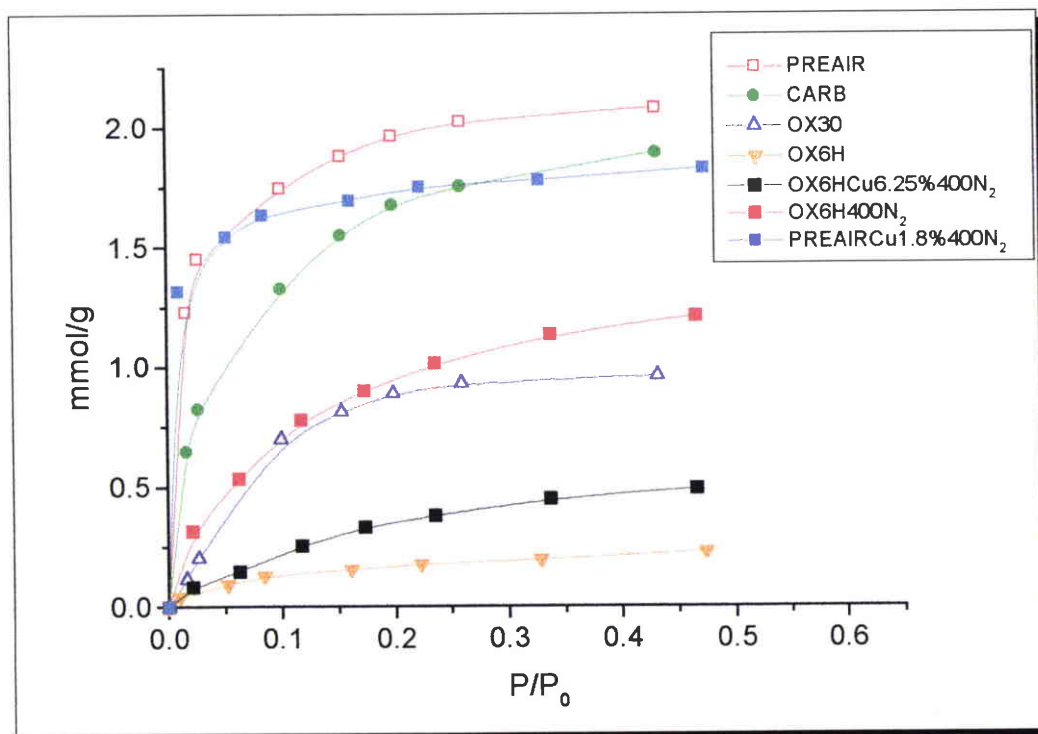


Figure 4. 3 : Isothermes du benzène à 25 °C obtenus sur les supports et certains catalyseurs supportés

Afin d'étudier le rôle joué par les fonctions de surface sur les capacités d'adsorption du benzène et du méthanol, l'échantillon *OX6H* a été traité thermiquement à 400 °C sous N₂ (*OX6H400N₂*) de façon à éliminer sélectivement les fonctions de faible stabilité thermique. Nous avons observé sur les spectres DRIFT relatifs à ces deux solides que la destruction partielle de certaines fonctions anhydrides (région 1850-1780 cm⁻¹) et carboxyles (région 3600-2600 cm⁻¹ et 1720 cm⁻¹) pendant le traitement thermique favorise l'accessibilité de certains micropores aux molécules de benzène.

Catalyseurs supportés

Les isothermes d'adsorption du benzène sur certains catalyseurs supportés (et ceux des supports correspondants) sont données sur la Figure 4. 3. Les capacités d'adsorption après activation des catalyseurs supportés *Cu/PREAIR* et *Cu/OX6H* sont légèrement inférieures à celles de leurs supports respectifs traités thermiquement dans les mêmes conditions. Ces résultats semblent donc montrer que la présence de cuivre bouche une partie de la microporosité accessible au benzène, la distribution en taille des micropores étant plus uniforme dans le cas du catalyseur supporté *PREAIRC_u1.8%400N₂*, comparée avec le support seul. Cette hypothèse ne semble pas pertinente pour le catalyseur supporté sur *OX6H*, car les pores du support oxydé sont en général trop étroits pour être accessibles au benzène.

3.3.1.3. Isothermes du méthanol

Supports

Les isothermes d'adsorption obtenues pour le méthanol (Figure 4. 4) montrent que les capacités d'adsorption des supports aux P/P₀ proches de la saturation suivent une évolution inverse en comparaison avec le benzène, les quantités adsorbées étant cette fois plus importantes pour les échantillons oxydés (particulièrement pour *OX6H*). Deux paramètres relatifs à la nature de l'adsorbat semblent avoir un effet majeur sur les tendances observées. Les capacités d'adsorption supérieures obtenues pour l'ensemble des supports dans le cas du méthanol semblent indiquer que les dimensions de la molécule sonde (deux fois plus petites dans le cas du méthanol) jouent un rôle important dans l'accès à certains sites d'adsorption³⁸; ainsi, un effet de type tamis moléculaire ne peut être exclu dans le cas des échantillons oxydés⁶. Cependant, ce facteur géométrique ne peut expliquer à lui seul l'ordre observé au niveau des capacités d'adsorption en méthanol (qui augmentent avec la teneur en oxygène

élémentaire des solides - Tableau 4. 1). L'existence d'un moment dipolaire pour la molécule d'alcool suggère la possibilité d'interactions supplémentaires dans le cas des supports oxydés par création de liaisons hydrogènes entre la fonction hydroxyle du méthanol et les fonctions acides du solide carboné, donnant lieu à de nouveaux sites d'adsorption⁶.

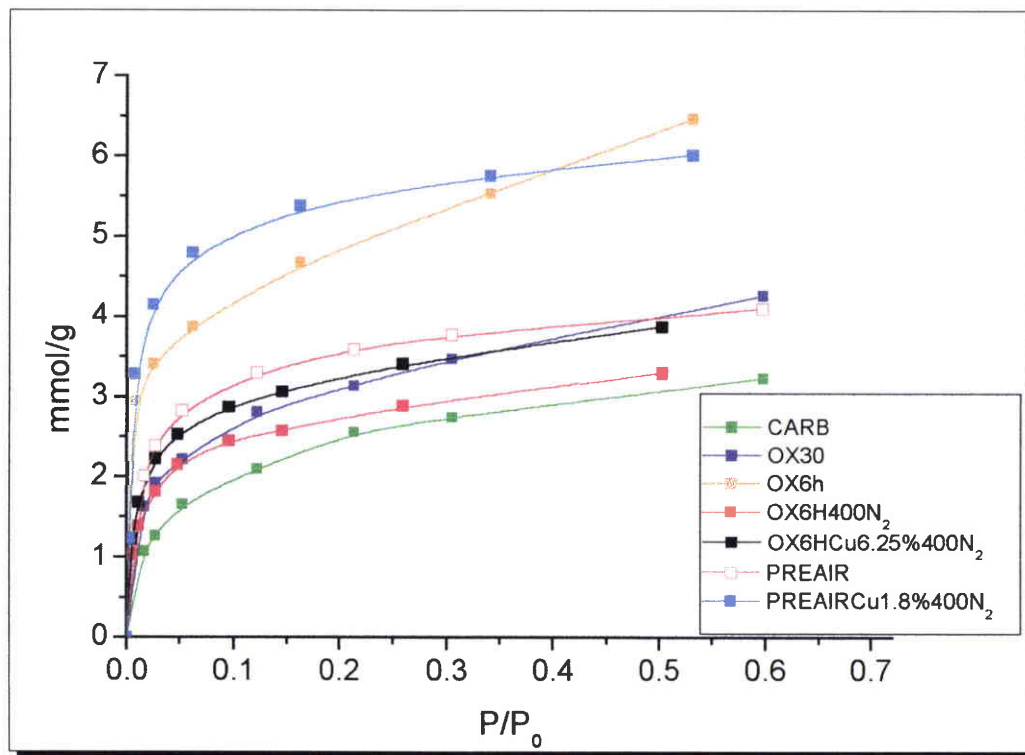


Figure 4. 4 : Isothermes d'adsorption du méthanol à 25 °C sur les supports et les catalyseurs supportés

Catalyseurs supportés

L'échantillon *PREAIR1.8%Cu400N₂* possède une capacité d'adsorption en méthanol plus élevée que *PREAIR* ; la capacité d'adsorption de *OX6HCu6.25%400N₂* est nettement inférieure à *OX6H* et légèrement supérieure à *OX6H400N₂* (Figure 4. 4). Deux explications peuvent être proposées : la présence de cuivre a créé de nouveaux sites hydrophiles sur la surface du solide, conduisant à des capacités d'adsorption plus élevées en méthanol ; il est également possible que les processus de réduction du métal sur le support induisent une modification structurale des solides (comme par exemple la formation de nouveaux micropores, géométriquement accessibles au méthanol).

3.3.2. Adsorption du méthanol en chambre d'environnement

Il est maintenant établi que les processus d'adsorption de molécules polaires sur la surface d'un solide carboné sont largement influencés par la présence de fonctions oxygénées. En revanche, peu d'informations sont directement disponibles sur la nature des interactions chimiques surface-adsorbat par l'intermédiaire des isothermes d'adsorption. A cet égard, les techniques infrarouges *in situ* sont d'un grand intérêt, car le spectre de l'espèce adsorbée est sensible à la nature chimique des sites d'adsorption, ainsi qu'aux types de coordination des molécules adsorbées sur la surface. Dans cette optique, nous avons élaboré un système original permettant l'étude par DRIFT des mécanismes d'adsorption de certaines sondes gazeuses ainsi que le suivi de certains processus catalytiques. L'objectif développé dans cette section est de préciser le rôle joué par l'état d'oxydation du support dans l'adsorption de méthanol.

3.3.2.1. Montage expérimental

Le montage expérimental est constitué de la chambre d'environnement, d'une pompe à palettes et d'une ampoule en verre contenant quelques ml d'un liquide organique.

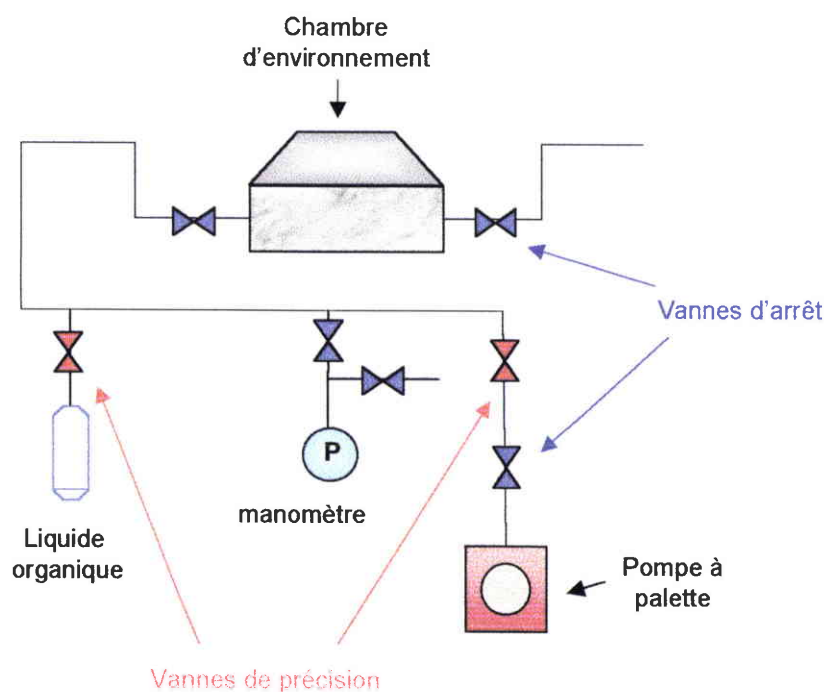


Figure 4. 5 : Montage expérimental utilisé pour l'adsorption du méthanol en chambre d'environnement

Ce système a été élaboré de façon à pouvoir supporter un vide de 1 Pa. La pression de vapeur du composé organique dans le système est ajustée à l'aide d'un manomètre électronique dont le domaine de travail est compris entre 10 Pa et 10^5 Pa. Pour chaque expérience, le solide carboné placé dans la chambre est préalablement dégazé à température ambiante, puis mis en présence d'une pression partielle de méthanol d'environ 2 KPa pendant quelques minutes. Afin d'étudier la nature des interactions spécifiques entre les fonctions oxygénées du solide carboné et le méthanol, les spectres DRIFT ont été enregistrés sans dilution préalable, de manière à éviter un effet éventuel de la matrice diluante sur les processus d'adsorption. Dans la gamme des faibles pressions relatives, le spectre de la phase gaz en équilibre avec le solide n'est pas observable, ce qui rend possible l'identification par infrarouge des espèces adsorbées.

3.3.2.2. Résultats

Trois solides carbonés ont été utilisés pour cette étude (*CARB*, *PREAIR* et *OX30*). La caractérisation de leurs propriétés chimiques de surface par DRIFT a permis de mettre en évidence l'existence de fonctionnalités oxygénées de natures différentes (Tableau 4. 1). Afin d'étudier les interactions spécifiques fonctions de surface/méthanol, nous avons procédé selon la procédure suivante : le spectre du solide carboné seul est enregistré immédiatement après dégazage, puis dans un second temps en présence de méthanol. Le spectre final correspondant au méthanol adsorbé est obtenu après soustraction du premier spectre au deuxième (Figure 4. 6). Pour comparaison, le spectre du méthanol en phase gaz (obtenu en mode dynamique sur un substrat inerte) est également donné sur la Figure 4. 6. Les interactions entre les molécules adsorbées et le champ de forces de la surface du solide entraînent la disparition du spectre rotationnel caractéristique des molécules en phase gaz (les spectres d'adsorption sont en général proches des spectres obtenus en phase liquide). Ces phénomènes de physisorption sont mis en évidence dans notre cas par la disparition de la structure fine du méthanol en phase gaz, et l'apparition des bandes 2975, 2940, 2909 et 2829 cm^{-1} (vibrations d'élongations des C-H), et 1025 cm^{-1} (vibrations d'élongations des C-O du méthanol moléculaire). La bande située à 1031 cm^{-1} a peut-être pour origine les vibrations d'élongations des C-O caractéristiques des espèces méthoxy doublement pontées³⁹: le méthanol étant un acide faible de Bronsted, il peut en effet s'adsorber de manière dissociative en présence d'un centre de Lewis faiblement acide situé à côté d'un site basique⁶. Cependant, comme les vibrations d'élongation des C-O du méthanol physisorbé absorbent également dans cette région du

spectre, il est difficile de trancher. La formation de liaisons hydrogènes (de type adsorbant-adsorbat ou adsorbat-adsorbat) après adsorption est mise en évidence par l'augmentation de l'absorption dans la région $3500-2600\text{ cm}^{-1}$. La bande négative située à 3650 cm^{-1} est attribuée à la diminution des vibrations d'élongations des O-H libres (correspondant à certaines fonctions oxygénées du solide) suite à la formation de liaisons hydrogènes avec la fonction hydroxyle du méthanol.

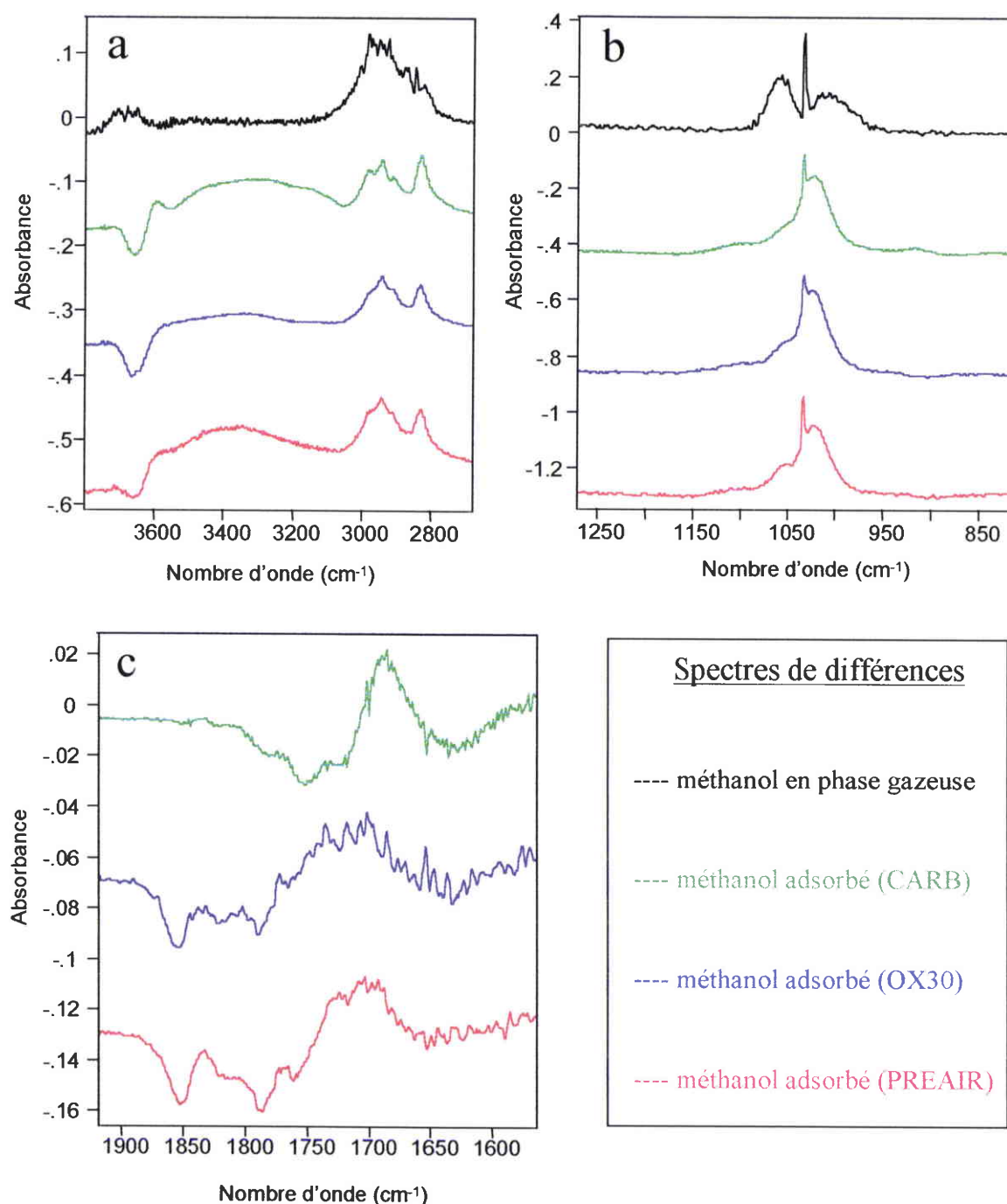


Figure 4. 6 : Spectres du méthanol adsorbé sur différents supports carbonés. Régions analytiques : a) $3700-2700\text{ cm}^{-1}$; b) $1270-810\text{ cm}^{-1}$ et c) $1930-1550\text{ cm}^{-1}$.

L'analyse de la région analytique correspondant aux fonctions oxygénées des supports (1550-1900 cm^{-1}) permet de mettre en évidence l'existence d'interactions spécifiques entre les molécules de méthanol adsorbées et les fonctions de surface. Dans le cas des échantillons hautement fonctionnalisés (*PREAIR* et *OX30*), on observe après adsorption l'apparition de bandes négatives autour de 1845, 1780 et 1760 cm^{-1} , et la création d'une bande large aux environs de 1710 cm^{-1} . Ces résultats semblent montrer l'existence d'une interaction forte entre les fonctions C=O des groupes anhydrides (mais peut être aussi lactones et carboxyles) et les molécules de méthanol (voire peut être d'une réaction chimique d'estérification). Dans le cas du solide non oxydé *CARB* (ne comportant pas de fonctions anhydrides, mais plutôt éthers et carbonyles), les déplacements des bandes négatives/positives vers les nombres d'onde inférieurs suggèrent l'existence d'interactions spécifiques de natures différentes.

3.4. Caractérisation des catalyseurs supportés

Dans cette section, nous décrivons les méthodologies utilisées et les principaux résultats obtenus pour la caractérisation par différentes techniques analytiques de certains des catalyseurs supportés préparés. Un de nos objectifs étant d'étudier les mécanismes fondamentaux de réduction des sels de cuivre supportés sur différents solides carbonés en présence d'une atmosphère inerte, nous avons procédé de la façon suivante :

- ✓ l'évolution des états d'oxydation du cuivre pendant le traitement thermique post-imprégnation a été étudiée en utilisant des techniques DRX *in situ* ;
- ✓ les états de surface du support carboné et du métal ont été caractérisés par XPS après imprégnation et activation ;
- ✓ le comportement thermique des catalyseurs supportés pendant l'activation a été étudié par ATG et couplage TG-IR, et comparé avec celui des supports correspondants ;
- ✓ la nature chimique des sels imprégnés sur les supports a été caractérisée par DRIFT, de même que l'évolution fonctionnelle des catalyseurs supportés pendant le traitement thermique post-imprégnation.

La synthèse des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées est présentée dans la partie discussion.

3.4.1. Caractérisation de l'état d'oxydation du cuivre par diffraction des rayons X

3.4.1.1. Procédure expérimentale utilisée pour les analyses *in situ*

Le système analytique développé à l'Institut de Chimie Physique de Varsovie permet de suivre l'évolution de la structure cristallographique d'un solide placé en présence d'une atmosphère gazeuse, dans des conditions réelles de température et de pression. Le dispositif expérimental est composé d'un générateur de RX Siemens 5000, d'un détecteur courbe INEL CPS120 (Position Sensitive Detector), d'un monochromateur en graphite (rayonnement CuK α , $\lambda = 0.154178$ nm) et d'une chambre d'analyse étanche élaborée spécialement pour étudier des solides sous des atmosphères fortement oxydantes ou réductrices jusqu'à 650 °C (Figure 4. 7).

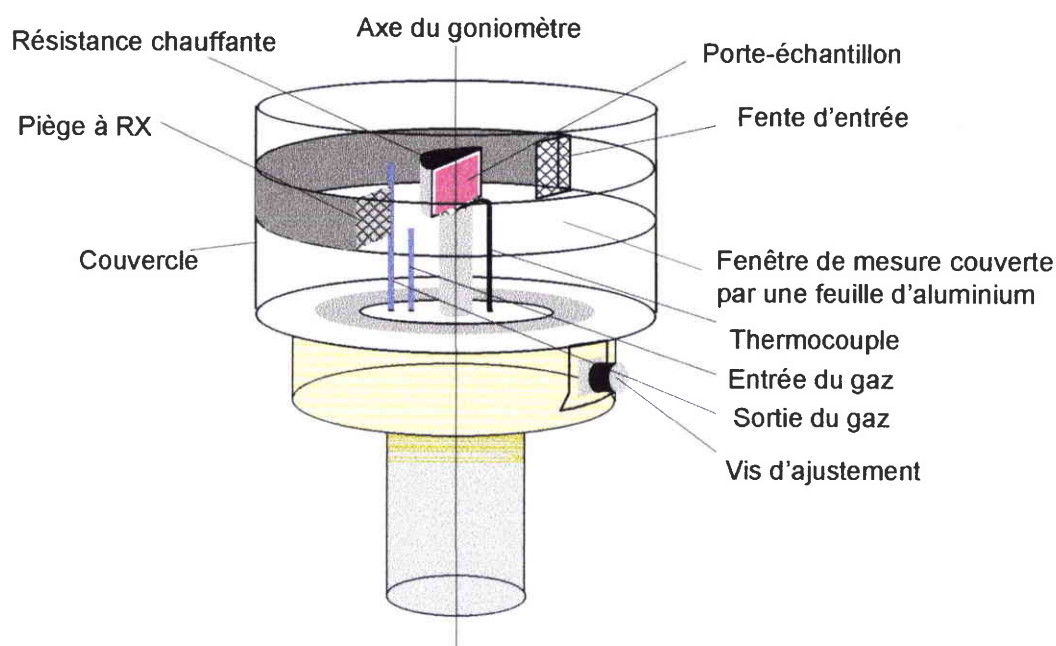


Figure 4. 7 : Schéma de la chambre d'analyse utilisée pour les études en DRX

De façon à favoriser l'échange rapide des gaz, le volume de la chambre a été minimisé. Le domaine angulaire couvert simultanément par le détecteur courbe est compris entre 10 et 100 degrés (26). Le temps de comptage nécessaire à la détection des raies de diffraction caractéristiques (avec un rapport signal sur bruit acceptable) est significativement diminué, en comparaison avec les goniomètres utilisés de manière classique (géométrie Bragg-Bentano). En conséquence, il est possible d'obtenir avec ce type de détecteur des diffractogrammes de

qualité raisonnable sur des intervalles de temps réduits, ce qui permet de caractériser les transitions de phase d'une espèce chimique au cours d'un traitement thermique.

Pour chaque échantillon (broyé puis déposé sur un porte-échantillon en silice amorphe), les diffractogrammes ont été obtenus sous argon (30 ml/min) de 25 à 400 °C (une isotherme d'une heure a été appliquée à cette dernière température), avec une vitesse de montée en température de 3 °C/min. Avant chaque expérience, la chambre est purgée pendant 30 minutes sous argon. La présence de traces résiduelles d'oxygène dans la chambre d'analyse (de même que la pureté du gaz vecteur) a été contrôlée avec une précision de 10^{-8} mol d'O₂ grâce à des colonnes de type MnO/SiO₂ (qui servent de détecteur) placées à la sortie du système. Dans notre cas, le temps d'acquisition de chaque diffractogramme a été fixé à 240 secondes (soit tous les 15 °C pendant la rampe de température), ce qui permet de suivre pas à pas les évolutions structurales du solide pendant le traitement thermique avec une statistique de comptage raisonnable.

3.4.1.2. Echantillons

Afin d'évaluer le rôle joué par les propriétés des supports carbonés sur la température de réduction des sels de cuivre, les diffractogrammes obtenus dans le cas du nitrate de cuivre trihydraté pur ont été comparés avec ceux obtenus dans le cas des supports imprégnés (CARB et OX30). La charge catalytique en cuivre sur ces deux supports a été fixée à 8,2 % en masse après imprégnation, de manière à obtenir un signal suffisant. L'identification des phases a été réalisée en comparant les données expérimentales à celles de la banque commerciale JCPDS. Dans le cas du sel pur, l'expérience a été répétée (à 25, 110, 210 et 400 °C) en utilisant la géométrie Bragg-Bentano (goniomètre pas à pas), de manière à pouvoir comparer les résultats obtenus par les deux systèmes expérimentaux.

3.4.1.3. Etude du comportement thermique du sel pur $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Le diffractogramme du nitrate de cuivre trihydraté obtenu à température ambiante montre que le produit de départ est mal cristallisé (les cristallites possèdent une direction commune, mais sont orientés aléatoirement dans les autres directions). La désorganisation structurale à l'intérieur de la maille est mise en évidence par l'existence d'une raie intense pour de petites valeurs de 2θ (Figure 4. 8). Jusqu'à environ 80 °C, la texture du sel évolue lentement, toutefois sans perte de masse (le thermogramme du sel obtenu dans des conditions

expérimentales similaires est donné sur la Figure 4. 9). La décomposition du sel débute alors selon un mécanisme complexe, caractérisé à la fois par une évolution importante de la position des raies dans le diffractogramme (Figure 4. 8), et par les nombreuses oscillations de la dérivée du signal sur le thermogramme (Figure 4. 9).

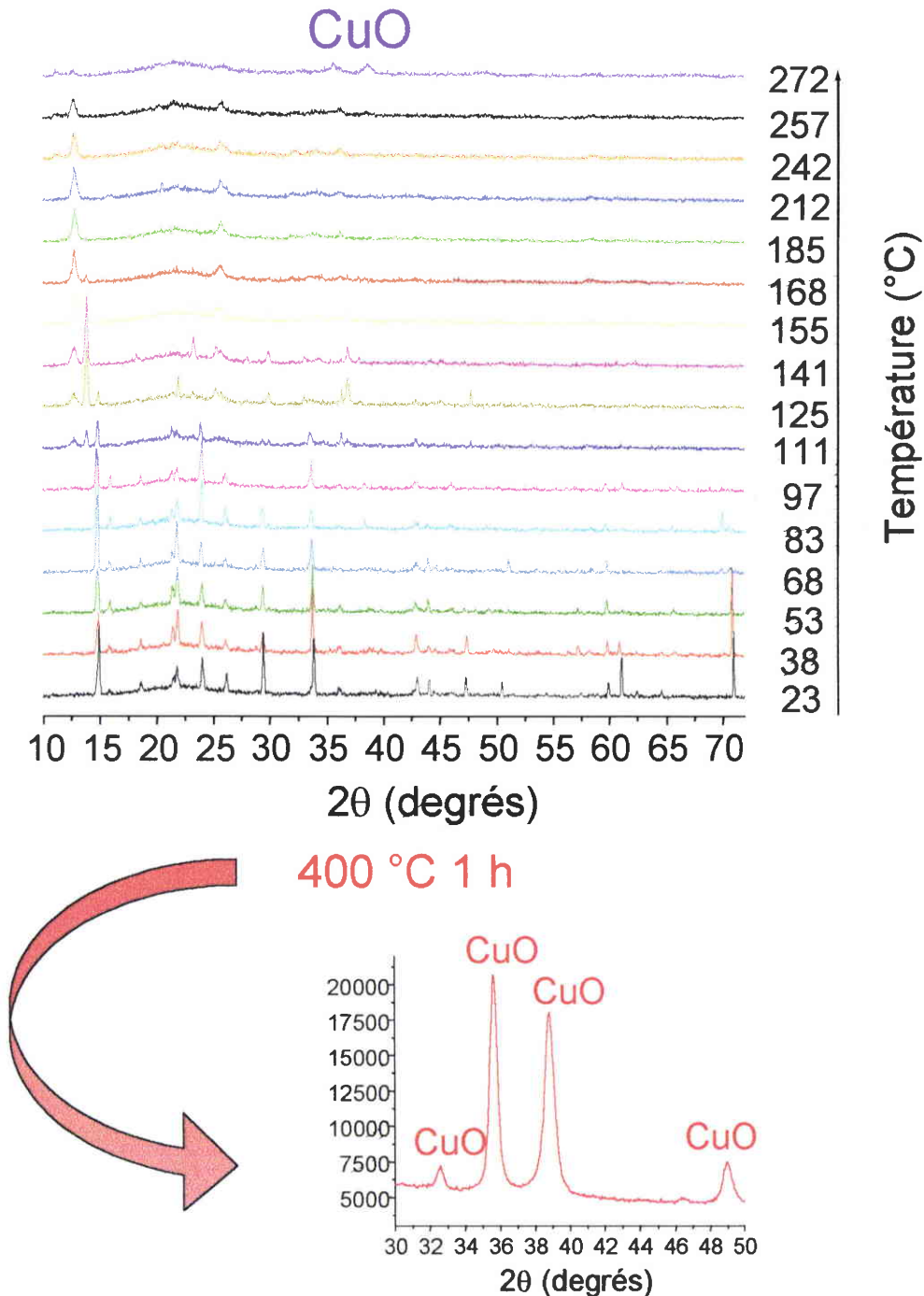


Figure 4. 8 : Evolution des diffractogrammes relatifs au sel pur en fonction de la température

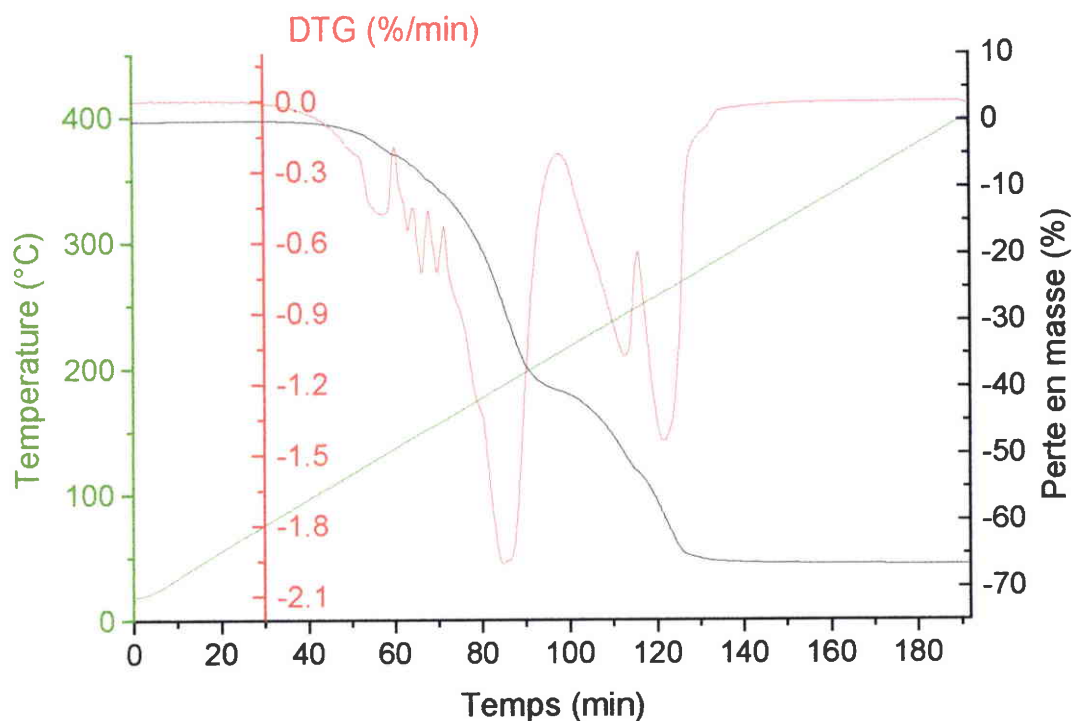


Figure 4. 9 : Thermogramme de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ carbonisé sous argon ($v = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Un couplage TG-IR a permis de mettre en évidence l'évolution simultanée de H_2O , NO , HNO_3 dans la phase gaz pendant tout le processus de décomposition du sel. En raison de la présence probable de plusieurs phases simultanément, la nature chimique des nitrates basiques formés après la perte partielle de l'eau d'hydratation vers $100 \text{ }^\circ\text{C}$ n'a pu être précisément identifiée (certains auteurs ont proposé des structures de type $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou encore $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)^{40,41}. Sous l'effet de températures et de pertes en masse croissantes, le sel se réorganise, ce qui entraîne la formation progressive d'une phase mixte contenant majoritairement du CuO vers $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Les nitrates et les hydroxydes sont alors complètement éliminés, jusqu'à obtention complète de l'oxyde de cuivre vers $320 \text{ }^\circ\text{C}$ (ce résultat étant confirmé par le bilan massique déterminé sur la courbe TG).

3.4.1.4. Caractérisation des supports imprégnés pendant le traitement d'activation

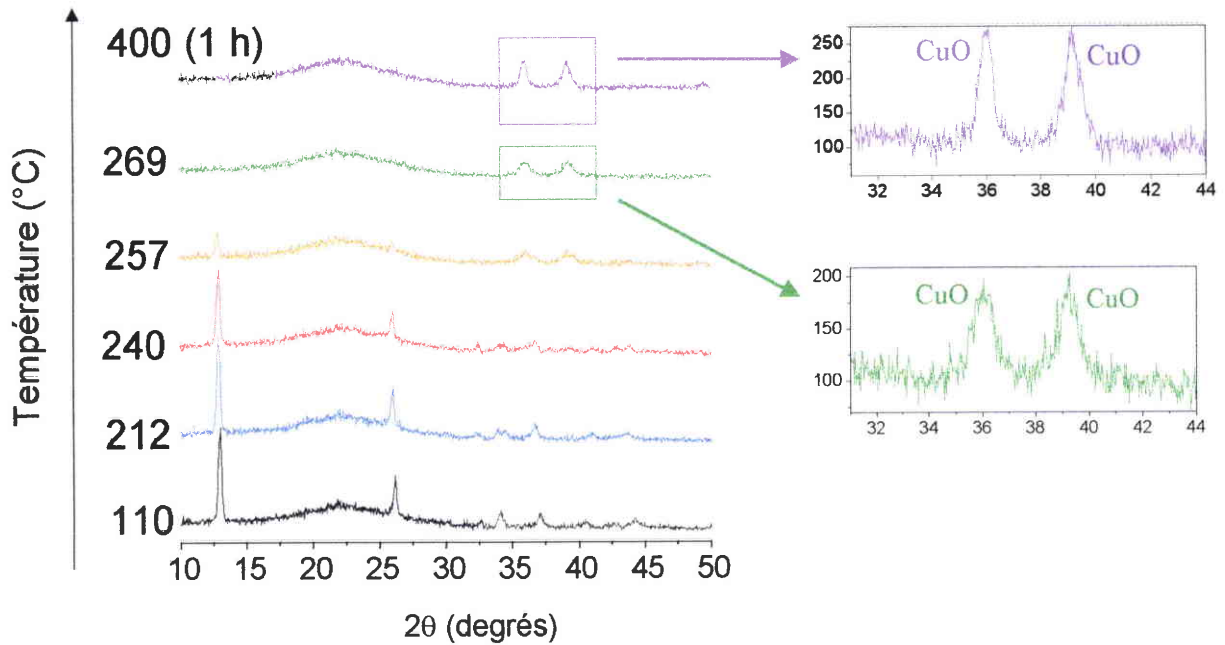


Figure 4. 10 : Evolution des diffractogrammes relatifs au sel imprégné sur le support non oxydé (échantillon CARB8%Cu)

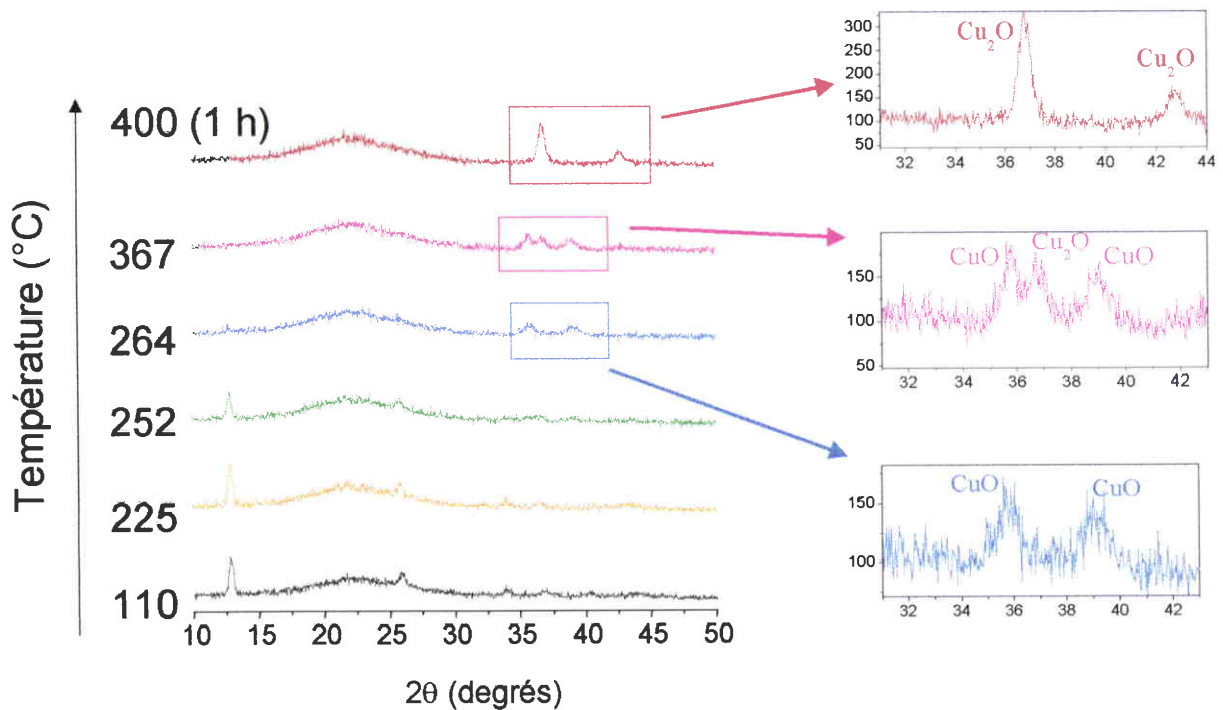


Figure 4. 11 : Evolution des diffractogrammes relatifs au sel imprégné sur le support oxydé (échantillon OX308%Cu)

En raison de la température modérée choisie pour la carbonisation des supports (450 °C), la raie (002) du graphite n'est pas observable sur les diffractogrammes des solides carbonés imprégnés. Entre 110 et 250 °C, les positions des raies n'évoluent quasiment pas, le nitrate basique formé après séchage sous air à 120 °C devant être relativement stable dans ce domaine de températures. Vers 260 °C, la phase CuO est détectée pour les deux échantillons, (cette température est légèrement inférieure à la température de formation de l'oxyde de cuivre observée dans le cas du sel de cuivre non supporté). Dans les dernières étapes du traitement d'activation, les comportements des deux solides imprégnés sont différents. Dans le cas du support non oxydé (échantillon *CARB8%Cu*), la phase CuO reste stable après le palier de 1 heure à 400 °C. Par contre, une réduction supplémentaire de CuO en Cu₂O intervient sur le support oxydé *OX308%Cu* dès 367 °C. A la fin du traitement d'activation, Cu₂O est la seule phase détectée sur le diffractogramme pour le support oxydé. Ces résultats semblent montrer que la fonctionnalisation du support exerce une influence importante sur les états d'oxydation du cuivre obtenus après activation, les processus de réduction du métal étant favorisés sur le support oxydé (une explication possible est donnée dans la Section 3.4.5.2).

3.4.1.5. Calcul de la taille des cristallites obtenue après activation

En diffractométrie des poudres, la taille moyenne des cristaux est considérée comme inversement proportionnelle à la largeur des raies de diffraction⁴². La largeur réelle β des raies ne peut être cependant directement obtenue par l'expérience, car le profil de raie observé h est en fait une le résultat de la convolution de f (profil réel) par g (aberrations instrumentales). La valeur de β est généralement approchée par la relation suivante : $\beta^2 = f^2 = h^2 - g^2$. Dans notre cas, l'élargissement des raies par les aberrations instrumentales a été estimé à 0,2 ° (2 θ). En pratique, on applique la relation simple établie par Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} * C$$

avec L : taille moyenne des cristallites (en nm) ; K : facteur relatif à la forme des cristallites, généralement inconnu ($0,75 < K < 1$, nous utiliserons par défaut $K = 1$ dans tous les cas) ; λ : longueur d'onde du faisceau monochromatique (pour $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,154178$ nm) ; C : facteur de conversion en radians ($C = 360/2\pi$) ; β : largeur réelle de la raie à mi-hauteur. Les largeurs mesurées ont été obtenues après correction de ligne de base locale (par un polynôme du 3^{ème} degré) et modélisation des raies (par la fonction Pearson VII).

Un temps de comptage identique ayant été utilisé pour l'acquisition des diffractogrammes relatifs à chaque échantillon, il est donc possible dans notre cas de comparer qualitativement les tailles des cristallites obtenues en fin d'activation.

| Taille des cristallites (nm) | Nitrate de cuivre | CARB8%Cu | OX308%Cu |
|------------------------------|-------------------|----------|----------|
| CuO | 18 | 16 | - |
| Cu ₂ O | - | - | 18 |

Tableau 4. 3 : Détermination de la taille moyenne des cristallites sur le sel pur et les catalyseurs supportés après le traitement d'activation

Les résultats obtenus (Tableau 4. 3) ne permettent pas de distinguer les échantillons étudiés par la taille moyenne de leurs cristaux, la présence du support ne permettant pas en apparence d'améliorer la dispersion du catalyseur après activation. Ainsi, il est possible qu'une proportion importante de la phase active soit localisée en surface des solides et non dans la texture poreuse (par des effets géométriques ou chimiques, la microporosité des supports doit être partiellement inaccessible au complexe métallique pendant l'imprégnation). Cependant, il convient de garder à l'esprit les limitations inhérentes à cette méthode de détermination : on mesure en réalité la taille moyenne des cristaux, et non la taille des particules (qui peuvent être constituées de plusieurs cristaux) ; d'autre part, la DRX est plus sensible à l'existence de cristallites de grandes tailles (dont la présence est favorisée par l'augmentation de la charge catalytique sur le support), ce qui peut être gênant dans le cas d'une distribution en taille bimodale (c'est-à-dire dans le cas où une proportion non négligeable des particules serait finement dispersée). Il est donc souvent utile de comparer les résultats obtenus avec la méthode de Scherrer avec ceux obtenus par d'autres techniques (microscopies électroniques, chimisorption)^{4,11,37}.

3.4.1.6. Effet de la charge en cuivre

Les diffractogrammes correspondant aux solides *PREAIR1.8%Cu* et *CARB1.8%Cu* traités thermiquement à 400 °C sous argon ont été enregistrés *ex situ* (sur un diffractomètre Rigaku-

Denki avec la géométrie Bragg-Bentano). Ces échantillons ont été utilisés par la suite pour les tests de dégradation des alcools. L'objectif est ici d'évaluer le rôle joué par la charge en cuivre des supports sur le (ou les) degré(s) d'oxydation du cuivre obtenu(s) à 400 °C.

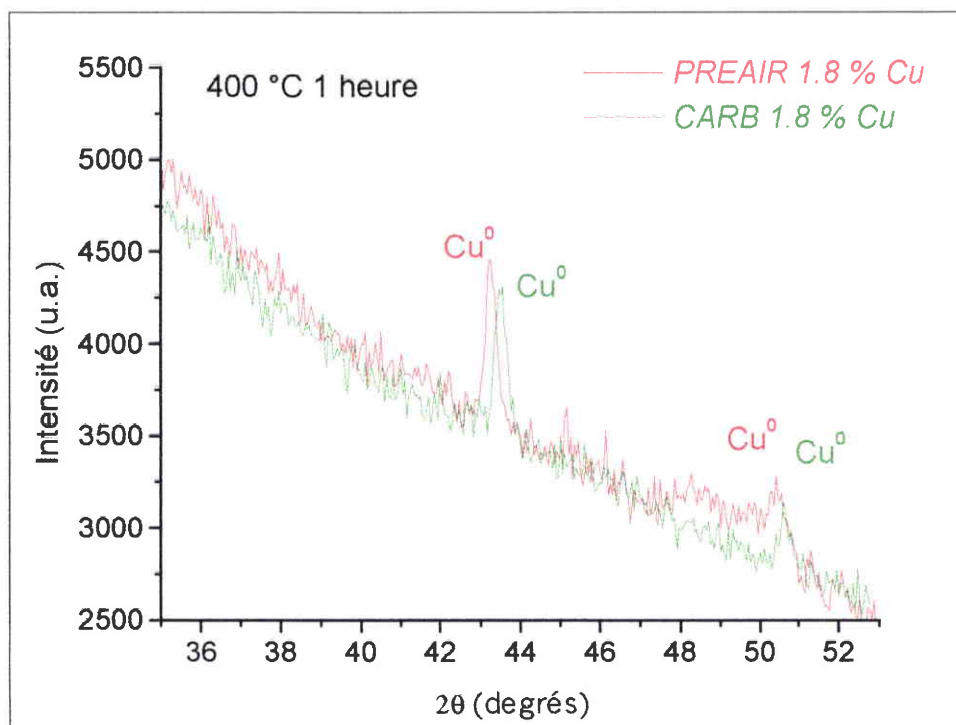


Figure 4. 12 : Influence de la charge en cuivre sur l'état d'oxydation du métal après activation

Pour chaque catalyseur, seul le cuivre métallique est détecté après activation, l'état d'oxydation du métal ne semblant pas dans ce cas dépendre de l'état d'oxydation du support. Cependant, en raison du bruit de fond important dans les diffractogrammes obtenus, il est impossible d'exclure l'existence de certains cristallites dans des états d'oxydation supérieurs (+ 1 ou + 2). Comme seule la phase CuO avait été obtenue avec le solide *CARB8%Cu*, ces résultats montrent que le processus de réduction du métal est favorisé par de faibles charges en cuivre, et donc peut être par une plus grande dispersion du sel sur le support après l'imprégnation.

3.4.2. Etude du comportement thermique des catalyseurs supportés pendant le traitement d'activation

Les analyses de diffraction ont montré que les sels de cuivre pouvaient être réduits sur certains supports en l'absence de conditions réductrices extérieures, la charge catalytique et les propriétés des supports semblant tenir dans ce cadre un rôle important. De manière à expliquer par la suite le rôle joué par les propriétés physico-chimiques des solides préparés sur les processus de réduction de la phase active, nous avons étudié le comportement thermique des catalyseurs supportés pendant l'activation.

3.4.2.1. Evolution de la masse pendant l'activation

Les quatre types de supports carbonés (masse de 280 mg) ont été imprégnés selon la procédure décrite dans la Section 3.2.1. de manière à obtenir une charge en cuivre de 1,8 % en masse. Les catalyseurs supportés ont été alors traités thermiquement sous N₂ à 400 °C (pendant 1 heure) dans un four tubulaire. Ces échantillons seront utilisés par la suite pour les tests de dégradation des alcools.

| Echantillons | Conditions de préparation | Perte en masse totale (%) |
|---------------|---|---------------------------|
| <i>CARB</i> | Prétraité à 250 °C en creuset fermé Carbonisé à 450 °C | 4 |
| <i>PREAIR</i> | Prétraité à 250 °C sous air Carbonisé à 450 °C | 3,3 |
| <i>OX30</i> | CARB oxydé à 280 °C pendant 30 minutes sous air | 13,1 |
| <i>OX6H</i> | CARB oxydé à 280 °C pendant 6 heures sous air | 11,8 |

Tableau 4. 4 : Evolution de la masse des différents supports dans les conditions thermiques du traitement d'activation

Afin d'étudier l'influence du traitement d'imprégnation sur le comportement thermique des solides, les évolutions en masse obtenues dans le cas des catalyseurs supportés ont été comparées avec celles de leurs supports respectifs (Tableau 4. 4 et Tableau 4. 5). Dans le cas des supports *CARB* et *PREAIR*, l'évolution en masse observée ne doit être reliée qu'à la perte de l'eau adsorbée. Les pertes en masses observées dans le cas supports *OX30* et *OX6H* correspondent à la thermodésorption de certains groupes oxygénés (carboxyles et anhydrides)⁴³. La valeur légèrement inférieure obtenue dans le cas de l'échantillon *OX6H* (en dépit d'une teneur massique en oxygène élémentaire plus élevée) s'explique par la présence d'une plus grande proportion de fonctions anhydrides (thermiquement plus stables que les carboxyles) sur ce solide (Tableau 4. 4).

Les pertes en masse obtenues dans le cas des catalyseurs supportés sont plus importantes en comparaison avec les supports seuls (Tableau 4. 5). La tendance observée ne peut être attribuée uniquement à la décomposition du nitrate basique pendant l'activation. En effet, si l'on considère que la phase $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ est formée majoritairement sur les solides après imprégnation et séchage à $120\text{ }^\circ\text{C}^{41}$, la perte en masse obtenue en fin d'activation (dans le cas de l'obtention de Cu^0) devrait correspondre approximativement à la charge initiale en cuivre (soit 1,8 %) ainsi qu'au départ de l'eau adsorbée (entre 2 et 4 %). Or, on observe dans tous les cas, des différences de pertes en masses supérieures à 4 % entre les catalyseurs supportés et leurs supports respectifs (4,5 % pour *CARB* et > 8 % pour les autres supports).

| Echantillons | Conditions de préparation | Perte en masse totale (%) |
|---------------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>CARB1.8%Cu</i> | CARB imprégné | 8,5 |
| <i>PREAIR1.8%Cu</i> | PREAIR imprégné | 12,7 |
| <i>OX301.8%Cu</i> | OX30 imprégné | 21,5 |
| <i>OX6H1.8%Cu</i> | OX6H imprégné | 22,8 |

Tableau 4. 5 : Evolution de la masse des catalyseurs supportés pendant le traitement d'activation dans le cas d'une charge de 1,8 % en cuivre

Ces résultats montrent que la présence de cuivre induit une décomposition partielle des supports pendant le traitement à 400 °C, le processus de décomposition étant plus important pour les échantillons préalablement oxydés (lignes 3 et 4 du Tableau 4. 5).

3.4.2.2. Etude du comportement thermique des catalyseurs supportés par couplage TG-IR

Les événements chimiques associés aux profils thermogravimétriques de certains catalyseurs supportés (*OX305%Cu* et *CARBI.8%Cu*) ont été étudiés par l'intermédiaire d'un couplage TG-IR (dans les conditions du traitement d'activation). L'analyse couplée a d'abord été réalisée dans le cas du support *OX30* seul (Figure 4. 13). La courbe dérivée de la perte en masse (DTG) présente seulement deux maxima : le premier est associé à la perte de l'eau adsorbée ($T = 78\text{ °C}$) ; le deuxième ($T = 393\text{ °C}$) doit être relié à la thermodésorption des groupes carboxyles (qui débute de manière accélérée vers 330 °C), et peut être également au départ de certaines fonctions anhydrides (pendant l'isotherme à 400 °C). L'apparition de CO_2 dans la phase gaz dès 230 °C suggère que les groupes carboxyles n'ont pas tous la même stabilité thermique.

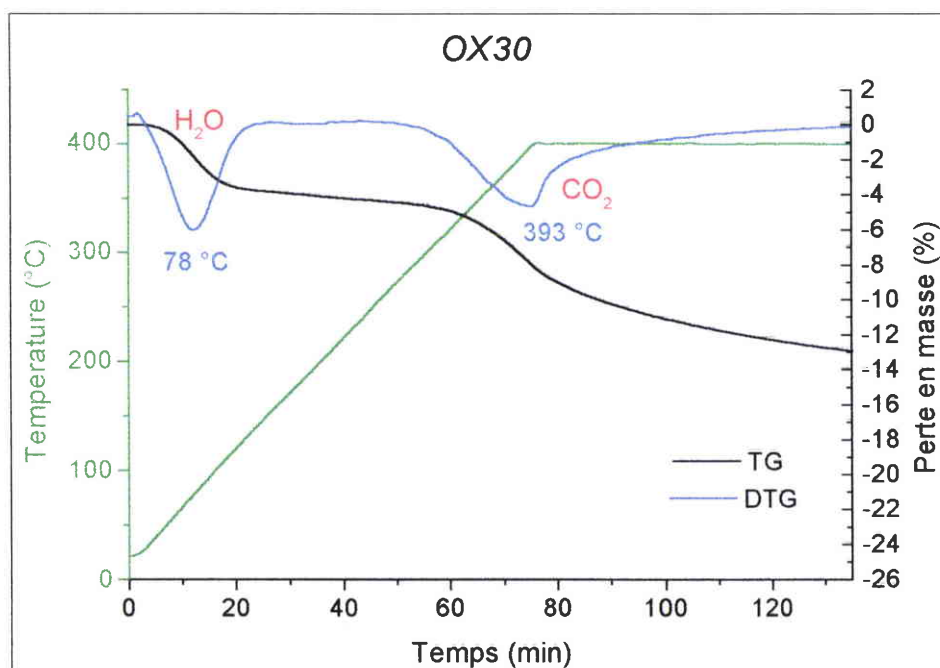


Figure 4. 13 : Thermogramme du support *OX30* obtenu dans les conditions expérimentales du traitement d'activation

En comparaison avec les résultats obtenus dans le cas du support non imprégné, le thermogramme du catalyseur supporté ($OX305\%Cu$) indique l'existence d'au moins un évènement thermique supplémentaire, car un maximum intense est observé sur la courbe dérivée vers 230 °C (Figure 4. 14).

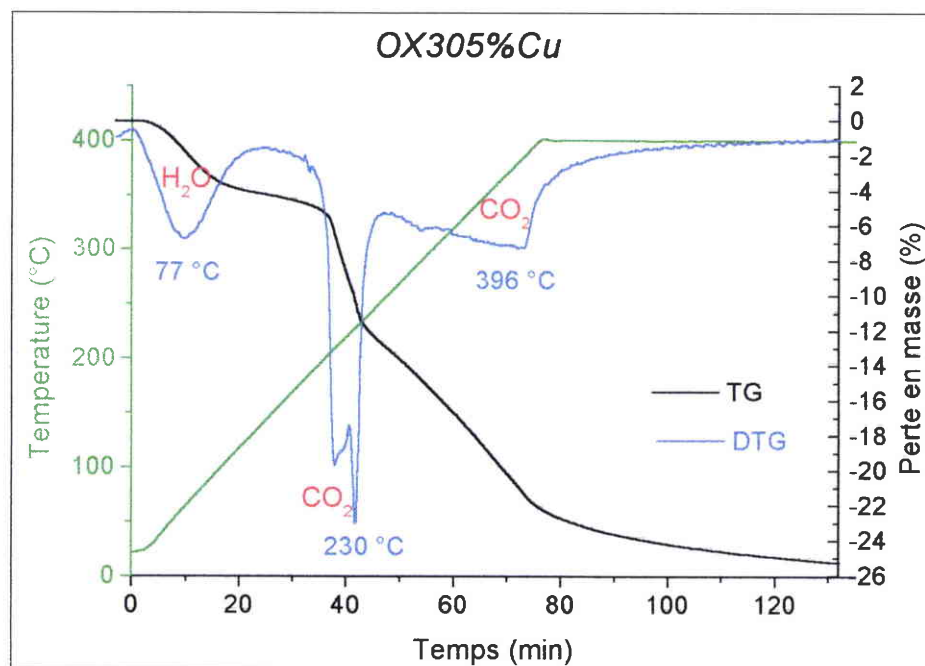


Figure 4. 14 : Thermogramme de l'échantillon $OX305\%Cu$ pendant l'activation

Entre 200 et 240 °C, le support imprégné perd 7,5 % de sa masse, alors que le support seul ne perd que 0,1 %. L'analyse infrarouge de la phase gaz montre que cet évènement thermique doit être relié essentiellement à une décomposition du support sous forme de CO₂ (ce gaz est en fait observable dès 150 °C), les produits de décomposition du nitrate basique n'ayant pas été détectés. Entre 240 et 400 °C, les processus observés continuent, la perte en masse totale atteignant 22 % à 400 °C. Dans les dernières étapes du traitement d'activation (après 400 °C), la décomposition du support continue moins rapidement, les évolutions étant comparables à celles observées dans le cas du support non imprégné.

3.4.3. Caractérisation du catalyseur $OX305\%Cu$ par XPS

Afin d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation des atomes de cuivre et de carbone dans les couches superficielles des catalyseurs préparés, nous avons étudié les spectres des

pics $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ et C_{1s} dans le cas de l'échantillon OX305\%Cu avant et après le traitement thermique post-imprégnation. Cette étude a été complétée par l'obtention des rapports O/C et Cu/O (après mesure des aires des pics C_{1s} , O_{1s} et $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$) à chaque étape de la préparation du catalyseur.

3.4.3.1. Procédure expérimentale

Nous avons utilisé des conditions opératoires identiques à celles reportées dans la section 3.2.3 du Chapitre 3. Les déplacements chimiques relatifs aux contributions des fonctions oxygénées au pic du C_{1s} sont fournis dans le Tableau 4. 6 du Chapitre 3. Certaines énergies de liaisons relatives aux pics $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ du cuivre sont données dans le Tableau 4. 6.

| Type de liaison ($\text{Cu}_{2p_{3/2}}$) | Position en E_i du maximum du pic (eV) | Références |
|--|--|------------|
| Cu métallique | 932,6-932,8 | 44,45 |
| Cu_2O | 932,4-932,8 | 44,45 |
| CuO | 933,5-933,8 | 44,45 |

Tableau 4. 6 : Energies de liaison associées au pic $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$

En raison de l'existence de phénomènes de charge, les spectres de $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ ont été étalonnés en énergies de liaison par rapport à la contribution principale du pic du C_{1s} , référencée à 284,7 eV. Comme les énergies de liaisons caractéristiques de Cu_2O et CuO sont très proches, il est difficile de distinguer ces deux états d'oxydation par la position de leur pic de photoélectrons (cependant, un examen approfondi de la forme et de la position du pic Auger peut apporter des éléments d'informations)^{44,45}. Dans le cas de CuO , l'identification est plus facile, car la présence de deux pics satellites (éloignés d'environ 8 et 10 eV) accompagne celle du pic principal^{44,45}.

3.4.3.2. Evolution de l'état d'oxydation du cuivre pendant l'activation

L'analyse du spectre $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ relatif au support imprégné met en évidence la présence de pics situés à 933,8, 936, 942 et 944 eV (Figure 4. 15).

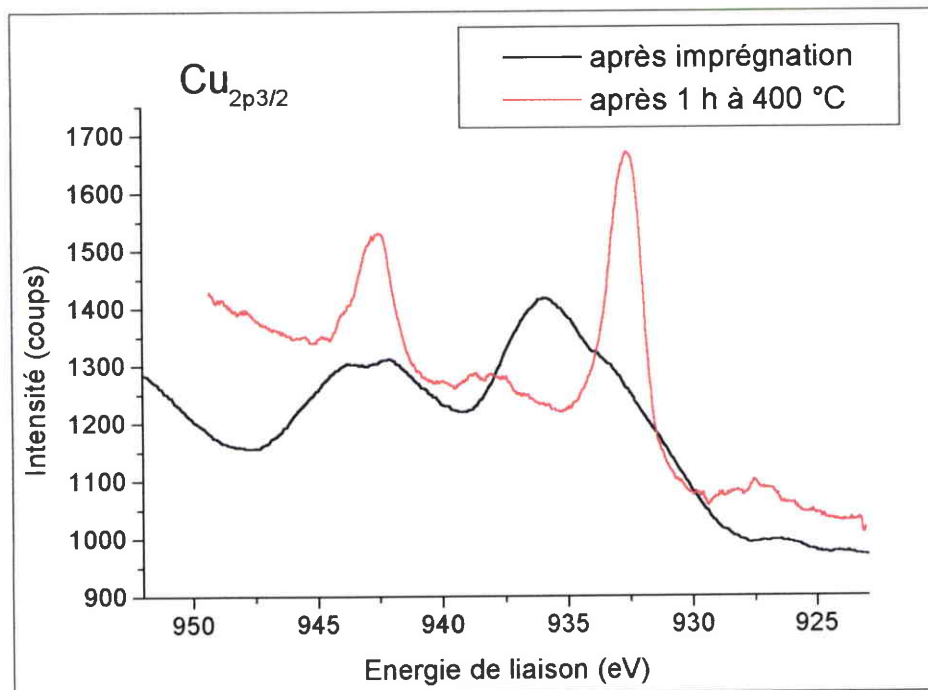


Figure 4. 15 : Evolution des spectres du $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ pendant l'activation pour l'échantillon OX305\%Cu

Ces résultats semblent montrer que le cuivre se trouve présent dans le sel majoritairement à l'état d'oxydation + 2. Après activation, on observe la disparition quasi-totale des pics satellites, et la présence d'un pic intense localisé à 932,7 eV (le pic situé à 943 eV correspond à l'état $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$) attribué à la formation de cristallites de Cu_2O ou Cu^0 en surface du catalyseur. De plus, les processus de réduction du cuivre sont également mis en évidence par l'augmentation du rapport Cu/O et la diminution du rapport O/C , par suite de l'élimination des atomes d'oxygène présents dans le sel sous forme de nitrates basiques pendant le traitement d'activation (Tableau 4. 7). L'évolution importante des rapports mesurés (respectivement de 1,25 à 2,07 et de 1,43 à 0,94) semble montrer qu'une proportion importante du sel est déposée sur la surface externe du support après imprégnation.

| | <i>Support OX30 seul</i> | <i>Après imprégnation</i> | <i>Après activation</i> |
|---------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Rapport O/C | 0,8 | 1,43 | 0,94 |
| Rapport Cu/O | - | 1,25 | 2,07 |

Tableau 4. 7 : Evolution des rapports O/C et Cu/O pour l'échantillon *OX305%Cu*

3.4.3.3. Evolution de l'état d'oxydation du carbone pendant l'activation

Après imprégnation, on observe une augmentation importante du rapport O/C, car le dépôt du sel de cuivre entraîne une augmentation de la concentration en oxygène superficiel, aux dépens du carbone (Tableau 4. 7). L'existence d'un épaulement localisé vers 288 eV sur le pic du C_{1s} semble devoir être attribuée à la formation de liaisons carboxylates pendant l'imprégnation (Figure 4. 16).

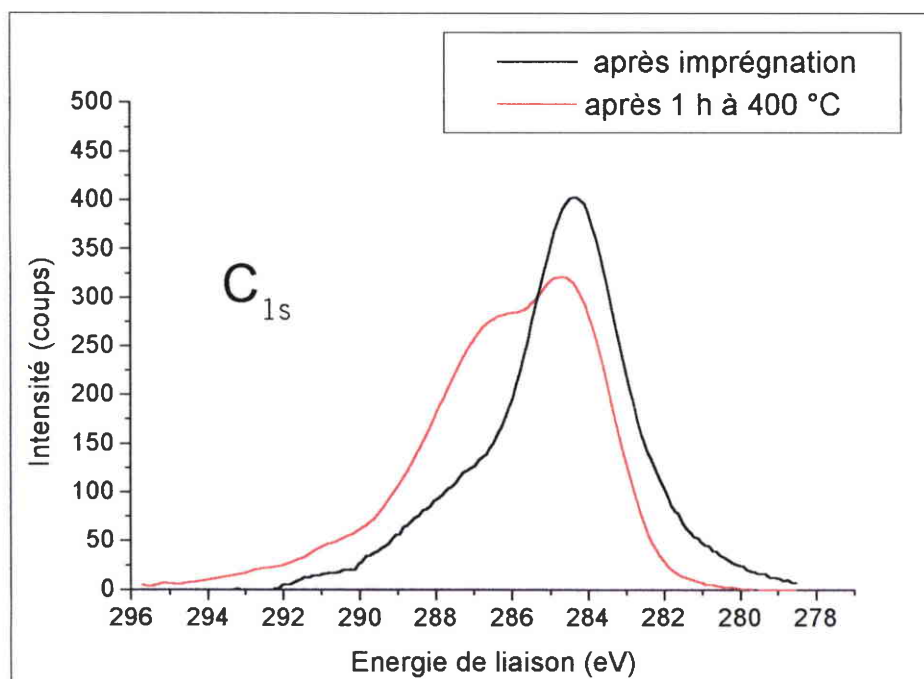


Figure 4. 16 : Evolution des spectres du C_{1s} pendant l'activation pour l'échantillon *OX305%Cu*

Après activation du catalyseur à 400 °C, on observe une augmentation importante des contributions oxygénées au pic principal du C_{1s} semblant correspondre à la formation de

liaisons de type C-O (285,5-286,5 eV), C=O (286,5-288 eV) et O-C=O (288-289 eV) en surface du solide⁴⁴. Les résultats obtenus semblent montrer l'existence d'un mécanisme rédox pendant l'activation, car on observe une oxydation du support carboné parallèlement à la réduction du cuivre. Ce point sera développé par la suite.

3.4.4. Caractérisation des catalyseurs supportés par DRIFT

Si les études se rapportant à la caractérisation chimique par spectroscopie infrarouge des solides carbonés sont nombreuses, il n'en est pas de même pour les systèmes métal/support carboné^{9,10,11,46}. Cependant, il a été démontré que les sels imprégnés pouvaient être stabilisés sur la surface des solides carbonés sous différentes formes, et que ces interactions étaient influencées par la fonctionnalisation du support. De plus, l'imprégnation peut induire dans certains cas la création de nouveaux groupes fonctionnels¹¹.

3.4.4.1. Procédure expérimentale

Dans cette optique, les échantillons *CARB8.2%Cu* et *OX308.2%Cu* caractérisés précédemment par DRX, ont été étudiés *in situ* par DRIFT en chambre d'environnement dans les conditions du traitement d'activation (de 25 à 400 °C sous azote, isotherme d'une heure à 400 °C, vitesse de montée en température de 5 °C/min). L'évolution fonctionnelle des supports imprégnés a été étudiée en l'absence de diluant, de manière à améliorer la sensibilité des analyses (et aussi pour éviter d'éventuelles réactions chimiques entre les sels de cuivre et la matrice de référence). Les spectres *single-beam* (100 balayages, résolution de 4 cm⁻¹) des supports imprégnés ont été enregistrés tous les 20 °C pendant la montée en température. Afin de comparer le comportement thermique des catalyseurs à celui des supports correspondants non imprégnés, une procédure identique a été appliquée aux échantillons *OX30* et *CARB*. Les spectres finaux caractéristiques des sels imprégnés sur les différents supports ont été enregistrés à 130 °C (pour éliminer l'eau adsorbée) en utilisant le spectre *single-beam* du support non imprégné comme référence (enregistré à la même température). Avant l'étude infrarouge, les supports non imprégnés et le nitrate de cuivre pur (pour comparaison) ont été préalablement mis en contact avec une solution d'eau distillée (éaporée dans un second temps sur une plaque chauffante), puis finalement séchés à l'étuve dans des conditions identiques à celles utilisées pour la préparation des catalyseurs (cf. Section 4.2.1). Cette procédure particulière a été appliquée de façon à prendre en considération l'évolution des

bandes causée par l'hydrolyse inévitable des fonctions anhydrides en fonctions carboxyles dès que les solides sont plongés en milieu aqueux. Les spectres de différence des sels imprégnés sur les supports *CARB* et *OX30* sont comparés avec le spectre du sel pur sur la Figure 4. 17.

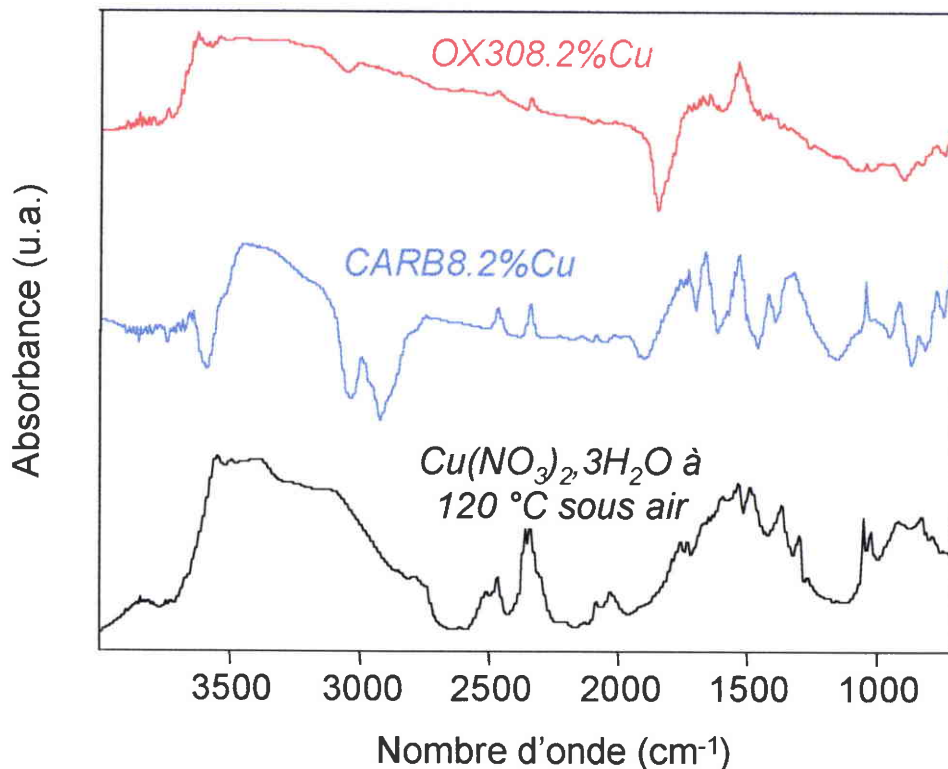


Figure 4. 17 : Spectres DRIFT des sels imprégnés sur les supports *CARB* et *OX30*.
Comparaison avec le sel pur.

3.4.4.2. Chimie de surface des supports imprégnés avant l'activation

En raison de l'absence d'études infrarouges sur ce type de composé, il est difficile d'attribuer précisément les bandes observées dans le spectre du sel pur traité sous air à 120 °C. Cependant, l'absorption importante dans la région 3700-2700 cm⁻¹ semble montrer l'existence de nombreuses liaisons O-H (mais peut être aussi de groupes -NH et -NH₂)⁴⁷. D'autre part, les tables montrent que les vibrations d'élongations asymétriques et symétriques des nitrates (-NO₃)⁴⁷ absorbent respectivement dans les régions 1410-1340 et 860-800 cm⁻¹, et pour les nitrites (-NO₂)⁴⁷ dans les régions 1650-1500 et 1350-1250 cm⁻¹, ces bandes étant observables sur le spectre infrarouge du sel modifié thermiquement. Ces observations semblent donc confirmer que le produit de décomposition du sel à 120 °C est un nitrate basique de formule Cu_x(OH)_y.NO_z. Les spectres infrarouges des sels imprégnés sur les supports carbonés sont en revanche très différents. Dans le cas du support non oxydé *CARB*, les bandes 1429 et 1324

cm^{-1} indiquent respectivement la présence de nitrites et de nitrates sur la surface du solide. Les bandes 1670 et 1735 cm^{-1} sont attribuées à la création de nouveaux groupes fonctionnels (impliquant des liaisons $\text{C}=\text{O}$) sur le support au cours de l'imprégnation. Ces fonctionnalités, de même que la diminution des structures aliphatiques et aromatiques (bandes à 2914 et 3040 cm^{-1}) semblent avoir pour origine l'oxydation du solide par la solution acide du précurseur (un dégagement d'acide nitrique est observé lors de l'évaporation de la solution). Les bandes caractéristiques du sel à 3550 , 2470 , 2343 et 1429 cm^{-1} sont également observables sur le spectre de différence relatif à *OX308.2%Cu*, toutefois avec des intensités nettement inférieures en comparaison avec *CARB8.2%Cu*. Qualitativement, ces résultats suggèrent qu'une proportion moins importante de sel massique est déposée sur le support oxydé. De plus, l'évolution chimique principale après imprégnation pour *OX308.2%Cu* est l'apparition de bandes négatives à 1856 et 1801 cm^{-1} et une bande positive à 1542 cm^{-1} (observable également sur le spectre correspondant au support non oxydé). La diminution des fonctions anhydrides semble avoir pour origine la formation d'interactions spécifiques entre le support et les atomes de cuivre en solution pendant l'imprégnation, peut être sous la forme de carboxylates métalliques^{11,47}. Cette bande 1542 cm^{-1} ne doit être attribuée en aucun cas à une espèce azotée, car elle a également été observée en répétant les mêmes expériences avec l'acétate de cuivre comme précurseur.

3.4.4.3. Caractérisation des supports imprégnés par DRIFT et ATG pendant l'activation

L'évolution fonctionnelle (par DRIFT) et le comportement thermique (par ATG) des catalyseurs supportés *CARB8.2%Cu* et *OX308.2%Cu* pendant l'activation a été étudiée de manière à compléter les résultats observés en DRX. Les courbes thermogravimétriques relatives à ces deux échantillons (Figure 4. 18) présentent des profils similaires à *OX305%Cu* décrit précédemment (Figure 4. 14). Cependant le domaine du thermogramme correspondant à une évolution rapide de la masse est décalé pour les catalyseurs *CARB8.2%Cu* et *OX308.2%Cu* à des températures légèrement supérieures. Entre 240 et $400 \text{ }^\circ\text{C}$, le comportement thermique de ces deux échantillons diffère : *OX308.2%Cu* continue de subir une perte en masse importante dans ce domaine de températures, alors que l'évolution est plus modérée pour *CARB8.2%Cu*.

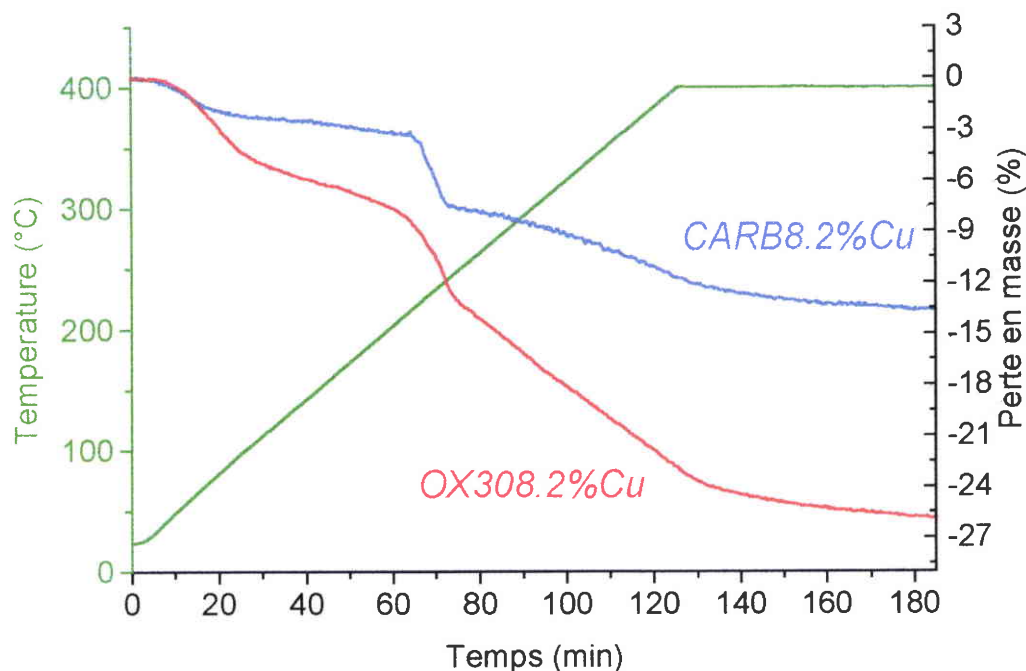


Figure 4. 18 : Thermogrammes des échantillons *CARB8.2%Cu* et *OX308.2%Cu* pendant l'activation

Afin de compléter les analyses effectuées par ATG et XPS, nous avons comparé les évolutions fonctionnelles des supports imprégnés *CARB8.2%Cu* et *OX308.2%Cu* pendant leur activation *in situ* en chambre d'environnement. Pour cela, nous avons utilisé pour chaque échantillon son spectre DRIFT obtenu à 130°C comme référence. Il est donc possible par cette méthode de suivre l'évolution des bandes infrarouges à une température donnée pendant le traitement thermique post-imprégnation. Cette méthodologie a déjà été développée dans le Chapitre 3 pour étudier la fonctionnalisation du solide *CARB* pendant le traitement oxydant sous air.

L'évolution des bandes infrarouges entre 130 et 280 °C est indiquée pour les deux supports imprégnés sur la Figure 4. 19. Cette dernière température a été choisie de façon à caractériser les transformations chimiques intervenant dans les solides après la première zone de perte en masse (correspondant à la formation de CuO). Dans le cas de *CARB8.2%Cu*, la présence de bandes négatives situées à 3550, 3461, 2744, 2744, 2470, 1429, 1324, et 1045 cm^{-1} confirme que le sel imprégné s'est décomposé progressivement sous forme de CuO au cours du traitement thermique. La décomposition partielle des supports pendant l'activation est mise en

évidence par la superposition du spectre de CO₂ en phase gaz (région 2250-2400 cm⁻¹) au spectre du solide. Dans le cas des supports correspondants non imprégnés, cette émission gazeuse n'a jamais été observée, ce qui confirme les résultats obtenus par les analyses thermogravimétriques. Pour *OX308.2%Cu*, on observe parallèlement la formation de bandes correspondant aux fonctions anhydrides cycliques (1846, 1779, 886 et 735 cm⁻¹) et la diminution des fonctions carboxyles (bandes 1741 et 1675 cm⁻¹, massif 3300-2600 cm⁻¹)⁴⁷. Pour *CARB8.2%Cu*, deux nouvelles bandes sont détectées à 1844 et 1782 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge, caractérisées toutefois par des intensités comparativement plus faibles. Ces évolutions fonctionnelles détectées dans le cas de *OX308.2%Cu* dès 160 °C et pour *CARB8.2%Cu* dès 250 °C n'ont jamais été observées dans le cas des supports seuls dans le domaine thermique 130-280 °C. **Ces résultats suggèrent que la décomposition progressive du sel entraîne une oxydation simultanée de la surface des solides.**

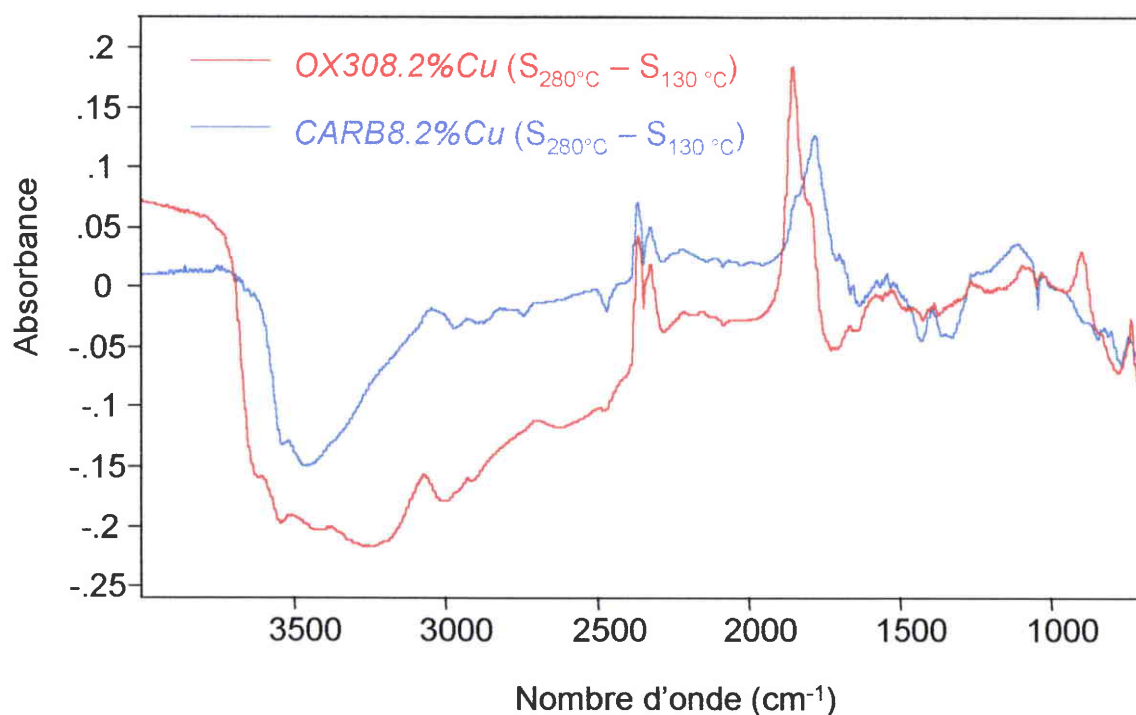


Figure 4. 19 : Evolution fonctionnelle des échantillons *CARB8.2%Cu* et *OX308.2%Cu* de 130 à 280 °C pendant le traitement post-imprégnation sous argon

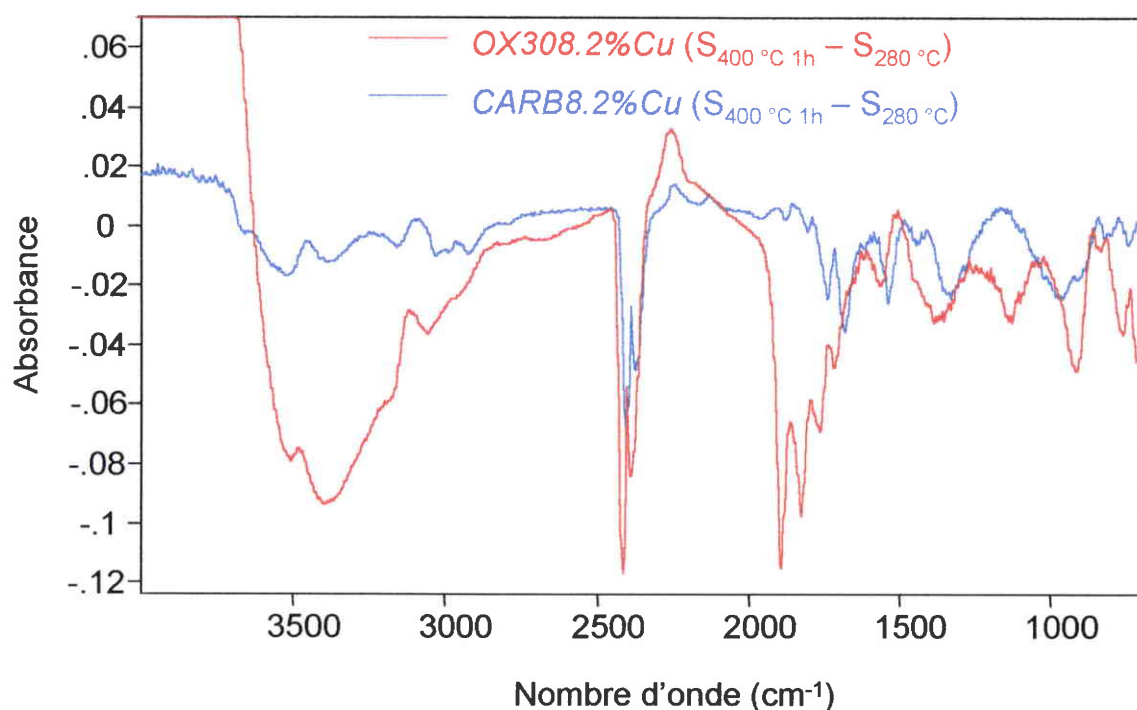


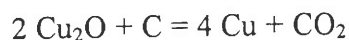
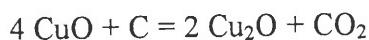
Figure 4. 20 : Evolution fonctionnelle des échantillons *CARB8.2%Cu* et *OX308.2%Cu* de 280 à 400 °C pendant le traitement post-imprégnation sous argon

Les spectres de différence des deux supports imprégnés entre 280 et 400 °C sont donnés sur la Figure 4. 20 (les spectres obtenus à 280 °C ont été utilisés comme référence). Dans le cas de l'échantillon *OX308.2%Cu*, la principale tendance observée dans les dernières étapes de l'activation est la décomposition thermique des certains groupes anhydrides (1855, 1793 et peut être 916 cm^{-1}) et carboxyles (3500-2700 cm^{-1} , 1738 et 1691 cm^{-1}). Pour *CARB8.2%Cu*, les évolutions fonctionnelles semblent plus lentes, conformément aux pertes en masse obtenues par ATG dans le même domaine de température. Cependant, on observe pour cet échantillon une légère diminution des groupes fonctionnels créés pendant l'imprégnation (1720 et 1665 cm^{-1}), alors que ceux formés pendant les premières étapes de l'activation semblent thermiquement stables. La présence d'une bande négative à 1340 cm^{-1} montre l'existence de nitrates résiduels à 280 °C. Pour les deux supports imprégnés, la légère diminution de la bande à 1542 cm^{-1} peut être attribuée vraisemblablement à la décomposition thermique de certains carboxylates. Dans le cas du support *OX30* seul, la principale tendance observée est la décomposition thermique de certaines fonctions carboxyles et la conversion de certains de ces groupes acides en fonctions anhydrides de stabilité thermique supérieure. D'autre part, on observe l'apparition de bandes à 2154 et 2208 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de *OX308.2%Cu* dès 280 °C. La bande 2154 cm^{-1} disparaît rapidement sous l'effet de

l'augmentation de la température, alors que la bande 2208 cm^{-1} reste stable à la fin du traitement d'activation. Dans le cas de *CARB8.2%Cu*, deux bandes à 2213 et 2112 cm^{-1} sont encore observables sur le spectre infrarouge après retour à température ambiante (leurs intensités sont cependant nettement inférieures à celles mesurées dans le cas du catalyseur supporté sur le solide oxydé). Nous attribuons les évolutions observées à l'adsorption de CO (résultant peut-être de la décomposition des fonctions anhydrides sous forme de CO et CO₂) sur les cristallites métalliques formés pendant l'activation⁴⁸. Comme seul l'état d'oxydation + 1 du cuivre est capable d'adsorber de manière irréversible les molécules de CO, il serait tentant d'attribuer les bandes 2208 et 2113 cm^{-1} à l'adsorption de CO sur Cu₂O (2154 cm^{-1} pourrait correspondre à CO adsorbé sur CuO)³⁷. Cependant, de nombreux auteurs^{11,37,49} ont montré que la région analytique correspondant à l'adsorption de CO sur des sites Cu⁺¹ est comprise entre 2110 et 2130 cm^{-1} . Aussi, nous ne trouvons pas d'explications concernant la bande 2208 cm^{-1} . Dans ce cadre, il aurait été utile de caractériser les états d'oxydation du cuivre 0, + 1, + 2 pour les différents catalyseurs, par l'adsorption de CO en chambre d'environnement. Cette méthode présente en outre l'avantage d'être sensible à la présence de particules finement dispersées, difficilement détectées pour de faibles charges catalytiques par DRX¹¹.

3.4.5. Discussion

La caractérisation des catalyseurs supportés au moyen de techniques analytiques complémentaires (DRX, XPS, DRIFT, ATG) a permis de montrer que les sels de cuivre supportés sur certains supports carbonés pouvaient être réduits en présence d'une atmosphère inerte, le carbone étant dans ce cas le réducteur. Les études réalisées confirment en partie certains résultats de la littérature portant sur la réduction de sels de cuivre et de chrome supportés sur charbon actif ou sur zéolithe^{20,50}. Ces auteurs ont proposé un mécanisme rédox en deux étapes élaboré à partir de résultats calorimétriques (la réduction des sels de cuivre et l'oxydation du carbone sont des réactions exothermiques) :



Cependant, les phénomènes chimiques intervenant pendant l'imprégnation et l'activation des catalyseurs n'ont pas été précisés, de même que les rôles joués par la charge catalytique et les

propriétés physico-chimiques des supports sur les processus de réduction du métal. Pour plus de clarté, nous discuterons dans cette partie de ces phénomènes séparément.

3.4.5.1. Influence des propriétés physico-chimiques des supports pendant l'imprégnation

Les spectres DRIFT de différence caractéristiques des interactions chimiques entre les sels imprégnés et les supports mettent en évidence l'effet de la fonctionnalisation des solides pendant l'imprégnation. Le support *CARB* est caractérisé par un comportement très hydrophobe en solution aqueuse (il flotte par exemple à la surface du liquide), et peu de fonctionnalités oxygénées sont observables sur son spectre infrarouge. En conséquence, son interaction avec le précurseur cationique pendant la phase d'imprégnation doit être faible. Ces phénomènes sont en partie confirmés sur le spectre DRIFT de différence par la présence de nombreuses bandes communes avec le nitrate basique pur obtenu dans des conditions similaires. Cependant, en raison de sa réactivité importante (mise en évidence lors de l'oxydation sous air dans le Chapitre 3), ce solide a pu être légèrement oxydé lors de l'évaporation de la solution d'imprégnation (qui devient très acide en approchant du seuil de saturation du sel), ce qui expliquerait la présence de nouvelles fonctions oxygénées acides et de carboxylates métalliques dans son spectre DRIFT. L'oxydation des supports carbonés par HNO_3 a d'ailleurs été largement discutée dans la bibliographie. En comparaison, le spectre de différence obtenu dans le cas du solide oxydé *OX30* montre globalement moins de similitudes avec celui du sel pur. Pour ce support, l'accessibilité du précurseur liquide aux sites d'adsorption est favorisée par la présence de nombreuses fonctions hydrophiles. De plus, ces groupes fonctionnels étant principalement de type anhydride et carboxyle, il est possible que certains protons des groupes carboxyliques soient échangés avec les ions Cu^{2+} pendant l'imprégnation pour former des complexes organométalliques, ce qui favorise l'obtention de particules finement dispersées après imprégnation. En conséquence, les bandes infrarouges attribuées au sel déposé sous sa forme massique sont peu visibles sur le spectre DRIFT (les raies de diffraction du nitrate basique sont également moins apparentes que pour *CARB8.2%Cu* sur le diffractogramme obtenu à 110 °C).

3.4.5.2. Effet des fonctionnalités oxygénées sur les processus de réduction du métal

Les analyses XPS et DRIFT ont permis de mettre en évidence la création de nouveaux groupes fonctionnels (peut-être de type anhydride) pendant le traitement thermique des supports imprégnés sous atmosphère inerte. De plus, l'oxydation du support semble particulièrement importante aux températures correspondant à la formation de CuO. Ce résultat est corrélé avec l'obtention de pertes en masse élevées dans ce domaine thermique pour tous les catalyseurs supportés, et ceci quelle que soit la nature du support. Les couplages TG-IR ont mis en évidence une gazéification des solides carbonés sous forme de CO₂, dont l'origine est probablement la décomposition des groupes fonctionnels les moins stables thermiquement (carboxyles). L'explication des phénomènes observés semble devoir être reliée aux mécanismes de la dégradation du sel pur sous atmosphère inerte. En effet, une étude a montré que la décomposition de la phase mixte formée à 270 °C était autocatalysée par la présence de CuO selon la réaction $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ (cette émission d'oxygène n'a jamais été observée par les mêmes auteurs lors de l'étude de la décomposition thermique de nitrates hydratés de cadmium et de plomb)⁴¹. En conséquence, il est possible que la gazéification du support carboné à ces températures soit favorisée par l'intermédiaire de l'oxygène formé pendant la décomposition du sel.

Les études de diffraction *in situ* ont permis de mettre en évidence l'effet de la fonctionnalisation des supports sur les états d'oxydation du cuivre obtenus en fin d'activation. Ainsi, pour une charge catalytique constante (8.2 % en masse), seule la phase CuO est détectée dans le cas du support non oxydé *CARB*, alors que Cu₂O est l'unique phase observée à 400 °C dans le cas du support oxydé *OX30*. D'autre part, la réduction supplémentaire de CuO en Cu₂O observé sur *OX308.2%Cu* s'accompagne d'une perte en masse importante, ce profil n'étant pas observé sur la courbe thermogravimétrique de *CARB8.2%Cu*. De plus, à charge catalytique constante, nous avons observé dans tous les cas que les pertes en masse pendant l'activation augmentaient avec la teneur en oxygène élémentaire des supports (Figure 4. 21). Ceci montre que les mécanismes de réduction du métal semblent favorisés par la présence de fonctions oxygénées de faible stabilité thermique. Une explication basée sur l'existence de forces électrostatiques répulsives a été proposée par Vannice et *al.*¹¹: dans le cas de supports carbonés oxydés, les cristallites d'oxydes métalliques sont entourés de groupes fonctionnels riches en électrons. La proximité de ces fonctions avec les atomes d'oxygène de l'oxyde entraîne l'existence de forces répulsives sur la surface du carbone,

lesquelles en retour favorisent le départ des atomes d'oxygène de l'oxyde. Comme ces forces existent seulement dans une faible mesure pour des solides carbonés peu fonctionnalisés, le comportement de réduction de l'oxyde de cuivre supporté est plus proche de celui de l'oxyde de cuivre massique.

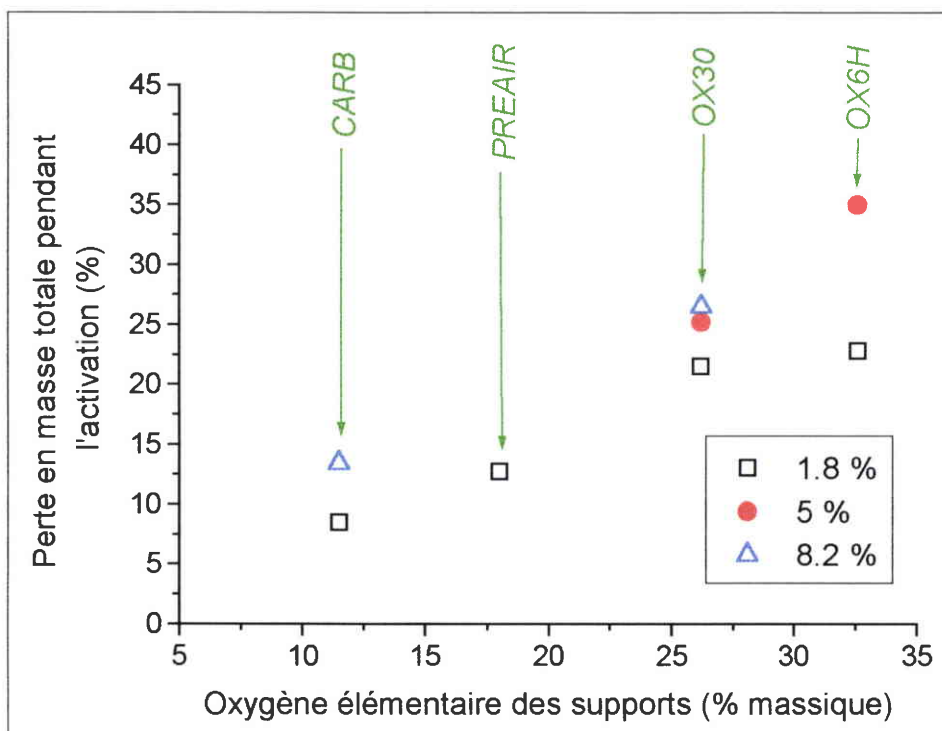


Figure 4. 21 : Influences de la teneur en oxygène élémentaire des supports et de la charge en cuivre déposée pendant l'imprégnation sur les pertes en masses obtenues après activation à 400 °C sous atmosphère inerte

Toutefois, il est également possible que la stabilité des sites d'adsorption, la topographie de surface et la porosité du support carboné jouent dans ce cadre un rôle important. Ainsi, la stabilisation des cristallites dans la texture poreuse du solide constituerait paradoxalement un facteur favorable à la dispersion du métal, mais défavorable à sa réduction. Dans notre cas, l'existence de pertes en masses élevées pendant le traitement d'activation devrait entraîner dans le cas des supports oxydés une mobilité importante des particules sur la surface, et donc une perte partielle de la dispersion obtenue pendant l'imprégnation (d'autant plus que les surfaces spécifiques de *OX30* et *OX6H* sont inférieures à celles de *CARB* et *PREAIR*). Inversement, le déplacement des cristallites pourrait également expliquer la décomposition accélérée des supports oxydés sous forme de CO_2 .

3.4.5.3. Influence de la charge en cuivre sur la réduction de la phase active

Les analyses de diffraction ont montré que la charge en métal déposée après imprégnation influence de façon significative les états d'oxydation du cuivre obtenus après le traitement thermique sous atmosphère inerte. Ainsi, dans le cas du support non oxydé *CARB*, les états d'oxydation du cuivre (d'après les résultats observés en DRX) passent de l'état + 2 à 0 lorsque la charge catalytique est diminuée de 8,2 à 1,8 % en masse. De plus, les pertes en masses totales mesurées en fin d'activation ne sont pas proportionnelles à la quantité de cuivre déposée après imprégnation (elles sont respectivement de 13 et 9 %). Des tendances similaires ont été également observées sur les supports plus fonctionnalisés. Dans le cas de *CARB1.8%Cu*, le profil thermogravimétrique de l'échantillon est d'ailleurs similaire à ceux obtenus dans le cas de catalyseurs préparés à partir des supports oxydés. Nous expliquons ces résultats par l'existence d'interactions préférentielles entre le métal et le support pour de faibles charges en métal (peut-être par échange ionique). De plus, la dispersion obtenue après imprégnation influence l'état d'oxydation des particules, les processus de réduction devenant plus faciles pour des cristallites de petites tailles.

3.5. Tests de dégradation des alcools

Au cours de cette thèse, nous avons successivement étudié les propriétés chimiques et texturales des supports, puis le comportement des catalyseurs supportés pendant l'imprégnation en phase aqueuse et le traitement d'activation. Il est donc logique de poursuivre ces travaux par une étude permettant de comparer l'activité des catalyseurs préparés. Pour cela, nous avons choisi un type de réaction simple, la dégradation des alcools. Ce choix, au demeurant discutable, est justifié cependant par plusieurs arguments :

- ✓ Il était ainsi possible de comparer les activités mesurées sur nos échantillons avec les catalyseurs préparés par le Professeur J. Zawadzki (de type cuivre supporté sur films de carbone obtenus par carbonisation et oxydation de cellophane), et ceci dans les mêmes conditions expérimentales ;
- ✓ La décomposition des alcools (et particulièrement du propane-2-ol) peut être considérée comme une réaction modèle en catalyse acido-basique, le solide carboné jouant dans ce cas le rôle de catalyseur⁷. Nos supports pouvant être facilement distingués par leurs caractéristiques physico-chimiques, il était donc intéressant

d'étudier pour ce type de réaction les relations existant entre les propriétés des solides et les activités mesurées ;

- ✓ Le choix d'une réaction insensible à la structure (la décomposition des alcools) permet d'évaluer qualitativement les influences de certains paramètres relatifs aux catalyseurs Cu/C (nature physico-chimique des supports, charge catalytique, états d'oxydation du cuivre) sur les conversions mesurées, et la sélectivité envers les différents chemins réactionnels.

3.5.1. Protocole expérimental

Les tests de dégradation des alcools ont été réalisés sur un système couplé GC-IR développé au Département de Chimie de l'Université de Torun. Le dispositif expérimental a été conçu pour réaliser deux types d'expériences (Figure 4. 22): d'une part, l'analyse infrarouge en transmission de films de carbone sous atmosphère et température contrôlée, avec possibilité d'analyser quantitativement les effluents gazeux émis pendant une réaction catalytique (circuit bleu) ; d'autre part, comme dans notre cas, pour la quantification et la détection des produits d'une réaction catalytique réalisée sur des échantillons pulvérulents (circuit rouge).

Pour cela, le catalyseur est introduit à l'intérieur d'un tube en verre, et maintenu verticalement dans le tube par de faibles quantités de laine de quartz placées de part et d'autre de l'échantillon. Le tube est alors introduit dans un microréacteur placé lui même dans le four d'un chromatographe en phase gazeuse (Shimadzu GC-14B). Les effluents gazeux issus de la réaction sont séparés à la sortie du microréacteur sur une colonne chromatographique et quantifiés par un détecteur de type catharométrique. La détermination de la nature chimique des gaz à la sortie du catharomètre est réalisée séquentiellement à l'aide d'une cellule infrarouge (trajet optique de 2 mètres) et un spectromètre FTIR (Perkin Elmer Spectrum 2000). Pour cela, la cellule transportable est d'abord dégazée sous un vide de 10^{-1} Pa. Dans la zone temporelle encadrant la détection d'un pic sur le chromatogramme, le flux gazeux à la sortie du catharomètre est autorisé à pénétrer dans la cellule. L'identification du gaz est finalement réalisée en comparant son spectre infrarouge aux spectres d'une bibliothèque commerciale. La méthodologie utilisée nous a permis de détecter la présence d'effluents gazeux à des concentrations inférieures au ppm.

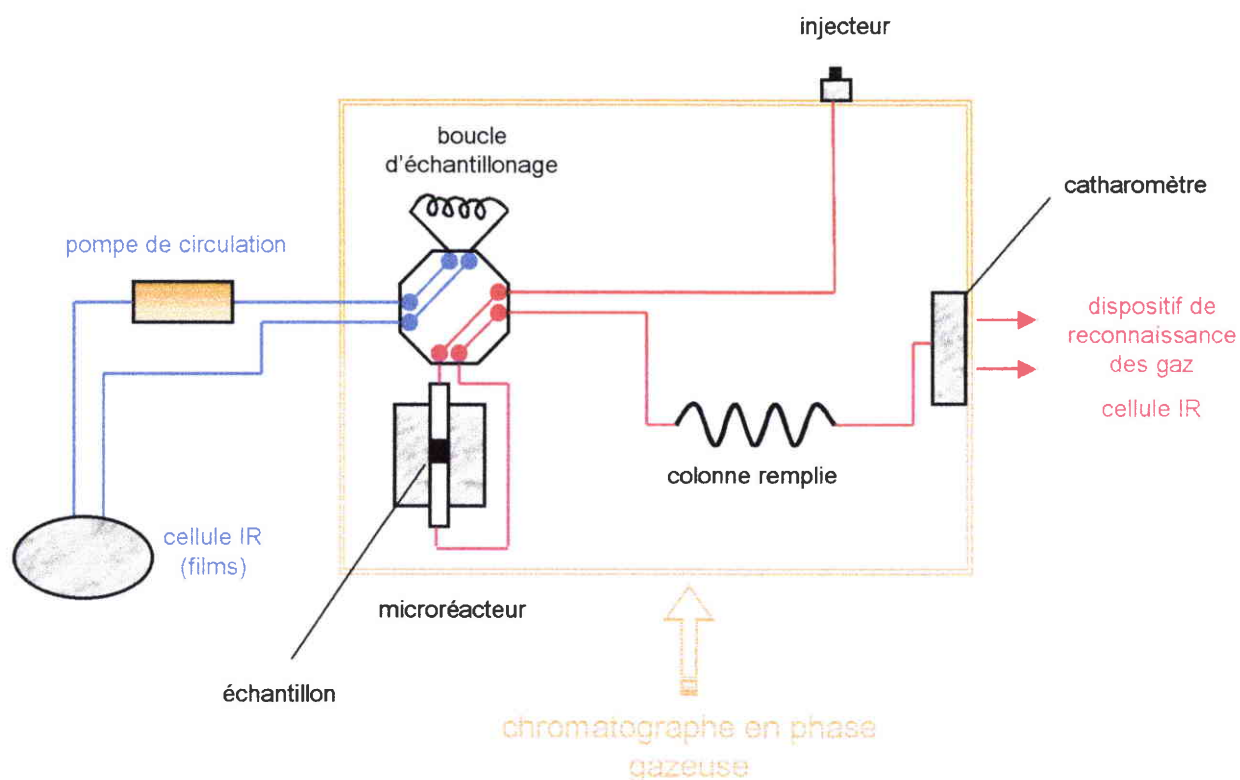


Figure 4. 22 : Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour la dégradation des alcools

Nous avons utilisé pour tous les échantillons analysés les paramètres expérimentaux suivants :

- ✓ Températures du détecteur TCD et de l'injecteur : 150 °C
- ✓ Colonne chromatographique : Carbowax 20M 10 % - Chromosorb WAW 80/100 mesh (l = 2 mètres, T = 120 °C)
- ✓ Masse de l'échantillon : 30 mg
- ✓ Alcools injectés : éthanol, propane-2-ol
 - quantité injectée : 2 μ l
 - débit du gaz vecteur (Helium) : 24 ml/min
 - temps de résidence du gaz dans le microréacteur : 0,5 s

Les tests de dégradation des alcools ont été effectués pour chaque échantillon à 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325 et 350 °C. Pour plus de clarté, la description des catalyseurs utilisés (charge catalytique, nature du support) sera effectuée au début de chaque section.

Des expériences à blanc (en l'absence de catalyseur) ont permis de montrer que l'éthanol n'est pas décomposé thermiquement dans les conditions expérimentales utilisées. Pour le

propane-2-ol, les quantités dégradées sont respectivement de 1 % à 300 °C et 3 % à 350 °C. Le tracé des courbes d'étalonnage a permis de vérifier la linéarité des aires des pics chromatographiques en fonction de la quantité d'alcool injectée sur le domaine de concentrations utilisées. Les concentrations des produits issus des réactions de décomposition n'ont pu être étalonnées. Aussi, les conversions données (exprimées en % de la somme totale des aires des pics) ne seront pas valides d'un point de vue strictement quantitatif (car les réponses chromatographiques sont entre autres dépendantes de la conductivité thermique des gaz). Un de nos objectifs étant de comparer les différents catalyseurs supportés entre eux, nous étudierons quand même la sélectivité des voies réactionnelles, mais les résultats ne seront interprétés que de manière qualitative.

3.5.2. Cas des supports carbonés seuls

Afin d'évaluer par la suite les rôles joués par les états d'oxydation et la dispersion du cuivre sur les conversions mesurées, il était nécessaire de commencer par étudier le comportement des supports carbonés en l'absence de catalyseur. La décomposition des alcools étant une réaction sensible au caractère acido-basique de certains sites des solides, il est donc probable que la chimie de surface de nos solides carbonés influence de façon importante la sélectivité des chemins réactionnels. Les résultats reportés dans la littérature ont montré que les réactions de déshydratation conduisant à la formation de l'oléfine ou du di-alkyl-éther sont favorisées par l'augmentation du caractère acide de surface⁷. D'autre part, il a été reporté que la proximité d'un site basique à côté d'un site acide de Lewis entraîne la formation préférentielle d'un intermédiaire alcoxy, et l'obtention de la cétone ou de l'aldéhyde correspondant par déshydrogénation^{7,6}. En comparaison avec les alcools primaires C₁ et C₂, les réactions secondaires sont moins importantes pour le propane-2-ol : c'est pourquoi les résultats seront présentés uniquement dans le cas de cet alcool.

3.5.2.1. Solides étudiés

Les tests de dégradation ont été effectués sur trois solides carbonés différents : un support non oxydé (*CARB*), un support oxydé avant carbonisation (*PREAIR*), et un support oxydé hautement fonctionnalisé (*OX6H*) caractérisé par une surface spécifique inférieure. Les propriétés chimiques et texturales de ces solides ont été abondamment décrites dans ce chapitre (Figure 4. 3, Figure 4. 4 et Tableau 4. 1) ainsi que dans les chapitres 2 et 3. De

manière à éviter une décomposition partielle des fonctions thermiquement peu stables (carboxyles) pendant les tests de dégradation réalisés entre 300 et 350 °C, l'échantillon *OX6H* (initialement oxydé à 280 °C sous air) a été préalablement traité sous azote à 400 °C. Nous avons observé sur le spectre DRIFT relatif à cet échantillon qu'une proportion importante des fonctions anhydrides (initialement majoritaires dans ce solide) est conservée après le traitement thermique.

3.5.2.2. Décomposition du propane-2-ol

Les performances catalytiques des différents supports carbonés pour la décomposition de l'isopropanol sont données sur la Figure 4. 23. En comparaison avec les solides *PREAIR* et *CARB*, le solide *OX6H* présente une activité largement supérieure, et ceci dès 175 °C. De plus, l'initiation des réactions de décomposition de l'alcool est décalée pour l'échantillon non oxydé vers des températures supérieures. Dans notre cas, les résultats montrent que la fonctionnalisation des solides est le paramètre le plus influent sur les quantités de propane-2-ol dégradées, la surface spécifique ne semblant pas constituer à cet égard un facteur important.

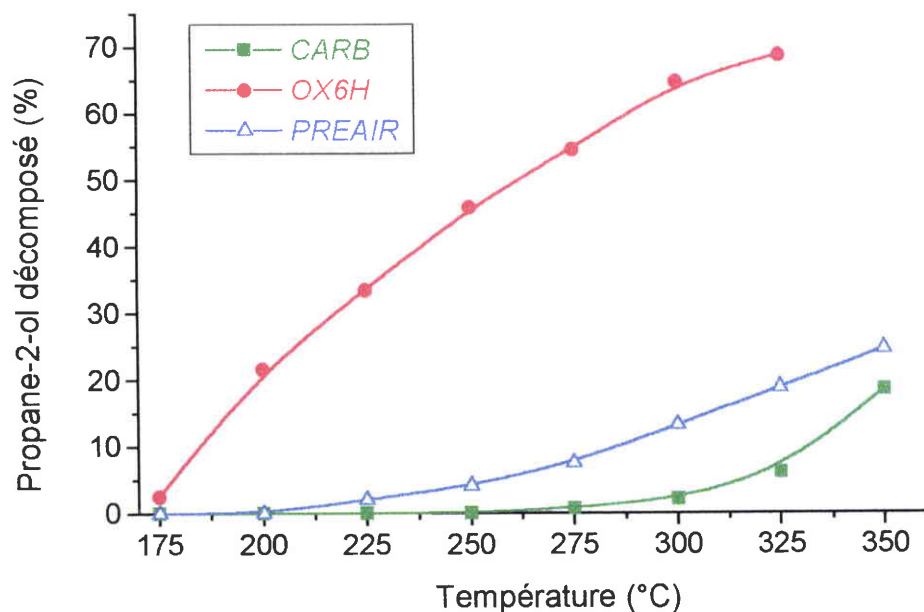


Figure 4. 23 : Décomposition du propane-2-ol en fonction de la température sur les différents solides carbonés

Les tracés des rapports d'aires propène/acétone calculés à différentes températures permettent de mettre en évidence l'influence de la fonctionnalisation des supports sur la sélectivité des voies réactionnelles (Figure 4. 24). Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons jamais détecté la formation de di-propyl-éther (ce produit se décomposerait lui-même totalement sous forme de propène et de propane-2-ol à partir de 190 °C). Le comportement « d'acide fort » du solide *OX6H* (attribué à la présence de nombreuses fonctions anhydrides et carboxyles) face à la décomposition du propane-2-ol est mise en évidence par une sélectivité importante pour la formation préférentielle de propène par déshydratation. Le solide *PREAIR* présente logiquement une sélectivité intermédiaire ($OX6H > PREAIR > CARB$), en raison d'un caractère acide moins marqué. Le solide non oxydé *CARB* est en comparaison globalement peu sélectif (rapport déshydratation/déshydrogénation proche de 1).

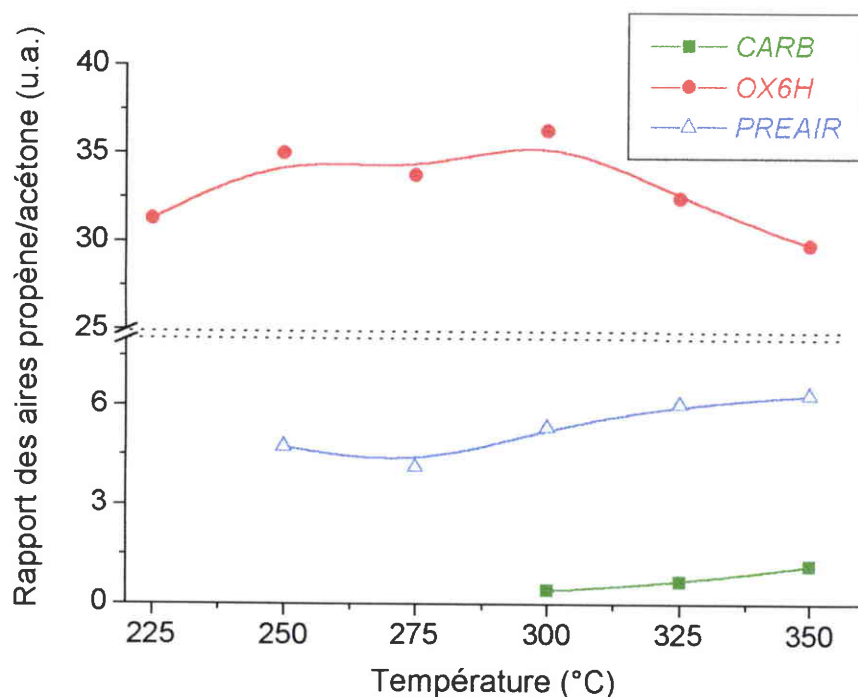


Figure 4. 24 : Effets des propriétés physico-chimiques des solides carbonés et de la température de réaction sur la sélectivité des voies réactionnelles

L'obtention de conversions en acétone supérieures pour *CARB* a peut-être pour origine la présence de sites acides et basiques de Lewis sur la surface interne de ce solide (Figure 4. 25). Dans le cas des oxydes métalliques, il a été montré que des sites de type O^- ou O^{2-} (bases de

Lewis) participent au mécanisme de déshydrogénation des alcools, par la possibilité de former des intermédiaires réactionnels de type alcoxy en proximité d'un site acide⁷. L'existence de centres acides de Lewis a déjà été mise en évidence dans le cas de films de carbone obtenus à partir de cellulose par l'adsorption de certaines bases de Lewis (ammoniaque, pyridine, acétone)⁶. D'autre part, nous observons une faible diminution de la sélectivité pour le chemin réactionnel conduisant à l'acétone avec l'augmentation de la température. Des résultats identiques ont été obtenus dans la bibliographie⁷. Ces auteurs ont montré que l'acétone formé joue le rôle d'inhibiteur dans la réaction de déshydrogénation. D'autre part, il est également probable que l'élévation de la température favorise l'augmentation rapide des cinétiques de déshydratation.

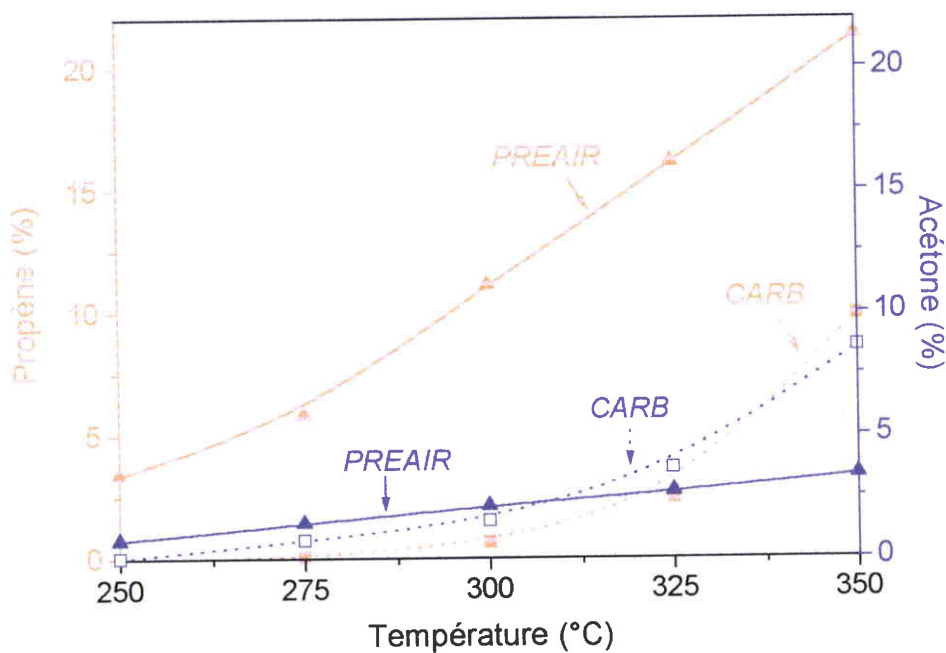


Figure 4. 25 : Evolution des conversions en propène et en acétone pour les solides *PREAIR* et *OX30* en fonction de la température

3.5.3. Tests de dégradation réalisés sur les catalyseurs supportés

Grâce à son aptitude à adsorber l'hydrogène, le cuivre induit une sélectivité par fonction pour la décomposition de l'éthanol et du propane-2-ol, les produits formés par déshydrogénation

étant respectivement l'acétaldéhyde et l'acétone⁵¹. Cependant, cette sélectivité peut être modifiée avec la température, la conversion et la nature du catalyseur. Il semblerait que la phase active pour ce type de réaction soit Cu^0 , Cu^{+1} ou encore l'association de ces deux sites⁵².

Nous présentons dans cette section les résultats obtenus pour la décomposition de l'éthanol et du propane-2-ol sur les catalyseurs Cu/C. Afin d'évaluer les influences respectives de la nature des supports, et de l'état d'oxydation de la phase active sur les activités mesurées et la sélectivité des voies réactionnelles, deux séries d'expériences ont été réalisées :

- ✓ la première consiste à examiner le rôle joué par la nature du support à charge catalytique constante ;
- ✓ dans un second temps, l'influence de l'état d'oxydation du cuivre est évaluée en modulant uniquement les conditions expérimentales utilisées pour l'activation d'un support imprégné.

3.5.3.1. Etude du rôle joué par la nature physico-chimique du support

Echantillons

Pour cette étude, les solides *CARB*, *OX30*, *OX6H* et *PREAIR* ont été imprégnés de manière à obtenir dans chaque cas une charge en cuivre de 1,8 % en masse. Les supports imprégnés ont ensuite été traités thermiquement sous azote de 25 à 400 °C (une isotherme d'une heure a été effectuée à 400 °C). La vitesse de montée en température utilisée pendant l'activation est de 5 °C/min.

Conversions des alcools

L'obtention de conversions légèrement supérieures dans le cas de l'isopropanol montre que les processus de décomposition sont plus faciles pour cet alcool. Les courbes de dégradation mettent en évidence l'influence importante de la nature des supports utilisés pour la préparation des catalyseurs supportés sur les quantités d'alcools décomposées (Figure 4. 26 et Figure 4. 27). Dans tous les cas, les activités évoluent dans l'ordre suivant : $\text{PREAIRCu} \cong \text{OX30Cu} > \text{OX6HCu} > \text{CARBCu}$. En comparaison avec *OX30Cu*, les réactions de décomposition débutent pour *PREAIRCu* à des températures inférieures.

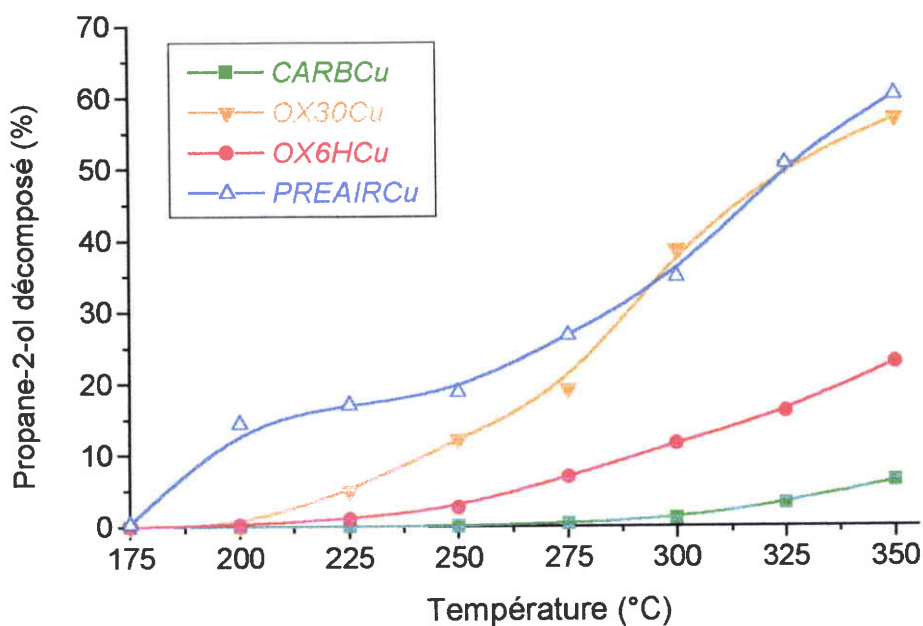


Figure 4. 26 : Influences de la nature du support et de la température de réaction sur les rendements de décomposition de l'isopropanol

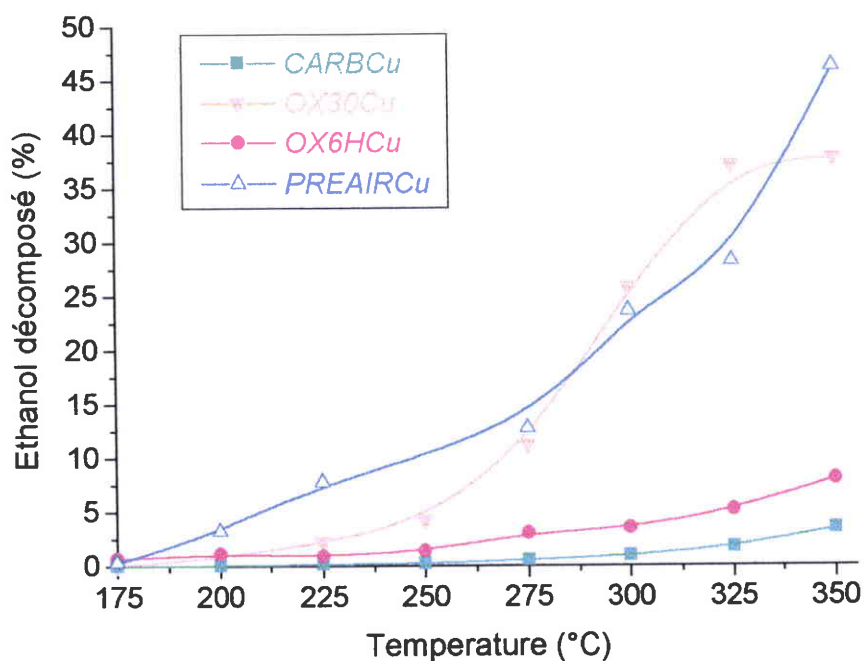


Figure 4. 27 : Influences de la nature du support et de la température de réaction sur les rendements de décomposition de l'éthanol

Sélectivité des catalyseurs

Les courbes de sélectivité ont été obtenues en calculant à chaque température le rapport pourcentage de produit formé sur pourcentage de réactif dégradé (les rapports n'ont été calculés que pour des conversions supérieures à 3 %). Les résultats reportés sur la Figure 4. 28 et la Figure 4. 29 montrent que ce sont les catalyseurs les plus actifs (*PREAIRC_u* et *OX30Cu*) qui présentent également les meilleures sélectivités pour les produits formés par déshydrogénation (acétone et acétaldéhyde). En comparaison avec l'éthanol, les sélectivités mesurées dans le cas du propane-2-ol sont toujours légèrement inférieures. Ce résultat peut s'expliquer par une plus grande difficulté à former le produit issu de la déshydratation (l'éthène) dans le cas de l'alcool C₂. Ce phénomène a été mis en évidence lors des tests de dégradation réalisés sur les supports seuls (une conversion maximale de 6 % a été obtenue pour *OX6H* à 350 °C).

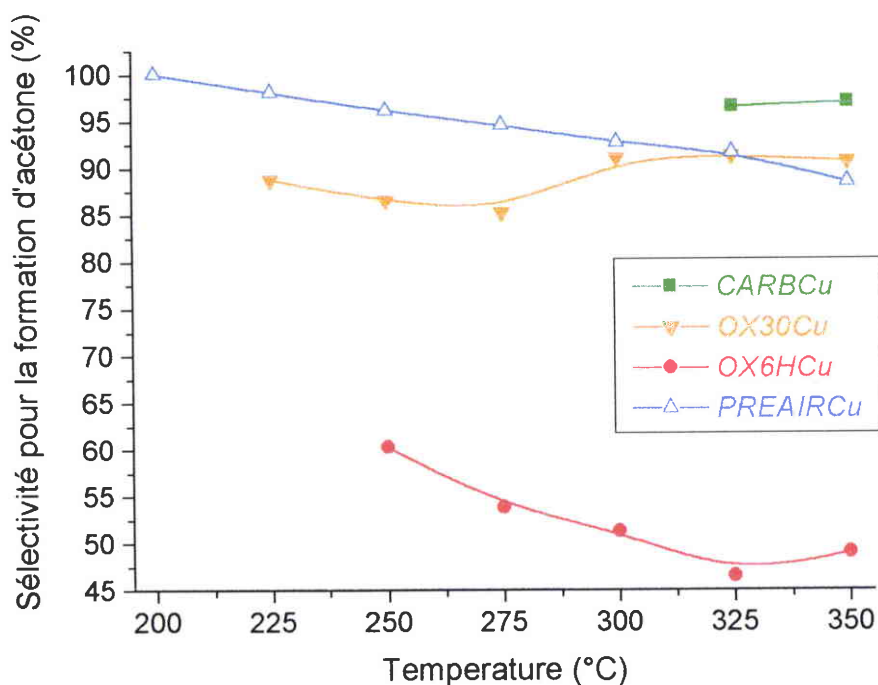


Figure 4. 28 : Influences des propriétés des solides carbonés et de la température sur la sélectivité des catalyseurs supportés pour la décomposition du propane-2-ol en acétone

D'une manière générale, les sélectivités obtenues en acétone et acétaldéhyde diminuent légèrement quand la température de réaction et les conversions augmentent. Dans le cas de

l'isopropanol, la diminution de la sélectivité semble devoir être attribuée à des cinétiques de déshydratation très rapides à température élevée. Pour l'éthanol, on observe après 300 °C, l'apparition d'un nouveau pic sur le chromatogramme (qui n'a pu être identifié). Il est possible que la formation de ce nouveau produit ait pour origine la décomposition de l'acétaldéhyde. D'autre part, l'échantillon *OX6HCu* (Figure 4. 26) possède une activité inférieure à celle mesurée pour le support correspondant (Figure 4. 23). Pour cet échantillon, l'existence de fonctions acides à proximité de la phase active entraîne une perte de la sélectivité pour l'acétone au profit de la formation de propène par déshydratation. L'activité en déshydratation plus faible du catalyseur en comparaison avec le support seul est expliquée en partie par une perte en masse plus importante pendant l'activation, et la diminution du nombre de sites acides disponibles.

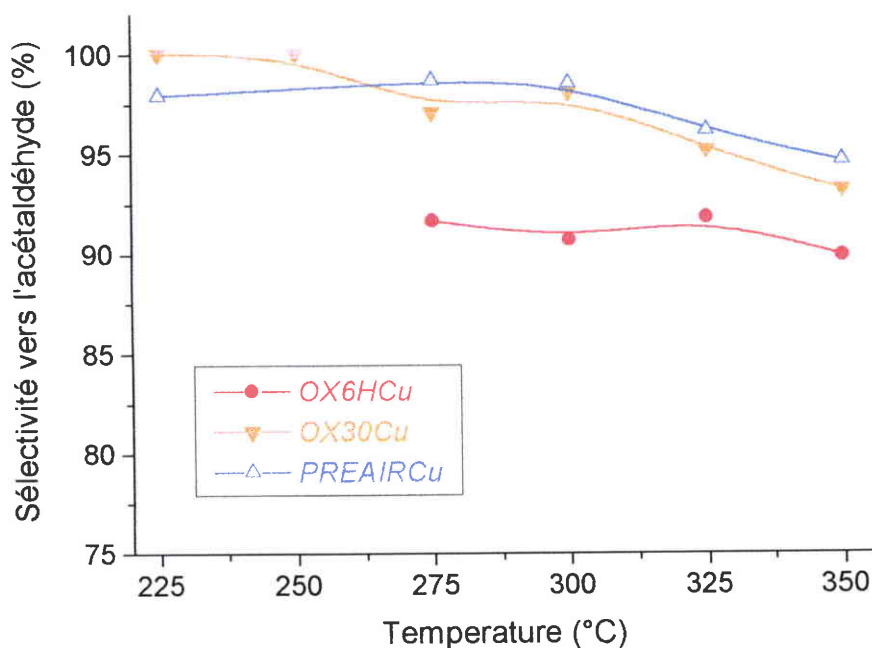


Figure 4. 29 : Influences des propriétés des solides carbonés et de la température sur la sélectivité des catalyseurs supportés pour la décomposition de l'éthanol en acétaldéhyde

3.5.3.2. Effet de l'atmosphère gazeuse utilisée pendant l'activation

Afin d'évaluer l'influence de la nature du gaz utilisé pendant le traitement thermique post-imprégnation sur les activités et les sélectivités mesurées, le support imprégné *OX6H1.8%Cu* a été activé à 400 °C, soit sous N_2 , soit en présence d'un mélange gazeux réducteur (H_2/Ar 5/95 - qualité U). Ces échantillons seront dénommés respectivement *OX6HN₂* et *OX6HH₂*.

Les rendements de conversion et les sélectivités supérieures obtenues pour le catalyseur supporté activé dans des conduction réductrices ($OX6HH_2$) mettent en évidence l'effet de l'état d'oxydation du métal sur les propriétés catalytiques mesurées (Tableau 4. 8 et Tableau 4. 9).

| Température de réaction (°C) | Ethanol décomposé (%) | Sélectivité vers l'acétaldéhyde (%) | Isopropanol décomposé (%) | Sélectivité vers l'acétone (%) |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 250 | 1,3 | - | 2,6 | 60,2 |
| 275 | 2,9 | 91,6 | 6,9 | 53,8 |
| 300 | 3,4 | 90,7 | 11,6 | 51,2 |
| 325 | 5,1 | 91,8 | 16,1 | 46,6 |
| 350 | 8 | 89,9 | 22,9 | 49 |

Tableau 4. 8 : Evolution des conversions et de la sélectivité en fonction de la température pour l'échantillon $OX6HN_2$

| Température de réaction (°C) | Ethanol décomposé (%) | Sélectivité vers l'acétaldéhyde (%) | Isopropanol décomposé (%) | Sélectivité vers l'acétone (%) |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 250 | 2,2 | - | 3,7 | 100 |
| 275 | 5,3 | 95,8 | 12,2 | 98,2 |
| 300 | 24,4 | 94,1 | 25,4 | 97,8 |
| 325 | 33,7 | 95,9 | 33,2 | 98,3 |
| 350 | 36,8 | 93 | 34,8 | 98,3 |

Tableau 4. 9 : Evolution des conversions et de la sélectivité en fonction de la température pour l'échantillon $OX6HH_2$

Ces résultats suggèrent que l'état métallique du cuivre est actif pour la déshydrogénation des alcools, car seul l'état d'oxydation 0 a été obtenu pour $OX6HH_2$ après activation (c'est également le cas pour le nitrate de cuivre pur traité thermiquement dans les mêmes

conditions). Cependant, en comparaison avec les catalyseurs *OX30Cu* et *PREAIRC_u*, le catalyseur activé dans des conditions réductrices possède des propriétés catalytiques inférieures. Ces résultats montrent que d'autres paramètres semblent jouer un rôle important, comme par exemple la dispersion des cristallites ou peut-être encore la participation des sites Cu^{+1} au cycle catalytique.

3.5.4. Conclusions

i) Les tests de dégradation de l'isopropanol réalisés sur les supports non imprégnés ont permis de mettre en évidence l'effet important de la fonctionnalisation des solides carbonés sur la sélectivité des voies réactionnelles, la surface spécifique ne semblant pas jouer dans notre cas un rôle important. Les résultats expérimentaux confirment le mécanisme de déshydratation (impliquant la participation d'un radical oxonium) proposé par Szymanski et *al.* (Figure 4. 30) pour expliquer l'obtention de conversions élevées en propène⁷.

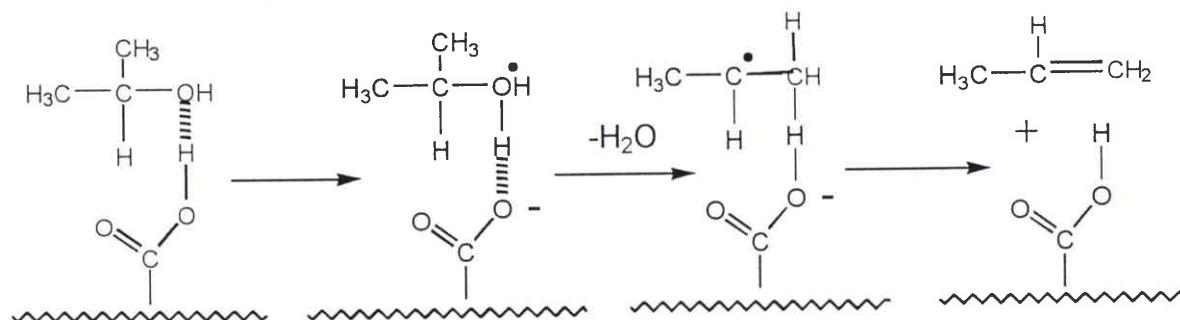


Figure 4. 30 : Mécanisme de déshydratation de l'isopropanol en propène sur les solides carbonés oxydés⁷

ii) L'influence des caractéristiques physico-chimiques des supports sur les propriétés catalytiques des catalyseurs supportés a été remarquée. Pour une charge catalytique de 1,8 % en masse, les meilleures conversions ont été obtenues sur les échantillons *PREAIRC_u* et *OX30Cu*, ces catalyseurs étant également les plus sélectifs pour la déshydrogénation des alcools C_2 et C_3 (en acétaldéhyde et en acétone).

Nous expliquons les résultats observés pour *PREAIRC_u* par une meilleure dispersion de la phase active sur le support. L'existence d'une surface spécifique importante ($500 \text{ m}^2/\text{g}$) et le caractère hydrophile du solide favorisent la distribution du précurseur sur le support pendant

l'imprégnation en phase aqueuse. En comparaison avec les supports oxydés (*OX30* et surtout *OX6H*), la stabilisation des cristallites pendant l'activation est améliorée par l'existence d'une porosité plus développée et par la présence de groupes fonctionnels plus stables thermiquement (carbonyles). Les résultats obtenus pour *OX30Cu* semblent devoir être expliqués par l'existence de nombreux sites d'ancrage (fonctions carboxyles) sur ce support, favorisant l'obtention d'une surface active importante après l'imprégnation. D'autre part, il est possible que les fonctions hydrophiles du solide carboné (anhydrides) participent indirectement au cycle catalytique, par la création d'un environnement riche en molécules adsorbées autour du catalyseur. La faible activité du catalyseur supporté *CARBCu* est attribuée principalement à une mauvaise dispersion du précurseur pendant l'imprégnation du fait du caractère hydrophobe prononcé du support (mais peut être également à une réduction incomplète de la phase active pendant l'activation). Les faibles conversions obtenues pour *OX6HCu* semblent également provenir d'une mauvaise dispersion de la phase active, dont l'origine est probablement le frittage accéléré des particules métalliques pendant le traitement d'activation. La migration des cristallites semble favorisée par la très faible surface spécifique de ce support et également par la perte en masse importante observée pendant le traitement d'activation.

4. Bibliographie

-
- ¹ R. Blocksberg-Fireovid, J. Hewes, National Institute of Standards and Technology Advanced Technology Program, Catalysis and Biocatalysis technologies 1998 White Paper "Leveraging Resources and Targeting Performance"
- ² J.N. Armor, Energy efficiency and the environment Opportunities for catalysis, *Applied Catalysis A : General*, **194-195**, p. 3-11 (2000)
- ³ F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*, **36**(3), p. 159-175 (1998)
- ⁴ J. Ma, N.M. Rodriguez, M.A. Vannice, R.T.K. Baker, Modification in the morphological and chemical properties of copper supported on different allotropic forms of carbon, *J. Catal.*, **183**, p. 32-44 (1999)
- ⁵ C. Heisig, W. Zhang, S.T. Oyama, Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **14**, p. 117-129 (1997)
- ⁶ J. Zawadzki, *Chemistry & Physics of Carbon*, **21**, P.A. Thrower Ed., Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1988)
- ⁷ G.S. Szymanski, G. Rychlicki, Catalytic conversion of propan-2-ol on carbon catalysts, *Carbon*, **31** (2), p. 247-257 (1993)
- ⁸ T. Grzybek, The structure of copper-active carbon catalysts. 1. The influence of the preparation method, *Polish J. Chem.*, **67**, p. 335-345 (1993)
- ⁹ R.S. Rao, R.T.K. Baker, M. A. Vannice, Furfural hydrogenation over carbon-supported copper, *Catalysis Letters*, **60**, p. 51-57 (1999)
- ¹⁰ A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Carbon-supported copper catalysts. II. Crotonaldehyde hydrogenation, *J. Catal.*, **184**, p. 421-439 (1999)

- ¹¹ A. Dankelar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Carbon-supported copper catalysts. I. Characterization, *J. Catal.*, **183**, p. 131-154 (1999)
- ¹² Z.H. Zhu, L.R. Radovic, G.Q. Lu, Effects of acid treatments of carbon on N₂O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts, *Carbon*, **38**, p. 451-464 (2000)
- ¹³ Johnson Matthey Catalytic Reaction Guide
- ¹⁴ N. Toshima, T. Yonezawa, Bimetallic particles-novel materials for chemical and physical applications, *New J. Chem.*, p. 1179-1201 (1998)
- ¹⁵ R.F. Marzke, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **19**, p. 43 (1979)
- ¹⁶ A. Martin-Guillon, C. Prado-Burgete, F. Rodriguez-Reinoso, Effect of carbon properties on the preparation and activity of carbon-supported molybdenum sulfide catalysts, *Carbon*, **31**(7), p. 1099-1105 (1993)
- ¹⁷ J. Kloubek, *Carbon*, **9**, p. 303 (1981)
- ¹⁸ T. Wigmans, Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, **27**(1), p. 13-22 (1989)
- ¹⁹ H.F. Stoeckli, *Carbon*, **28** (1), (1990)
- ²⁰ M. Molina-Sabio, V. Perez, F. Rodriguez-Reinoso, Impregnation of activated carbon with chromium and copper salts : effect of porosity and metal content, *Carbon*, **32**(7), p. 1259-1265 (1994)
- ²¹ P.L.J. Gunter, J.W. Niemantsverdriet, F.H. Ribeiro, G.A. Somorjai, Surface science approach to modelling supported catalysts, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **39**(1&2), p. 77-168 (1997)

- ²² J.F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Institut Français du Pétrole Publications, Technip Ed., Paris (1987)
- ²³ C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, p. 3519 (1995)
- ²⁴ A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters : modern concepts and progress in 1990s, *Applied catalysis A : General*, **188**, p. 3-35 (1999)
- ²⁵ V. Machek, J. Hanika, K. Sporcka, V. Ruzika, J. Kunz, *Coll. Czech. Chem. Community*, **46**, p. 3270 (1981)
- ²⁶ H.P. Boehm, Surface properties of carbons, *Structure and Reactivity of Surfaces*, Ed. Elsevier, Amsterdam, p. 145-157 (1989)
- ²⁷ C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso, C. Salinas-Martinez de Lecea, *J. Catal.*, **115**, p. 98 (1989)
- ²⁸ J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, **37**, p. 1379-1389 (1999)
- ²⁹ E. Ruckenstein, S.H. Lee, *Journal of Catalysis*, **86**, p. 457 (1984)
- ³⁰ G.C. Torres, E.L. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Pena-Jimenez, J.L.G. Fierro, Effect of the carbon pretreatment on the properties and performance for nitrobenzene hydrogenation of Pt/C catalysts, *Applied Catalysis A : General*, **161**, p. 213 (1997)
- ³¹ F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, *Applied Catalysis A : General*, **150**, p. 165 (1997)
- ³² S.T. Srinivas, K. Rao, *J. Catal.*, **148**, p. 470 (1994)

- ³³ D.L. Trimm, *Catalysis Vol. 4*, The Royal Society of Chemistry, London, p. 210 (1981)
- ³⁴ A. Lisovskii, C. Aharoni, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36**, p. 25 (1994)
- ³⁵ C.G. Grunewald, R.S. Drago, *J. Molec. Catal.*, **58**, p. 227 (1990)
- ³⁶ L.R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso, *Chemistry and Physics of Carbon*, **25**, P.A. Thrower Ed., Marcel Dekker Inc., p. 243-359, New York (1997)
- ³⁷ A. Dandekar, M.A. Vannice, Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts, *J. Catal.*, **178**, p 621-639 (1998)
- ³⁸ Y. Matsumura, K. Yamabe, H. Takahashi, The effects of hydrophilic structures of active carbon on the adsorption of benzene and methanol vapors, *Carbon*, **23**(3), p. 263-271 (1985)
- ³⁹ J. Zawadzki, B. Azambre, O. Heintz, A. Krzton, J. Weber, IR study of the adsorption and decomposition of methanol on carbon surfaces and carbon-supported catalysts, *Carbon*, **38**, p. 509-515 (2000)
- ⁴⁰ S.A.A. Mansour, Thermoanalytical investigation of the decomposition course of copper oxysalts. II. Copper (II) nitrate trihydrate, *J. Thermal Anal.*, **45**, p 1381-1392 (1995)
- ⁴¹ B.V. L'vov, A.V. Novichikhin, Mechanism of thermal decomposition of hydrated copper nitrate in vacuo, *Spectrochimica Acta Part B*, **50**, p. 1459-1468 (1995)
- ⁴² L. Smart, E. Moore, Introduction à la chimie du solide, Ed. Masson, Paris (1997)
- ⁴³ M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, **37**, p. 1215-1221 (1999)
- ⁴⁴ C.D. Wagner, *Practical Science Studies*, **1**, Photoelectron and Auger energies and the Auger parameter : a data set, Ed. John Wiley & Sons, p. 596-626 (1990)

- ⁴⁵ A. Galtayries, J.P. Bonnelle, XPS and ISS studies on the interaction of H₂S with polycrystalline Cu, Cu₂O and CuO surfaces, *Surf. Interface Anal.*, **23**, p. 171-179 (1995)
- ⁴⁶ S.H. Park, S. McClain, Z.R. Tian, S.L. Suib, C. Karwacki, Surface and bulk measurements of metals deposited on activated carbon, *Chem. Mater.*, **9**, p. 176-183 (1997)
- ⁴⁷ L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, **1**, Chapman and Hall Ed., London (1975)
- ⁴⁸ M.W. Urban, *Vibrational spectroscopy of molecules and macromolecules on surfaces*, John Wiley & Sons Ed., New York (1993)
- ⁴⁹ F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio, B. Carrozzini, Preparation, characterization, and activity of Cu/TiO₂ catalysts, *J. Catal.*, **165**, p. 129-139 (1997)
- ⁵⁰ C. Dossi, A. Fusi, G. Moretti, S. Recchia, R. Psaro, On the role of carbonaceous material in the reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ in Cu-ZSM-5 catalysts, *Applied catalysis A : General*, **188**, p. 107-119 (1999)
- ⁵¹ G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Tec & Doc Ed., Paris (1996)
- ⁵² W.H. Cheng, Reaction and XRD studies on Cu based methanol decomposition catalysts : role of constituents and developments of high-activity multicomponent catalysts, *Applied catalysis A : General*, **130**, p. 13-30 (1995)

Conclusion générale

Conclusion générale

Le contexte général de ce travail est l'étude fondamentale du rôle joué par certaines caractéristiques physico-chimiques des supports carbonés pendant la préparation des catalyseurs supportés. Dans ce cadre, il est nécessaire de disposer à la fois de supports fonctionnalisés bien caractérisés, ainsi que d'outils d'investigation adaptés, permettant d'étudier le rôle joué par la chimie de surface des supports à toutes les étapes de la préparation des catalyseurs. Dans un premier temps, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer une large variété de supports dans des conditions simples à partir de cellulose modifiée thermiquement. Le choix de ce précurseur carboné bien défini, ainsi que l'optimisation des paramètres d'oxydation sous air nous ont permis d'obtenir dans des conditions reproductibles des supports caractérisés par une chimie de surface aisément modulable, pouvant servir de modèle pour l'étude de la fonctionnalisation d'autres solides carbonés. Dans un deuxième temps, l'interaction des supports carbonés modifiés avec un sel de cuivre a été étudiée. Les caractérisations des supports imprégnés pendant l'imprégnation et l'activation sous atmosphère inerte nous ont permis d'extraire les paramètres qui, dans notre cas, améliorent l'activité du catalyseur. Cette étude a été complétée par des tests de dégradation catalytiques, de façon à confirmer nos hypothèses.

Méthodologies DRIFT

Les conditions opératoires (valeurs des paramètres d'acquisition, préparation des échantillons) en spectroscopie de réflexion diffuse ont été optimisées. Cette première étape a permis dans la suite de ce travail plusieurs manipulations intéressantes, nous citerons : le suivi *in situ* de l'évolution fonctionnelle du solide pendant l'oxydation sous air ; la caractérisation de systèmes métal/support habituellement peu étudiés en spectroscopie infrarouge. Dans ce dernier cas, l'obtention des spectres de différence a permis de préciser la nature chimique des sels de cuivre supportés après imprégnation, ainsi que l'évolution fonctionnelle des supports pendant l'activation sous atmosphère inerte.

Préparation de supports fonctionnalisés

- Optimisation des paramètres thermiques de carbonisation de la cellulose

L'objectif poursuivi était d'obtenir un solide carboné caractérisé par les propriétés suivantes : une teneur importante en carbone élémentaire, un rendement de carbonisation et une surface spécifique convenables, une chimie de surface aisément modulable. Le temps de résidence des produits volatils (émis pendant la pyrolyse) au contact du solide influence dans une large mesure les rendements de carbonisation. Ainsi, la carbonisation de la cellulose en réacteur partiellement fermé permet d'obtenir un rendement massique en carbonisat de 33 % à 450 °C (soit 62 % de la fraction massique de carbone présent initialement dans le précurseur), ce solide étant néanmoins caractérisé par une faible surface spécifique (28 m²/g). La mise en œuvre de temps de séjours prolongés dans le réacteur à 250 °C permet de développer considérablement la microporosité des solides. Une surface spécifique de 320 m²/g a ainsi été obtenue pour le solide prétraité en creuset fermé (*CARB*), et de 492 m²/g pour le solide prétraité sous air (*PREAIR*). Ces résultats originaux s'expliquent par la formation importante de liaisons réticulées pendant le prétraitement à 250 °C. La réticulation du solide conduit à la création d'une structure tridimensionnelle non fusible, autorisant le développement de la microporosité dans les dernières étapes de la pyrolyse. Le résidu ex-cellulose obtenu à 450 °C (*CARB*) est riche en carbone (82,5 % en masse), mais peu fonctionnalisé. Aussi, nous avons choisi d'améliorer ses propriétés hydrophiles (pour favoriser par la suite la dispersion du sel métallique pendant l'imprégnation), en modulant sa chimie de surface par un post-traitement oxydant sous air.

- Effet du post-traitement oxydant sous air

L'oxydation du résidu ex-cellulose sous air à 280 °C permet d'introduire une large variété de fonctionnalités oxygénées acides. La réactivité importante du solide *CARB* a été mise en évidence par l'initiation des réactions d'oxydation à des températures inférieures à 200 °C. Pendant l'isotherme à 280 °C, l'évolution fonctionnelle du solide correspond à la formation progressive de structures anhydrides, aux dépens des fonctions carboxyles créées pendant la montée en température (de 25 à 280 °C). L'étude des mécanismes d'oxydation a montré que deux régimes interviennent successivement pendant le traitement oxydant : de 25 à 280 °C, la cinétique de formation des fonctionnalités oxygénées est supérieure à la cinétique de dégradation et de consommation (un gain en masse maximal de 6 % est observé après 30

minutes à 280 °C). Dans les dernières étapes de l'oxydation, cette tendance s'inverse. La prédominance progressive des réactions de gazéification permet d'expliquer la consommation de carbone sous forme de CO₂ et la diminution de la masse du solide. Cependant, la régénération de sites réactifs par gazéification des sites primaires d'oxydation (situés sur les arêtes réactives des plans aromatiques) entraîne la création de nouvelles fonctions oxygénées, ce qui explique l'augmentation continue de la teneur en oxygène du solide pendant le traitement oxydant sous air.

Influences des propriétés des supports sur la préparation des catalyseurs Cu/C et la dégradation des alcools C₂ et C₃

Les interactions support-précurseur métallique pendant l'imprégnation du nitrate de cuivre en solution aqueuse sont clairement favorisées sur les supports hautement fonctionnalisés, la surface spécifique des solides ne semblant pas constituer dans notre cas un paramètre important. L'existence de nombreuses fonctions hydrophiles pour les solides oxydés permet d'améliorer l'accessibilité du précurseur liquide aux sites d'adsorption, en favorisant les attractions électrostatiques entre l'ion précurseur et la surface du support carboné. De plus, les analyses infrarouges ont mis en évidence l'échange de certains protons des groupes carboxyliques par les ions Cu²⁺ pendant l'imprégnation, et la formation probable de complexes organométalliques. En comparaison, le solide obtenu directement après la thermolyse est caractérisé logiquement par un comportement plus hydrophobe en solution, et contient une proportion plus importante de sel déposé sous sa forme massique.

Les processus de réduction des sels de cuivre supportés pendant l'activation sous atmosphère inerte à 400 °C semblent correspondre à un mécanisme redox en deux étapes, le carbone jouant le rôle de réducteur. Simultanément à la décomposition thermique des sels supportés en CuO, de nouveaux groupes fonctionnels (de type anhydrides) sont créés sur la surface des supports, et une gazéification importante des solides est observée sous forme de CO₂. Les processus de réduction de la phase active en présence d'une atmosphère inerte sont favorisés à la fois par l'existence d'une surface oxydée et la diminution de la charge catalytique. Cependant, les rôles respectifs joués par la distribution initiale du sel après imprégnation, la nature chimique des fonctions oxygénées et la surface spécifique des solides n'ont pu être clairement distingués. A cet égard, il serait intéressant de caractériser les évolutions du degré d'oxydation du cuivre et de la taille des cristallites pendant l'activation, par d'autres techniques, comme par exemple le suivi par DRIFT de l'adsorption de CO.

Concernant la décomposition de l'éthanol et de l'isopropanol, les facteurs favorables à l'obtention de conversions élevées sur nos catalyseurs Cu/C sont : la fonctionnalisation du support carboné (qui favorise la distribution initiale du précurseur pendant l'imprégnation et les processus d'adsorption des alcools) ; la surface spécifique (pour la stabilisation des cristallites pendant l'activation) ; l'existence de cuivre aux degrés d'oxydation 0 ou + 1 (ou encore l'association des deux sites). Cependant, l'existence de nombreuses fonctions acides (qui favorisent la déshydratation des alcools) est un paramètre défavorable pour la sélectivité vers la formation d'acétone et d'acétaldéhyde sur le cuivre par déshydrogénation.

En général, nous avons montré que les supports fonctionnalisés obtenus à partir de cellulose modifiée thermiquement peuvent être utilisés comme modèles pour étudier le rôle joué par les propriétés des supports carbonés (et notamment par la chimie de surface) dans la préparation des catalyseurs supportés. Cependant, ces matériaux présentent également un intérêt pour l'étude de mécanismes catalytiques impliquant la participation de fonctions oxygénées (et donc un support réactif). Dans ce cadre, une voie semble particulièrement prometteuse, l'abattement des NOx sur les catalyseurs Cu/C. Il semblerait que la faible stabilité thermique des fonctions acides, favoriserait la création de sites très réactifs (suite à la thermodésorption) sur la surface du carbone, offrant ainsi de nouveaux sites disponibles pour la dissociation de NO. Cependant, la porosité peu développée des supports obtenus par traitement thermique de la cellulose à 450 °C constitue dans notre cas un obstacle à la dispersion et à la stabilisation de la phase active. C'est pourquoi, nous envisageons de poursuivre ces travaux sur un charbon actif commercial (*CECA*), dont la chimie de surface présente des analogies avec les supports utilisés pendant cette étude.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau 1. 1 : Aires et rapports mesurés avec le détecteur DTGS..... | 27 |
| Tableau 1. 2 : Aires et rapports mesurés avec le détecteur MCT..... | 28 |
| Tableau 1. 3 : Comparaison des résultats obtenus avec les deux détecteurs..... | 28 |
| Tableau 1. 4 : Matrice du plan d'expériences..... | 36 |
| Tableau 1.5 : Résultats du plan d'expériences sur l'anthrone..... | 37 |
| Tableau 1. 6 : Résultats de la décomposition de spectres dans le cas d'un mélange anthrone-anthracène..... | 45 |
| | |
| Tableau 2. 1 : Effet du temps de résidence des gaz sur le rendement de carbonisat..... | 76 |
| Tableau 2. 2 : Effets des prétraitements sur le rendement de carbonisation de la cellulose..... | 77 |
| Tableau 2. 3 : Attribution des bandes infrarouges de la cellulose..... | 79 |
| Tableau 2. 4 : Analyses élémentaires des carbonisats..... | 88 |
| Tableau 2. 5 : Evolution de la surface spécifique en fonction des conditions expérimentales de carbonisation..... | 91 |
| | |
| Tableau 3. 1 : Stabilité thermique des groupes fonctionnels et leurs produits de décomposition..... | 107 |
| Tableau 3. 2 : Evolution en masse des échantillons pendant le traitement oxydant..... | 117 |
| Tableau 3. 3 : Etude semi-quantitative de l'évolution fonctionnelle du solide..... | 122 |
| Tableau 3. 4 : Evolution du rapport O/C par XPS pendant l'oxydation..... | 130 |
| Tableau 3. 5 : Energies de liaison des composantes du pic du C _{1s} | 130 |
| Tableau 3. 6 : Energies de liaison des composantes du pic de l'O _{1s} | 131 |
| Tableau 3. 7 : Comparaison des résultats obtenus respectivement par XPS , analyse élémentaire et par les bilans matières..... | 132 |
| Tableau 3. 8 : Evolution des surfaces spécifiques des solides carbonés pendant l'oxydation.. | 137 |
| | |
| Tableau 4. 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des solides utilisés pour la préparation des catalyseurs supportés..... | 157 |
| Tableau 4. 2 : pH des suspensions des supports carbonés dans l'eau distillée..... | 159 |
| Tableau 4. 3 : Détermination de la taille moyenne des cristallites sur le sel pur et les catalyseurs supportés après le traitement d'activation..... | 174 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 4. 4 : Evolution de la masse des différents supports dans les conditions thermiques du traitement d'activation..... | 176 |
| Tableau 4. 5 : Evolution de la masse des catalyseurs supportés pendant le traitement d'activation dans le cas d'une teneur massique de 1.8 % en cuivre..... | 177 |
| Tableau 4. 6 : Energies de liaison associées au pic $Cu_{2p3/2}$ | 180 |
| Tableau 4. 7 : Evolution des rapports O/C et Cu/O pour l'échantillon <i>OX305%Cu</i> | 182 |
| Tableau 4. 8 : Evolution des conversions et de la sélectivité en fonction de la température pour l'échantillon <i>OX6HN₂</i> | 204 |
| Tableau 4. 9 : Evolution des conversions et de la sélectivité en fonction de la température pour l'échantillon <i>OX6HH₂</i> | 204 |

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1. 1 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson..... | 9 |
| Figure 1. 2 : Superposition du signal du laser au rayonnement infrarouge..... | 13 |
| Figure 1. 3 : Points supprimés par le paramètre <i>Gain Radius</i> dans l'interférogramme..... | 13 |
| Figure 1. 4 : Forme de certaines fonctions d'apodisation et profils des bandes obtenues après calcul de la Transformée de Fourier..... | 15 |
| Figure 1. 5 : Les phénomènes optiques intervenant en réflexion spéculaire..... | 19 |
| Figure 1. 6 : Les phénomènes optiques intervenant en réflexion diffuse..... | 20 |
| Figure 1. 7 : Schéma de l'accessoire optique DRIFT utilisé..... | 21 |
| Figure 1. 8 : Spectre infrarouge en transmission du (2,3)-diméthyl-naphtalène..... | 30 |
| Figure 1. 9 : Spectre en mode DRIFT du para-nitro-phénol..... | 32 |
| Figure 1. 10 : Aires mesurées pour 3 massifs à partir des spectres d'absorbance..... | 33 |
| Figure 1. 11 : Aires mesurées pour les 3 massifs en unités K-M..... | 34 |
| Figure 1. 12 : Réponses mesurées (exemple de la bande 2872 cm ⁻¹)..... | 36 |
| Figure 1. 13 : Spectre DRIFT de l'anthrone..... | 37 |
| Figure 1. 14 : Influence de la variation des paramètres d'acquisition..... | 42 |
| Figure 1. 15 : Spectre DRIFT de l'anthrone dans la région analytique 1200-1130 cm ⁻¹ | 45 |
| Figure 1. 16 : Spectre DRIFT de l'anthrone dans la région analytique 1200-1130 cm ⁻¹ | 45 |
| Figure 1. 17 : Décomposition des spectres des produits purs dans la région 1200-1130 cm ⁻¹ | 46 |
| Figure 1. 18 : Décomposition des spectres du mélange dans la région 1200-1130 cm ⁻¹ | 47 |
| | |
| Figure 2. 1 : Structure de la cellulose..... | 57 |
| Figure 2. 2 : Schéma de la dégradation thermique de la cellulose..... | 58 |
| Figure 2. 3 : Distribution en taille des pores..... | 67 |
| Figure 2. 4 : Les 5 types d'isothermes selon la classification BDDT..... | 69 |
| Figure 2. 5 : Evolution de la structure des solides en fonction de la température de carbonisation (modèle de <i>Marsh</i>)..... | 71 |
| Figure 2. 6 : Sites actifs d'un solide carboné..... | 72 |
| Figure 2. 7 : Thermogramme de la cellulose carbonisée sous N ₂ | 75 |
| Figure 2. 8 : Montage utilisé pour la carbonisation et l'oxydation..... | 76 |
| Figure 2. 9 : Spectre DRIFT de la cellulose de départ..... | 80 |
| Figure 2. 10 : Spectres DRIFT des résidus solides obtenus à 170 et 250 °C..... | 80 |
| Figure 2. 11 : Spectres DRIFT des résidus solides obtenus à 275, 285 et 295 °C..... | 81 |
| Figure 2. 12 : Spectres DRIFT des résidus solides obtenus à 315, 355 et 450 °C..... | 83 |
| Figure 2. 13 : Spectres DRIFT du lévoglucosane à 25, 250 et 275 °C..... | 84 |
| Figure 2. 14 : Comparaison des spectres DRIFT des résidus solides obtenus à partir de cellulose et de lévoglucosane..... | 85 |
| Figure 2. 15 : Thermogramme obtenu pendant le couplage TG-IR..... | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figure 2. 16 : Profils d'évolution des gaz pendant le couplage TG-IR..... | 87 |
| Figure 2. 17 : Influence de la nature du prétraitement sur les spectres DRIFT des solides carbonisés à 450 °C..... | 89 |
| Figure 2. 18 : Mécanisme chimique proposé pour la formation du solide carboné..... | 90 |
| Figure 2. 19 : Formation de liaisons réticulées par acétalysation (Back, 1967)..... | 92 |
| | |
| Figure 3. 1 : Nature chimique des groupes fonctionnels..... | 100 |
| Figure 3. 2 : Thermogramme obtenu pendant l'oxydation du solide carboné à 280 °C sous air..... | 115 |
| Figure 3. 3 : Oxydation du solide au four tubulaire : échantillons étudiés..... | 116 |
| Figure 3. 4 : Evolution des spectres DRIFT pendant l'oxydation..... | 119 |
| Figure 3. 5 : Décomposition des spectres dans la région analytique correspondant aux fonctions oxygénées..... | 121 |
| Figure 3. 6 : Spectres DRIFT des solides oxydés dans la région 1900-1520 cm ⁻¹ | 123 |
| Figure 3. 7 : Mécanismes chimiques relatifs à l'oxydation du solide carboné..... | 123 |
| Figure 3. 8 : Schéma de principe de la chambre d'environnement..... | 124 |
| Figure 3. 9 : Spectres obtenus pendant l'oxydation <i>in situ</i> en chambre d'environnement..... | 125 |
| Figure 3. 10 : Spectres obtenus pendant l'oxydation <i>in situ</i> en chambre d'environnement.. | 126 |
| Figure 3. 11 : Evolution fonctionnelle pendant l'oxydation. Spectres de différences..... | 127 |
| Figure 3. 12 : Spectres DRIFT obtenus avant et après échange ionique par NaOH..... | 128 |
| Figure 3. 13 : Evolution des spectres du C _{1s} pendant l'oxydation..... | 132 |
| Figure 3. 14 : Profils d'évolution des gaz pendant l'oxydation..... | 133 |
| Figure 3. 15 : Evolutions observées par DRIFT et XPS en fonction du temps d'oxydation.. | 135 |
| Figure 3. 16 : Comparaison des résultats obtenus par DRIFT, XPS et analyse élémentaire.. | 135 |
| Figure 3. 17 : Isothermes d'adsorption du benzène obtenues pour les solides carbonés préparés. Evolution des surfaces spécifiques pendant l'oxydation..... | 136 |
| | |
| Figure 4. 1 : Représentation schématique de la texture poreuse d'un matériau carboné..... | 149 |
| Figure 4. 2 : Accessibilité chimique du précurseur métallique en fonction du pH de la solution..... | 152 |
| Figure 4. 3 : Isothermes du benzène à 25 °C obtenus sur les supports et certains catalyseurs supportés..... | 161 |
| Figure 4. 4 : Isothermes d'adsorption du méthanol à 25 °C sur les supports et les catalyseurs supportés..... | 163 |
| Figure 4. 5 : Montage expérimental utilisé pour l'adsorption du méthanol en chambre d'environnement..... | 164 |
| Figure 4. 6 : Spectres du méthanol adsorbé sur différents supports carbonés..... | 166 |
| Figure 4. 7 : Schéma de la chambre d'analyse utilisée pour les études en DRX..... | 168 |
| Figure 4. 8 : Evolution des diffractogrammes relatifs au sel pur en fonction de la température..... | 170 |
| Figure 4. 9 : Thermogramme de Cu(NO ₃),3H ₂ O carbonisé sous argon (v = 2 °C/min)..... | 171 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4. 10 : Evolution des diffractogrammes relatifs au sel imprégné sur le support non oxydé (échantillon <i>CARB8%Cu</i>) | 172 |
| Figure 4. 11 : Evolution des diffractogrammes relatifs au sel imprégné sur le support oxydé (échantillon <i>OX308%Cu</i>)..... | 172 |
| Figure 4. 12 : Influence de la teneur massique en cuivre sur l'état d'oxydation du métal après activation | 175 |
| Figure 4. 13 : Thermogramme du support <i>OX30</i> obtenu dans les conditions expérimentales du traitement d'activation | 178 |
| Figure 4. 14 : Thermogramme de l'échantillon <i>OX305%Cu</i> pendant l'activation | 179 |
| Figure 4. 15 : Evolution des spectres du $Cu_{2p3/2}$ pendant l'activation pour l'échantillon <i>OX305%Cu</i> | 181 |
| Figure 4. 16 : Evolution des spectres du C_{1s} pendant l'activation pour l'échantillon <i>OX305%Cu</i> | 182 |
| Figure 4. 17 : Spectres DRIFT des sels imprégnés sur les supports <i>CARB</i> et <i>OX30</i> . Comparaison avec le sel pur..... | 184 |
| Figure 4. 18 : Thermogrammes des échantillons <i>CARB8.2%Cu</i> et <i>OX308.2%Cu</i> pendant l'activation..... | 186 |
| Figure 4. 19 : Evolution fonctionnelle des échantillons <i>CARB8.2%Cu</i> et <i>OX308.2%Cu</i> de 130 à 280 °C pendant le traitement post-imprégnation sous argon | 187 |
| Figure 4. 20 : Evolution fonctionnelle des échantillons <i>CARB8.2%Cu</i> et <i>OX308.2%Cu</i> de 280 à 400 °C pendant le traitement post-imprégnation sous argon | 188 |
| Figure 4. 21 : Influences de la teneur en oxygène élémentaire des supports et de la teneur en cuivre déposée pendant l'imprégnation sur les pertes en masses obtenues après activation à 400 °C sous atmosphère inerte..... | 192 |
| Figure 4. 22 : Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour la dégradation des alcools | 195 |
| Figure 4. 23 : Décomposition du propane-2-ol en fonction de la température..... | 197 |
| Figure 4. 24 : Effets des propriétés physico-chimiques des solides carbonés et de la température de réaction sur la sélectivité des voies réactionnelles | 198 |
| Figure 4. 25 : Evolution des conversions en propène et en acétone pour les solides <i>PREAIR</i> et <i>OX30</i> en fonction de la température | 199 |
| Figure 4. 26 : Influences de la nature du support et de la température de réaction sur les rendements de décomposition du propane-2-ol..... | 201 |
| Figure 4. 27 : Influences de la nature du support et de la température de réaction sur les rendements de décomposition de l'éthanol | 201 |
| Figure 4. 28 : Influences des propriétés des solides carbonés et de la température sur la sélectivité des catalyseurs supportés pour la décomposition du propane-2-ol en acétone..... | 202 |
| Figure 4. 29 : Influences des propriétés des solides carbonés et de la température sur la sélectivité des catalyseurs supportés pour la décomposition de l'éthanol en acétaldéhyde..... | 203 |
| Figure 4. 30 : Mécanisme de déshydratation du propane-2-ol en propène sur les solides carbonés oxydés..... | 205 |