

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE À L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA CELLULOSE

Partie I.

J. V. Weber, A. Koch et D. Robert

Laboratoire de Chimie Industrielle, Université de Metz, rue V. Demange, F-57500 Saint Avold
France

(Reçu le 1^{er} Décembre 1997)

Abstract

In this work, we describe and evaluate the use of the Fourier transform infra red (FTIR) spectroscopy in DRIFT mode (diffuse reflectance infra red Fourier transform) in an environmental device to follow the functional evolution of cellulose during thermal treatments. The potentialities (and difficulties) of the technic are given.

Keywords: cellulose, DRIFT, Fourier Transform Infra Red spectroscopy (FTIR), thermal analysis

Introduction

L'étude des comportements thermiques des produits de la biomasse est essentielle pour prévoir et modéliser les procédés de leurs utilisations ou de leurs valorisations que ce soit comme combustible, huile, produits chimiques ou solides (charbons actifs) [1-4]. La spectroscopie infrarouge est une technique particulièrement bien adaptée pour suivre les évolutions fonctionnelles des produits de la biomasse, notamment pendant les traitements thermiques [5, 6]. A côté de la classique analyse d'échantillons en pastille ou en film, de nouvelles méthodes se sont développées étendant considérablement les domaines d'utilisation de la technique et simplifiant sensiblement la préparation des échantillons. Citons pour l'exemple: l'analyse en microscopie par réflexion d'échantillons de bois pour leur classement [7]; l'analyse de poudre de cellulose ou de bois en mode réflexion diffuse (DRIFT: Diffuse reflexion infra red Fourier transform) [8] ou l'analyse de solides par photoacoustique [9]. Cependant, l'analyse fonctionnelle *in situ* d'échantillons durant un traitement thermique est encore peu courante. Cette analyse est cependant techniquement possible en utilisant la spectroscopie infra rouge en mode DRIFT pour l'étude d'échantillons placés dans une chambre d'environnement [10].

Dans ce travail, nous présentons et discutons les résultats obtenus par cette dernière technique pour la pyrolyse de la cellulose prise comme modèle. La spectroscopie en mode DRIFT dans nos conditions permet l'analyse de solides en poudre dilués dans un milieu non absorbant (KBr par exemple) placé dans une chambre d'environnement permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à 500°C sous des atmosphères variées. Ceci est suffisant pour suivre les principaux domaines d'évolutions de la cellulose [11–13]. Nous insisterons plus particulièrement sur: la faisabilité et les limites de la technique; le rôle du milieu diluant (KBr) qui peut influencer le comportement thermique de la cellulose [6, 11]; le domaine de températures utilisable car le dégagement des goudrons peut perturber sensiblement l'analyse.

Appareillage, méthodologie, échantillon

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur Setaram TGDTA92 (précision de 0,25 mg dans le domaine de variation de masses de -5 mg à +5 mg). Nous avons utilisé une vitesse de montée en température de 5°C min⁻¹ sous argon (60 ml min⁻¹) ou air sec (60 ml min⁻¹). Les données expérimentales ont été traitées pour déterminer les températures caractéristiques et le calcul des énergies d'activation.

Les spectres en mode DRIFT ont été obtenus sur un spectromètre BIO-RAD FTS 185 (détecteur MCT refroidi à l'azote liquide) équipé de l'accessoire Graseby Specac «Selector». Les spectres ont été enregistrés après coaddition de 500 spectres entre 4000 cm⁻¹ et 700 cm⁻¹ à une résolution de 2 cm⁻¹. Le bromure de potassium en poudre a été utilisé comme matrice (rapport produit/ KBr voisin de 5/95 en masse) et comme référence. Les applications standards du logiciel Win-IR Level III sur Biorad ont été employées pour le traitement des spectres. La chambre d'environnement GRASEBY SPECAC a été étudiée pour être insérée dans le système optique DRIFT «Selector» et permet l'étude des échantillons en réflectance diffuse jusque 500°C et sous des pressions allant du vide à 500 psi. Une fenêtre en séléniure de zinc (ZnSe) (voir figure 1) 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. La circulation d'un liquide autour de la chambre de réaction fournit également un système de refroidissement efficace.

La cellulose microcristalline en poudre Aldrich a été utilisée dans cette étude. Le KBr (spectronorm-Prolabo) broyé (100% inférieur à 30 micromètres) conservé à 110°C est le milieu diluant pour la partie spectroscopie.

Partie expérimentale

La spectroscopie infra rouge en mode DRIFT permet l'analyse d'échantillons solides en poudre directement ou dilués dans une matrice non absorbante (KBr

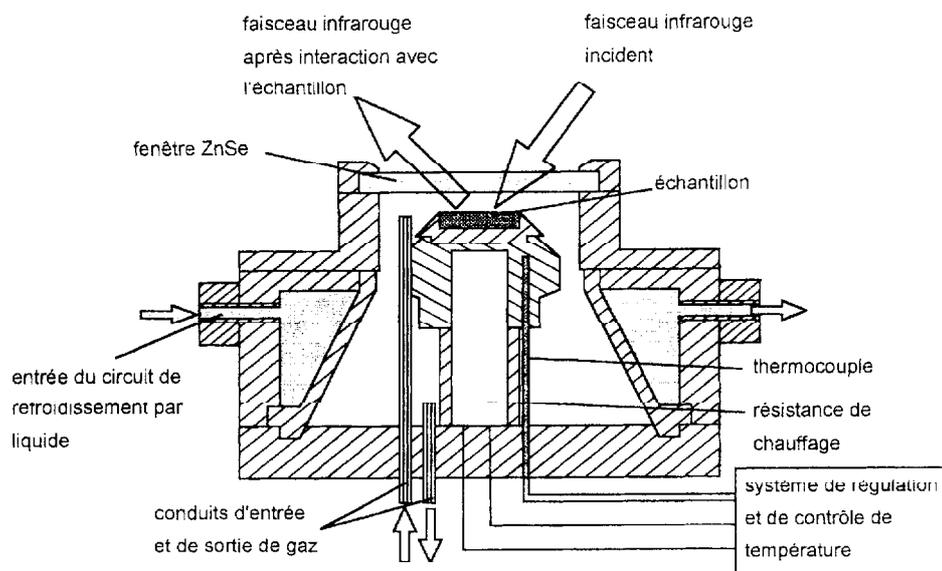


Fig. 1 Configuration utilisée pour l'analyse IRTF en mode DRIFT et chambre d'environnement

par exemple). La DRIFT offre de nombreux avantages vis-à-vis des autres techniques infra rouge, citons une préparation des échantillons simplement par mélange avec la poudre non absorbante une très haute sensibilité et la possibilité d'analyser des échantillons opaques ou très absorbants. La formule de Kubelka-Munk fournit la relation entre l'intensité du signal et la concentration de l'échantillon: $f(R) = (1 - R)^2 / 2R = k/s$. R est la réflectance; k le coefficient d'absorption molaire et s le coefficient de diffusion (fonction de la taille des particules). En théorie, la relation de Kubelka-Munk prévoit une relation linéaire entre le signal $f(R)$ et la concentration de l'échantillon [14].

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus en mode DRIFT en chambre d'environnement. La figure 2 rassemble les spectres moyens obtenus aux différentes températures (25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 et 400°C) pour des paliers de 50 minutes sous atmosphère d'azote. Ces spectres sont calculés à partir de tous les spectres obtenus dans le palier de température et ne représentent donc pas les évolutions durant le palier. Un exemple d'évolution des spectres à 250°C est fourni figure 3.

Notons tout d'abord la disparition des bandes associées à l'eau après 50°C (bandes complexes fines centrées à 1600 cm^{-1} et 3500 cm^{-1}) et la forte évolution des spectres après 300°C. Les spectres obtenus au dessus de 300°C sont identiques à celui du goudron récupéré sur la fenêtre en ZnSe à la fin de la manipulation (Fig. 4). Ce spectre est d'ailleurs très proche de ceux donnés dans la littérature pour les volatils obtenus par pyrolyse de la cellulose [15].

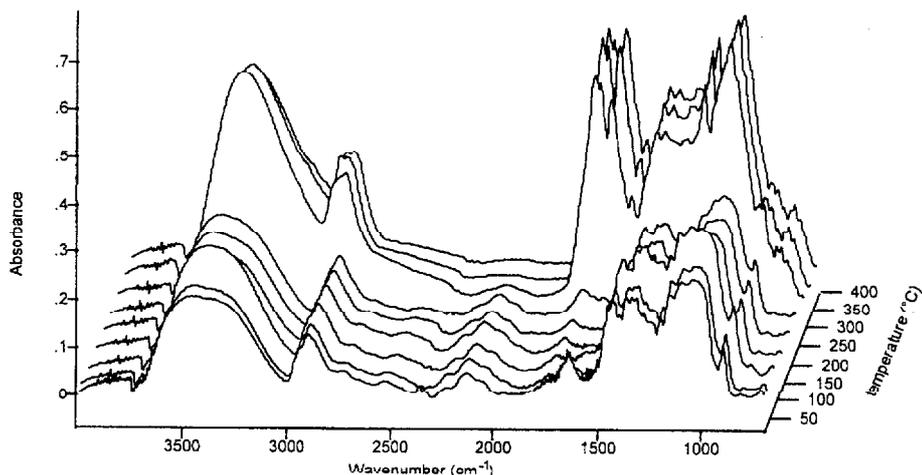


Fig. 2 Evolution des spectres moyens en fonction de la température (20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 et 400°C)

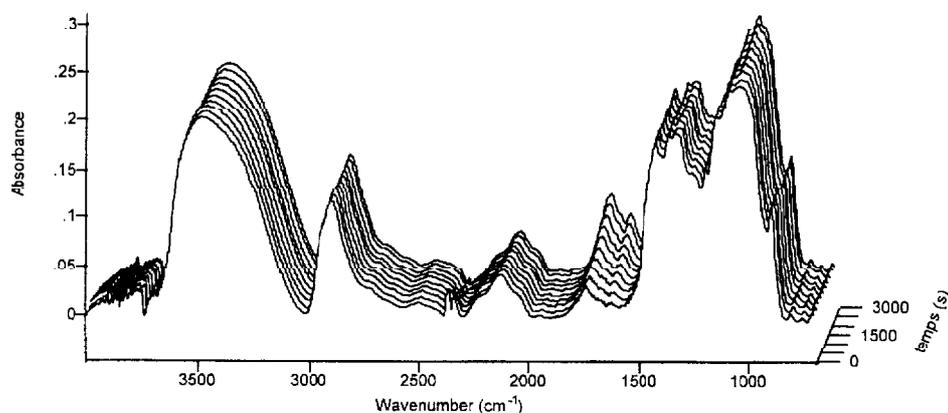


Fig. 3 Spectres IR de la cellulose à 250°C en fonction du temps (palier de 50 min)

L'évolution des spectres pendant le palier à 300°C est aussi illustrative (Fig. 5) de ce phénomène. Nous remarquons le dépôt progressif des goudrons sur la fenêtre.

Nous pouvons donc constater que l'étude de l'évolution *in situ* de la cellulose est techniquement difficile au dessus de 300°C. Dans nos conditions, les goudrons déposés sur la fenêtre de la chambre d'environnement empêchent le suivi des évolutions ultérieures. Il est cependant possible avec la configuration choisie de suivre les évolutions de la cellulose en dessous de 300°C (voir partie II

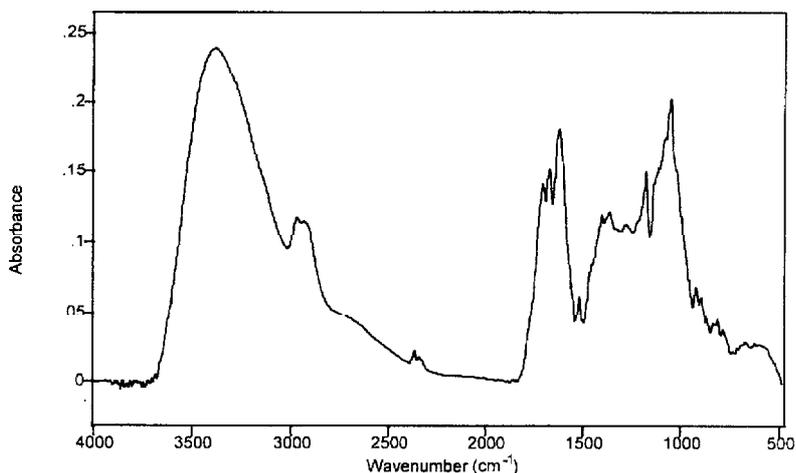


Fig. 4 Spectre IR du goudron récupéré sur la fenêtre de ZnSe

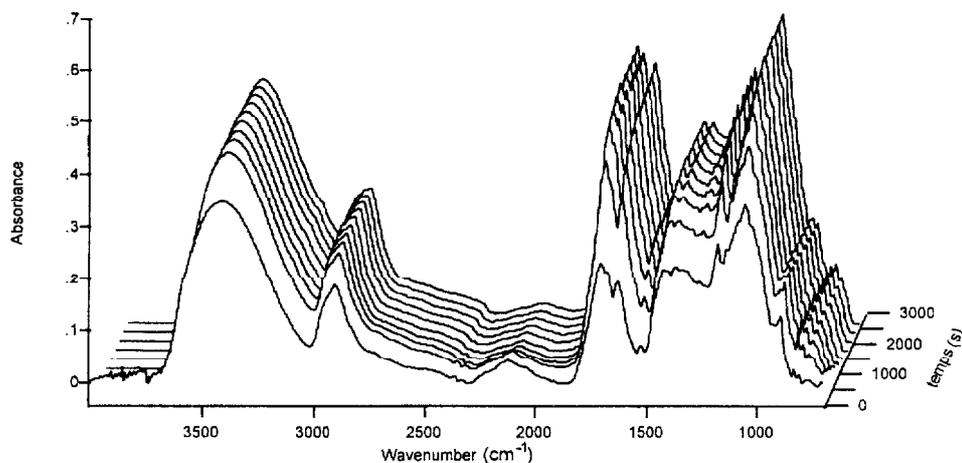


Fig. 5 Evolution des spectres IR en fonction du temps à 300°C

de ce travail), ou de suivre les évolutions de solides après évolution des goudrons.

Le rôle du milieu diluant (KBr) sur le comportement thermique de la cellulose est un point essentiel, car la présence de minéraux peut influencer la dégradation thermique de la cellulose et la composition des goudrons [6, 11–12]. Pour préciser ce point nous avons étudié par thermogravimétrie la cellulose seule et des mélanges cellulose/KBr. Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Les pourcentages de résidus obtenus, rapportés à la masse initiale de cellulose, sont proches quelles que soient les conditions. Ceci montre d'une part que

les mélanges ont été préparés de manière homogène mais surtout que les mécanismes conduisant à ces résidus ne sont que peu influencés par la dilution dans le KBr. Ce point est important car les interactions cellulose–goudrons primaires ont été invoquées pour le contrôle de la formation des solides [11]. Le calcul des énergies de la réaction de dépolymérisation de la cellulose a été fait selon le modèle de Broido [11, 12, 15]. Nous constatons que les valeurs trouvées sont très proches quelles que soient les concentrations et sont semblables à celles trouvées dans la littérature dans des conditions expérimentales proches [11–12].

Tableau 1 Résultats de l'analyse thermogravimétrique de la cellulose et des mélanges cellulose/KBr^a

% de la cellulose	$T_1^b/$ °C	$T_2^c/$ °C	$T_m^d/$	% en masse de résidus ^e	$E_a/$ kJ mol ⁻¹
100	290	355	335	15	245
72,4	290	342	321	17,3	220
47,8	256	335	317	15	241
8,7	280	343	318	9,5	227

^a gaz de balayage: argon 60 ml min⁻¹

^b T_1 : température de début de dégradation de la cellulose ($\pm 5^\circ\text{C}$)

^c T_2 : température de fin de dégradation de la cellulose ($\pm 5^\circ\text{C}$)

^d T_m : température de vitesse maximum de volatilisation ($\pm 5^\circ\text{C}$)

^e rapporté à la masse initiale de cellulose (température finale: 400°C)

Enfin, les spectres IR (mode DRIFT) des résidus obtenus en chambre d'environnement ou par ATG sont très proches (Figure 6). Il semble donc, dans nos conditions, que le KBr n'influence pas (ou peu) le comportement thermique de

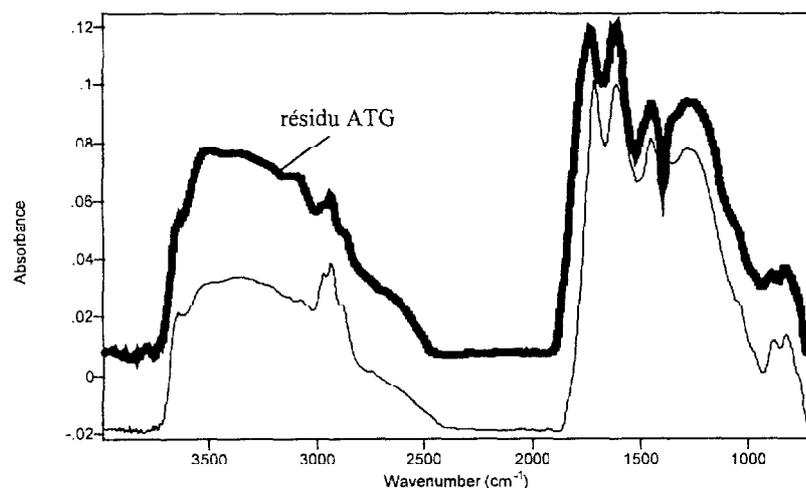


Fig. 6 Spectres IR des résidus de pyrolyse en chambre d'environnement et par ATG

la cellulose et que la diffusion des goudrons est suffisante pour éviter les réactions secondaires dans la matrice. Par contre les températures caractéristiques (T_m , T_1 et T_2 voir Tableau 1) varient sensiblement avec la dilution de la cellulose dans le KBr. Ces températures diminuent lorsque les concentrations en cellulose diminuent (Tableau 1). Ceci suggère que les transferts de chaleur dans l'échantillon sont meilleurs en présence d'un milieu homogène c'est-à-dire en excès de KBr.

Conclusions

Nous avons montré que l'analyse *in situ* des évolutions fonctionnelles de la cellulose est possible en utilisant la spectroscopie IR (mode DRIFT et chambre d'environnement). Le rôle chimique de la matrice (KBr) a été précisé. Il apparaît clairement dans nos conditions que le KBr est chimiquement inerte et qu'il n'influence pas le comportement thermique de la cellulose et la composition des volatils. La technique est actuellement limitée par le dépôt des goudrons sur la fenêtre en ZnSe de la cellule dans la configuration utilisée.

Références

- 1 D. Wang, S. Czernik, D. Montané, M. Mann et E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1507.
- 2 A. Bridgwater, *Thermal Biomass conversion and utilization*, European Commission Ed., EUR 16863, 1996.
- 3 *Conversion of waste materials*, M. R. Kahn Ed., Taylor & Francis (London), 1996.
- 4 V. Cozzani, A. Lucchesi, G. Stoppato et G. Maschio, *Can. J. of Chem. Eng.*, 75 (1997) 127.
- 5 K. Bilba et A. Ouensanga, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 38 (1996) 61.
- 6 J. Zawadzki dans «Chemistry and Physics of carbon», P. A. Thrower Ed., Marcel Dekker, New York, 1989. Vol. 21. 147.
- 7 J. R. Nault et J. F. Manville, *Wood and Fiber Science*, 29 (1997) 2.
- 8 F. Khan et S. R. Ahmed, *Polymer Degradation and Stability*, 52 (1996) 335.
- 9 C. Q. Yang et J. R. Simms, *Fuel*, 74 (1994) 543.
- 10 E. L. Fuller et N. R. Smyrl, *Fuel*, 64 (1985) 1143.
- 11 M. J. Antal Jr. et G. Varhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 703.
- 12 G. Varhegyi, E. Jakab et M. J. Antal Jr., *Energy & Fuels*, 9 (1994) 1345.
- 13 R. Marbot, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 39 (1997) 97.
- 14 P. B. Coleman dans «Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis», chap. 1, P. B. Coleman Ed., CRC Press, London, 1993.
- 15 C. Devallencourt, J. M. Saiter et D. Capitaine, *Polymer Degradation and Stability*, 52 (1996) 327.