

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA CELLULOSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE

II. Analyse *in situ* des évolutions spectrales entre 25 et 450°C

N. Marin¹, A. Krzton², A. Koch¹, D. Robert¹ et J. V. Weber^{1*}

¹Laboratoire de Chimie Industrielle, Université de Metz, rue V. Demange, F-57500 Saint Avold, France

²Institut de Carbochimie de l'Académie Polonaise des Sciences, Sowinskiego 5, PL-44100 Gliwice, Pologne

(Reçu le 19 Janvier 1998, accepté après corrections le 1er Octobre 1998)

Abstract

The part I of this work discusses the potentialities and limits of the *in situ* spectroscopic analysis of cellulose by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform in an environment device. In this paper, we describe: the *in situ* evolutions of cellulose from 25 to 270°C under N₂ or air; the evolution of a partially thermolyzed cellulose residue during thermal treatment from 25 to 450°C and finally the oxidation in air of a cellulose char at 300°C. We observe a limited evolution of the cellulose below 270°C. Only some carbonyl groups issued from rearrangement of cellulose chains are formed. The thermal treatment of the thermolyzed residue leads to a progressive aromatization of the solid between 270 and 450°C. The oxidation in air induces the formation of oxygenated groups (carbonyles, carboxylic acids, lactones) and proceeds by reaction on both aliphatic and aromatic sites. Some dehydration of carboxylic groups to anhydrides are observed.

Keywords: cellulose, infrared spectroscopy, *in situ* analysis, thermal behaviour

Introduction

La partie I de ce travail a montré [1], que la spectroscopie infra rouge en mode réflexion diffuse dans une chambre d'environnement autorisée, avec certaines limites, l'analyse spectrale *in situ* de solides pendant un traitement thermique. Les évolutions massiques de la cellulose en fonction de la température sont bien décrites dans la littérature [2-4] et Broido [2] a proposé le modèle le plus couramment admis. Cependant, les mécanismes chimiques correspondants sont encore discutés [5, 6]. Schématiquement, en dessous de sa température de dégra-

* Author for correspondence: e-mail: jvweber@iut.univ-metz.fr; tel: (+0033) 3 87939189; fax: (+0033) 3 87939101.

dation (aux environs de 280°C) les traitements thermiques de la cellulose conduisent à des ruptures de chaîne par des mécanismes radicalaires ou ioniques [6] et entraînent une diminution du degré de polymérisation de la cellulose. A des températures supérieures à 280°C, la cellulose se dégrade sensiblement. Quelques évolutions fonctionnelles et structurales en fonction de la température ont déjà été décrites cependant les analyses ont été faites *ex situ* [7]. Dans ce travail nous avons utilisé la spectroscopie infra rouge en mode réflexion diffuse pour suivre *in situ* les évolutions spectrales de la cellulose (entre 25 et 270°C) et d'échantillons de cellulose thermolysés au préalable (sous azote à 250°C pendant 3 h) jusqu'à 450°C. Nous avons aussi étudié *in situ* l'oxydation sous air à 300°C d'un résidu de pyrolyse de la cellulose.

Rappelons brièvement que la spectroscopie infra rouge en mode réflexion diffuse (DRIFT) permet l'analyse d'échantillons solides en poudre directement ou dilués dans une matrice non absorbante (KBr par exemple) [8]. La DRIFT offre de nombreux avantages vis à vis des autres techniques infra rouge, citons: une préparation des échantillons simplement par mélange avec une poudre non absorbante (KBr par exemple); 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.

$$f(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R} = \frac{k}{s}$$

où R est la réflectance; k le coefficient d'absorption molaire et s le coefficient de dispersion (fonction notamment de la distribution et 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.

Appareillage, méthodologie, échantillon

La cellulose microcristalline en poudre Aldrich [9004-34-6] (numéro de lot 07324AN) a été utilisée dans cette étude. Le bromure de potassium (KBr - Spec-tronorm - Prolabo) broyé (100% inférieur à 30 micromètres) conservé à 110°C est le milieu diluant pour la partie spectroscopie.

Les spectres en mode DRIFT ont été obtenus sur un spectromètre BIORAD 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 Biorad Win-IR version 3.01 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 réflexion diffuse jusqu'à 500°C et sous des pressions allant du

vide à 35 bar. Une fenêtre en séléniure de zinc (ZnSe) permet un bon compromis entre transmission en infra rouge 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.

Les lois de chauffe utilisées dans ce travail en chambre d'environnement sont: loi 1 (cellulose) et loi 2 (résidu R1 – voir dans la suite) sous débit d'azote (1,2 bar – 100 ml min⁻¹). Ces lois sont données sur le Tableau 1. Notons que les vitesses de montée en température sont toujours de 5°C min⁻¹.

Tableau 1 Lois de chauffe utilisées dans les traitements thermiques de la cellulose (loi 1) et du résidu R1 (loi 2). Les vitesses de montée en température sont de 5°C min⁻¹

	Loi N° 1 (cellulose)			Loi N° 2 (résidu R1)		
	1	2	3	1	2	3
Palier/°C	250	260	270	370	400	450
Durée/h	3	1.5	0.5	0.5	0.2	0.1

L'échantillon de cellulose thermolysé a été préparé dans une thermobalance LECO Thermogravimetric Analyser MAC-500: les échantillons d'environ 500 mg de cellulose sont chauffés sous azote, de 25 à 105°C puis jusqu'à masse constante à 105°C et ensuite chauffés (5°C min⁻¹) jusqu'à 250°C avec un palier de 3 h à cette température. Les pertes de masse observées dans nos conditions ont été de 59%±6% (sur 8 échantillons). Le solide obtenu par mélange des résidus précédents est noté R1 dans la suite. Le résidu obtenu à 450°C par la loi 2 (et noté R2) a été ensuite oxydé sous air (1,2 bar – 100 ml min⁻¹) à 300°C.

Résultats et discussion

Les spectres de la cellulose non traitée et de la cellulose thermolysée (résidu R1) sont représentés sur la Fig. 1. L'attribution des bandes principales du spectre est donnée dans le Tableau 2. Plusieurs remarques peuvent être faites sur ce tableau schématique:

i) les bandes d'élongation C–H (3000–2850 cm⁻¹) sont déplacées vers les grands nombres d'onde car les carbones aliphatiques de la cellulose sont substitués par des groupes oxygénés (alcools ou éthers);

ii) la bande à 1640 cm⁻¹ peut être attribuée à l'eau adsorbée car elle disparaît progressivement dans les traitements thermiques aux environs de 100°C;

iii) le domaine 1415–1000 cm⁻¹ rassemble des bandes peu intenses correspondant à des vibrations C–H et C–C, cependant les bandes de fortes intensités C–OX (X= H ou C) sont prépondérantes dans cette région [9];

iv) dans le domaine $1415\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ il y a recouvrement des bandes alcools (primaires et secondaires) et éthers. L'attribution particulière est très difficile dans ce cas.

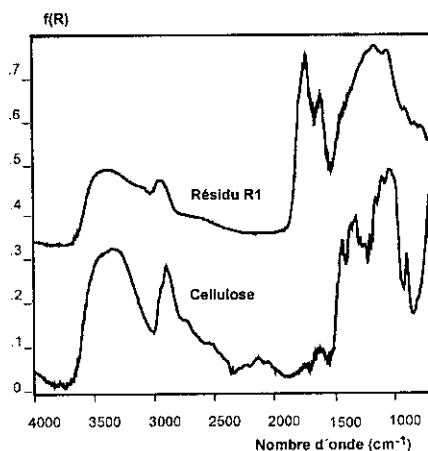


Fig. 1 Spectres de la cellulose de départ et du résidu R1 (loi 1 – Tableau 1)

Tableau 2 Attribution des bandes d'absorption infrarouge de la cellulose

Domain/cm ⁻¹	Attribution	Remarque	Référence
3600–3100	élongation O–H	liaisons hydrogènes associées	9
3000–2850	élongation C–H symétrique et asymétrique	carbones aliphatiques (CH et CH ₂)	7, 9–11
1640	H ₂ O	cau adsorbée	12, 13
1500–1415	déformation C–H	carbones aliphatiques	9
1415–1000	élongation C–OX X = H ou R déformation O–H	2 massifs: vibrations sym. (1415–1220) et asym. (1220–1000)	9, 11
897	vibration C–C du squelette aliphatique	associée au cycle pyranose associée aussi au degré de cristallinité de la cellulose	10 7

Traitements thermique de la cellulose (de la température ambiante à 270°C, sous azote et air)

Il est admis qu'à des températures inférieures à 270°C les seules modifications de la cellulose sont schématiquement [2, 5 et 6]: la formation de 'cellulose activée' par déshydratation entre chaînes et les ruptures de chaîne par transglycosylation (conduisant au lévoglucosane) ou par ouverture ionique du cycle (en

présence de catalyseur ionique). Une diminution du degré de polymérisation de la cellulose de 1000–2000 à environ 200 en résulte [6]. Ces traitements peuvent influencer le comportement thermique ultérieur de la cellulose en augmentant notamment la masse de résidu après pyrolyse [10, 14]. Des vitesses de montée en température importantes (supérieures à $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$) conduisent préférentiellement à la formation de lévoglucosane [14]. Dans nos expériences (vitesse de montée en température de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et traitements isothermes jusque 270°C), nous ne remarquons que l'apparition et la croissance de deux bandes, sous azote ou sous air, l'une centrée à 1710 cm^{-1} l'autre à 1610 cm^{-1} . La première bande est à attribuer à une fonction carbonyle sans doute aldéhyde ou/et carboxylique [9]. La deuxième est plus difficile à attribuer. Il peut s'agir de fonctions cétones conjuguées avec des doubles liaisons carbone-carbone. Les cinétiques de croissance des bandes à 1710 cm^{-1} et à 1610 cm^{-1} sont différentes (voir Fig. 2) et sous air les cinétiques d'apparition sont plus rapides. Les spectres des évolutions de la cellulose pendant le palier à 250°C sont illustratifs et sont donnés sur les Fig. 2.

Ces bandes résultent peut être de l'ouverture de cycles comme l'ont suggéré Evans et Milne [6]. Dans ce cas, une réaction ionique catalysée par KBr ne peut être négligée *a priori* dans nos conditions. Cependant, nous avons montré que la thermolyse de cellulose en présence de KBr ne change pas la cinétique de dégradation de la cellulose [1]. Les massifs situés entre 3600 et 2400 cm^{-1} sont peu modifiés. Ceci montre que les réactions de déshydratation inter ou intra chaînes

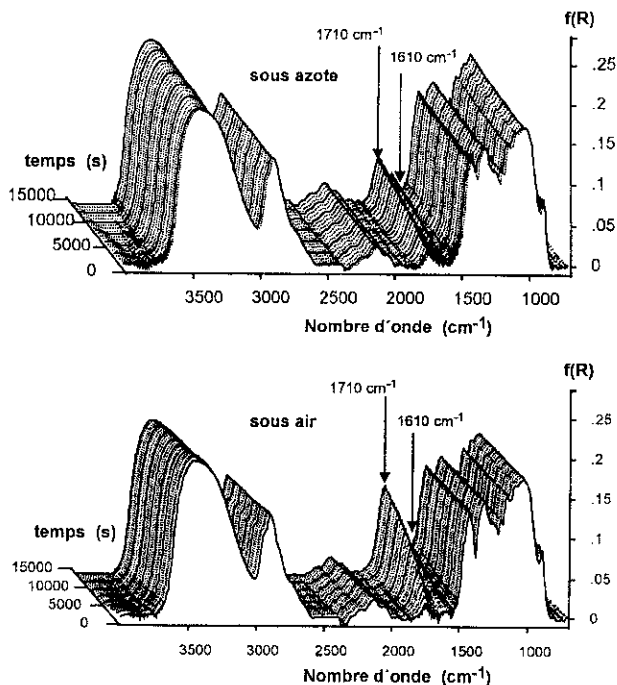


Fig. 2 Spectres de la cellulose pendant l'isotherme à 250°C , sous atmosphères d'azote et d'air

sont minoritaires. Les massifs correspondant aux alcools et aux éthers ($1415\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) n'évoluent pas. De même, la bande à 897 cm^{-1} caractérisant les cycles pyranoses reste inchangée. Ceci suggère que certains cycles peuvent s'ouvrir, sans que majoritairement la structure de la cellulose soit modifiée. Schématiquement: i) plus la température est élevée, plus les intensités des deux bandes à 1710 cm^{-1} et à 1610 cm^{-1} sont fortes; ii) en isotherme leurs intensités croissent régulièrement en fonction du temps. Sous air les cinétiques d'apparition de ces deux bandes sont plus rapides. Des études sont en cours pour corrélérer la variation du degré de polymérisation de la cellulose et les modifications observées des spectres infrarouges. Le dégagement massif des goudrons empêche de suivre les évolutions de la cellulose au dessus de 270°C [1], par contre l'étude des résidus de thermolyse à 250°C en isotherme (R1) est possible.

Traitement thermique du résidu R1 (sous azote)

Nous avons étudié l'évolution spectrale du résidu R1 (voir en partie expérimentale) de la température ambiante à 450°C . Le spectre du résidu R1 est donné sur la Fig. 1b. Nous retrouvons, sur ce spectre les deux bandes déjà citées, le massif des liaisons O–H est plus faible que celui de la cellulose et la bande à 897 cm^{-1} a pratiquement disparu. Par conséquent, cet échantillon a subi des modifications chimiques sensibles, comme l'indique sa perte de masse de 59%. Ces résultats montrent que l'évolution de la cellulose à 250°C (en isotherme) dépend fortement des conditions opératoires comme la masse d'échantillon ou les transferts de chaleur et de masse. Pendant le traitement thermique du résidu R1 jusque 450°C , en chambre d'environnement, de profonds changements sont remarqués. Les deux principaux phénomènes observés sont: l'aromatisation progressive de l'échantillon et la diminution relative des groupes fonctionnels oxygénés ($1415\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$).

L'aromatisation est observée par les apparitions des bandes de vibration C–H aromatique ($3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) et de la bande de vibration de cycle aromatique

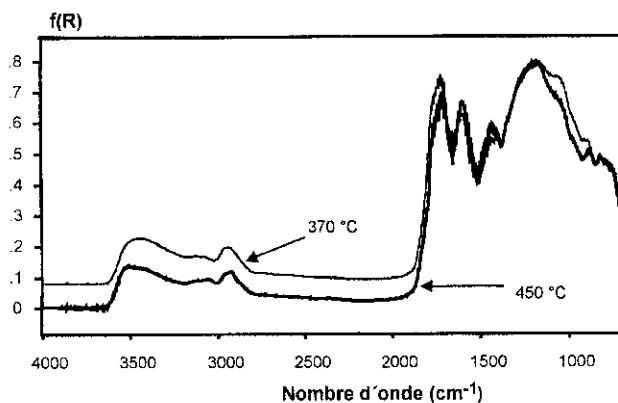


Fig. 3 Spectres du résidu R1 traité thermiquement à 370 et 450°C

autour de 1600 cm^{-1} qui recouvre progressivement la bande à 1610 cm^{-1} (voir Fig. 3). Le résidu obtenu par ce traitement thermique est noté R2.

Oxydation du résidu R2 à 300°C

Le résidu R2 (qui a été chauffé jusqu'à 450°C) a été oxydé sous air à 300°C . Cette température a été choisie [15, 16]: pour permettre des cinétiques d'oxydation suffisamment rapides et pour éviter une dégradation thermique importante des fonctions oxygénées (décarboxylation des acides carboxyliques par exemple). Ce traitement a pour objectif de tester la modification oxydante du solide R2 pour moduler ses propriétés de surface. Nous remarquons (Fig. 4): l'apparition de nombreuses fonctions oxygénées dans le domaine $1870\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$; la quasi-disparition des bandes de vibration d'élongation C–H aliphatiques ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$) fonction du temps et la diminution relative des bandes de vibration d'élongation C–H aromatiques ($3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$). Ceci confirme que l'oxydation procède principalement sur les sites aliphatiques. Cependant les sites aromatiques, dans nos conditions, ne sont pas inertes. Ceci a déjà été montré [15, 16]. Les groupes oxygénés créés évoluent au cours du traitement. Par exemple, la formation d'anhydrides (deux bandes à $1870\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ et $1800\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ et bande à 910 cm^{-1}) par déshydratation d'acides carboxyliques

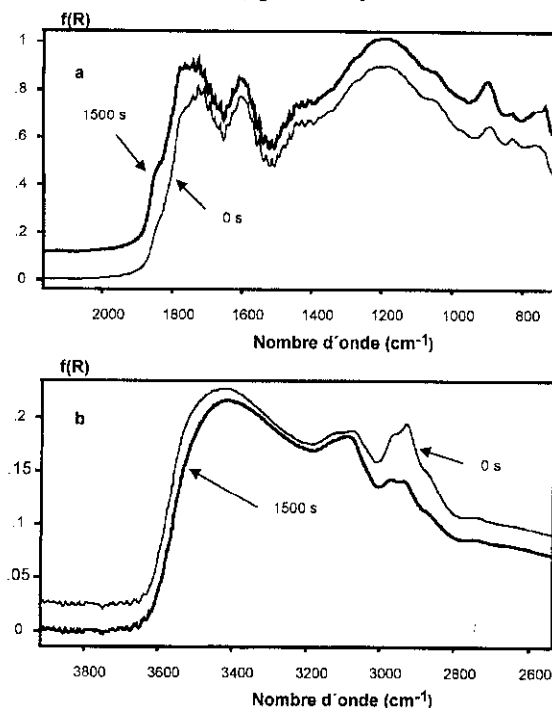


Fig. 4 Spectres de R2 pendant l'isotherme à 300°C sous air: a) domaine $2000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$; b) domaine $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$

adjacents est remarquée et la présence de lactones (deux bandes entre 1760 et 1720 cm^{-1}) peut être expliquée par déshydratation entre fonctions carboxylique et hydroxyle adjacentes. La bande entre 910 et 900 cm^{-1} caractérise cette fois la formation d'anhydrides.

Conclusions

Pour la première fois, nous montrons que l'étude des évolutions spectrales de la cellulose (ou ses résidus de thermolyse) par spectroscopie infra rouge *in situ* est possible. Les avantages de la méthode sont: la rapidité, la possibilité de travailler en continu et *in situ*; la simplicité de la préparation des échantillons. Ses inconvénients sont: l'influence possible du diluant minéral sur le comportement thermique et le dépôt de goudrons sur la fenêtre lors de fortes pertes de masse. La technique utilisée permet de préciser certains mécanismes chimiques se produisant dans les traitements thermiques sous atmosphères inerte et oxydante et complète donc utilement les informations apportées par les méthodes thermiques.

* * *

Ce travail est soutenu par la DG XII de l'Union Européenne, programme INCO-COPERNICUS 'Bioval Network' PL978009.

Bibliographie

- 1 J. V. Weber, A. Koch et D. Robert, *J. Therm. Anal. Cal.*, 53 (1998) 11.
- 2 A. Broïdo, In: *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*, F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen, D. A. Tillmann Eds., Academic Press, New York 1976, p. 19.
- 3 G. Várhegyi, E. Jakab et M. J. Antal Jr., *Energy & Fuels*, 2 (1988) 267.
- 4 C. Devallencourt, J. M. Saité et D. Capitaine, *Polymer Degradation and Stability*, 52 (1996) 327.
- 5 G. Várhegyi, E. Jakab et M. J. Antal Jr., *Energy & Fuels*, 8 (1994) 1345.
- 6 R. J. Evans et T. A. Milne, *Energy & Fuels*, 1 (1987) 123.
- 7 J. Zawadzki dans 'Chemistry and Physics of Carbon'. Vol. 21. P. A. Thrower Ed., Dekker, New York 1989, p. 147.
- 8 P. B. Coleman dans 'Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis', Chap. 1, P. B. Coleman Ed., CRC Press, London 1993.
- 9 L. J. Bellamy, *The Infra-red spectra of Complex Molecules*. Vol. 1. Chapman, London 1975.
- 10 J. L. Grandmaison, J. Thibault and S. Kaliaguine, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2153.
- 11 A. Krzton, D. Cagniant, R. Gruber, J. Pajak, F. Fortin et J. N. Rouzaud, *Fuel*, 74 (1995) 217.
- 12 C. Morterra et M. J. D. Low, *Carbon*, 21 (1983) 283.
- 13 M. Kazayawoko, J. J. Balatinez et R. T. Woodhams, *J. Applied Polymer Sci.*, 66 (1997) 1163.
- 14 M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, G. Várhegyi et T. Székely, *Energy & Fuels*, 4 (1990) 221.
- 15 A. Koch, A. Krzton, G. Fiqueneisel, O. Heintz, J. V. Weber et T. Zimny, *Fuel*, 77 (1998) 563.
- 16 A. Krzton, O. Heintz, J. Petryniak, A. Koch, T. Zimny et J. V. Weber, *Analisis*, 24 (1996) 250.