

ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Institut Charles Gerhardt de Montpellier
UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UMI
Équipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

– Mention « Sciences Chimiques » –

Discipline « Chimie Physique »

École Doctorale : ED459 – Sciences Chimiques A. Balard

Présentée et soutenue publiquement par

Julia MONAKHOVA

Le 15 novembre 2012

VALORISATION DU GLYCEROL PAR POLYCONDENSATION CATALYTIQUE

Composition du jury

Mme Catherine PINEL	Directeur de Recherche, IRCELYON Lyon	<i>Rapporteur</i>
Mme Guylène COSTENTIN	Chargée de Recherche, UPMC Paris	<i>Rapporteur</i>
Mr Philippe MARION	Ingénieur, Rhodia/membre du groupe Solvay	<i>Examineur</i>
Mr Jean-Jacques ROBIN	Professeur des Universités, ICGM Montpellier	<i>Examineur</i>
Mme Nathalie TANCHOUX	Chargée de Recherche, ICGM Montpellier	<i>Co-directrice de thèse</i>
Mr Didier TICHIT	Directeur de Recherche, ICGM Montpellier	<i>Directeur de thèse</i>

ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Institut Charles Gerhardt de Montpellier
UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UMI
Équipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

– Mention « Sciences Chimiques » –

Discipline « Chimie Physique »

École Doctorale : ED459 – Sciences Chimiques A. Balard

Présentée et soutenue publiquement par

Julia MONAKHOVA

Le 15 novembre 2012

VALORISATION DU GLYCEROL PAR POLYCONDENSATION CATALYTIQUE

Composition du jury

Mme Catherine PINEL	Directeur de Recherche, IRCELYON Lyon	<i>Rapporteur</i>
Mme Guylène COSTENTIN	Chargée de Recherche, UPMC Paris	<i>Rapporteur</i>
Mr Philippe MARION	Ingénieur, Rhodia/membre du groupe Solvay	<i>Examineur</i>
Mr Jean-Jacques ROBIN	Professeur des Universités, ICGM Montpellier	<i>Examineur</i>
Mme Nathalie TANCHOUX	Chargée de Recherche, ICGM Montpellier	<i>Co-directrice de thèse</i>
Mr Didier TICHIT	Directeur de Recherche, ICGM Montpellier	<i>Directeur de thèse</i>

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	5
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	13
I.1. ÉTHERIFICATION DU GLYCEROL	17
I.1.1. <i>Catalyseurs homogènes</i>	17
I.1.2. <i>Catalyseurs hétérogènes</i>	22
I.1.3. <i>Obtention de polyglycérols possédant plus de 10 unités monomères</i>	28
I.1.4. <i>Résumé et conclusions</i>	28
I.2. CATALYSEURS HETEROGENES BASIQUES A BASE DE LANTHANE OU DOPES AU LANTHANE	30
I.2.1. <i>Oxyde de lanthane</i>	30
I.2.2. <i>Oxyde mixtes de lanthane et de Ca ou Mg</i>	32
I.3. SOLIDES PREPARES A BASE D'ALGINATE.....	34
I.4. CONCLUSIONS	42
CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES PRECURSEURS DE CATALYSEURS	45
II.1. INTRODUCTION	47
II.2. PREPARATION DES SOLIDES	47
II.2.1. <i>Par co-précipitation</i>	47
II.2.2. <i>Par gélification d'alginate</i>	48
II.2.2.1. Billes d'hydrogels	48
II.2.2.2. Échange cationique des billes d'hydrogels	49
II.2.2.3. Alcogels. Séchage des billes d'alcogels	49
II.2.2.4. Nomenclature des échantillons	51
II.3. CARACTERISATION DES SOLIDES	53
II.3.1. <i>DRX</i>	53
II.3.1.1. Composition chimique	54
II.3.1.2. Volumétrie	61
II.3.1.3. TG.....	67
II.4. CONCLUSIONS.....	68
CHAPITRE III : PROPRIETES ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS	71
III.1. INTRODUCTION	73
III.2. COMPOSITION CHIMIQUE	73
III.3. VOLUMETRIE	75
III.4. DRX.....	77
III.4.1. <i>Échantillons co-précipités</i>	78

III.4.1.1.	DRX en chambre chauffante	78
III.4.1.1.1	Échantillon La/Sr _{cop}	78
III.4.1.1.2	Échantillon La/Ba _{cop}	81
III.4.1.2.	DRX après calcination à 873 K	84
III.4.2.	<i>Aérogels d'alginate</i>	85
III.4.2.1.	DRX en chambre chauffante	85
III.4.2.1.1	Échantillon La _{alg} -A	86
III.4.2.1.2	Échantillon La/Mg _{alg} -A2-30	89
III.4.2.2.	Aérogels calcinés à 873 K	92
III.4.2.2.1	Aérogels La/Mg _{alg}	92
III.4.2.2.2	Aérogels La/Ca _{alg}	93
III.4.2.2.3	Aérogels La/Sr _{alg}	95
III.4.2.2.4	Aérogels La/Ba _{alg}	96
III.4.3.	<i>Discussion</i>	97
III.5.	MICROSCOPIE	99
III.6.	CARACTERISATION DE LA BASICITE	100
III.6.1.	<i>Réaction test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2-ol (MBOH)</i>	100
III.6.1.1.	Introduction	100
III.6.1.2.	Dispositif expérimental	102
III.6.1.3.	Conditions de réaction	102
III.6.1.4.	Méthode analytique	103
III.6.1.5.	Méthode d'exploitation des résultats	104
III.6.1.6.	Activité des catalyseurs	104
III.6.1.6.1	Échantillons co-précipités	105
III.6.1.6.2	Aérogels d'alginate	106
III.6.2.	<i>Spectroscopie IR et adsorption de CH₃CN</i>	115
III.6.2.1.	Introduction	115
III.6.2.2.	Résultats	115
III.6.3.	<i>Discussion</i>	120
CHAPITRE IV : POLYCONDENSATION DU GLYCEROL		123
CONCLUSION GENERALE		125
ANNEXES		133
ANNEXE I : PREPARATION DES CATALYSEURS		135
ANNEXE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....		141
1.	CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS	143
1.1.	<i>Adsorption et désorption d'azote à 77 K (BET)</i>	143
1.2.	<i>Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre</i>	143
1.2.1.	DRX à la température ambiante	143
1.2.2.	DRX en chambre chauffante	144
1.3.	<i>Thermogravimétrie (ATG)</i>	144
1.4.	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB) équipé de sondes EDX</i>	145

1.5.	<i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i>	145
1.6.	<i>L'analyse élémentaire</i>	145
1.7.	<i>Spectroscopie IR et adsorption de CH₃CN</i>	145
2.	ANALYSES DES POLYGLYCEROLS	146
2.1.	<i>RMN ¹H</i>	146
2.2.	<i>Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)</i>	146
2.3.	<i>FTIR</i>	147
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		149
RÉSUMÉ		160

INTRODUCTION GENERALE

Le glycérol est un composé naturel directement obtenu à partir de la biomasse par transestérification ou hydrolyse des huiles végétales. Avec le développement croissant de l'industrie des biocarburants, la production de glycérol a rapidement augmenté à un rythme de 3,75% par an depuis 1992 entraînant ainsi une baisse de son coût (environ 0,5 €/kg). Par conséquent, son abondance naturelle, mais aussi sa non-inflammabilité, ainsi que sa faible toxicité permettent d'envisager son utilisation en tant que produit de base issu de la biomasse pour l'élaboration d'une grande variété de composés pour la chimie fine.

Parmi les voies de valorisation envisageables, l'obtention de polyglycérols possédant en moyenne plus de 10 unités monomères suscite un grand intérêt de par leurs propriétés de matériaux polymères, qui permettraient la substitution de nombreux autres polymères issus des ressources fossiles ou bien développant des propriétés spécifiques, telles que des capacités d'absorption d'eau élevées par exemple. Toutefois, l'obtention de tels polymères est subordonnée à la mise au point de catalyseurs basiques hétérogènes originaux. Ils doivent pouvoir classiquement permettre de s'affranchir des inconvénients rencontrés avec les catalyseurs homogènes (NaOH, Na₂CO₃, KOH,...) tels que la formation en grande quantité de sels de neutralisation, les coûts élevés des procédés de retraitement, etc. De plus, ils devront être spécifiquement capables d'orienter la sélectivité vers l'obtention de polymères linéaires et/ou branchés, contrairement à la plupart des catalyseurs usuels qui amènent à des mélanges de composés à la fois linéaires, branchés et cycliques, ainsi qu'à de larges distributions de masse de ces composés.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le cadre de cette problématique et a pour principal objectif l'obtention de catalyseurs hétérogènes actifs et sélectifs pour la polycondensation catalytique directe du glycérol en vue de produire des polymères contenant plus de 5 unités monomères, en évitant les sous-produits toxiques (acroléine) et non-désirables (polymères cycliques). Les pré-requis évoqués ci-dessus concernant les propriétés spécifiques des catalyseurs nous ont orienté vers la synthèse d'une large gamme de matériaux basiques. Une voie originale utilisant un polysaccharide naturel issu des algues, l'alginate, a été développée. Elle permet, par l'introduction de différents types de cations comme agents de gélification, puis par échange ultérieur, d'obtenir des gels multicationiques précurseurs de catalyseurs basiques de type oxyde mixte. Au cours de cette étude, les relations entre les propriétés structurales et texturales des catalyseurs, leur basicité et la nature des produits de réaction obtenus seront étudiées.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique présentant, tout d'abord, les différents catalyseurs utilisés à l'heure actuelle pour l'obtention des oligomères et polymères de glycérol. Nous présenterons ensuite des catalyseurs ayant montré récemment des activités intéressantes dans des réactions requérant une basicité élevée, obtenus à partir de lanthane et d'hydroxydes ou carbonates de cations alcalino-terreux dopés par du lanthane. Enfin, les structures des alginates et les principales propriétés intéressantes pour la préparation de nouveaux matériaux de type oxydes mixtes basiques seront présentées.

La préparation et les principales propriétés des précurseurs de catalyseurs contenant les cations lanthane et alcalino-terreux obtenus par co-précipitation et à partir d'ionogels d'alginate seront présentées dans le second chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation structurale, texturale et aux propriétés basiques des catalyseurs obtenus à partir des précurseurs décrits dans le chapitre précédent. Une étude détaillée par diffraction des Rayons X à température ambiante et en chambre chauffante sous atmosphère contrôlée, permettra de caractériser la nature des phases cristallographiques présentes dans les matériaux et leur évolution lors de l'activation entre 298 K et 1073 K. La basicité sera caractérisée au moyen de la réaction test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2ol et reliée aux différentes propriétés (nature des cations, composition, surface spécifique) des catalyseurs.

Les résultats obtenus dans la réaction de polymérisation du glycérol effectuée avec des catalyseurs sélectionnés grâce aux résultats obtenus dans le chapitre précédent pour leurs propriétés texturales et basiques seront présentés dans le quatrième chapitre.

Chapitre I : Bibliographie

De grandes quantités de glycérol sont actuellement produites du fait du développement de l'industrie des biocarburants. Il est un sous-produit important (10% en poids) de la synthèse du biodiesel par transestérification catalytique d'huiles végétales (Figure 1).

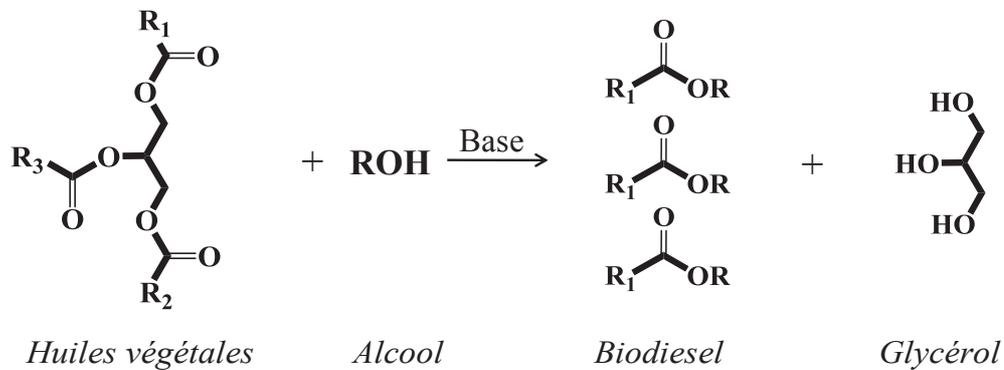


Figure 1 : Schéma de synthèse du biodiesel.

La forte croissance de la production de biodiesel dans le monde, particulièrement en Europe, et donc de glycérol rend indispensable pour la pérennité de la filière biodiesel de trouver et de développer de nouvelles voies de valorisation pour ce composé.

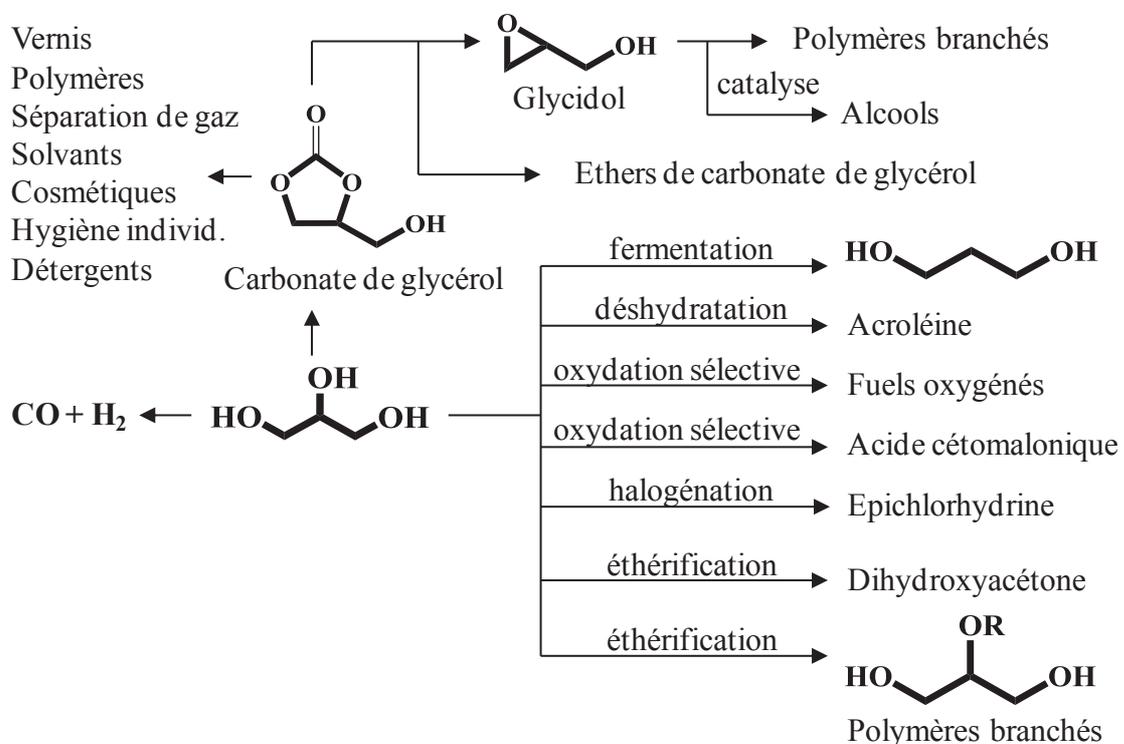


Figure 2 : Le glycérol comme plateforme chimique.

La gamme de réactions les plus courantes et les produits obtenus actuellement développés pour la valorisation du glycérol sont ainsi représentés sur la Figure 2. Le glycérol est également considéré comme un produit prometteur pour la microbiologie industrielle [1]. On peut aussi l'utiliser pour la synthèse de 1,2- et 1,3-propanediol et l'acide acrylique [2],[3]. Le glycérol est un réactif attrayant pour les étherifications et les télomérisations avec différentes molécules organiques (butadiène, isobutylène, etc.) [4],[5].

Une voie intéressante est la synthèse de polyglycérols à partir du glycérol. En effet, ces polymères de haute technicité sont connus depuis le début du XXème siècle et très utilisés, avec leurs dérivés esters, dans l'industrie agroalimentaire ou cosmétique, comme émulsifiants, antimoussants, lubrifiants, etc. [6], [7]. Or, la synthèse directe de polyglycérols linéaires ou branchés comportant au moins 20 à 30 unités glycérol est très difficile à réaliser à partir du glycérol. Ces polyglycérols permettraient d'envisager la substitution de tout ou partie des applications de l'alcool polyvinylique (PVA) d'origine pétrolière qui est utilisé pour une grande part, dans la formulation de colles (blanche à bois, à tapisserie, pour l'industrie papetière en général, etc.), les floculants pour le traitement des eaux et l'élaboration d'emballages hydrosolubles.

Les buts de ce travail de thèse étant d'étudier une nouvelle gamme de catalyseurs basiques et la formation directe de polyglycérol à partir du glycérol par voie catalytique, ceci nous amène à considérer dans la suite de ce chapitre, les nombreux travaux précédemment effectués concernant la réaction d'étherification du glycérol. Une seconde partie présentera les catalyseurs dont le choix apparaît très pertinent pour cette réaction, c'est-à-dire les catalyseurs basiques à base de lanthane et d'oxydes alcalino-terreux. Enfin, dans la troisième partie de ce chapitre, une nouvelle voie de synthèse d'oxydes et de mélanges d'oxydes, basée sur l'utilisation de polymères naturels tels que les alginates, sera présentée.

I.1. Éthérification du glycérol

I.1.1. Catalyseurs homogènes

Les méthodes conventionnelles de synthèses directes de polyglycérols (Figure 3) inventoriées dans la littérature de brevets mettent généralement en jeu l'usage de bases fortes telles que NaOH, KOH, etc. comme catalyseurs [7-9] et des températures de l'ordre 473 K à 623 K.

Garti et al. ont testé de nombreux catalyseurs basiques tels que les hydroxydes, carbonates et oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux dans l'éthérification du glycérol [10]. L'ordre d'activité obtenu avec 2,5 mol% de catalyseur en effectuant la réaction à 533 K pendant 4 h est le suivant :

$K_2CO_3 > Li_2CO_3 > Na_2CO_3 > KOH > NaOH > CH_3ONa > Ca(OH)_2 > LiOH > MgCO_3 > MgO > CaO > CaCO_3 = ZnO$.

En dépit de la plus forte basicité des hydroxydes par rapport aux carbonates, K_2CO_3 a été trouvé plus actif que KOH. Toutefois, les déterminations de solubilité ont montré que celle de K_2CO_3 est plus élevée dans le glycérol et dans ses polymères que celle de KOH aux températures élevées, ce qui pourrait expliquer les différences d'activité trouvées expérimentalement.

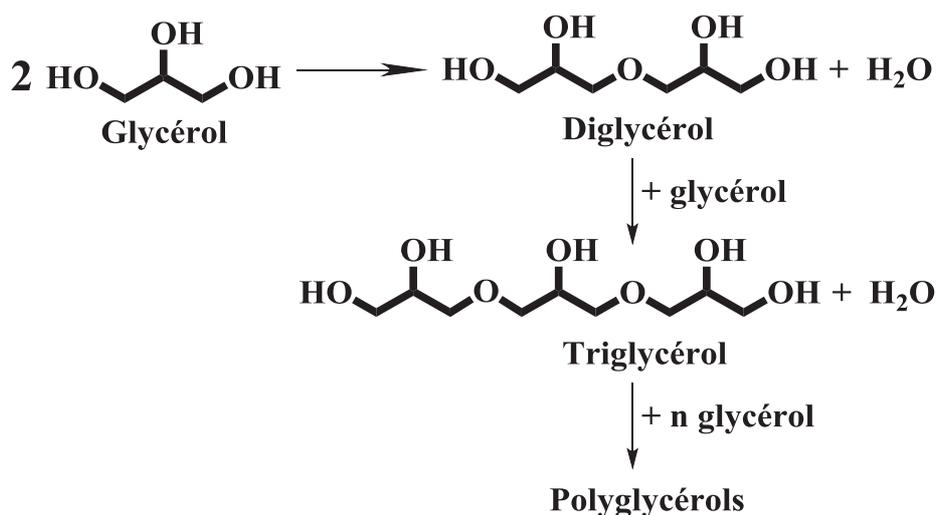


Figure 3 : Schéma de la réaction d'éthérification du glycérol.

De même Cottin et al. [11] ont trouvé que Cs_2CO_3 est moins actif que Na_2CO_3 et K_2CO_3 du fait de la plus faible solubilité de Cs_2CO_3 dans les conditions réactionnelles utilisées (533 K, 4-9 h de réaction).

Richter et al. [12] ont étudié la dimérisation du glycérol en phase liquide en présence de carbonate de césium dans le but d'obtenir du diglycérol linéaire (α,α' -configuration d'isomère). La réaction a été réalisée dans un réacteur batch, à 533 K, à pression atmosphérique et avec des quantités variables de catalyseur (0,1, 0,2 et 0,4% en poids). La conversion complète du glycérol a été obtenue après 24 heures de réaction. La concentration maximale de diglycérol (le produit visé) a été obtenue au temps de réaction intermédiaire (8 h). Ils ont observé les mêmes évolutions de conversion et sélectivité quel que soit le catalyseur utilisé, ainsi que sa quantité. En effet, les auteurs ont systématiquement obtenu 100% de diglycérol linéaire à faible conversion, alors qu'à conversion totale du glycérol, la sélectivité en produit attendu chute à 10% car le diglycérol s'oligomérisé. La sélectivité en diglycérol linéaire diminue donc lorsque la conversion du glycérol augmente comme représenté sur la Figure 4.

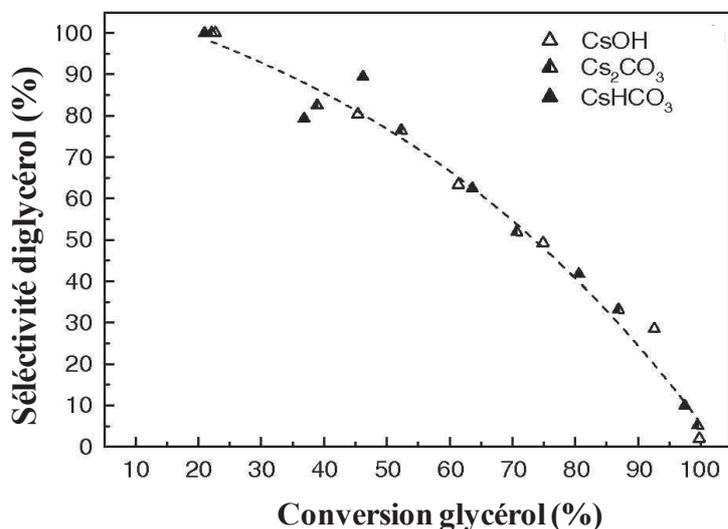


Figure 4 : Evolution de la sélectivité en diglycérol en fonction de la conversion du glycérol à 533 K pour CsOH , CsHCO_3 et Cs_2CO_3 à concentration de Cs identique (1,85 mmol Cs/mol glycérol) [12].

D'autre part, les activités et sélectivités obtenues dans plusieurs travaux récents pour la réaction d'éthérisation du glycérol effectuée avec des catalyseurs basiques homogènes sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Conversions et sélectivités obtenues dans la réaction d'éthérisation du glycérol avec des catalyseurs basiques homogènes.

Catalyseur	m _{cat} , wt%	T, K	Conv. _{glyc.} , % (après t)	S _{di-} , %	S _{tri-} , %	S _{tetra-} , %	S _{di-,50} , %	Réf.
Na ₂ CO ₃	2	513	76 (9 h)	46	34	13	75	[11]
NaOH	2	513	63 (9 h)	60	32	7	no inf.	[11]
Na ₂ CO ₃	2	533	96 (8 h)	24	35	22	75	[13, 14]
Na ₂ CO ₃	2	533	94 (8 h)	27	31	21	no inf.	[15, 16]
Na ₂ CO ₃	2	533	80 (8 h)	31	28	17	no inf.	[17]
Na ₂ CO ₃	no inf.	533	80 (no inf.)	45	36	no inf.	75	[18]
NaHCO ₃	0,2	533	75 (8 h)	27	12	0	30	[19]
CsHCO ₃ ^a	0,4	533	64 (8 h)	23	9,5	2,5	75	[12]
Cs ₂ CO ₃ ^a	0,7	533	71 (8 h)	39	19	6	75	[12]
CsOH ^a	0,3	533	74 (8 h)	32	21	5	75	[12]

^a 1,85 mmol Cs/mol glycérol. S désigne la sélectivité en di-, tri-, et tetraglycérol. S_{di-,50} désigne la sélectivité en diglycérol à 50% de conversion du glycérol.

De l'examen de ces résultats on peut conclure que l'inconvénient majeur des catalyseurs basiques homogènes est la faible sélectivité de la réaction. Des mélanges complexes de produits sont formés. D'autre part, on peut également supposer qu'il s'agit bien d'une réaction consécutive, puisque comme déjà observé précédemment [12] la sélectivité en diglycérol est toujours plus élevée à 50% de conversion du glycérol qu'à la fin de la réaction. C'est donc bien le diglycérol qui s'oligomérisse.

Il est également connu que l'éthérisation du glycérol peut être catalysée par les deux types de catalyseurs: acides et basiques. Barrault et al. ont montré que la réaction catalysée par les catalyseurs basiques homogènes peut être effectuée par un mécanisme de type SN₂ [20]. L'interaction de la base OH⁻ avec un groupement hydroxyle du glycérol conduit à l'augmentation du caractère nucléophile de l'atome d'oxygène. L'attaque par ce glycérol polarisé de l'atome de carbone d'une deuxième molécule du

glycérol conduit à la formation de diglycérol avec élimination d'eau simultanée (Figure 5).

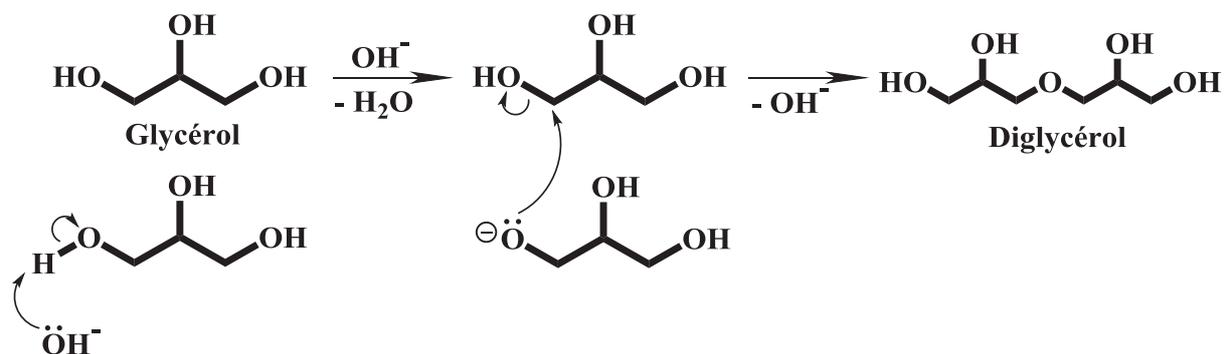


Figure 5 : Schéma du mécanisme de la réaction baso-catalysée d'éthérification du glycérol [18].

Le mécanisme de l'éthérification du glycérol catalysée par un acide est considéré comme étant de type S_N1 . La réaction est alors initiée par la protonation d'un groupement OH terminal du glycérol (Figure 6 - a) [20, 21].

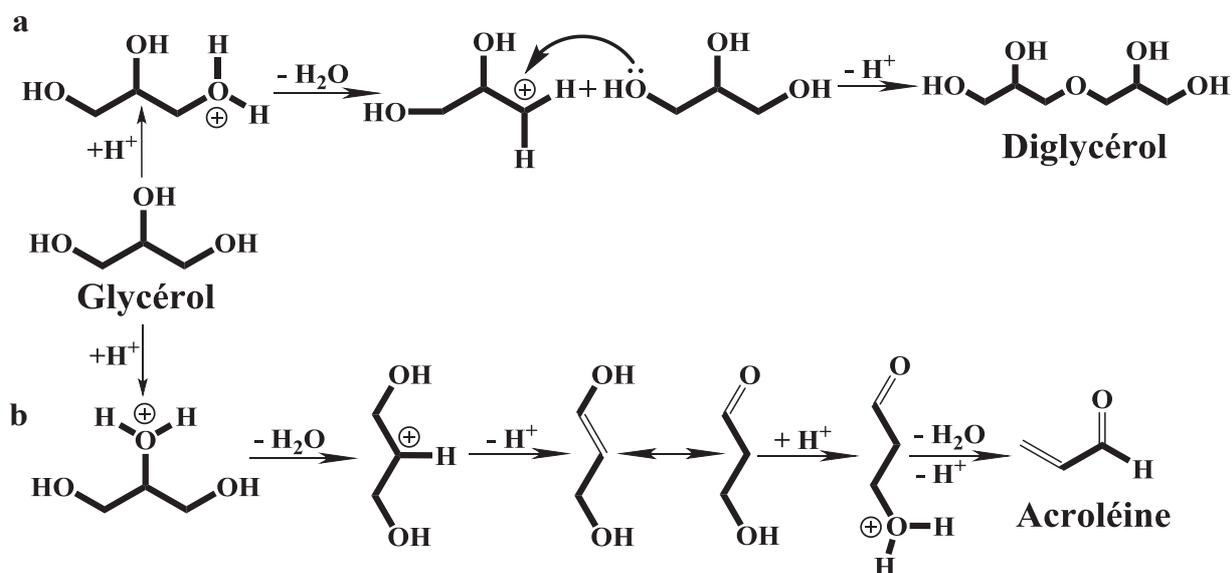


Figure 6 : (a) Mécanisme S_N1 de la réaction homogène d'éthérification du glycérol catalysée par un catalyseur acide [20, 21]. (b) Mécanisme de formation d'acroléine à partir de glycérol [22].

Selon le mécanisme S_N1 , le carbocation formé après départ d'une molécule d'eau, subit l'attaque nucléophile d'un groupement hydroxyle d'une autre molécule du glycérol. Finalement, l'éther formé est déprotoné et la molécule de diglycérol est

obtenue. L'éthérification du glycérol peut aussi s'effectuer par un mécanisme SN_2 , avec attaque nucléophile directe du glycérol protoné par une deuxième molécule de glycérol [18].

Les études rapportées dans la littérature concernant l'éthérification du glycérol en présence de catalyseurs acides homogènes (H_2SO_4 [23] ou acide dodécyl benzène sulfonique [24]) mettent en évidence le fait qu'en milieu acide des réactions secondaires peuvent se produire. Le groupement hydroxyle protoné peut partir sous la forme d'une molécule d'eau. Le carbocation formé libère un proton qui conduit à la formation d'hydroxyaldéhyde. De la même façon, l'acroléine est formée par double déshydratation du glycérol (Figure 6 - b).

Indépendamment de la formation d'acroléine, les catalyseurs acides provoquent la cyclisation des oligomères et des polymères du glycérol [25]. Quelques exemples de ces produits branchés et cycliques sont reportés sur la Figure 7.

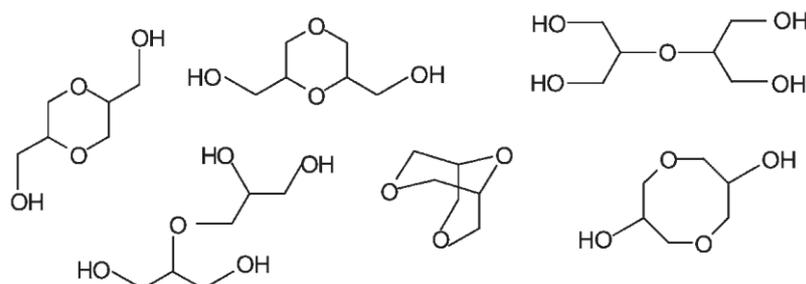


Figure 7 : Exemples de polymères du glycérol branchés et cycliques.

Récemment, Medeiros et al. [23] ont étudié l'éthérification du glycérol à 553 K catalysée par H_2SO_4 . Plus de 90% du glycérol a été transformé après 2 heures de réaction mais la sélectivité pour le tri- et tétraglycérol n'est que de 20% avec 80% de produits non identifiés. Ce résultat confirme que l'éthérification homogène du glycérol catalysée par les acides est non-sélective et, de plus, conduit à des réactions secondaires (déshydratation, cyclisation et oxydation).

En utilisant des catalyseurs solides possédant des pores de diamètre approprié, on peut logiquement s'attendre à avoir une meilleure sélectivité pour cette réaction.

I.1.2. Catalyseurs hétérogènes

Des polymères organiques super-acides (Amberlyst) ont été utilisés pour l'éthérisation du glycérol par Cottin et al. [11]. Dans ce travail ils ont utilisé l'Amberlyst 16 (diamètre de pores 25 nm) et effectué la réaction à 513-533 K à pression atmosphérique. Mais ce type de catalyseur subit une dégradation thermique et pour cela la température d'utilisation recommandée par le fournisseur est de 403 K qui est très basse pour l'oligomérisation du glycérol. Les résultats obtenus par Cottin et al. à 513-533 K confirment la dégradation de ce type des catalyseurs et donc l'impossibilité de les utiliser pour cette réaction.

Afin de réaliser l'oligomérisation du glycérol sur les catalyseurs superacides à basse température, la pression de fonctionnement doit être réduite. Cela a été fait assez récemment [26, 27] à l'aide d'un autre type d'ionomère ayant une stabilité thermique plus élevée, le Nafion[®].

Le Nafion[®] est une résine échangeuse d'ions entièrement fluorée, formée d'une colonne vertébrale ne contenant que des groupes CF_n sur laquelle sont branchés des groupements d'acide sulfonique [28], qui possède un poids moléculaire de 1070 g/mol. Sa force acide est équivalente à celle de l'acide sulfurique 100%. Les auteurs [26] ont utilisé des membranes de Nafion[®] (Nafion NM-112) commercial supportées sur un treillis. Ce treillis a été enroulé sur plusieurs couches et introduit dans un réacteur tubulaire cylindrique en verre pour le connecter via une courte colonne Vigreux au réacteur batch du glycérol. L'évacuation du réacteur a été réalisée par une pompe à huile placée au sommet de l'unité où la condensation des vapeurs de glycérol est effectuée par une colonne à reflux, alors que la condensation de l'eau en dehors de l'unité est effectuée dans un condenseur. Un croquis de l'unité est donné sur la Figure 8.

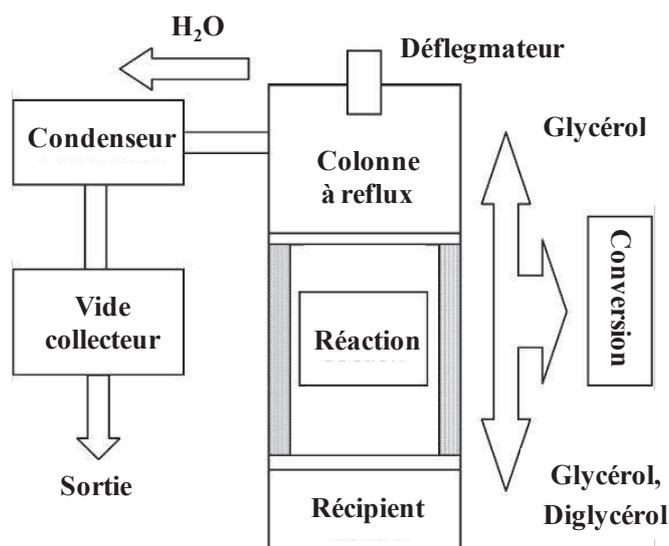


Figure 8 : Configuration du réacteur catalytique (d'après réf. [26, 29]).

Le film de Nafion[®] NM-112 est pré-gonflé dans le glycérol et séché avant installation. La quantité de catalyseur est 0,5-5,0% de la quantité de glycérol. Les résultats expérimentaux obtenus à 433 K sous une pression de 2 mbar confirment qu'avec cette configuration de réacteur un pourcentage élevé de diglycérol linéaire (environ 85%) peut être maintenu à conversion presque complète du glycérol (> 90%), tandis qu'en réacteur batch du fait du contact permanent entre le catalyseur avec le glycérol et les produits liquides la teneur en diglycérol diminue continûment jusqu'à 35% lorsque la conversion du glycérol atteint 85% [26].

Kraft a utilisé les saponites comme catalyseurs dans le but d'obtenir les oligomères du glycérol [30]. La saponite Mg a été rendue acide par échange avec NH_4^+ suivi d'une calcination. L'éthérification du glycérol a été effectuée en batch, à 523 K avec 2,5% en poids de catalyseur. La conversion est de 24% après 24 heures de réaction et atteint 70% après 78 h de réaction avec une sélectivité pour le diglycérol linéaire de 40%, comparable au résultat obtenu à même taux de conversion avec la zéolithe Béta (533 K, 2% en poids de catalyseur) [19].

Des zéolithes acides de type Y ou Béta possédant des pores d'au moins 0,6 nm ont été revendiquées dans un brevet [31] comme étant des catalyseurs efficaces pour la polymérisation du glycérol à des températures comprises entre 423 et 523 K. 50% en poids des polymères obtenus sont des produits cycliques provenant de la réaction entre

deux molécules de glycérol pour donner les 2,5- ou 2,6-bis(hydroxyméthyl)1,4-dioxane.

Au vu des résultats exposés dans la littérature pour les catalyseurs acides, il semble donc préférable de privilégier l'utilisation de catalyseurs basiques afin de diminuer la quantité de produits cycliques et la déshydratation (acroléine). La première famille de catalyseurs basiques utilisée dans l'éthérification du glycérol est celle des zéolithes échangées par des métaux alcalins ou alcalino-terreux.

L'activité de la zéolithe Béta pour l'éthérification directe du glycérol [11] est voisine de celle du carbonate de sodium. En ce qui concerne les sélectivités, les catalyseurs les plus actifs sont aussi les moins sélectifs en diglycérol. Ainsi les zéolithes NaX et CsHY activées à 793 K pendant 8 heures sous air qui ont des activités plus faibles, ont une sélectivité globale en di- et triglycérol plus importante (90% pour un taux de conversion du glycérol de 80% à 533 K après 7 heures de réaction avec 4 pds% de catalyseur) sans formation de produit secondaire tel que l'acroléine. Il a été également montré que l'utilisation de catalyseurs à sélectivité de forme permet de contrôler le degré de polymérisation dans la réaction d'éthérification du glycérol. Par ailleurs, la nature du cation alcalin a un effet important sur les propriétés catalytiques, les meilleurs résultats étant obtenus avec le césium qui induit la basicité la plus élevée [11].

La conversion du glycérol a également été étudiée avec les zéolithes Faujasite et Beta (FAU et BEA) échangées par Na^+ ou Cs^+ , sans solvant en réacteur batch à 533 K pendant 24 heures [19]. A titre de comparaison NaHCO_3 et CsHCO_3 ont également été testés. Tous ces catalyseurs homogènes et hétérogènes manifestent la même tendance avec une diminution de la sélectivité en diglycérol linéaire lorsque la conversion augmente. Le rendement maximal en diglycérol linéaire au bout de 24 heures de réaction est de 30% avec les zéolithes CsY et CsBeta [19]. Les activités des différentes zéolithes suivent l'ordre $\text{X} > \text{Y} > \text{Beta}$, quel que soit le cation alcalin échangé. Il faut surtout signaler l'instabilité structurale des supports zéolithes et le passage de Cs^+ en solution.

L'équipe de J. Barrault s'est particulièrement intéressée à l'utilisation comme catalyseurs de matériaux mésoporeux de type MCM-41 imprégnés ou échangés par

différents cations alcalins ou alcalino-terreux (Li, Cs, La, Na et Mg) pour effectuer la réaction d'éthérisation du glycérol en oligoglycérols [14-16, 32-35]. La réaction a été effectuée sans solvant, à 533 K, avec 2 pds% de catalyseur et sous azote. Pour éliminer l'eau produite pendant la réaction, un système Dean-Stark a été utilisé [15, 34, 35]. Les MCM-41 présentant des surfaces spécifiques de 400 à 1200 m²/g et des tailles de pores de 3 à 4 nm se sont révélés les plus performants pour l'obtention de di- et triglycérol. Ces catalyseurs permettent d'atteindre des rendements en di- et triglycérol de l'ordre de 80% au lieu de 55% avec le carbonate de sodium en homogène [35].

Les catalyseurs imprégnés sont plus actifs et sélectifs que les échangés. De plus, ceux imprégnés par le césium forment peu d'acroléine. Le résultat le plus remarquable est la grande sélectivité de ces catalyseurs pour la coupe di- + triglycérol qui atteint 90% pour une conversion de 80% alors qu'en présence de NaHCO₃ la sélectivité ne dépasse pas les 60% [15]. L'activité augmente avec la quantité de Cs, mais alors la sélectivité pour les di- et triglycérol diminue. Toutefois, on observe que du Cs est présent dans la solution et catalyse la réaction en phase homogène avec bien sûr disparition de l'effet de sélectivité de forme. Il semble toutefois possible de stabiliser le Cs sur le support MCM-41 par addition d'autres cations tels, par exemple, que La³⁺ [36].

Il faut souligner à nouveau ici que le principal inconvénient des zéolithes et des MCM-41 modifiés par les cations alcalins ou alcalino-terreux (Li, La, Na et Mg) est le passage des cations en solution [19, 34]. Donc l'obtention de catalyseurs hétérogènes très actifs et stables demeure toujours un objectif de recherche.

L'éthérisation du glycérol avec les oxydes des métaux alcalino-terreux comme catalyseurs basiques hétérogènes a été étudiée par Weckhuysen et al. [17, 18, 37].

La série d'oxydes MgO, CaO, SrO et BaO de faibles surfaces spécifiques (< 5 m²/g) a été utilisée dans la réaction d'éthérisation du glycérol effectuée sans solvant à 493 K, pendant 20 heures avec 2 pds% de catalyseur [18, 37]. L'eau a été soutirée pendant la réaction au moyen d'un système Dean-Stark. La conversion du glycérol augmente avec la basicité du catalyseur puisqu'on observe l'ordre d'activité suivant: MgO << CaO < SrO ≈ BaO. La conversion maximale (80%) a été observée avec BaO et SrO à 493 K après 20 h de réaction (Figure 10 - a), avec une sélectivité en diglycérol de 40%. La conversion du glycérol est presque doublée lorsqu'elle est

catalysée par du CaO colloïdal (CaOA) dont la surface spécifique est de $54 \text{ m}^2/\text{g}$. Les évolutions de la sélectivité en diglycérol en fonction de la conversion correspondent à celles précédemment observées avec un maximum de diglycérol obtenu à faible conversion (Figure 9 - b). Ce résultat confirme le caractère consécutif de cette réaction où les oligomères contenant plus de trois unités de glycérol sont formées via les dimères.

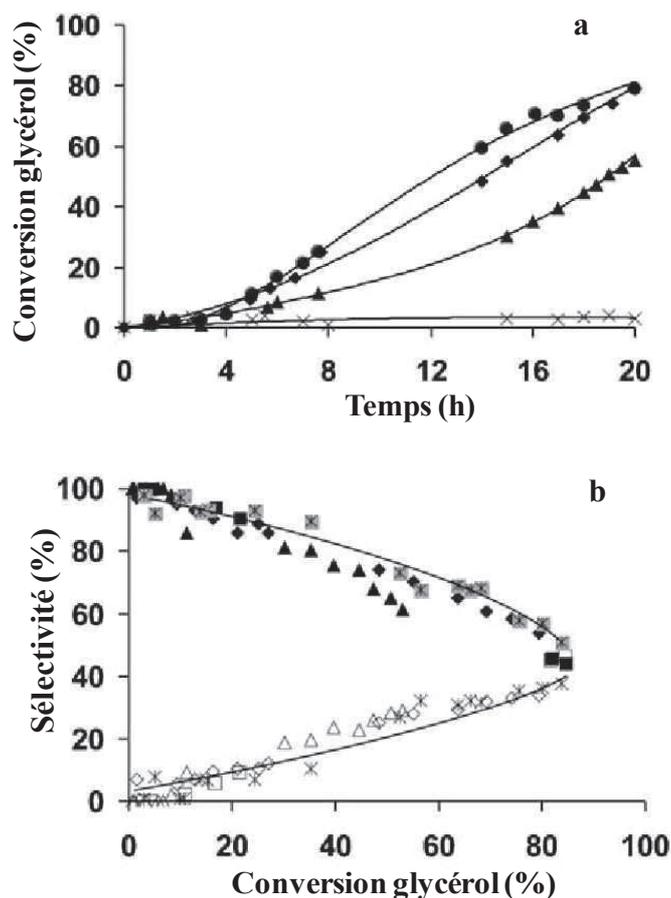


Figure 9 : (a) Conversion du glycérol (%) à 493 K en fonction du temps pour BaO (●), SrO (◆), CaO-A (▲), and MgO (x). (b) Sélectivité (%) en diglycérol pour BaO (◆), SrO (■), CaO-A (▲) et Na₂CO₃ (■) et en triglycérol pour BaO (◇), SrO (□), CaO-A (Δ) et Na₂CO₃ (x) en fonction de la conversion du glycérol (%) [18].

En faisant varier, par l'intermédiaire des conditions de synthèse, l'acido-basicité de plusieurs échantillons de CaO, il a été montré que celui possédant la plus forte acidité de Lewis présentait une activité comparable à celle de BaO. Ceci confirme l'implication des sites acides de Lewis dans la réaction d'éthérification [18]. Il est de ce fait postulé que les ions métalliques de surface de faible coordination participent au mécanisme baso-catalysé par activation des groupements hydroxyles partants. Un tel

mécanisme, impliquant à la fois des sites acides et basiques a été proposé dans de nombreuses autres réactions. Donc le mécanisme proposé pour les catalyseurs basiques homogènes (Figure 5) et impliquant uniquement des sites basiques ne peut être retenu pour expliquer le comportement des catalyseurs hétérogènes.

Le départ des groupements OH⁻ peut être facilité par une élévation de la température. Le mécanisme proposé pour la réaction baso- et acido-catalysée d'éthérification du glycérol est reporté dans la Figure 10 où le groupement OH est activé par le site acide de Lewis pendant l'attaque nucléophile d'une autre molécule de glycérol [18]. La validité de ce mécanisme a depuis été confirmée par des études de modélisation [17].

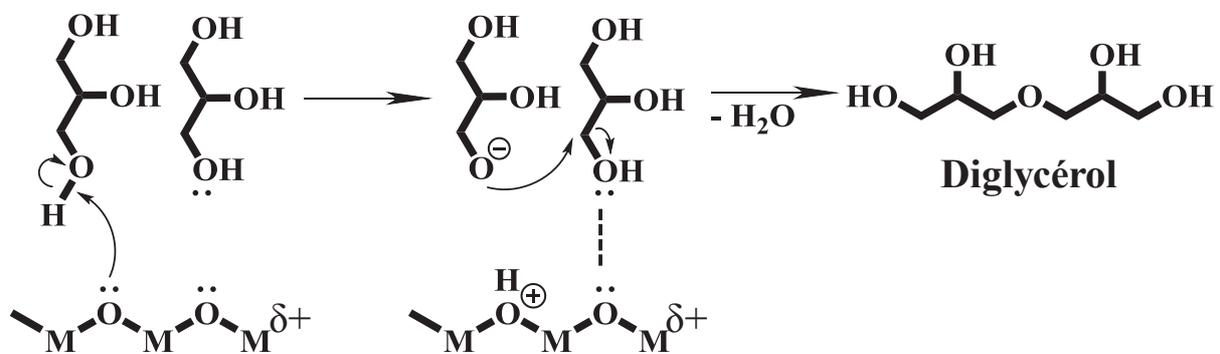
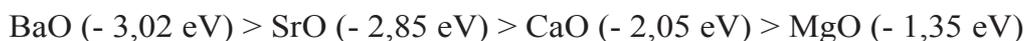


Figure 10 : Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction baso- et acido-catalysée d'éthérification du glycérol sur un catalyseur hétérogène [18].

Une corrélation entre la basicité des atomes d'oxygène du réseau des différents oxydes et l'énergie d'adsorption du glycérol a été mise en évidence par des calculs DFT [17]. L'échelle obtenue est la suivante:



Toutes les interactions présentent un caractère exothermique. Plus la basicité des oxydes alcalino-terreux est élevée plus l'adsorption est exothermique et la dissociation du glycérol favorisée. Par conséquent, cette dernière augmente selon l'ordre: MgO (non-dissocié) < CaO (partiellement dissocié) < SrO (partiellement dissocié) < BaO (complètement dissocié). La topologie de la surface et donc la présence des défauts de surface jouent un rôle clé dans ce mécanisme. L'énergie d'adsorption du glycérol est plus élevée (- 3,78 eV) sur les arêtes des particules de CaO que sur leurs faces et la molécule est plus facilement déprotonée [17].

Enfin, il faut souligner que les réactions d'éthérisation directe du glycérol effectuées jusqu'ici, n'ont jamais conduit à des polymères linéaires ou branchés présentant des degrés de polymérisation (DP_n) supérieurs à 10 unités glycérol en raison des réactions secondaires précédemment mentionnées.

I.1.3. Obtention de polyglycérols possédant plus de 10 unités monomères

L'obtention de polyglycérols possédant en moyenne plus de 10 unités monomères suscite un grand intérêt de par leurs propriétés de matériaux polymères et non d'oligomères. A ce jour, la seule stratégie envisageable permettant la synthèse de tels polymères est la polymérisation anionique (catalyse basique) par ouverture de cycle du glycidol, un dérivé du glycérol [38-44]. Le choix de cette voie permet de limiter au maximum les réactions secondaires de cyclisation (absence de macrocycles) et conduit ainsi à la formation de polyols hyperbranchés de masse molaire allant jusqu'à $M_n = 6500$ g/mol avec un degré de polymérisation (DP_n) de 80 correspondant au nombre moyen de motifs que comporte le polymère. Ces polyéthers hyperbranchés non seulement conduisent à des polymères totalement hydrophiles, caractérisés par une absence d'agrégation dans le méthanol, comme cela a été démontré par viscosimétrie et osmométrie, mais s'avèrent aussi être des matériaux très flexibles (températures de transition vitreuse entre 254 et 247 K). D'autre part, ces polymères hyperbranchés possèdent des groupements hydroxyles qui offrent une possibilité de fonctionnalisation en périphérie. Toutefois, il reste des inconvénients majeurs à l'utilisation d'une telle stratégie. Tout d'abord, la synthèse du monomère (le glycidol est une molécule toxique) nécessite deux étapes coûteuses imposant de passer par le carbonate de glycérol comme intermédiaire. D'autre part, la polymérisation anionique en solution (catalyse homogène) est difficilement transposable au niveau industriel. Il est donc nécessaire d'explorer et de découvrir de nouvelles voies d'accès à ces polyglycérols [38-44].

I.1.4. Résumé et conclusions

Nous avons résumé les comportements observés avec les différents catalyseurs évoqués précédemment pour l'éthérisation du glycérol dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des catalyseurs utilisés pour l'éthérisation du glycérol.

Substrat	Catalyseurs		Avantages	Inconvénients
	Type			
glycérol	Acides	Amberlyst [11], H ₂ SO ₄ [23], H ⁺ -saponites [30], zéolithes [31]	Activité	Formation d'acroléine (sous-produit toxique) et de polymères cycliques
glycérol	Basiques homogènes	Hydroxydes, carbonates et hydrocarbonates des métaux alcalins [7-19]	Activité	Mauvaise sélectivité et non recyclable
glycérol	Basiques hétérogènes	M ⁺ /zéolithes* [11, 19], M ⁺ / ou M ²⁺ /MCM-41* [14-16, 32-35], oxydes des métaux alcalino-terreux [17, 18, 37]	Sélectivité et régénération de catalyseurs	- Obtention d'oligomères avec moins que 5 unités - Lixiviation
glycidol	Homogènes	Epoxide RO ⁻ K ⁺ [39]	Formation de polyglycérols > 10 unités	- Toxicité du glycidol - Une étape supplémentaire - Réactions secondaires de cyclisation - Non recyclable

* M⁺ et M²⁺ correspondent aux différents cations alcalins ou alcalino-terreux.

On peut conclure de cette analyse des principaux résultats rapportés dans la littérature concernant la réaction d'éthérisation du glycérol, que l'obtention de catalyseurs hétérogènes actifs et sélectifs pour la polycondensation catalytique directe en vue d'obtenir des polymères contenant plus de 5 unités monomères en évitant les sous-produits toxiques (acroléine) et non-désirables (polymères cycliques) demeure un objectif essentiel.

Ainsi, au vu de l'analyse bibliographique de cette première partie, il semble plus intéressant de s'orienter vers l'utilisation de catalyseurs hétérogènes de type basiques pour réaliser cette réaction.

La seconde partie de ce chapitre traitera donc de formulations de catalyseurs ayant montré récemment des activités intéressantes dans des réactions requérant une basicité élevée, obtenues à partir de lanthane et d'hydroxydes ou carbonates de cations alcalino-terreux dopés par du lanthane.

I.2. Catalyseurs hétérogènes basiques à base de lanthane ou dopés au lanthane

I.2.1. Oxyde de lanthane

L'oxyde de lanthane massique ou supporté sur différents types d'oxydes trouve de nombreuses applications catalytiques dans des réactions de chimie verte, du fait de la basicité élevée de ces matériaux.

L'oxyde de lanthane massique a, en effet, déjà été utilisé comme catalyseur dans la réduction de NO par le méthane en présence d'oxygène [45, 46]. Lacombe et al. [47] ont étudié l'influence de la morphologie de La_2O_3 sur l'activité catalytique dans la réaction de couplage oxydant du méthane. Le caractère basique des oxydes de La a été bien démontré par l'adsorption de CO_2 suivie par calorimétrie [48]. Récemment, des catalyseurs de différentes compositions contenant du lanthane obtenus par diverses méthodes de synthèse ont été comparés dans la réaction de transestérification des triglycérides par le méthanol [49]. Les catalyseurs testés dans cette réaction sont donc les suivants : La_2O_3 obtenu par décomposition thermique du précurseur oxalate; une perovskite obtenue après calcination de lanthane imprégné sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; La_2O_3 supporté ou formant une solution solide avec ZrO_2 ; des oxydes mixtes de type aluminate, titanate et zirconate de lanthane obtenus par flash combustion à partir des nitrates; et enfin La_2O_3 supporté sur charbon actif. Ce dernier s'est révélé être le catalyseur le plus actif pour la transestérification de l'huile de palme par le méthanol à 473 K. L'activité de la réaction effectuée avec ce catalyseur augmente avec la teneur en La_2O_3 de 10 à 50% en poids.

Une série de solides basiques (MgO, CeO₂, La₂O₃ et ZnO) a été testée dans la transestérification du glycérol par le méthyl stéarate [50]. Il a été observé que l'activité de ces catalyseurs oxydes augmente avec leur basicité. La corrélation entre la vitesse de réaction et la basicité des oxydes, particulièrement avec les sites basiques les plus forts, a été observée. Le résultat le plus remarquable a été obtenu avec l'oxyde de lanthane qui a permis d'obtenir une conversion plus élevée qu'avec le catalyseur basique homogène (97% contre 90%). Toutefois, compte tenu des difficultés à contrôler la surface spécifique et les propriétés basiques de cet oxyde (à cause de sa carbonatation facile), MgO a été préféré dans ce travail pour effectuer la transestérification.

Il est connu que le caractère basique de La₂O₃ dépend nettement de ses propriétés structurales et texturales. Cet oxyde est donc très sensible aux conditions de synthèse et de prétraitement. Il est, par exemple, très sensible à la présence d'eau et au CO₂ atmosphérique, qui conduisent à l'hydroxylation et/ou à la formation des espèces carbonates [51]. Le cation La³⁺ forme facilement les espèces hydroxycarbonates comme La(OH)(CO₃) [52]. Un traitement thermique conduit à leur transformation en oxycarbonate (La₂O₂CO₃) et finalement en La₂O₃. Ces décompositions nécessitent des températures de l'ordre de 773 à 973 K pour former La₂O₂CO₃ et 1073 K ou plus pour, dans un deuxième temps, former l'oxyde à partir de l'oxycarbonate [53]. Il faut noter que cette dernière étape est réversible dans une atmosphère contenant CO₂ [54]. Cela explique la forte influence des conditions de prétraitement (calcination, contact avec d'eau) sur l'état chimique de surface des carbonates et oxydes de lanthane commerciaux étudiés par Klingenberg et al. [53, 55]. Turcotte et al. ont ainsi mis en évidence par spectroscopie IR trois formes cristallographiques différentes de La₂O₂CO₃ (quadratique, monoclinique et hexagonale) [54].

La₂O₃ a également été utilisé comme catalyseur pour la synthèse sélective d'esters de phytostérol à partir de stérols naturels et de méthyl ester [56]. Les propriétés acido-basiques du catalyseur (nature, nombre et force des sites actifs) ont été caractérisées par spectroscopie IR. Les résultats obtenus après activation sous O₂ à 873 K ont montré la présence d'espèces carbonates résiduelles monodentées, bidentées, et polydentées. L'adsorption de propyne suivie par spectroscopie IR a permis de mettre en évidence les différentes forces basiques des espèces carbonates qui jouent un rôle

majeur sur l'activité catalytique de La_2O_3 . Ainsi, la synthèse des esters de phytostérol implique des espèces carbonates quasiment ioniques (monodentées) de force moyenne [56].

I.2.2. Oxyde mixtes de lanthane et de Ca ou Mg

Les catalyseurs basiques obtenus à partir des oxydes mixtes de lanthane et de calcium ou de magnésium ont montré une activité remarquable dans une large gamme de réactions [57-64]. Après activation de ces solides, les mélanges de phases oxydes ou carbonates conduisent à l'augmentation de la force et du nombre total de sites basiques, ainsi qu'à une augmentation des surfaces spécifiques par rapport aux oxydes parents simples. Il est suggéré que la forte basicité des catalyseurs mixtes résulte essentiellement d'une synergie entre les phases oxydes ou hydroxycarbonates et de la présence des deux types de sites basiques de Lewis et Brønsted [57, 58].

S. Yan et al. [57] ont préparé un oxyde mixte Ca/La (Ca/La = 3) (obtenu par dissolution dans l'éthanol de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ à pH = 9 et bullage de CO_2) et comparé son activité avec celle des carbonates de Ca et La préparés selon la même voie dans la transestérification d'huiles végétales par le méthanol. Les catalyseurs ont été obtenus par calcination à 1023 K de ces précurseurs. Le catalyseur Ca/La présente une surface spécifique plus élevée ($63 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ contre $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour les oxydes de Ca et La) et un plus grand nombre de sites basiques forts attribués à la présence à la fois de sites de Brønsted et Lewis alors que les carbonates de Ca et La seuls ne possèdent que des sites de Brønsted. Les rendements plus élevés en ester méthylique des acides gras obtenus avec Ca/La ont été attribués à ces caractéristiques texturales et basiques. Un avantage important du catalyseur mixte Ca/La est sa tolérance élevée à l'eau produite lors de la réaction de transestérification. Toutefois, une exposition prolongée à l'air (contact avec CO_2 et H_2O) provoque une restructuration de la surface du catalyseur où ne sont plus observables que les phases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{La}(\text{OH})_3$, ce qui provoque une forte désactivation. Cette forte influence de l'eau et de CO_2 sur les surfaces chimiques des catalyseurs a été confirmée par diffraction de RX.

Les composés mixtes MgLa se sont également révélés très actifs dans de nombreuses réactions de catalyse basique telles que la transestérification d'huiles [58], l'addition de Michael [59], l'époxydation d'oléfines [60], l'isomérisation d'isophorone

[61], la réaction de Wadsworth-Emmons [62], la synthèse de carbonates asymétriques par condensation directe du diéthylcarbonate avec des alcools [63, 64].

Les composés mixtes de Mg et La sont généralement préparés par co-précipitation des chlorures [60] ou des nitrates en milieu alcalin [59, 61, 62].

On observe que pour un rapport théorique Mg/La = 3 en solution le rapport dans le solide est de 4,26 et donc que la précipitation de La n'était pas complète à pH 10 [62]. Le diffractogramme de RX du solide MgLa non calciné (Figure 11) montre un système triphasique contenant du carbonate de lanthane hydraté (78%) et des hydroxydes de magnésium (17%) et de lanthane (4%). Ceci montre qu'une petite fraction de La ne s'est pas carbonatée au contact de l'air. Les auteurs suggèrent donc que le solide est constitué d'une couche d'oxyde de La déposée sur la phase oxyde de magnésium [62].

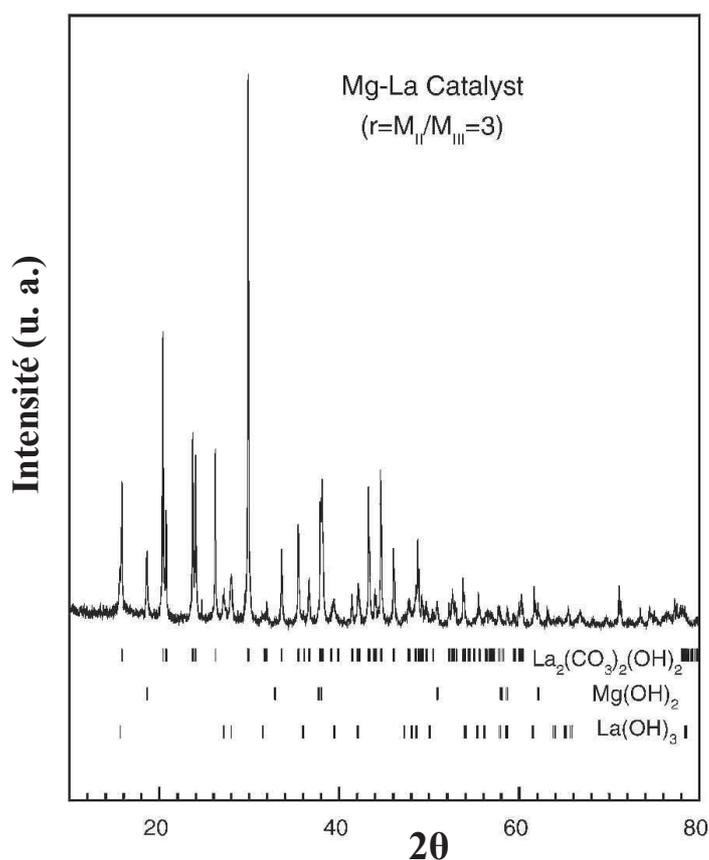


Figure 11 : Diffractogramme de RX de l'oxyde mixte MgLa d'après la référence [62].

La forte basicité du composé mixte Mg/La activé à 673 K a été mise en évidence par adsorption de CO_2 suivie par microcalorimétrie. En effet, cet oxyde mixte

adsorbe environ 15 $\mu\text{mol/g}$ de CO_2 avec une chaleur d'adsorption supérieure à 100 kJ/mol [62].

Cette forte basicité est confirmée par analyse DTA-DTG couplée avec de la spectrométrie de masse qui montre un pic d'émission de CO_2 au dessus de 800 K [52].

Par conséquent, les phases mixtes formées à partir d'oxydes, de carbonates ou d'hydroxycarbonates de lanthane et de cations alcalino-terreux offrent d'intéressantes propriétés basiques avec notamment la possibilité d'atteindre des forces élevées. La présence de plusieurs phases cristallines de natures différentes permet d'augmenter le nombre des sites de défauts aux interfaces et de varier la proportion de sites de Brønsted et Lewis. Une amélioration de ces propriétés peut donc être attendue d'une augmentation des surfaces spécifiques de ces matériaux et d'une plus grande dispersion des phases cristallines constitutives. Or, récemment, de petites particules d'oxydes et d'oxydes mixtes de métaux de transition et de calcium ont été obtenues par une voie de synthèse utilisant les gels ionotropiques d'alginate comme précurseurs [65]. Cette approche faisant appel à un polymère naturel, nécessitant des températures moins élevées que les méthodes classiques d'obtention de tels solides, offrant de larges possibilités de varier les compositions et les stœchiométries et enfin pouvant donner lieu à des morphologies particulières, a particulièrement retenu notre attention.

Nous nous attacherons dans la dernière partie de ce chapitre à décrire les structures des alginates et les principales propriétés intéressantes pour la préparation de nouveaux oxydes mixtes basiques.

I.3. Solides préparés à base d'alginate

Les alginates ont été obtenus pour la première fois par Stanford en 1883 [66], par extraction alcaline de l'algue brune, procédé utilisé pour l'extraction de l'iode.

C'est aux Etats-Unis qu'a démarré la production des alginates à l'échelle industrielle vers 1930. En 1955, on a déterminé que les alginates sont des polymères constitués de deux types d'unités: β -D-mannuronates, notées M, et α -L-guluronates, notées G [67].

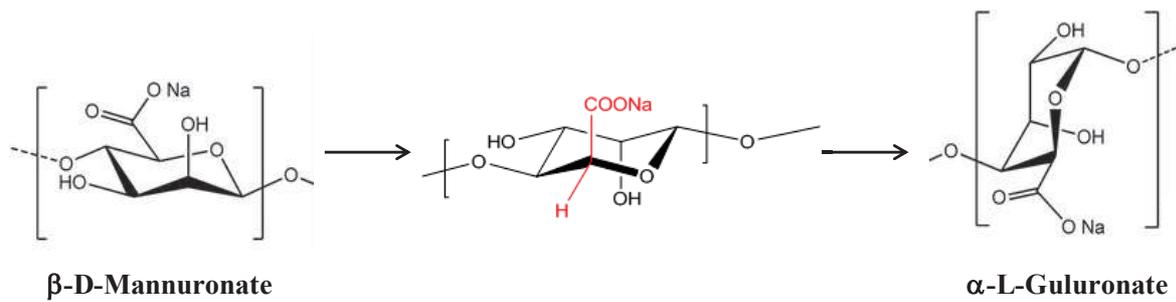


Figure 13 : Schéma de la biosynthèse de l'alginate (épimérisation contrôlée en C₅ d'un polymannuronate).

La répartition des monomères est très importante car elle détermine les propriétés gélifiantes des alginates.

Les alginates gélifient en présence de cations divalents ou de valence plus élevée et en milieu acide [74] (généralement $\text{pH} \leq 2$). Parmi les agents de gélification, on trouve:

- Les cations alcalino-terreux [75]: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} mais pas Mg^{2+} ;
- Les cations de la première série de métaux de transition [75]: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} et les éléments de la même colonne que ce dernier : Cd^{2+} et Hg^{2+} ;
- L'ion argent Ag^+ [76];
- Le fer (III) Fe^{3+} [77];
- Les cations plomb Pb^{2+} [75] et aluminium Al^{3+} [78];
- Les cations trivalents de lanthanides [79-81].

Pour représenter les phénomènes mis en jeu lors de la gélification par le calcium, il a été proposé dans les années 1970 le modèle dit « boîte à œufs » (Figure 14) [82]. La gélification s'obtient par formation d'un réseau tridimensionnel. Les gels d'alginates se forment par association de zones plissées par des ions Ca^{2+} neutralisant deux charges négatives sur deux ensembles macromoléculaires différents.

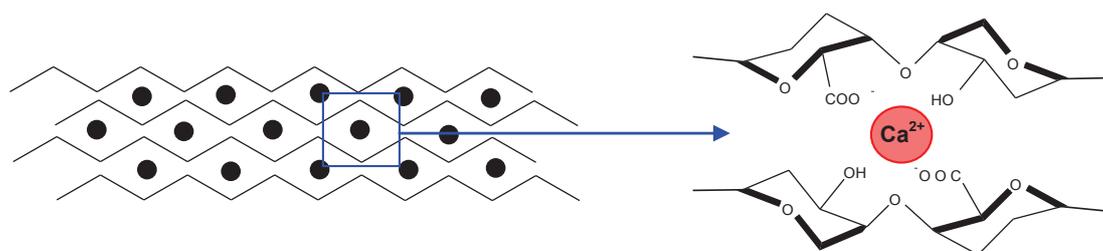


Figure 14 : Schéma de la gélification de l'alginate par le calcium.

L'interaction avec le calcium s'effectue plus facilement avec les régions renfermant une forte proportion d'acide guluronique (20 à 30 résidus) car ils forment des cavités électronégatives dont la taille et la géométrie permettent l'accès de l'ion calcium. La coordination avec le calcium s'effectue par interaction avec les oxygènes du COOH en position C₆ du cycle pyranique, la liaison glycosidique, et enfin avec les deux fonctions hydroxyles.

Dans la fabrication des gels, il y a d'abord une dimérisation d'une molécule d'alginate par la partie guluronique, puis une agrégation ultérieure des dimères obtenus par d'autres ions calcium. Les séquences polymannuroniques ou les séquences mixtes cassent l'ordonnancement spatial et permettent l'association avec plusieurs chaînes (réseau tridimensionnel). Les qualités du gel obtenu dépendent donc des structures des chaînes mais aussi des cations.

Dans la série des cations alcalino-terreux, le modèle « boîte à oeufs » avec les blocs G, très étudié avec le calcium, a été étendu au strontium et au baryum. Toutefois, on peut constater des différences notables dans leur comportement [83]: il semble qu'en plus des blocs G, le calcium puisse également interagir fortement avec les blocs alternés M-G, le strontium avec les blocs M et le baryum ne montre pas d'interaction préférentielle.

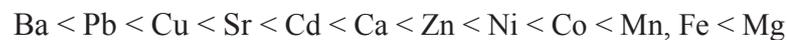
Le cas du magnésium est très particulier car l'alginate de magnésium est soluble dans l'eau [84, 85] ce qui rend impossible la préparation des gels d'alginate avec ce cation. La diffusion statique de la lumière [86] et le dichroïsme circulaire [87] ne montrent aucune différence entre une solution d'alginate de sodium ou de magnésium. Par contre, des mesures calorimétriques [87] prouvent l'existence d'une légère interaction spécifique des ions magnésium pour l'alginate. Cette interaction spécifique est suffisamment faible pour ne pas apparaître en RMN ¹³C [88]. On peut supposer que Mg²⁺ est trop petit pour induire la dimérisation des chaînes d'alginate.

Au vu des différents mécanismes de gélification, on peut s'attendre à ce que les cations n'aient pas tous les mêmes affinités pour les alginates.

Dès 1960, une étude d'échange cationique par le sodium a mis en évidence une différence de comportement entre les cations alcalino-terreux et ceux des métaux de transition [89]. En effet, dans le cas du calcium et du baryum, le taux d'échange dépend clairement de la source d'alginate, alors qu'il n'en dépend presque pas dans le cas du zinc et du cuivre. Les mécanismes d'affinité vis-à-vis des deux types d'uronates semblent alors bien différents selon la nature du cation.

Des classements sont rassemblés dans deux études réalisées en 1965, puis en 1998 [75]: on y trouve des affinités relatives mesurées par dialyse ou par pH-métrie après ajout d'un cation à un alginate à moitié protoné. D'autre part, la quantité d'ions nécessaire pour gélifier un système (point de gel) est également discriminante. Elle est mesurée par viscosimétrie.

Indépendamment du type d'alginate, la concentration de cation nécessaire pour former le gel avec l'alginate augmente dans l'ordre [75]:



Cet ordre est différent de celui qui a été établi précédemment [90] en ne considérant que les affinités des cations pour l'alginate. Cela confirme que la précipitation de l'alginate par les cations ne dépend pas seulement de leur affinité pour l'alginate mais également de la capacité du cation à former le gel.

La gélification par les cations trivalents est encore plus difficile à expliquer. Les analyses élémentaires permettent de dire que les complexes de lanthanides atteignent une stoechiométrie mettant en jeu trois unités uroniques par cation [81]. Les mesures RMN-¹H sur un complexe d'euporium avec un mono-uronate confirment cette hypothèse (Figure 16) [91, 92].

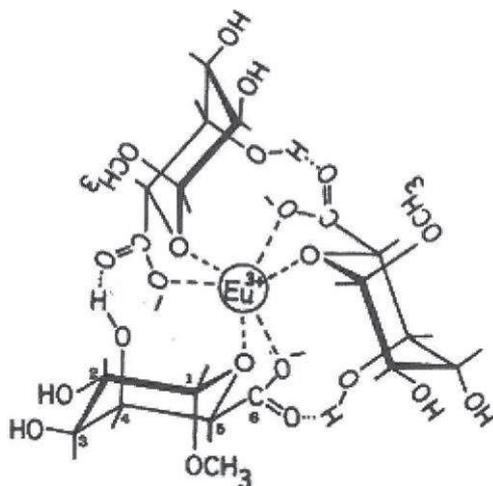


Figure 15 : Schéma du complexe d'euprium avec trois molécules de mono-uronate [92].

Les mesures d'affinité [79] et les modifications des spectres en RMN du carbone 13 [80] montrent une préférence pour les unités G mais, en même temps, une forte interaction avec les unités M.

Récemment, de petites particules d'oxydes et d'oxydes mixtes ont été obtenues par une voie de synthèse utilisant les gels ionotropiques d'alginate comme précurseurs [65, 93]. Le contenu en cation peut atteindre $5,6 \text{ mmol g}^{-1}$, ce qui correspond à la capacité d'échange maximale de l'alginate. La décomposition complète des entités organiques des gels se produit au-dessous de 723 K lorsque les cations de gélification sont de la famille des métaux de transition catalysant les réactions de dégradation oxydante. Ces températures peu élevées permettent d'obtenir les phases oxydes ou carbonates des cations de gélification bien dispersées, comme ceci a été montré dans le cas de ZnO [94], NiO, CuO, Co_3O_4 , CaCO_3 et des oxydes mixtes Co-Mn [65] et Cu-Mn [93]. L'avantage de cette voie de synthèse est aussi que l'alginate, qui forme facilement les hydrogels, peut être sous forme de structures nanométriques (Figure 17).

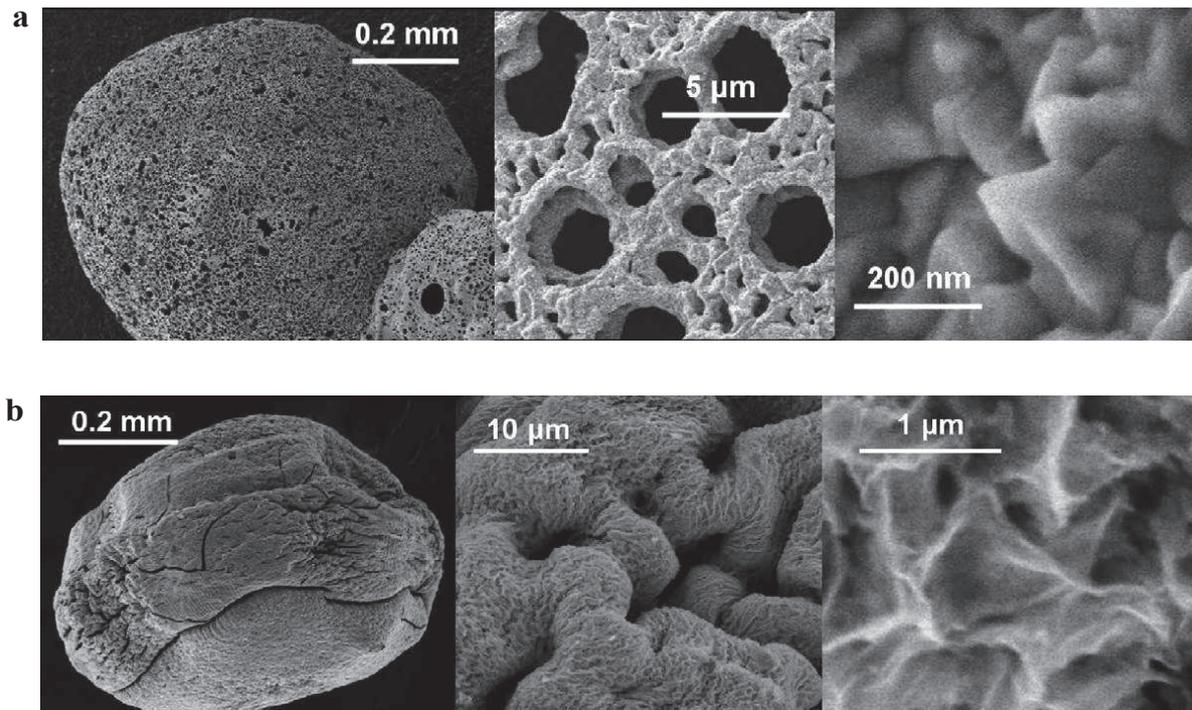


Figure 16 : Clichés MEB des sphères d'aérogel calcinées (a) CuO et (b) Co₃O₄ [65].

Pour l'obtention de gels mixtes contenant deux cations de métaux, on peut utiliser trois méthodes différentes. Chacune, avec ses particularités, permet d'obtenir des matériaux de compositions contrôlées. Selon la méthode, des rapports cationiques similaires peuvent conduire à des propriétés texturales différentes.

La première méthode qu'on appelle « co-gélification » consiste à préparer une solution de gélification contenant dès le départ les deux sels métalliques désirés dans des proportions données.

La deuxième méthode pour préparer des gels mixtes consiste à introduire le second cation après une étape de pré-gélification avec un premier cation. Cet échange peut se faire en solution en plongeant des billes homo-cationiques dans un bain contenant une quantité donnée du second cation. Déjà utilisée pour des différents hydrogels [95], cette méthode a été mise en œuvre pour aller bien au-delà et atteindre jusqu'à 75% d'échange atomique.

Très récemment, une troisième méthode d'obtention de gels mixtes totalement originale a été proposée dans notre laboratoire [96]. Elle peut être désignée comme la méthode de « mélange de billes ». Pour cela deux hydrogels sont préparés séparément, chacun avec un métal donné. Ils sont ensuite rincés dans plusieurs bains d'eau distillée, puis les billes sont mélangées dans un minimum d'eau distillée et laissées sous agitation minimale.

Quelle que soit la méthode utilisée, l'étape de gélification joue un rôle déterminant dans les propriétés texturales des aérogels. Dans le cas de la co-gélification, les surfaces spécifiques proviennent de l'influence de chaque cation sur la morphologie. Cette dernière n'est pas leur simple sommation. Lorsque le second cation est introduit après maturation d'un gel homo-cationique, l'échange en solution conduit à une structuration héritée de la première étape, quelle que soit la composition finale obtenue. Par contre, lors du mélange de billes, ce résultat n'est valable que pour le couple Mn – Co qui s'équilibre très vite alors que les gels au cuivre et au nickel voient leur structuration perturbée par la mise en contact [96].

La mode de séchage a aussi une grande influence sur les propriétés structurales et texturales des matériaux obtenus à base d'alginate.

Les billes hydrogels d'alginate (Figure 18 - a) sont obtenues par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'alginate dans une solution contenant les cations des métaux. La gélification est instantanée. Ces hydrogels contiennent environ 98% d'eau en masse. Ils peuvent être séchés de différentes façons [97]. Par évaporation, les forces de capillarité exercées sur le réseau de polymère entraînent sa contraction vers un matériau dense appelé « xérogel » (Figure 18 - c). Pour éviter ces effets de tension superficielle, il faut empêcher la formation d'un ménisque dans les pores. Pour cela, on peut éliminer le solvant en conditions supercritiques [98]. Le dioxyde de carbone est couramment utilisé car son point critique est facile d'accès (304,5 K et 73 bars). Il faut donc remplacer l'eau par le CO₂ liquide. Les deux solvants n'étant pas miscibles, on procède à un échange intermédiaire de l'eau par de l'éthanol (formation d'un « alcogel »). Après passage dans le dioxyde de carbone liquide et son élimination au-delà du point critique, on récupère finalement un « aérogel » (Figure 18 - b).

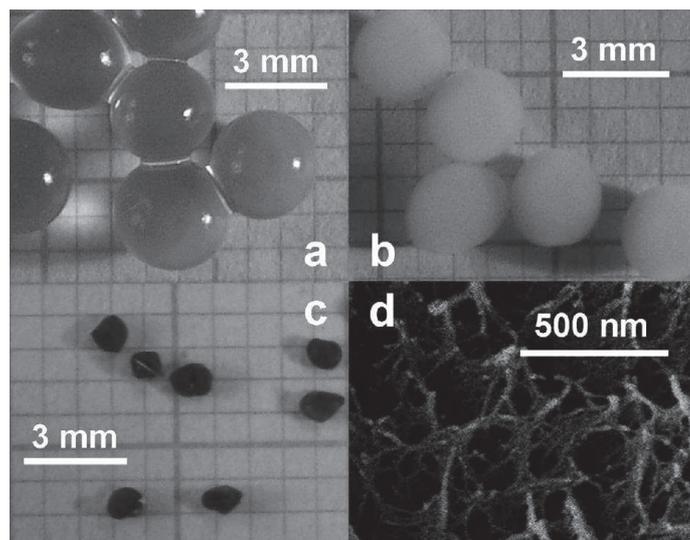


Figure 17 : Cu alginate: (a) sphères d'hydrogel, (b) sphères d'aérogel, (c) sphères de xérogel et (d) structure interne des sphères d'aérogels [65].

Un suivi morphologique par SAXS révèle que la structure secondaire des gels de calcium change très peu de l'hydrogel à l'aérogel [99, 100]. Ce dernier présente également une morphologie fibrillaire. En effet, le séchage supercritique produit des aérogels qui préservent la dispersion du polymère.

A la suite de cet aperçu de la littérature, il apparaît que des gels ionotropiques d'alginate formés par la complexion des différents cations conduisent à des matériaux de grandes surfaces spécifiques et de morphologie intéressante et sont donc très prometteurs comme précurseurs de catalyseurs basiques. Pour cela le choix des cations de gélification va s'orienter vers les alcalino-terreux mais aussi, en fonction de ce qui a été rapporté précédemment concernant les propriétés basiques de l'oxyde de lanthane et des composés mixtes de lanthane et d'alcalino-terreux, vers ces différents cations, soit, seuls, pour donner les oxydes correspondant, soit mélangés en proportions déterminées pour donner les oxydes mixtes.

I.4. Conclusions

Au vu de l'analyse bibliographique rapportée ci-dessus on peut conclure que l'obtention de catalyseurs hétérogènes actifs et sélectifs pour la polycondensation catalytique directe du glycérol en vue d'obtenir des polymères contenant plus de 5 unités monomères, en évitant les sous-produits toxiques (acroléine) et non-désirables (polymères cycliques), demeure un objectif essentiel. Il semble par ailleurs plus

intéressant de s'orienter vers l'utilisation de catalyseurs hétérogènes de type basiques pour réaliser cette réaction.

Les catalyseurs obtenus à partir de lanthane ou d'hydroxydes ou carbonates de cations alcalino-terreux dopés par du lanthane ont montré récemment des activités intéressantes dans des réactions requérant une basicité élevée. Toutefois, ils présentent des surfaces spécifiques et des dispersions des phases oxydes et/ou carbonates très faibles. Pour pallier ces inconvénients, la synthèse de nouveaux catalyseurs en utilisant les ionogels d'alginate comme précurseurs peut être envisagée car cette voie originale peut conduire à des matériaux de grandes surfaces spécifiques et de morphologie intéressante. Cela est donc très prometteur pour l'obtention des catalyseurs basiques visés. De plus, l'utilisation d'alginate est très intéressante du point de vue écologique car cette voie respecte les principes de la « Chimie Verte » puisqu'elle fait usage d'un polysaccharide naturel issu des algues brunes.

Dans ce contexte, le présent travail se fixe comme objectif majeur d'obtenir des catalyseurs hétérogènes basiques à base d'alginate, actifs et sélectifs pour la polycondensation catalytique directe du glycérol en vue d'obtenir des polymères contenant plus de 5 unités monomères exempts de sous-produits toxiques (acroléine) et non-désirables (polymères cycliques).

La suite de ce mémoire rapportera donc dans le Chapitre II la préparation des précurseurs de catalyseurs pour lesquels nous avons choisi d'associer dans la composition les cations lanthane et alcalino-terreux. Deux méthodes de préparation seront utilisées : la co-précipitation en milieu alcalin et la voie originale à partir d'alginate. Les propriétés structurales et texturales de ces différents solides seront étudiées par diffraction de Rayons X (DRX), énergie dispersive des rayons X (EDX), volumétrie à l'azote et microscopie électronique. Un intérêt particulier sera porté aux propriétés des gels d'alginate avec les cations lanthane et les cations alcalino-terreux qui n'ont jamais été étudiés auparavant.

Le Chapitre III sera consacré à l'étude des catalyseurs obtenus par l'activation thermique à 873 K des précurseurs décrits dans le Chapitre II. Les compositions et les propriétés structurales et texturales de ces différents solides calcinés seront étudiées par spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX), volumétrie à l'azote, diffraction

de Rayons X (DRX) et microscopie électronique. La basicité des catalyseurs sera évaluée dans la réaction test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2ol (MBOH) [101] et, pour certains d'entre eux, par spectroscopie infrarouge et adsorption d'acétonitrile comme molécule sonde.

Enfin, le Chapitre IV concernera l'application des catalyseurs dans la polycondensation du glycérol. Ce Chapitre débutera par une étude de l'activité d'une large gamme de solides aux propriétés basiques bien connues dont la préparation est précisée dans l'Annexe I. Ces premiers résultats catalytiques confirmant l'intérêt des catalyseurs solides contenant du La et du magnésium, la deuxième partie du Chapitre IV sera consacrée à étudier l'activité catalytique des catalyseurs rapportés dans le Chapitre III dans la polycondensation du glycérol à 533 K.

**Chapitre II : Préparation et caractérisation des
précurseurs de catalyseurs**

II.1. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la préparation des précurseurs de catalyseurs pour lesquels nous avons choisi d'associer dans la composition les cations lanthane et alcalino-terreux. Nous rapporterons les propriétés structurales et texturales de deux séries de composés mixtes préparés respectivement par co-précipitation et à partir d'ionogels d'alginate.

La première famille de solides obtenus par co-précipitation des cations en milieu alcalin, sera préparée comme cela a déjà été décrit dans la littérature pour les composés mixtes de type Mg/La et Ca/La [57, 58, 60-64].

La seconde famille de précurseurs utilise les gels ionotropiques d'alginate gélifiés en présence du cation lanthane ou d'un cation alcalino-terreux pour donner des hydrogels. Les hydrogels mixtes sont ensuite obtenus par échange en milieu aqueux du cation de gélification des hydrogels monocationiques par le deuxième cation choisi. Enfin le séchage des hydrogels sera effectué selon deux méthodes :

- i) par substitution de l'eau des hydrogels par l'éthanol, lui-même remplacé ensuite par le CO₂ liquide éliminé en condition supercritique. Cette méthode est analogue à celle utilisée précédemment au laboratoire [65].
- ii) par évaporation de l'eau au moyen d'un évaporateur rotatif.

Les propriétés structurales et texturales de ces différents solides seront étudiées par diffraction de Rayons X (DRX), énergie dispersive des rayons X (EDX), volumétrie à l'azote et microscopie électronique.

II.2. Préparation des solides

II.2.1. Par co-précipitation

Les solides préparés par co-précipitation à pH constant ont été obtenus à partir de nitrate de La³⁺ et des nitrates des cations alcalino-terreux ($M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) comme sels précurseurs. Pour cela 500 mL d'une solution aqueuse contenant Mg(NO₃)₂, 6 H₂O (ou Ca(NO₃)₂, 4 H₂O; Sr(NO₃)₂; Ba(NO₃)₂) (0,774 M) et La(NO₃)₃, 6 H₂O (0,258 M) ($M^{2+}/La^{3+} = 3$) sont versés goutte à goutte avec une burette

dans 520 mL d'une solution aqueuse contenant KOH (1,92 M) et K_2CO_3 (0,50 M) en maintenant le pH à 10.

Après précipitation, le solide obtenu est filtré sur büchner et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit neutre.

Après séchage à l'étuve à 373 K les solides recueillis sont conservés à l'air.

II.2.2. Par gélification d'alginate

Dans un premier temps seront préparées des billes d'hydrogels monocationiques qui par échange cationique ultérieur en milieu aqueux conduiront aux hydrogels mixtes. Comme souligné précédemment, à cause de la faible solubilité de l'eau dans le CO_2 liquide, il est nécessaire de former d'abord les alcogels intermédiaires par échange de l'eau contenue dans les billes par de l'éthanol.

Lorsque les alcogels sont séchés par évaporation sous vide (dans un évaporateur rotatif par exemple), les forces de capillarité exercées sur le réseau de polymère entraînent sa contraction pour former un matériau dense appelé xérogel. En revanche, lorsque l'on remplace l'éthanol contenu dans l'alcogel par du CO_2 éliminé ensuite en conditions supercritiques, les effets de tensions superficielles sont alors supprimés et le matériau obtenu alors est un aérogel.

II.2.2.1. Billes d'hydrogels

Les billes d'alginate gélifiées par La^{3+} ou M^{2+} sont obtenues par addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'alginate à 2% en poids (Protanal LF 200S - 63% d'unités guluroniques) dans une solution 0,05 M de $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ (Aldrich) ou 0,1 M de $M^{II}(NO_3)_3 \cdot y H_2O$, à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille de 0,8 mm de diamètre. La gélification est instantanée dès le contact de la goutte avec la solution cationique. La coulée doit être régulière, afin d'obtenir une bonne reproductibilité, et doit être dispersée dans toute la surface du cristalliseur afin d'éviter que les billes ne s'agglutinent dès leur formation. Les microsphères d'hydrogels sont laissées dans la solution de gélification pendant 15 h. Ces billes ont un diamètre similaire d'environ 3 mm.

II.2.2.2. Échange cationique des billes d'hydrogels

L'échange cationique de La^{3+} par M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) est effectué sur les microsphères d'hydrogel de La^{3+} préalablement séparées de la solution de gélification et lavées 4 fois pendant 15 min dans des bains d'eau distillée. Pour cela, les microsphères sont placées dans une solution aqueuse de $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ contenant les quantités de M^{2+} correspondant aux rapports atomiques $\text{M}^{2+}/\text{La}^{3+}$ reportés dans le Tableau 3 et agitées avec un barreau aimanté pendant 24 h (Figure 18 - a).



Figure 18 : Synthèse d'un gel mixte (a) $\text{La}^{3+}/\text{M}^{2+}$ et (b) $\text{M}^{2+}/\text{La}^{3+}$ par échange.

L'échange cationique des microsphères d'hydrogel de M^{2+} par La^{3+} (Figure 18 - b) est effectué en utilisant une solution aqueuse de $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ contenant une quantité de La^{3+} correspondant aux rapports atomiques $\text{M}^{2+}/\text{La}^{3+}$ reportés dans le Tableau 3.

II.2.2.3. Alcogels. Séchage des billes d'alcogels

Pour l'obtention des alcogels les microsphères d'hydrogels sont filtrées sur fritté et introduites dans des bains aqueux d'éthanol de concentrations croissantes (10%-30%-50%-70%-90%-100%) pendant 15 min à chaque opération. Après le dernier bain, les billes sont placées dans de l'éthanol anhydre et conservées ainsi jusqu'au séchage.

L'éthanol est ensuite remplacé par le CO_2 liquide et l'aérogel est formé par le séchage en conditions CO_2 supercritique à 313 K dans un appareil Polaron 3100 (Figure 19), à 312 K (85 bar). Après une détente contrôlée (à débit constant, inférieur à 100 L/h) jusqu'à pression atmosphérique, on récupère un aérogel.



Figure 19 : Sécheur supercritique Polaron 3100.

Les xérogels sont formés par le séchage des microsphères d'alcogels sous vide dans l'évaporateur rotatif.

Le schéma de principe représentant la préparation des microsphères monocationiques d'aérogel et de xérogel d'alginate de lanthane est donné sur la Figure 20.

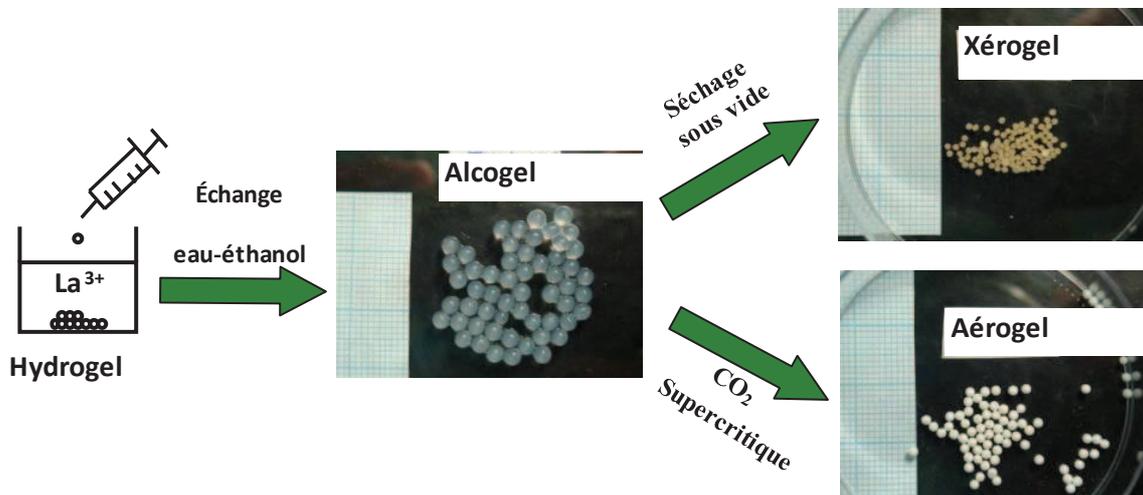


Figure 20 : Schéma de la synthèse des billes d'alginate gélifiées par le lanthane.

Sur la Figure 21 sont reportés les clichés des billes d'aérogel et de xérogel obtenues à partir de l'échantillon d'alcogel contenant les cations Mg^{2+} et La^{3+} (La/Mg_{alg}). Des sphères d'hydrogels de taille assez similaire (3 mm) sont obtenues après la gélification, c'est-à-dire après l'addition des gouttes de la solution d'alginate dans la solution de La^{3+} et l'échange ultérieur par Mg^{2+} . On remarque que le séchage au CO_2

supercritique de l'alcogel (Figure 21 - a) conduit à la formation de sphères d'aérogels dont le diamètre moyen diminue de 3 à 2 mm (Figure 21 - b). Ce diamètre diminue encore jusqu'à 1 mm quand l'alcogel est soumis au séchage par évaporation sous vide pour former le xérogel (Figure 21 - c) du fait de la tension capillaire entre les structures polysaccharides qui entraîne la contraction des gels.

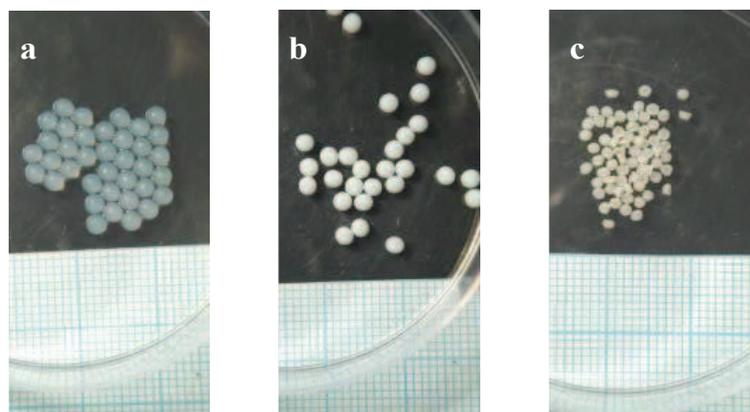


Figure 21 : Photographies représentant l'aspect des billes de : (a) alcogel La/Mg_{alg} , (b) aérogel La/Mg_{alg}-A-30, (c) xérogel La/Mg_{alg}-X-30.

II.2.2.4. Nomenclature des échantillons

Les différents échantillons co-précipités et obtenus par la voie alginate sont recensés dans le Tableau 3 où sont indiqués la méthode de préparation, le mode de séchage des alcogels (aérogels ou xérogels) et les rapports M^{2+}/La^{3+} en solution.

Concernant la dénomination des échantillons nous avons adopté la nomenclature suivante:

- Ceux obtenus par co-précipitation sont nommés La/M_{cop} avec M = Mg, Ca, Sr, Ba.
- Ceux obtenus par échange des hydrogels de lanthane par les cations M^{2+} sont nommés La/M_{alg}-A-x et La/M_{alg}-X-x avec M = Mg, Ca, Sr ou Ba ; A : aérogel (A2 = synthétisé en plus grande quantité à partir de 10 ou 20 g d'alginate) et X : xérogel; x : rapport atomique M^{2+}/La^{3+} dans la solution d'échange.
- Ceux obtenus par échange des hydrogels de cations alcalino-terreux M^{2+} par La^{3+} sont nommés M/La_{alg}-A-x et M/La_{alg}-X-x.

Tableau 3 : Dénomination et mode de préparation des échantillons.

Denomination	Méthode	Séchage	Échange	M ²⁺ /La ³⁺ en solution
La/Mg _{cop}	Co-précipitation	Étuve		3
La/Ca _{cop}	Co-précipitation	Étuve		3
La/Sr _{cop}	Co-précipitation	Étuve		3
La/Ba _{cop}	Co-précipitation	Étuve		3
La _{alg} -A	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)		
La _{alg} -A2	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)		
La _{alg} -X	Alcogel	Rotavap (xérogel)		
La/Mg _{alg} -A-15	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Mg ²⁺	15
La/Mg _{alg} -A-30	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Mg ²⁺	30
La/Mg _{alg} -A2-30	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Mg ²⁺	30
La/Mg _{alg} -X-30	Alcogel	Rotavap.(xérogel)	La _{alg} -A par Mg ²⁺	30
La/Ca _{alg} -A-1,5	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Ca ²⁺	1,5
La/Ca _{alg} -X-1,5	Alcogel	Rotavap.(xérogel)	La _{alg} -A par Ca ²⁺	1,5
La/Ca _{alg} -A-6	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Ca ²⁺	6
Ca/La _{alg} -A-6	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	Ca _{alg} -A par La ³⁺	6
Ca/La _{alg} -X-6	Alcogel	Rotavap.(xérogel)	Ca _{alg} -A par La ³⁺	6
Ca _{alg} -A	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)		
La/Sr _{alg} -A-1,5	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Sr ²⁺	1,5
La/Sr _{alg} -A-2,7	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Sr ²⁺	2,7
La/Sr _{alg} -A-5,7	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Sr ²⁺	5,7
Sr/La _{alg} -A-6	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	Sr _{alg} -A par La ³⁺	6
Sr _{alg} -A	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)		
La/Ba _{alg} -A-1,5	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Ba ²⁺	1,5
La/Ba _{alg} -X-1,5	Alcogel	Rotavap.(xérogel)	La _{alg} -A par Ba ²⁺	1,5
La/Ba _{alg} -X-1,5*	Alcogel	Rotavap.(xérogel)	La _{alg} -A par Ba ²⁺	1,5
La/Ba _{alg} -A-6	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	La _{alg} -A par Ba ²⁺	6
Ba/La _{alg} -A-6	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)	Ba _{alg} -A par La ³⁺	6
Ba _{alg} -A	Alcogel	CO ₂ SC (aérogel)		

* alginate Protanal LF 240 D (33% d'unités guluroniques).

II.3. Caractérisation des solides

II.3.1. DRX

Les diffractogrammes de RX des échantillons préparés par co-précipitation des nitrates de La^{3+} et des cations alcalino-terreux sont donnés sur la Figure 22. On note que ce sont des systèmes multiphasiques et que la cristallinité augmente depuis le composé contenant le magnésium, jusqu'à celui contenant du baryum. $\text{La}/\text{Mg}_{\text{cop}}$ contient les phases $\text{La}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$, alors que $\text{La}/\text{Ca}_{\text{cop}}$, $\text{La}/\text{Sr}_{\text{cop}}$ et $\text{La}/\text{Ba}_{\text{cop}}$ contiennent les phases $\text{La}(\text{OH})_3$ et carbonate du cation alcalino-terreux ($\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$). Cette dernière apparaît donc plus stable pour Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} que l'hydroxyde dans le cas de Mg^{2+} .

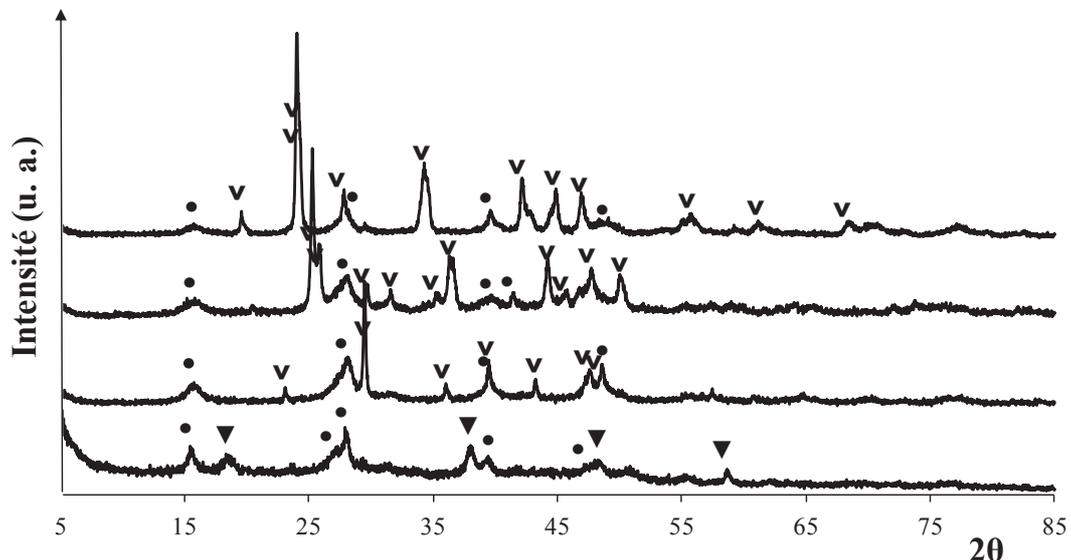


Figure 22 : Diffractogrammes de RX de (a) $\text{La}/\text{Mg}_{\text{cop}}$, (b) $\text{La}/\text{Ca}_{\text{cop}}$, (c) $\text{La}/\text{Sr}_{\text{cop}}$ et (d) $\text{La}/\text{Ba}_{\text{cop}}$.
(• $\text{La}(\text{OH})_3$; ▼ $\text{Mg}(\text{OH})_2$; v $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Nous n'avons pu identifier par diffraction des RX la nature des phases cristallines présentes dans les aérogels et xérogels obtenus à partir d'alginate à cause de l'impossibilité de broyer les billes. Le xérogel est un matériau cristallisé très dense, donc très dur, ce qui explique qu'il soit impossible à broyer, du moins au mortier. L'aérogel, au contraire est très souple et s'écrase en absorbant les forces appliquées pour le broyage. La seule solution aurait été de congeler l'aérogel avant de le broyer, mais cela n'a pas été fait dans ce travail.

II.3.1.1. Composition chimique

Les contenus en lanthane et cations alcalino-terreux des différents solides ont été déterminés par EDX. L'EDX est une méthode locale (sur environ $1 \mu\text{m}^3$) dont les avantages sont d'obtenir rapidement un résultat avec de faibles quantités d'échantillon. Par contre, cette analyse n'est réellement quantitative que sur des échantillons massifs et plans.

Les solides obtenus par co-précipitation présentent un rapport atomique $\text{M}^{2+}/\text{La}^{3+}$ entre 2,1 et 2,8, toujours inférieur au rapport 3 présent dans la solution d'échange. Ces différences entre le rapport théorique et celui obtenu dans les solides synthétisés peuvent être attribuées à une précipitation incomplète des cations M^{2+} à $\text{pH} = 10$.

Pour les échantillons à base d'alginate, dans le cas où ceux-ci sont préparés par échanges de l'hydrogel de lanthane par les cations M^{2+} de façon à faire varier la composition, le rapport atomique $\text{M}^{2+}/\text{La}^{3+}$ nominal est compris entre 1,5 et 6 dans le cas de Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} et augmente à 15 - 30 dans le cas de Mg^{2+} (Tableau 3) compte tenu du très faible pouvoir gélifiant de ce cation [75]. Il faut d'ailleurs noter que contrairement à Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} , le Mg^{2+} a longtemps été considéré comme un ion non gélifiant de l'alginate. Toutefois, cette gélification a été récemment décrite, mais pour des concentrations en Mg^{2+} cinq à dix fois plus importantes que dans le cas de Ca^{2+} qui est le cation le plus couramment utilisé [102]. La gélification par Mg^{2+} est en fait très lente (une centaine de minutes avec Mg^{2+} contre quelques secondes avec Ca^{2+}) et augmente avec le contenu en unités G de l'alginate. De plus les gels Mg-alginate sont très facilement dissous dans l'eau du fait de la faible interaction entre Mg^{2+} et les chaînes polymériques. L'échange de Mg^{2+} par d'autres ions entraîne une augmentation de la pression osmotique, le gonflement et la rupture du gel.

Un rapport $\text{M}^{2+}/\text{La}^{3+} = 6$ a été choisi dans tous les cas où les échantillons sont préparés par échange des hydrogels de cations M^{2+} par le lanthane.

Sur un même échantillon, l'écart-type entre les points de mesure est assez large comme le montre l'observation des clichés d'analyse de deux billes d'aérogel et de xérogel reportés sur la Figure 23. L'erreur intrinsèque à l'analyse EDX et/ou une inhomogénéité des échantillons peuvent en être responsables. Malgré ces imprécisions, plusieurs conclusions émergent de ces résultats.

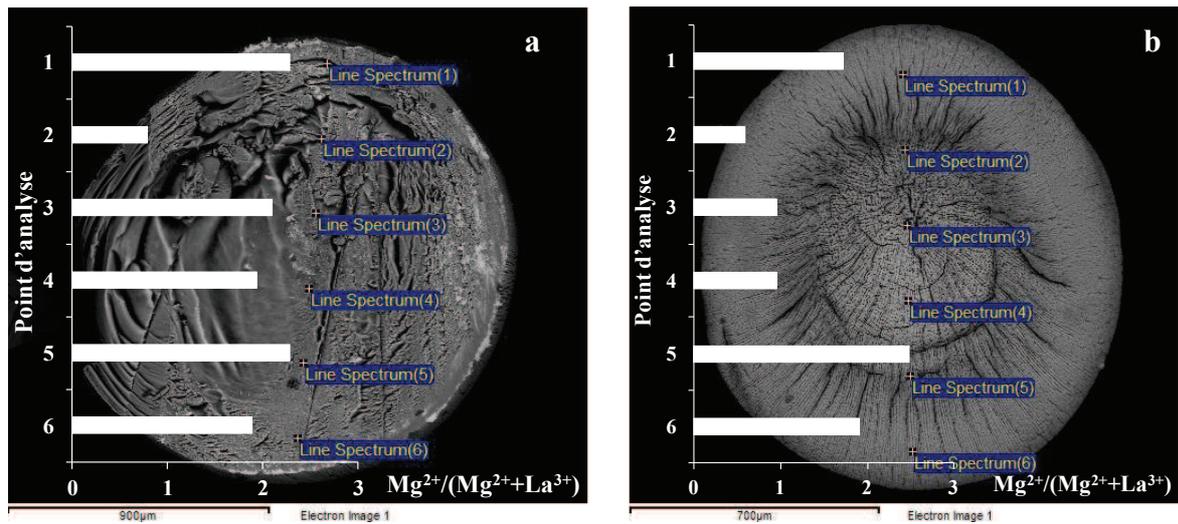


Figure 23 : Rapport $Mg^{2+}/(Mg^{2+} + La^{3+})$ pour les échantillons : (a) $La/Mg_{alg-A-30}$, (b) $La/Mg_{alg-X-30}$ obtenus par analyse EDX.

Les quantités de lanthane contenues dans La_{alg} (27-32%) d'une part et dans tous les échantillons La/Mg_{alg}^{2+} (7-23%) d'autre part (Tableau 4), confirment bien qu'il y a eu échange du cation initial de gélification lanthane par les cations alcalino-terreux.

Tableau 4 : Contenus cationiques (déterminés par EDX), surfaces spécifiques et volume poreux totaux des échantillons préparés.

Échantillon	Cations (pds%)		M ²⁺ /La ³⁺ (at.)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume poreux total (cm ³ g ⁻¹)
	M ²⁺	La ³⁺			
La/Mg _{cop}	3,7	3,6	2,3	100	-
La/Ca _{cop}	8,9	30,7	2,1	72	-
La/Sr _{cop}	6,7	20,6	2,8	46	-
La/Ba _{cop}	8,2	19,1	2,6	45	-
La _{alg} -A		31,9	-	221	0,55
La _{alg} -A2		20,2	-	432	1,22
La _{alg} -X		27,1	-	<1	<1
La/Mg _{alg} -A-15	2,2	19,4	0,6	347	1,27
La/Mg _{alg} -A-30	5,1	18,2	1,5	368	1,70
La/Mg _{alg} -A2-30	2,4	15,2	0,9	445	1,29
La/Mg _{alg} -X-30	3,8	16,6	1,3	246	0,58
La/Ca _{alg} -A-1,5	2,8	20,0	0,5	451	1,56
La/Ca _{alg} -X-1,5	1,9	14,0	0,5	224	0,30
La/Ca _{alg} -A-6	8,2	22,6	1,2	404	1,60
Ca/La _{alg} -A-6	4,5	4,3	3,7	370	2,16
Ca/La _{alg} -X-6	4,78	6,13	3,5	149	0,17
Ca _{alg} -A	10,1	-	-	518	2,51
La/Sr _{alg} -A-1,5	5,6	21,3	0,8	426	1,19
La/Sr _{alg} -A-2,7	10,8	10,7	1,6	312	1,23
La/Sr _{alg} -A-5,7	14,4	6,2	3,6	260	1,11
Sr/La _{alg} -A-6	11,2	11,4	3,7	409	1,52
Sr _{alg} -A	21,6	-	-	182	0,85
La/Ba _{alg} -A-1,5	14,1	7,5	1,9	283	0,97
La/Ba _{alg} -X-1,5	14,5	9,2	1,6	185	0,28
La/Ba _{alg} -X-1,5*	19,1	15,7	1,2	162	0,41
La/Ba _{alg} -A-6	35,2	7,9	4,5	401	1,22
Ba/La _{alg} -A-6	27,0	7,5	3,6	340	1,35
Ba _{alg} -A	37,2	-	-	419	2,45

* alginate Protanal LF 240 D (33% guluronique).

Pour comparer les teneurs en cations divalents échangés dans les billes d'aérogel de La, leurs fractions molaires ont été comparées à celles introduites dans les solutions d'échange. Les résultats sont représentés dans la Figure 24. On peut noter que les fractions molaires ($M^{2+}/(M^{2+} + La^{3+})$) dans les aérogels sont toujours inférieures aux valeurs théoriques sauf dans le cas du baryum et sont ensuite plus ou moins proches des valeurs théoriques selon le cation utilisé.

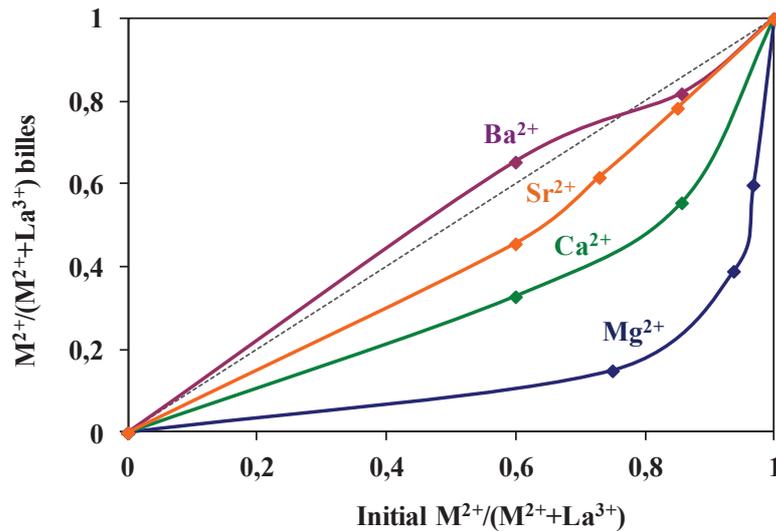


Figure 24 : Fractions molaires $M^{2+}/(M^{2+} + La^{3+})$ obtenus dans les aérogels La/M^{II} en fonction des valeurs en solution.

L'affinité de l'alginate gélifié par le lanthane vis à vis des cations divalents est la suivante: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} \gg Mg^{2+}$. Cet ordre est similaire à celui reporté pour les gels d'alginate de sodium [103, 104]. Par conséquent, la sélectivité d'échange d'un cation trivalent par un cation divalent augmente avec la taille de ce dernier.

De façon générale, il est établi que les propriétés d'échange cationique des gels d'alginate dépendent de leur composition en les deux types d'acides uroniques qui les composent. Cela a été montré en particulier pour les réactions d'échange entre 2 cations divalents [105]. En effet, les alginates se comportent comme des mélanges mécaniques de deux monomères (M et G) ayant une sélectivité différente probablement due à la stéréochimie respective des acides mannuronique et guluronique.

Jusqu'à récemment, le cas le mieux étudié d'interaction entre un cation et les groupements carboxylates pour conduire à la gélification était celui de Ca^{2+} [82]. Il forme une structure dite en « boîte d'œufs » (Figure 14 – Chapitre I) dans laquelle le cation

interagit préférentiellement avec les groupements carboxylates des unités G. Plus récemment, l'interaction entre les différents cations alcalino-terreux et deux disaccharides contenant chacun 2 unités uronates, M et G, simulant de ce fait 2 chaînes alginates, a été modélisée par DFT [104]. Il a ainsi été montré que l'interaction entre les cations alcalino-terreux et les unités diuronates est purement électrostatique et que M^{2+} établit 5 à 6 liaisons ioniques courtes avec les oxygènes des COO^- et les hydroxyles des 2 unités. Par ailleurs, l'énergie d'interaction entre les cations alcalino-terreux et les unités uroniques augmente lorsque le rayon ionique du cation diminue dans l'ordre suivant: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$ ce qui confirme le caractère purement électrostatique de l'interaction. Toutefois, on peut relever que cet ordre attendu pour les énergies d'interaction des différents cations ne peut rendre compte de l'ordre d'affinité reporté précédemment (Figure 24) qui, comme nous l'avons souligné, est parfaitement inverse. Ce résultat montre que la gélification en présence des cations alcalino-terreux dépend très peu de la force de leur liaison avec les oxygènes. On retrouve le même comportement lorsqu'on prend en considération la présence de molécules d'eau dans le complexe.

Les calculs quantiques de DFT sur des modèles simples ne permettent pas un lien quantitatif avec les différents résultats expérimentaux mais il en ressort plusieurs conclusions qualitatives très importantes. D'abord, l'analyse des orbitales moléculaires des complexes prouve sans ambiguïté la différence intrinsèque de la complexation des cations de métaux de transition par rapport aux cations alcalino-terreux [96]. Dans le premier cas, il apparaît une interaction covalente conséquente avec les atomes d'oxygène des unités uronates. La force de ce type de liaison rend possible la corrélation avec les affinités expérimentales alors que les modèles ne suffisent pas à décrire les affinités avec les cations alcalino-terreux. Il existe alors une échelle supérieure de phénomènes qui ne sont pas pris en compte dans les modèles appliqués. Peut-être qu'il faudrait augmenter la taille des modèles pour rechercher les conséquences de la polymérisation.

Il faut souligner, comme le précisent les auteurs de l'étude par DFT, que l'énergie d'interaction n'est pas le seul paramètre à rendre compte du processus de gélification. Interviennent également l'entropie, l'hydratation de l'ion, l'accessibilité aux atomes d'oxygène des unités uronates, les interactions coopératives et les interactions à longue distance dans les solutions de polyélectrolytes. Donc dans le cas d'échange d'un cation

trivalent par un cation divalent, il n'y a pas qu'un seul paramètre qui conduit l'ordre de gélification mais un ensemble de facteurs différents.

Il est intéressant de comparer les fractions molaires des aérogels obtenus par échange de l'hydrogel de lanthane par les cations alcalino-terreux ($\text{La}/\text{M}_{\text{alg}}$) et ceux obtenus à l'inverse par échange des hydrogels des cations M^{2+} par le lanthane ($\text{M}/\text{La}_{\text{alg}}$) pour une même fraction molaire en solution (Figure 25). Le seul cation alcalino-terreux pour lequel il n'a pas été possible d'échanger le La^{3+} est Mg^{2+} , du fait, comme déjà discuté précédemment, de sa très faible capacité de gélification de l'alginate.

Il faut tout d'abord noter que, comme dans le cas des hydrogels de La échangés par les cations alcalino-terreux, les fractions molaires théoriques attendues dans le gel ne sont pas atteintes lors de l'échange inverse. D'autre part, quand on considère chaque aérogel obtenu individuellement, les comportements induits par les trois cations alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) sont différents. En ce qui concerne Ca^{2+} , lorsque l'on part de l'hydrogel de calcium on obtient un échantillon contenant trois fois plus de ce cation que son analogue obtenu à partir de l'hydrogel de lanthane (Figure 25). Dans le cas du strontium, l'ordre d'échange n'influe pas sur la composition de l'aérogel final. Enfin, le gel obtenu à partir du Ba est, lui, moins riche en baryum que son homologue obtenu à partir du gel de La.

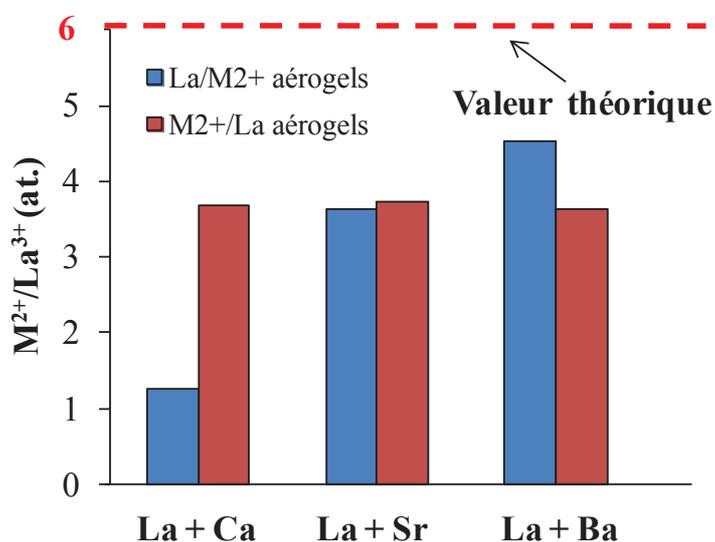


Figure 25 : Influence de l'ordre d'échange sur la composition finale des aérogels dicationiques.

Ces effets ne peuvent pas être reliés directement à l'électronégativité ou au rayon cationique. En revanche, l'ordre des affinités alginate - cations alcalino-terreux établi pour

les hydrogels contenant déjà le lanthane ($Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} \gg Mg^{2+}$) pourrait expliquer ces résultats. En effet, le calcium ayant l'affinité la plus faible pour l'alginate et déplace très peu le lanthane déjà présent dans le gel La_{alg} , alors qu'en formant d'abord le gel d'alginate contenant du calcium sa teneur reste élevée dans le gel dicationique après échange avec le lanthane. Le lanthane a une faible aptitude à déplacer le calcium. La différence est particulièrement importante puisque la quantité de calcium dans le gel est trois fois supérieure quand celui-ci est d'abord gélifié à partir du calcium plutôt qu'à partir du lanthane. En ce qui concerne le baryum, qui possède l'affinité la plus forte avec l'alginate, il déplace fortement le lanthane pour former un gel mixte. Dans le cas où l'on forme d'abord l'hydrogel contenant du baryum, il est peu déplacé par le lanthane, comme observé dans le cas du calcium et du strontium. Toutefois, le différentiel est bien moins important que dans le cas du calcium. Le strontium présente, un comportement intermédiaire car on ne note pas de différence sensible en fonction de l'ordre d'échange.

Ces résultats montrent que l'ordre d'introduction des cations lors de la formation des gels mixtes exerce une grande influence sur leur composition finale. Le principal paramètre gouvernant cette composition est l'affinité des cations pour l'alginate. Celle des cations alcalino-terreux suit l'ordre reporté précédemment et augmente avec leur taille. De plus, la comparaison des résultats obtenus en inversant l'ordre d'échange montre que le lanthane déplace très peu les cations alcalino-terreux.

Les affinités respectives jouent un rôle dans la composition finale des matériaux de façon relativement complexe, sans doute à cause de la pré-structuration assez forte du réseau de polysaccharide, en particulier avec le calcium. Comme il a été montré récemment dans le cas des cations divalents [96], lorsque le second cation est introduit après maturation d'un gel homo-cationique, l'échange en solution conduit à une structuration héritée de la première étape. Le calcium et les lanthanides (trivalents) induisent une structuration fibrillaire nanométrique des chaînes de polysaccharide [96]. Quel que soit l'alginate considéré, ce réseau reste dense et très bien défini. Les aérogels correspondants développent alors les plus grandes surfaces spécifiques comme nous allons le confirmer dans le paragraphe suivant.

II.3.1.2. Volumétrie

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote réalisés à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, typiques de l'ensemble des échantillons, sont reportées sur la Figure 26 dans le cas de La/Mg(alg)-A-30 et La/Mg(alg)-X-30.

Leur allure, comme pour tous les échantillons obtenus à base d'alginate, est typique d'un isotherme d'adsorption de type IV selon la classification IUPAC avec une forte adsorption aux faibles pressions relatives et une boucle d'hystérèse aux hautes pressions relatives. Des différences sont observées dans le type d'hystérèse puisqu'on note la présence de pores situés dans le domaine macroporeux pour les aérogels et dans le domaine mésoporeux pour les xérogels.

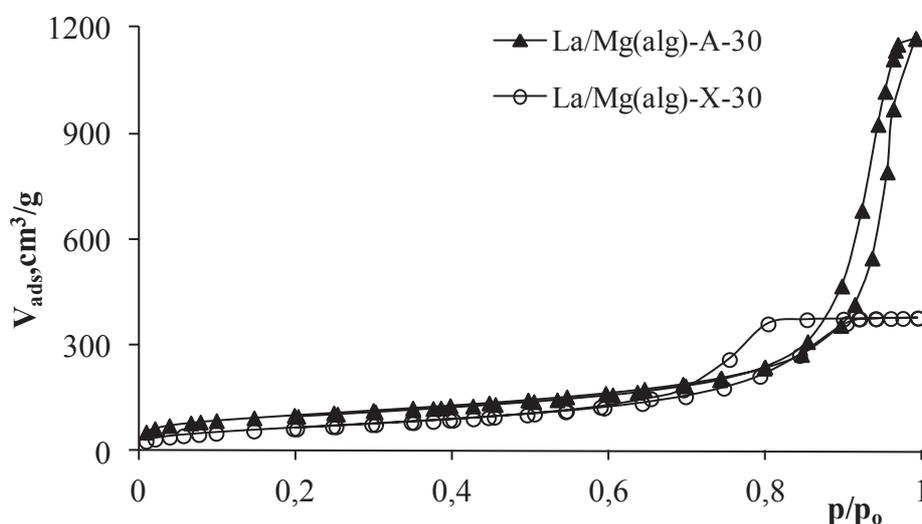


Figure 26 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de La/Mg_{alg}-A-30 et de La/Mg_{alg}-X-30.

Les surfaces spécifiques obtenues par application de la méthode BET sont reportées dans le Tableau 4.

Les solides co-précipités présentent des surfaces spécifiques comprises entre 45 et $100\text{ m}^2/\text{g}$. Il est intéressant de remarquer que les surfaces spécifiques décroissent régulièrement lorsque la taille du cation divalent augmente: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+}$ (Figure 27). Ceci est bien corrélé à l'augmentation parallèle de cristallinité de ces échantillons précédemment notée lors de l'identification des phases cristallines par DRX (Figure 22).

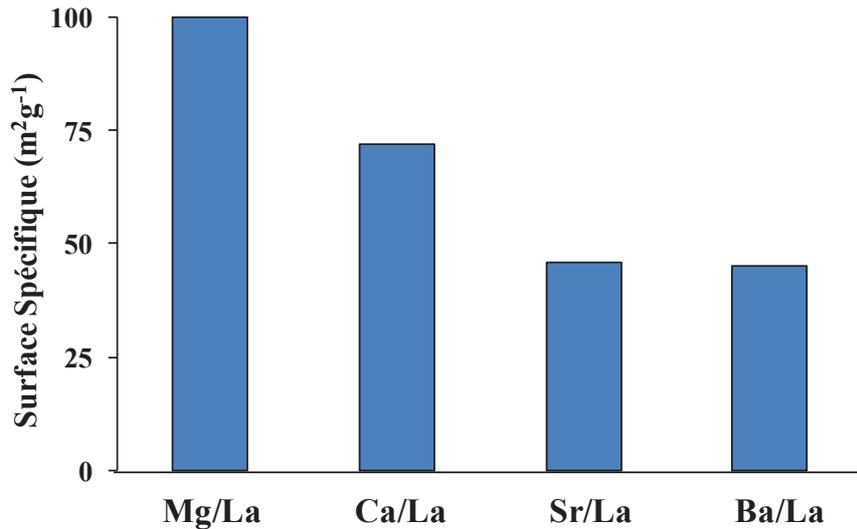


Figure 27 : Évolution des surfaces spécifiques des solides co-précipités en fonction du cation divalent présent.

Les surfaces spécifiques des échantillons obtenus par la voie alginate sont plus élevées (sauf La_{alg}-X) que celles des solides correspondants synthétisés par co-précipitation (Tableau 4). Ce résultat souligne l'intérêt de la préparation de ces matériaux par la voie alginate pour la modification des propriétés texturales.

Les surfaces spécifiques des aérogels sont comprises entre 182 à 518 m²/g ce qui est proche des valeurs rapportées pour les aérogels mono-cationiques [65] ou di-cationiques [106]. La relation entre les surfaces spécifiques des aérogels et les fractions molaires du cation divalent est mise en évidence sur la (Figure 28).

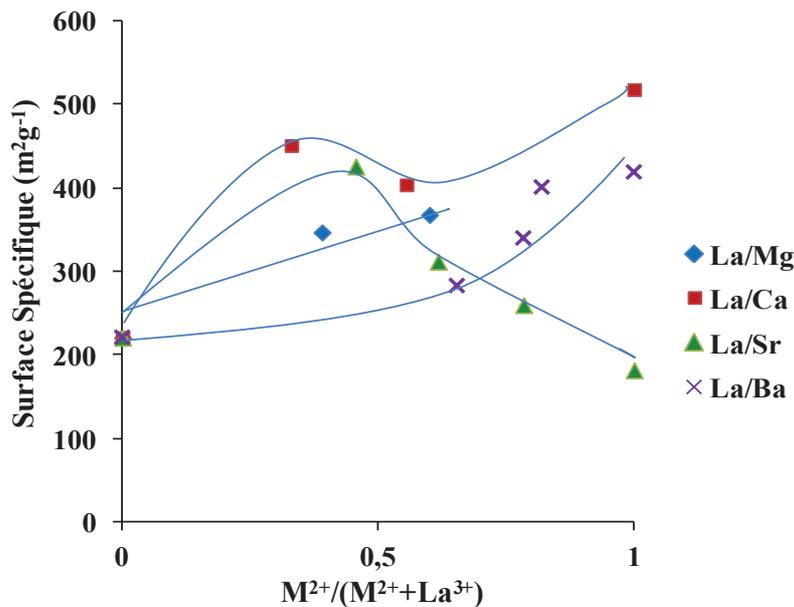


Figure 28 : Surfaces spécifiques des aérogels La/M^{II} en fonction des fractions molaires $M^{2+}/(M^{2+} + La^{3+})$.

Nous pouvons tenter de relier ces évolutions aux structures de ces types de gels telles qu'elles sont décrites dans divers travaux antérieurs. Il est en effet montré que la structuration des aérogels qui résulte de l'association coopérative de plusieurs chaînes macromoléculaires d'alginate, dépend de la nature du cation de complexation et de la structure des chaînes [96].

Dans notre cas, une même source d'alginate a été utilisée quel que soit le cation et la structuration ne dépend donc que de la nature de ce dernier. Il est bien établi que Ca^{2+} conduit à une association sous forme de fibrilles des chaînes alginate en interagissant préférentiellement, semble-t-il, avec les entités guluroniques [79].

Pour toute une série d'hydrogel et d'aérogels ionotropiques d'alginate complexés par différents cations divalents (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) et pour les gels acides (H^+) des caractérisations effectuées par diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS) montrent que les principales différences de structuration, c'est-à-dire d'une part fibrillaires (cas de Ca^{2+}) et d'autre part agglomérés par de multiples liaisons complexes (cas des gels acides), résultent de l'organisation moléculaire dans les zones de jonction [107, 108]. Ainsi, l'influence de la nature du cation et de la structure des chaînes est bien mise en évidence par le fait que, dans le cas de Co^{2+} et Zn^{2+} , le régime structural change du caractère fibrillaire à celui d'agglomérats fortement liés lorsqu'on passe d'un alginate de haute à faible teneur en unités G [107].

Les surfaces spécifiques des aérogels mixtes de la présente étude sont fonction de la nature et de la fraction molaire en cation divalent. On observe qu'un faible taux d'échange de La^{3+} par les cations alcalino-terreux, quelle que soit leur nature, se traduit par une augmentation de la surface spécifique de l'aérogel. Toutefois, les évolutions observées lorsque la teneur en cation alcalino-terreux augmente sont ensuite différentes selon leur nature. Les surfaces spécifiques sont ainsi intermédiaires de celles obtenues pour les aérogels monocationiques parents La^{3+} et Ca^{2+} ou Ba^{2+} dans le cas des aérogels mixtes $\text{La}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ et $\text{La}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$.

Par contre, dans le cas de Sr^{2+} les surfaces spécifiques des aérogels mixtes $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ sont toujours supérieures à celles des aérogels monocationiques parents de La^{3+} et Sr^{2+} . Le cas des aérogels mixtes $\text{La}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ ne peut être discuté car les billes d'aérogels Mg^{2+} n'ont pu être obtenues pour les raisons déjà évoquées.

Ces évolutions semblent préférentiellement reliées à des évolutions du régime structural fibrillaires, plutôt qu'à un changement de régime de « type calcium » à « type acide ». En effet les lanthanides doivent être complexés par 3 fonctions carboxylates des chaînes polymériques donnant un empilement plus compact qu'avec les cations alcalino-terreux. D'ailleurs, l'analyse par SAXS montre que ce sont des matériaux fibrillaires très structurés et denses [96]. Ils présentent donc moins de surface accessible que les aérogels contenant des cations alcalino-terreux. Ceci explique la plus faible surface spécifique des aérogels monocationiques de La^{3+} que de Ca^{2+} et Sr^{2+} .

On peut supposer que les aérogels mixtes ont des structures fibrillaires intermédiaires entre celle, très dense, obtenue avec La^{3+} et celle, moins compacte, revendiquée pour Ca^{2+} [109]. Ce doit être également celle de Ba^{2+} .

Sr^{2+} donne dans le cas de l'aérogel monocationique la surface spécifique la plus faible qui reflète une densité élevée du gel comme dans le cas de La^{3+} . Mais dans ce cas, l'échange des cations trivalents par les divalents, moins complexés avec les COO^- , semble contribuer à la diminution du nombre de jonctions dans les aérogels mixtes $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ puisque leur surface spécifique augmente.

Il faut souligner que l'échange d'un cation trivalent par un cation divalent (ou l'inverse) dans la matrice d'alginate est assez complexe et n'a jamais été étudié auparavant.

Ceci nécessite des investigations approfondies, en particulier, par modélisation moléculaire des interactions cations – alginates.

Tous les échantillons ont été synthétisés à partir de 1 gramme d’alginate. Or pour les tests catalytiques les échantillons La/Mg_{alg}-A-30 et La_{alg}-A ont été préparés en plus grande quantité : La/Mg_{alg}-A2-30 à partir de 20 grammes et La_{alg}-A2 à partir de 10 grammes d’alginate. Leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau 4. On voit qu’en partant d’une quantité d’alginate plus élevée le taux d’échange cationique diminue et la surface spécifique augmente (Figure 29). La diminution du taux d’échange en cation divalent peut être attribuée aux limitations diffusionnelles rencontrées avec une grande quantité des billes dans la solution d’échange. Ceci explique également qu’à l’inverse de ce qui a été observé précédemment (Figure 28), lorsque la fraction molaire en cation divalent diminue la surface spécifique augmente. La modification de texture ne semble pas due dans ce cas à un changement structural.

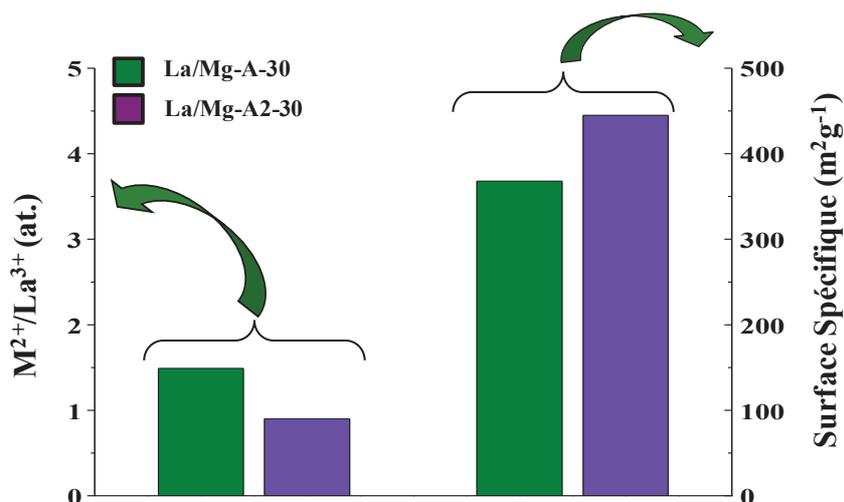


Figure 29 : Influence de la quantité d’alginate de départ sur le taux d’échange en cation divalent et propriétés texturales des échantillons.

Il faut remarquer que les surfaces spécifiques des aérogels d’alginates sont toujours beaucoup plus élevées que celles des xérogels (Tableau 4). Cela est expliqué par l’influence de la méthode de séchage. Celui sous vide, dans le cas des xérogels, induit une contraction importante des billes due aux forces de capillarités du solvant (eau ou éthanol) qui s’évapore générant une forte contraction du réseau polymérique.

Soulignons enfin que La_{alg}-A et La_{alg}-X présentent les surfaces spécifiques les plus faibles parmi tous les aérogels et xérogels, 219 et < 1 m²·g⁻¹, respectivement. Ce résultat

confirme l'intérêt d'introduire des métaux alcalino-terreux dans les billes au lanthane pour améliorer les propriétés structurales et texturales des matériaux.

Le xérogel La/Ba_{alg}-X-1,5 a été préparé à partir de l'alginate Protanal LF 240 D au lieu du Protanal LF 200 S utilisé pour toutes les synthèses précédentes. La différence entre les 2 types d'alginate réside dans la proportion et le positionnement des blocs mannuronate et guluronate. Le contenu en bloc guluronate est de 63 % dans l'alginate 200 S et de 33 % dans l'alginate 240 D.

Sauf de faibles différences dues à la spécificité de chaque type d'alginate utilisé, les caractéristiques des xérogels préparés à partir de chacun d'eux sont analogues (Figure 30). Cela confirme par ailleurs la bonne reproductibilité de la synthèse effectuée en partant de 1 gramme d'alginate.

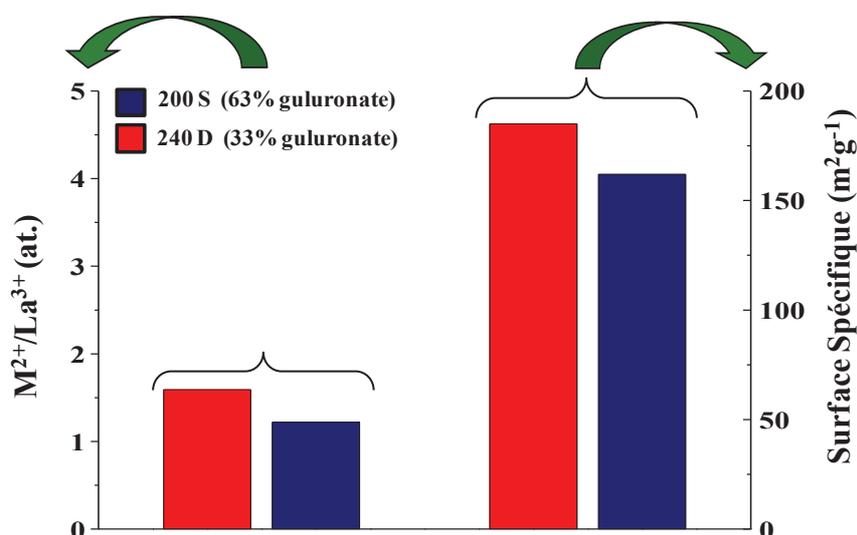


Figure 30 : Influence de type d'alginate sur la surface spécifique et la composition chimique de La/Ba_{alg}-X-1,5.

Le volume poreux total qui est de l'ordre de 1 - 2,2 $cm^3 \cdot g^{-1}$ dans les aérogels bimétalliques, diminue jusqu'à 0,2 - 0,6 $cm^3 \cdot g^{-1}$ dans les xérogels bimétalliques. Il a été montré que les aérogels d'alginate et d'acide alginique conservent le volume poreux des hydrogels parents après le séchage supercritique. Leur réseau de fibrilles interconnectées possède la macroporosité reproduisant la structure de l'hydrogel parent [110].

Tenant compte des caractéristiques structurales et texturales plus intéressantes pour des applications catalytiques des matériaux obtenus par séchage au CO₂ supercritique, dans notre travail nous concentrerons notre attention sur les aérogels.

II.3.1.3. TG

Les conditions optimales de calcination sont déterminées par une étude thermogravimétrique préliminaire.

Le profil thermogravimétrique de La/Mg_{cop}, similaire de tous ceux obtenus dans la série des échantillons co-précipités, est reporté sur la Figure 31.

La perte de masse totale estimée entre la température ambiante et 1053 K est environ de 30%. La perte de masse au-dessous de 373 K qui correspond à la désorption des molécules physiquement adsorbées (H₂O et CO₂) est d'environ 1%. La deuxième perte de masse entre 573 et 673 K est attribuée à la décomposition des groupes –OH de M(OH)₂ et La(OH)₃. La troisième perte de masse (673 - 1000 K) est attribuée à la décomposition des carbonates [57].

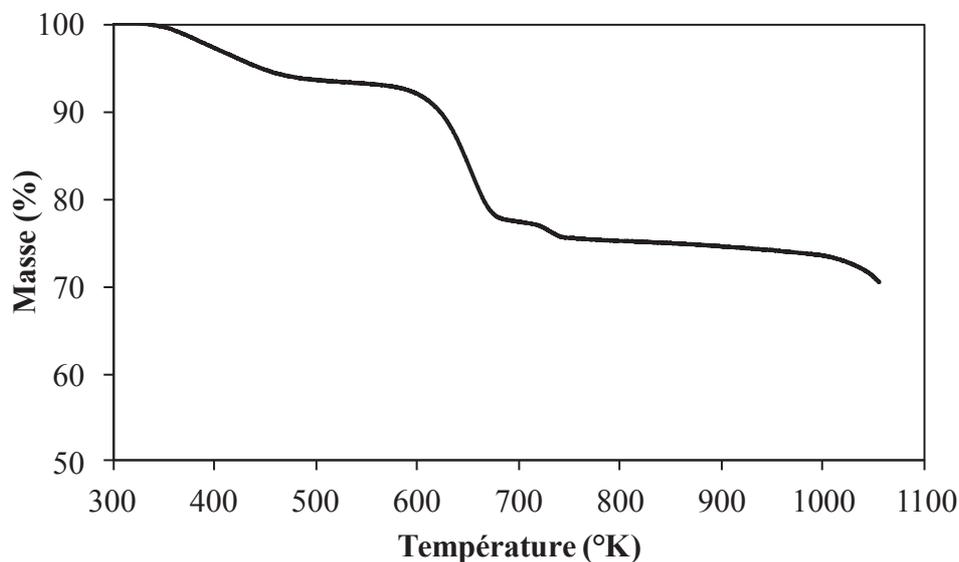


Figure 31 : Profil thermogravimétrique de La/Mg_{cop}.

Le profil thermogravimétrique de La/Mg_{alg-A-30}, similaire de tous ceux obtenus dans la série des aérogels, est reporté sur la Figure 32. La perte de poids se fait en deux étapes. Dans un premier temps, 10% de masse sont perdus entre la température ambiante et 373 K ce qui correspond au départ de l'eau adsorbée pendant le stockage des billes sous air

après le séchage supercritique. La deuxième perte de masse (75%) entre 373 et 873 K est attribuée à la décomposition de l'alginate [65]. Cela explique la faible quantité de catalyseur obtenue après calcination des billes car la perte totale de poids est d'environ 85% à 873 K.

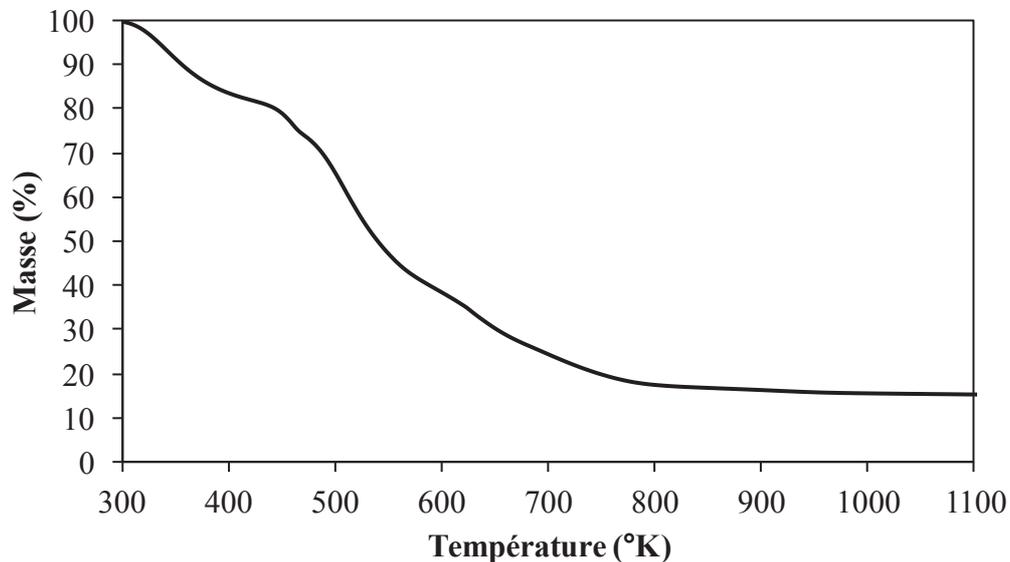


Figure 32 : Profil thermogravimétrique de La/Mg_{alg}-A-30.

La Figure 32 montre qu'à 723 K le palier de perte de masse n'est pas tout à fait atteint. Par conséquent, une température de calcination de 873 K, appropriée à tous les solides (obtenus par co-précipitation et par la voie alginate), est choisie pour l'obtention de catalyseurs. Leurs caractéristiques sont discutées dans le Chapitre III suivant.

II.4. Conclusions

- Des ionogels mixtes d'alginate ont été obtenus par échange cationiques en effectuant la gélification initialement par le lanthane ou bien les cations alcalino-terreux sauf dans le cas du magnésium.
- L'échelle d'affinité établie pour l'échange d'un alginate au lanthane par les différents cations alcalino-terreux montre qu'elle augmente avec la taille de ces cations. Cette affinité n'est ni directement corrélée aux interactions électrostatiques entre les cations et les groupements carboxylates du gel ni aux rayons ioniques. La compréhension de l'échelle d'affinité ne pourrait être obtenue qu'en prenant en compte un plus vaste ensemble de paramètres.
- L'ordre d'introduction des cations a une incidence importante sur les compositions et les textures des gels mixtes. On retrouve dans ces comportements l'influence de l'affinité de l'alginate vis-à-vis des différents cations et de la structuration du gel en fonction de leur

nature. Il faut préciser que les échanges cationiques avec les lanthanides ont été très peu étudiés. Il serait donc nécessaire d'étendre notre étude en réalisant la gélification de l'alginate par les cations alcalino-terreux qui seraient ensuite échangés par du lanthane à différentes concentrations. Cela nous permettrait d'avoir une idée plus précise de l'affinité du lanthane pour l'alginate et de mieux expliquer et prévoir les compositions des gels mixtes obtenus.

- Les surfaces spécifiques sont plus importantes pour les gels issus des alginate que pour les matériaux obtenus par co-précipitation conventionnelle. Le mode de séchage a une importance fondamentale: les aérogel issus d'un séchage supercritique conservent des surfaces spécifiques et des volumes poreux bien plus élevés que les xérogels issus d'un séchage sous pression réduite. D'autre part, la nature des cations échangés influe sur la structure et la texture des gels.

- L'analyse par thermogravimétrie montre une importante perte de masse des aérogels. C'est le principal inconvénient à l'utilisation des alginate comme précurseurs d'oxydes.

L'utilisation des alginate comme précurseur a permis de synthétiser des matériaux prometteurs pour la catalyse. En effet, avec les gels mixtes il est possible d'avoir une composition modulable et des surfaces spécifiques nettement plus élevées qu'avec les homologues co-précipités obtenus par les méthodes conventionnelles. Dans le chapitre suivant, nous étudierons les propriétés texturales, structurales ainsi que la basicité, paramètre important pour la réaction catalytique envisagée des catalyseurs formés après calcination des précurseurs.

Chapitre III : Propriétés et caractérisations des
catalyseurs

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons rapporté en détail les compositions et les propriétés structurales et texturales des deux séries de composés mixtes de lanthane et de cations alcalino-terreux préparés respectivement par co-précipitation et à partir de ionogels d'alginate. Comme il a été souligné au Chapitre I, notre intérêt pour ce type de matériaux est motivé par leur potentiel en tant que catalyseurs basiques.

L'obtention de catalyseurs actifs à partir de précurseurs oxydes et/ou carbonates nécessite généralement une activation thermique conduisant par déhydroxylation et décarbonatation aux phases oxydes et/ou oxycarbonates. Le choix de la température d'activation s'avère de ce fait un paramètre essentiel influençant à la fois la basicité et les propriétés texturales.

L'étude thermogravimétrique précédente (Chapitre II § II.3.1.3) nous a conduit à choisir une température d'activation de 873 K à laquelle la perte de masse est quasi-totale dans le cas des échantillons co-précipités et totale dans le cas des aérogels. A titre comparatif, des catalyseurs Mg/La et Ca/La co-précipités ont été activés à 923 K et 1023 K, respectivement, pour ensuite effectuer des réactions de transestérification [57, 58]. Des températures d'activation de 823 K [63], 873 K [64] ou 923 K [59, 61] ont été utilisées dans le cas des catalyseurs Mg/La. La température de 873 K choisie dans notre travail, semblable à celle reportée dans les exemples précités, doit permettre également de conserver une surface spécifique non négligeable.

Les compositions et les propriétés structurales et texturales de ces différents solides calcinés seront étudiées par, spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX), analyse élémentaire, volumétrie à l'azote, diffraction de Rayons X (DRX) et microscopie électronique. La basicité des catalyseurs sera évaluée dans la réaction test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2ol (MBOH) [101] et pour certains d'entre eux par spectroscopie infrarouge et adsorption d'acétonitrile comme molécule sonde [111].

III.2. Composition chimique

Les contenus en lanthane et cations alcalino-terreux des différents solides calcinés à 873 K, déterminés par analyse EDX, sont reportés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Contenus cationiques et caractéristiques texturales des catalyseurs calcinés à 873 K.

Échantillon	Teneur cations (pds%)		M ²⁺ /La ³⁺ (at.)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	ΔS _{BET} (%) ^b	Volume des pores total (cm ³ g ⁻¹)
	M ²⁺	La ³⁺				
La/Mg _{cop}	17,6	33,0	2,7	18	82	0,04
La/Ca _{cop}	21,0	36,2	2,0	14	81	
La/Sr _{cop}	34,5	26,6	1,9	2	96	
La/Ba _{cop}	49,0	21,3	2,4	1	98	
La _{alg} -A	-	66,6	-	3	99	
La _{alg} -A2	-	58,6	-	24	94	0,11
a _{alg} -X	-	69,6	-	<1	0	
La/Mg _{alg} -A-15	7,4	56,2	0,7	61	82	0,27
La/Mg _{alg} -A-30	12,8	48,2	1,9 ^a	65	82	0,30
La/Mg _{alg} -A2-30	7,1	42,3	1,2 ^a	66	85	0,30
La/Mg _{alg} -X-30	11,9	37,6	1,8	<1	100	
La/Ca _{alg} -A-1,5	7,3	53,3	0,5	9	98	
La/Ca _{alg} -X-1,5	7,5	51,8	0,5	<1	100	
La/Ca _{alg} -A-6	19,8	44,3	1,5	21	95	
Ca/La _{alg} -A-6	24,1	22,4	3,7	12	97	
Ca/La _{alg} -X-6	14,2	16,6	2,9	<1	100	
Ca _{alg} -A	43,9	-	-	2	99	
La/Sr _{alg} -A-1,5	16,5	32,9	0,8	19	95	0,11
La/Sr _{alg} -A-2,7	25,4	27,7	1,4	18	94	0,12
La/Sr _{alg} -A-5,7	33,5	16,6	3,2	25	90	
Sr/La _{alg} -A-6	27,9	14,0	3,2	13	97	
Sr _{alg} -A	43,3	-	-	2	99	
La/Ba _{alg} -A-1,5	36,5	24,1	1,5	12	96	
La/Ba _{alg} -X-1,5	42,0	26,8	1,6	<1	100	
La/Ba _{alg} -X-1,5*	25,9	15,6	1,7	<1	100	
La/Ba _{alg} -A-6	45,1	11,1	4,5	16	96	
Ba/La _{alg} -A-6	51,3	13,7	3,8	11	97	
Ba _{alg} -A	63,9	-	-	<1	100	
MgO	-	-	-	166	-	0,30
La ₂ O ₃	-	-	-	5	-	

* alginate Protanal LF 240 D (33% d'unités guluroniques) ; ^a déterminé par analyse élémentaire; ^b ΔS_{BET}, % = (S_{BET}initial - S_{BET}, 873 K)/S_{BET}initial.

Les rapports M^{2+}/La^{3+} sont, comme attendu, analogues à ceux précédemment reportés pour ces mêmes solides non calcinés (Tableau 3). Les différences observées se situent dans le domaine d'erreur de l'analyse par EDX.

III.3. Volumétrie

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote réalisé à 77 K, typique de l'ensemble des échantillons, est reportée sur la Figure 33 dans le cas de La/Mg_{alg}-A-30 calciné à 873 K. On observe la même allure que pour tous les échantillons obtenus à base d'alginate non calcinés, qui est typique d'un isotherme d'adsorption de type IV selon la classification IUPAC.

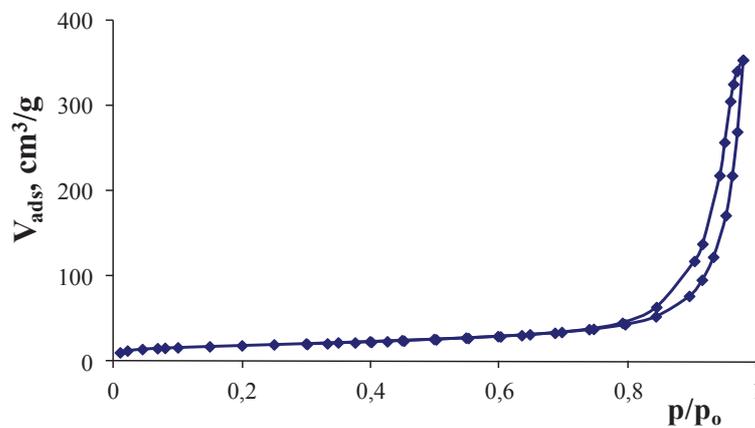


Figure 33 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de La/Mg_{alg}-A-30 calciné à 873 K.

Les surfaces spécifiques de tous les échantillons calcinés à 873 K sont reportées dans le Tableau 5. On observe dans tous les cas une très importante diminution des surfaces spécifiques et des volumes poreux totaux par rapport aux échantillons non calcinés.

Comme nous le verrons dans la suite de ce Chapitre avec les résultats d'analyses par DRX, ceci est en accord avec la formation de phases oxydes ou carbonates de cristallinité généralement élevée.

Une comparaison des surfaces spécifiques des échantillons co-précipités et des aérogels de rapports M^{II}/La équivalents est présentée sur la Figure 34. Tous les aérogels présentent des surfaces spécifiques plus élevées que leurs homologues co-précipités contenant le même cation divalent. Ce résultat souligne l'intérêt de la voie alginate pour la préparation des catalyseurs.

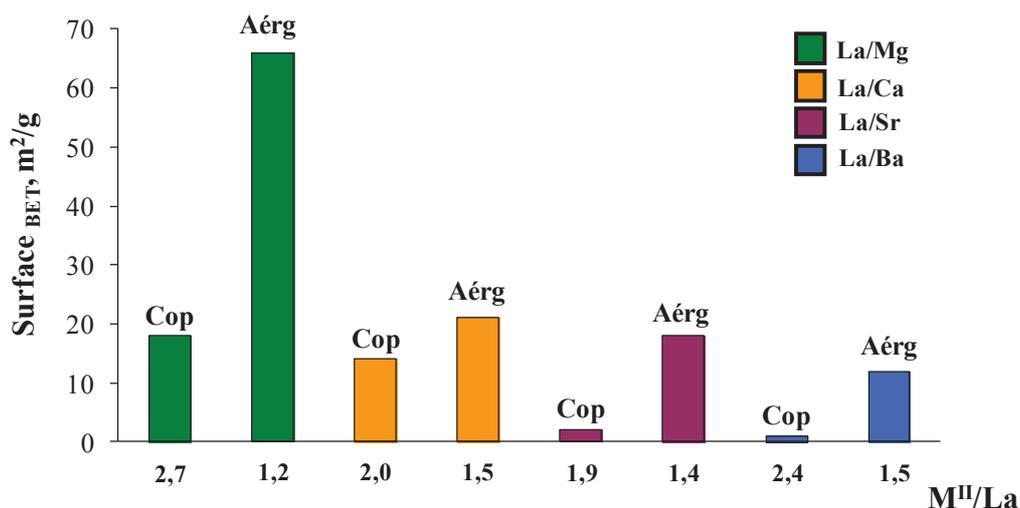


Figure 34 : Surfaces spécifiques des échantillons co-précipités et des aérogels de rapports M^{II}/La équivalents calcinés à 873 K.

Nous avons reporté dans le Tableau 5 les diminutions de surfaces spécifiques exprimées en pourcentage des surfaces initiales (Tableau 4). Il faut remarquer qu'elles sont équivalentes et supérieures à 80% quelle que soit la méthode de préparation, co-précipitation ou voie alginate. Ceci montre que l'obtention de surfaces spécifiques plus élevées dans les échantillons calcinés obtenus par la voie alginate résulte de la surface plus élevée des aérogels initiaux.

La diminution de surface spécifique de l'ordre de 80 à 85% est la plus faible pour les composés mixtes contenant du magnésium où elle atteint 65 m²g⁻¹ dans le cas de La/Mg_{alg}-A-30. Elle est toujours supérieure à 95% pour les autres composés quelle que soit la nature du cation alcalino-terreux impliqué.

Comme il a été déjà observé pour les échantillons non calcinés, la surface spécifique des aérogels augmente lorsque le lanthane est échangé par les cations alcalino-terreux. Les surfaces des aérogels mixtes sont comprises entre 9 et 25 m²g⁻¹.

Pour des aérogels de rapport M²⁺/La³⁺ similaire (M²⁺/La³⁺ ~ 1,5), les surfaces spécifiques diminuent en fonction de la nature de M^{II} selon l'ordre suivant: Mg > Ca > Sr > Ba ce qui est le comportement observé généralement pour les oxydes correspondants [112]. Par ailleurs, il faut souligner que les surfaces spécifiques des aérogels obtenus par échange des billes de La_{alg} augmentent avec la fraction molaire en M²⁺. Par contre, l'échange inverse des billes de Ca_{alg}-A, Sr_{alg}-A et Ba_{alg}-A par le lanthane conduit aux échantillons Ca/La_{alg}-A-6, Sr/La_{alg}-A-6 et Ba/La_{alg}-A-6 présentant les surfaces les plus faibles

parmi tous les aérogels. Ceci peut être attribué à leur forte teneur en phase $M^{II}CO_3$ très cristallisée comme nous le verrons par DRX.

Les xérogels ont des surfaces spécifiques non mesurables. La comparaison des résultats obtenus avec $La/Ba_{alg}\text{-X-1,5}$ préparé à partir d'alginate Protanal LF 200 S contenant 63% d'unités guluroniques et avec $La/Ba_{alg}\text{-X-1,5}^*$ préparé à partir de Protanal LF 240 D en contenant 33% montre que la composition de l'alginate n'a pas d'influence notable sur la structure des xérogels calcinés. Dans la suite du travail, en vue d'applications catalytiques futures des matériaux, nous nous intéresserons seulement, aux évolutions structurales et aux propriétés basiques des aérogels obtenus à partir d'alginate.

III.4. DRX

Il est essentiel, afin d'aider à la compréhension des comportements catalytiques des matériaux, de déterminer par DRX la nature des phases cristallines présentes dans les différentes familles d'échantillons précurseurs calcinés à 873 K. La nature de ces phases va obligatoirement différer selon, à la fois, la nature du cation alcalino-terreux et le mode de préparation des matériaux (co-précipitation, aérogels d'alginate).

Par ailleurs, il est bien connu qu'un précurseur tel que le carbonate de lanthane se décompose en La_2O_3 en passant par des phases intermédiaires telles que $La_2O_2CO_3$ présentant plusieurs formes cristallines (quadratique, monoclinique, hexagonale) ou en $La_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)}$, selon l'atmosphère de traitement [53].

Par conséquent, afin de compléter la comparaison de la nature des phases présentes dans tous les échantillons uniformément calcinés à 873 K, nous avons également suivi pour certains d'entre eux, la décomposition thermique en chambre chauffante entre la température ambiante et 873 K ou 1073 K. Nous en tirerons des informations sur les domaines d'existence en température des phases pour les 2 composés co-précipités La/Sr_{cop} et La/Ba_{cop} et concernant les aérogels, pour le composé monocationique La_{alg} et le composé mixte $La/Mg_{alg}\text{-A2-30}$. L'étude de ces deux derniers permettra de cerner l'influence de l'addition d'un cation alcalino-terreux sur la stabilité des phases cristallines du lanthane obtenues à partir des aérogels d'alginate.

III.4.1. Échantillons co-précipités

Au sein de cette famille de matériaux nous avons tout d'abord suivi l'évolution avec la température en chambre chauffante de la nature des phases de $\text{La/Sr}_{\text{cop}}$ et $\text{La/Ba}_{\text{cop}}$ qui contrairement à $\text{La/Mg}_{\text{cop}}$ et $\text{La/Ca}_{\text{cop}}$ [57, 58, 60-64] n'a jamais été décrite dans la littérature.

Dans un deuxième temps les diffractogrammes obtenus pour chacun des composés avec différents rapports $\text{M}^{\text{II}}/\text{La}$ uniformément calcinés à 873 K seront analysés.

III.4.1.1. DRX en chambre chauffante

Nous avons suivi l'évolution des phases cristallines de $\text{La/Sr}_{\text{cop}}$ et $\text{La/Ba}_{\text{cop}}$ lors de la calcination sous air entre 298 et 873 K et retour à 298 K. Un diffractogramme a été enregistré tous les 30 K.

III.4.1.1.1 Échantillon $\text{La/Sr}_{\text{cop}}$

L'ensemble des diffractogrammes enregistrés lors de la montée programmée en température entre 298 K et 873 K et après retour à 298 K est reporté sur la Figure 35.

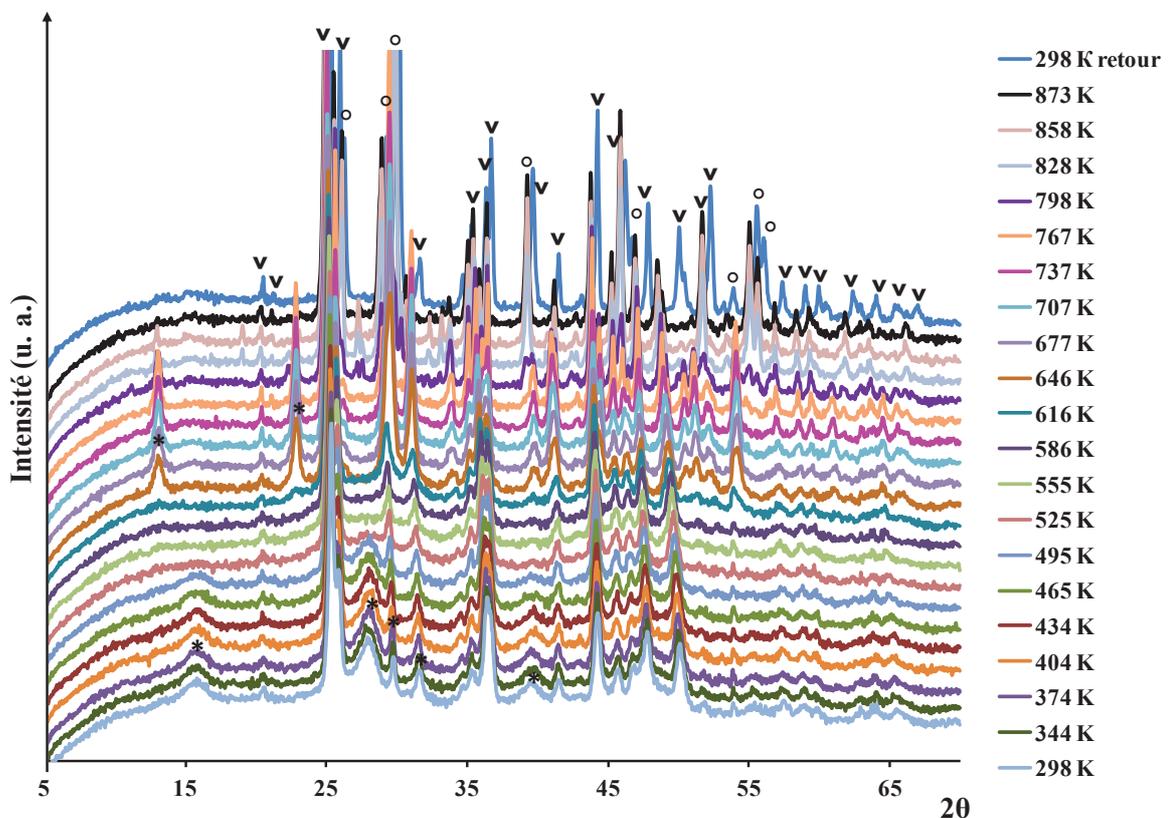


Figure 35 : Diffractogrammes de RX de $\text{La/Sr}_{\text{cop}}$ enregistrés en chambre chauffante entre 298 K et 873 K et après retour à 298 K. (o La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; v SrCO_3).

Pour davantage de lisibilité nous avons sélectionné sur la Figure 36 les diffractogrammes enregistrés à 298 K, 434 K, 465 K, 586 K, 616 K, 646 K, 737 K, 798 K et 873 K et celui obtenu après retour à 298 K (Figure 36).

Dans tous les cas la phase majoritaire détectée est la Strontianite (SrCO_3) dont la cristallinité augmente avec la température.

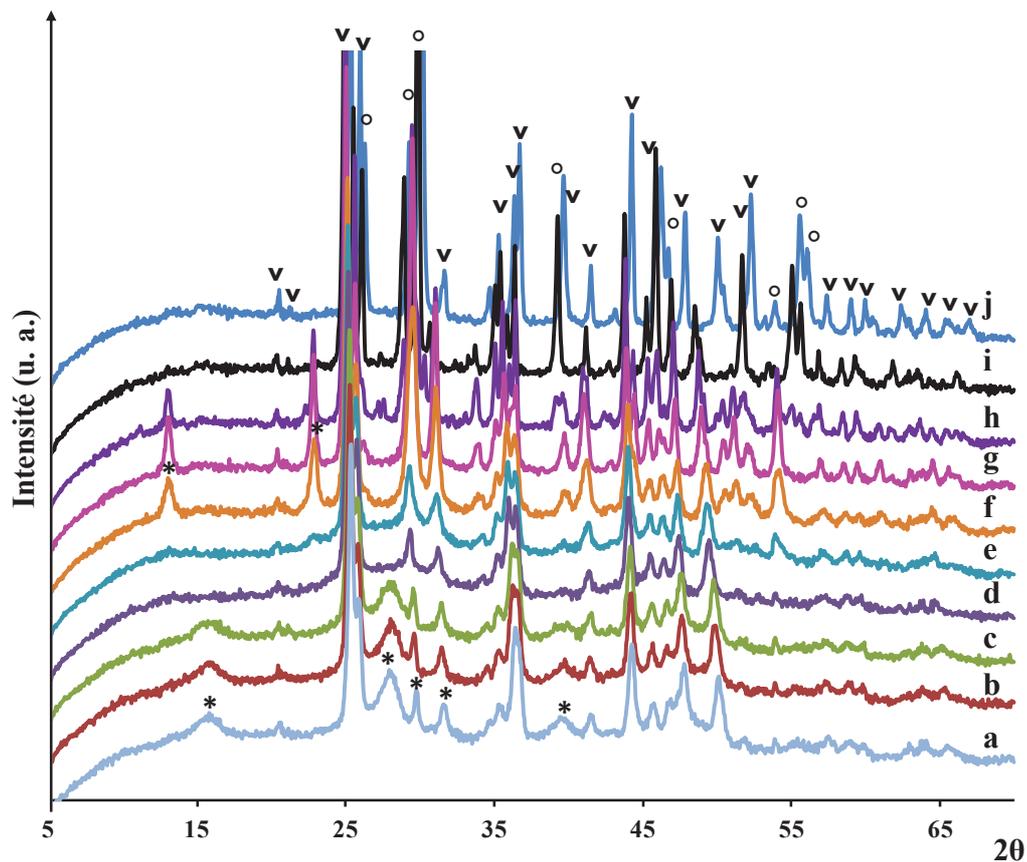


Figure 36 : Diffractogrammes de RX de $\text{La/Sr}_{\text{cop}}$ enregistrés en chambre chauffante à 298 K (a), 434 K (b), 465 K (c), 586 K (d), 616 K (e), 646 K (f), 737 K (g), 798 K (h), 873 K (j) et après retour à 298 K (k). (o La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; v SrCO_3).

La transformation de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en La_2O_3 a lieu entre 646 K et 873 K (Figure 37). A 873 K on peut constater que la décomposition de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ est complète.

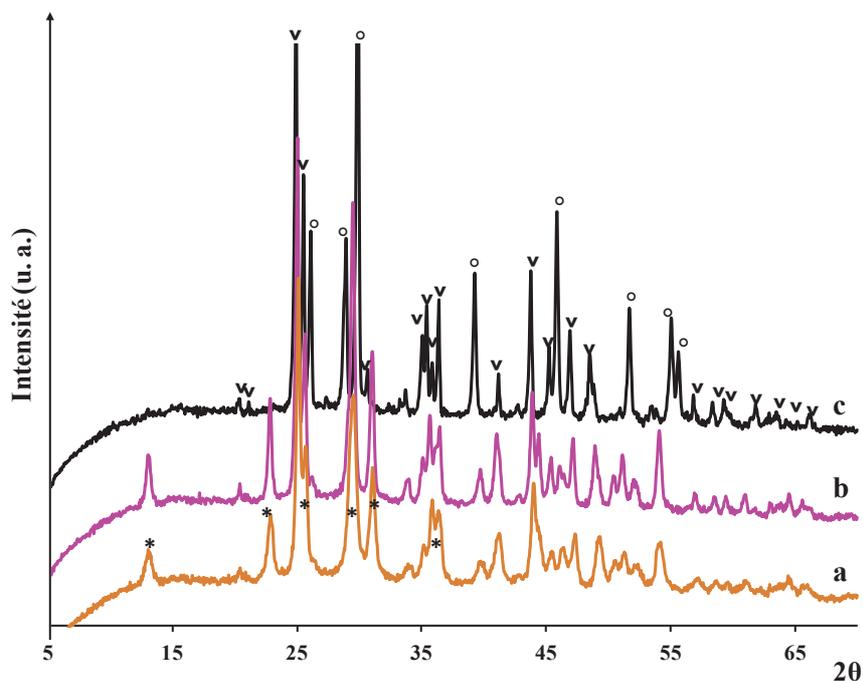


Figure 37 : Diffractogrammes de RX de La/Sr_{cop} enregistrés à 646 K (a), 737 K (b) et 873 K (c) en chambre chauffante. (o La₂O₃; * La₂O₂CO₃; v SrCO₃).

La comparaison des diffractogrammes obtenus à 873 K et après retour à 298 K (Figure 38) montre qu'il n'intervient aucun changement structural et que SrCO₃ et La₂O₃ sont les seules phases cristallines présentes.

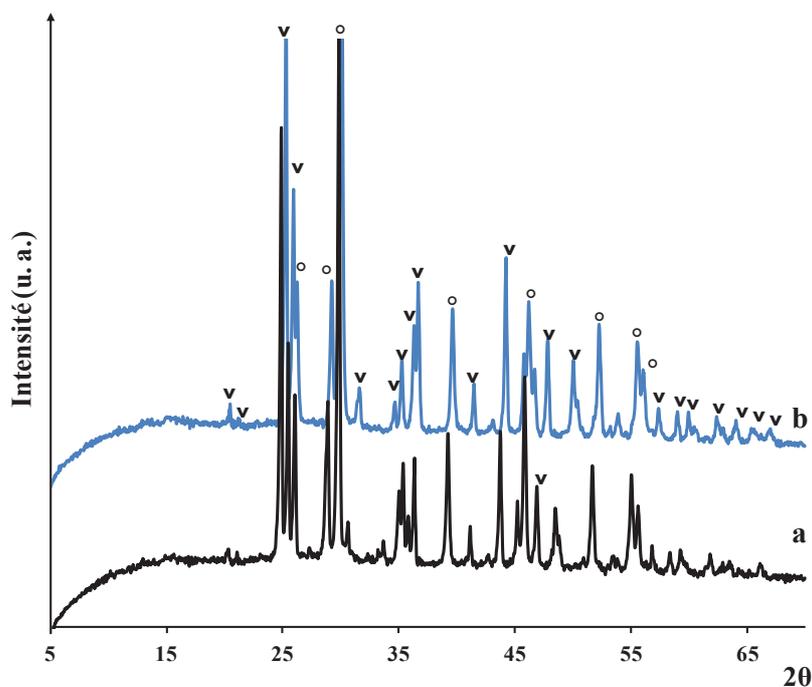


Figure 38 : Diffractogrammes de RX de La/Sr_{cop} enregistrés en chambre chauffante à 873 K (a) et après retour à 298 K (b). (o La₂O₃; * La₂O₂CO₃; v SrCO₃).

III.4.1.1.2 Échantillon La/Ba_{cop}

L'ensemble des diffractogrammes enregistrés lors de la montée programmée en température entre 298 K et 873 K et après retour à 298 K est reporté sur la Figure 39.

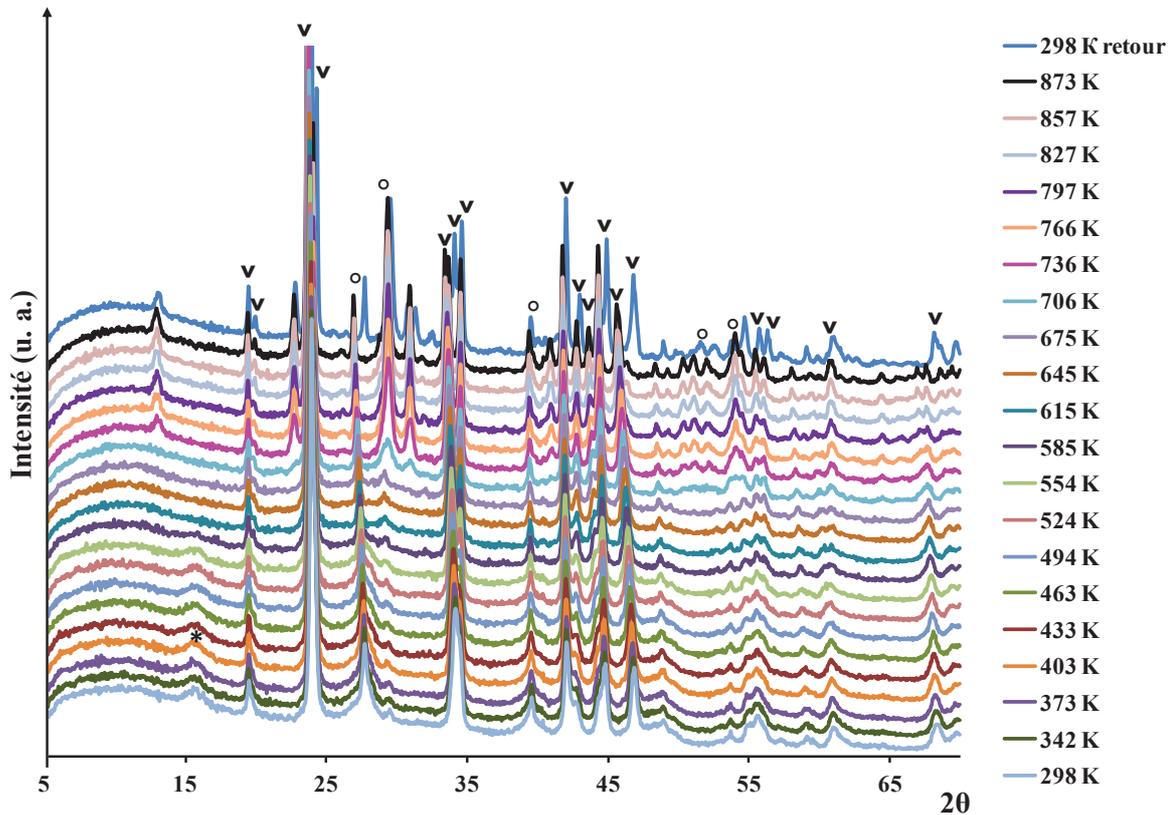


Figure 39 : Diffractogrammes de RX de La/Ba_{cop} enregistrés en chambre chauffante entre 298 K et 873 K et après retour à 298 K. (o La₂O₃; * La₂O₂CO₃; v BaCO₃).

Pour davantage de lisibilité nous avons sélectionné sur la Figure 40 les diffractogrammes enregistrés à 298 K, 433 K, 463 K, 585 K, 615 K, 645 K, 736 K, 797 K et 873 K et celui obtenu après retour à 298 K.

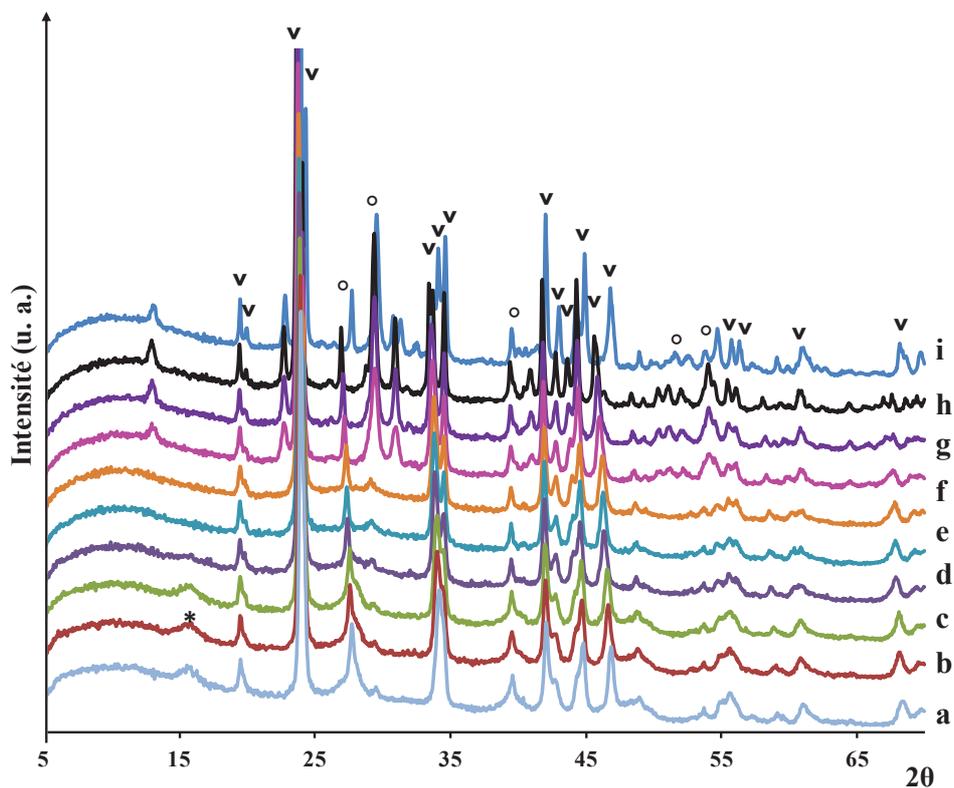


Figure 40 : Diffractogrammes de RX de La/Ba_{cop} enregistrés en chambre chauffante à 298 K (a), 433 K (b), 463 K (c), 585 K (d), 615 K (e), 645 K (f), 736 K (g), 797 K (h), 873 K (j) et après retour à 298 K (k). (◦ La₂O₃; * La₂O₂CO₃; ▼ BaCO₃).

Dans tous les cas la phase majoritaire détectée est la Witherite (BaCO₃) dont la cristallinité augmente avec la température.

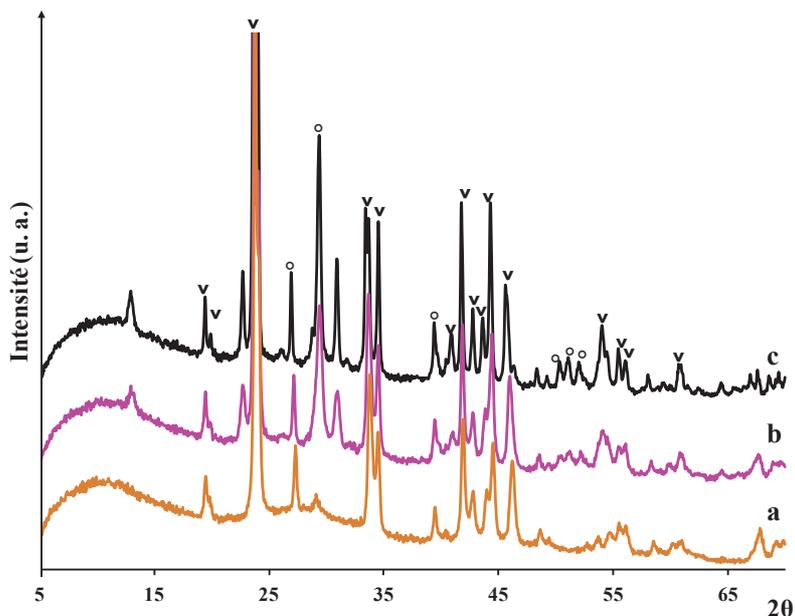


Figure 41 : Diffractogrammes de RX de La/Ba_{cop} calciné à 645 K (a), 736 K (b) et 873 K (c). (◦ La₂O₃; * La₂O₂CO₃; ▼ BaCO₃).

La comparaison des diffractogrammes obtenus à 873 K et après retour à 298 K (Figure 42) ne montre aucun changement structural. BaCO_3 et La_2O_3 sont les seules phases cristallines présentes.

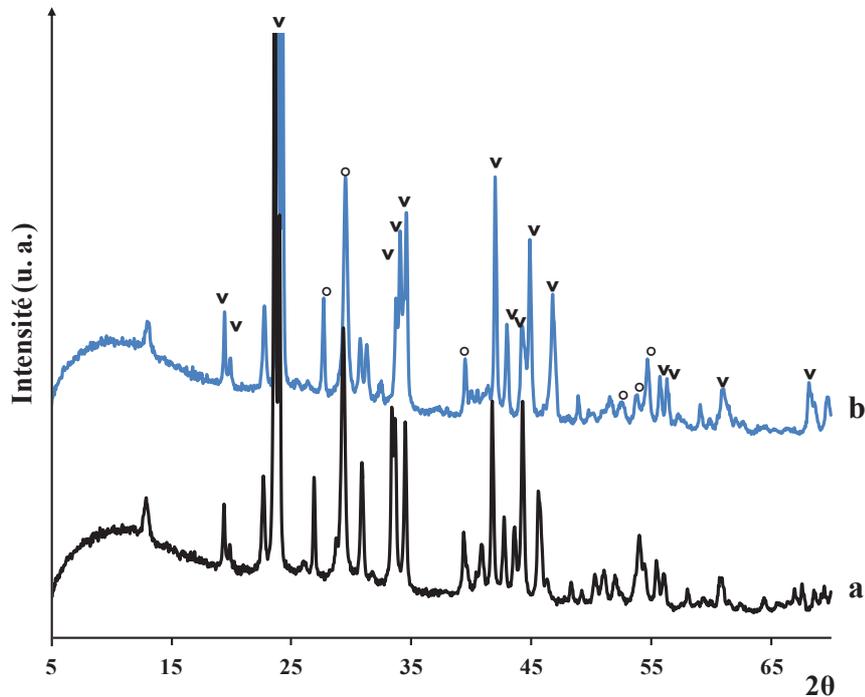


Figure 42 : Diffractogrammes de RX de $\text{La}/\text{Ba}_{\text{cop}}$ calciné à 873 K (a) et après retour à 298 K (b). (o La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; v BaCO_3).

Pour conclure, l'étude par DRX en chambre chauffante de la décomposition de $\text{La}/\text{Sr}_{\text{cop}}$ et $\text{La}/\text{Ba}_{\text{cop}}$ montre un comportement semblable des ces deux types de composés. La phase présente est essentiellement le carbonate du cation divalent (Strontianite et Witherite) dont la cristallinité augmente avec la température.

Nous allons maintenant examiner les DRX de tous les composés calcinés à la même température de 873 K.

III.4.1.2. DRX après calcination à 873 K

Les diffractogrammes de RX de tous les échantillons co-précipités calcinés à 873 K sont reportés sur la Figure 43.

La seule phase de lanthane identifiée est dans tous les cas La_2O_3 formé par déhydroxylation de $\text{La}(\text{OH})_3$ présent dans tous les échantillons non calcinés (§ II.3.1.).

Concernant les phases formées à partir des cations alcalino-terreux, MgO et CaO sont présents dans $\text{La}/\text{Mg}_{\text{cop}}$ et $\text{La}/\text{Ca}_{\text{cop}}$, alors que SrCO_3 (Strontianite) et BaCO_3 (Witherite) sont présents dans $\text{La}/\text{Sr}_{\text{cop}}$ et $\text{La}/\text{Ba}_{\text{cop}}$, respectivement.

Rappelons que dans les échantillons non calcinés les phases relatives aux cations alcalino-terreux sont $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans $\text{La}/\text{Mg}_{\text{cop}}$ et les phases carbonates dans $\text{La}/\text{Ca}_{\text{cop}}$; $\text{La}/\text{Sr}_{\text{cop}}$ et $\text{La}/\text{Ba}_{\text{cop}}$. Par conséquent, MgO et CaO présents dans $\text{La}/\text{Mg}_{\text{cop}}$ et $\text{La}/\text{Ca}_{\text{cop}}$ traités à 873 K proviennent de la décomposition thermique de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 . Les carbonates de strontium et baryum dans les solides non calcinés, plus stables thermiquement, ne sont pas décomposés à 873 K. Ces résultats sont en accord avec la stabilité thermique croissante des carbonates lorsque la taille du cation alcalino-terreux augmente [113].

Une observation importante concerne l'intensité relative des pics de diffraction de La_2O_3 et des phases oxyde ou carbonate du cation alcalino-terreux. En effet, celle de La_2O_3 diminue au détriment de celle des oxydes ou carbonate alcalino-terreux lorsqu'on se déplace de $\text{La}/\text{Mg}_{\text{cop}}$ à $\text{La}/\text{Ba}_{\text{cop}}$. Rappelons que ces solides non calcinés ont des rapports $\text{M}^{\text{II}}/\text{La}$ équivalents compris entre 2,1 et 2,8 (Tableau 4). Par conséquent les variations d'intensité des pics ne sont pas dues à des teneurs différentes en cations mais plutôt à des variations de la taille des domaines de cohérence des différentes phases cristallines.

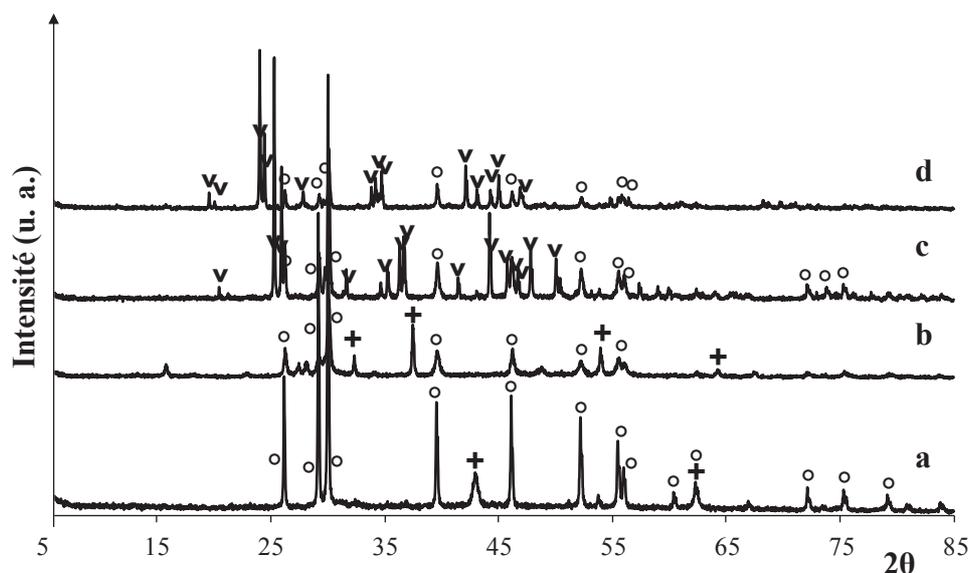


Figure 43 : Diffractogrammes de RX de (a) La/Mg_{cop}, (b) La/Ca_{cop}, (c) La/Sr_{cop} et (d) La/Ba_{cop} calcinés à 873 K. (La₂O₃; + M^{II}O, M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba; ▼ M^{II}CO₃, M^{II} = Sr, Ba).

III.4.2. Aérogels d'alginate

Afin de suivre les évolutions des phases cristallines du lanthane, jamais étudiées jusqu'ici dans le cas des aérogels d'alginate, nous avons suivi la décomposition thermique en chambre chauffante du composé monocationique La_{alg}. Ensuite, dans le but de déterminer l'influence de l'addition d'un cation alcalino-terreux sur la stabilité de ces phases cristallines, nous avons suivi la décomposition du composé mixte La/Mg_{alg}-A2-30.

Dans un deuxième temps, nous analyserons les diffractogrammes de RX des aérogels monocationiques obtenus avec Ca, Sr et Ba et des aérogels mixtes de rapports M^{II}/La variables, uniformément calcinés à 873 K.

III.4.2.1. DRX en chambre chauffante

L'étude de l'évolution de la nature des phases cristallines sous l'effet d'une montée en température suivie par DRX en chambre chauffante a été effectuée sur les billes d'aérogels préalablement calcinées à 573 K. En effet seule une calcination préalable et donc une décomposition partielle de l'alginate (~ 70 pds%) permet un broyage des billes et l'obtention de poudres pour réaliser le diffractogramme RX.

Nous avons suivi l'évolution des phases cristallines lors de la calcination des échantillons sous air entre 298 et 1073 K et retour à 298 K. Un diffractogramme a été enregistré tous les 30 K.

III.4.2.1.1 Échantillon La_{alg}-A

Les diffractogrammes de La_{alg}-A enregistrés lors de la montée programmée en température sont reportés sur la Figure 44.

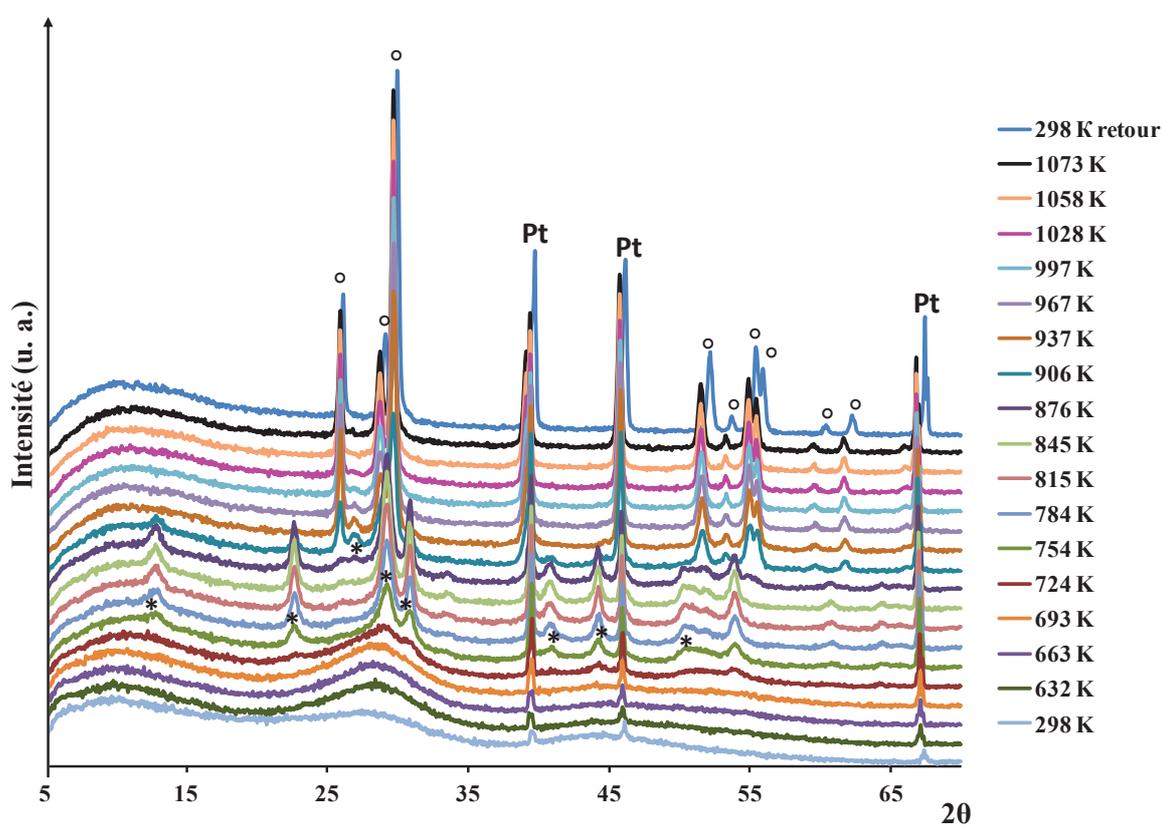


Figure 44 : Diffractogrammes de RX de La_{alg}-A enregistrés en chambre chauffante entre 298 K et 1073 K et après retour à 298 K. (◦ La₂O₃; * La₂O₂CO₃).

Pour davantage de lisibilité, nous avons reporté sur la Figure 45 les diffractogrammes enregistrés à 632 K, 724 K, 754 K, 876 K, 906 K, 937 K, 1028 K, 1073 K qui correspondent aux changements structuraux les plus importants.

Rappelons que le premier diffractogramme à 298 K est effectué sur le composé préalablement calciné à 623 K et remis au contact de l'air. Ce DRX est caractéristique d'un composé très faiblement cristallisé avec seulement un relèvement de la ligne de base observable dans les domaines compris entre 5-15° et 20-35° 2θ. Aucune phase

cristallisée n'est identifiable. Les pics de faible intensité observés à $39,7$; $46,1^\circ$ et $67,4^\circ 2\theta$ sont dus au support de platine sur lequel est placé l'échantillon.

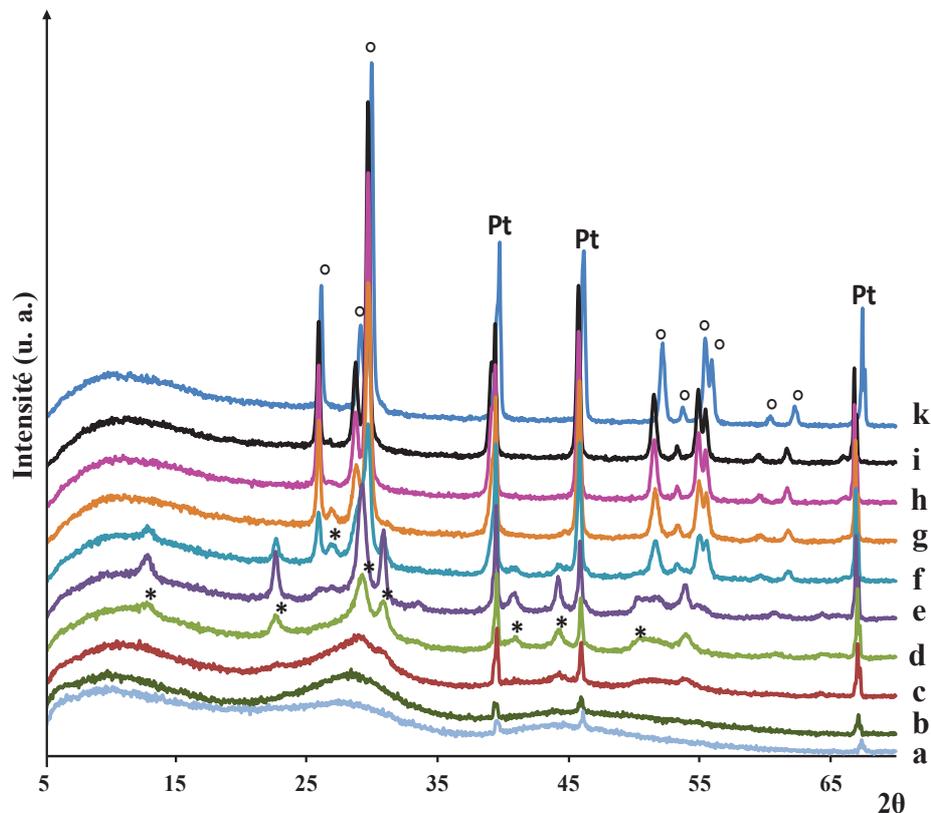


Figure 45 : Diffractogrammes de RX de $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$ enregistrés en chambre chauffante à 298 K (a), 632 K (b), 724 K (c), 754 K (d), 876 K (e), 906 K (f), 937 K (g), 1028 K (h), 1073 K (j) et après retour à 298 K (k). (o La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

A 724 K émergent des pics de très faible intensité à $22,6$; $29,3$ et $30,9^\circ 2\theta$ attribuables à la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et à $39,5$; $46,0$ et $67,0^\circ 2\theta$ attribuables à la phase La_2O_3 mieux cristallisée (Figure 46). Seule l'intensité de ces pics augmente jusqu'à 876 K (Figure 46).

Un changement notable apparaît à 906 K car les pics caractéristiques de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ diminuent fortement d'intensité au profit de ceux de la phase La_2O_3 qui devient majoritaire. Cette dernière est la seule détectée à partir de 937 K.

Cette étude confirme que l'obtention de l'oxyde de lanthane La_2O_3 par décomposition thermique des aérogels d'alginate s'effectue en passant intermédiairement par la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ entre 630 K et 906 K.

Il faut souligner que le DRX obtenu après retour à température ambiante de La_2O_3 calciné à 1073 K ne révèle aucun changement structural (Figure 48). Il n'y a donc pas carbonatation et/ou hydratation spontanée importante de la phase oxyde remise au contact de l'air.

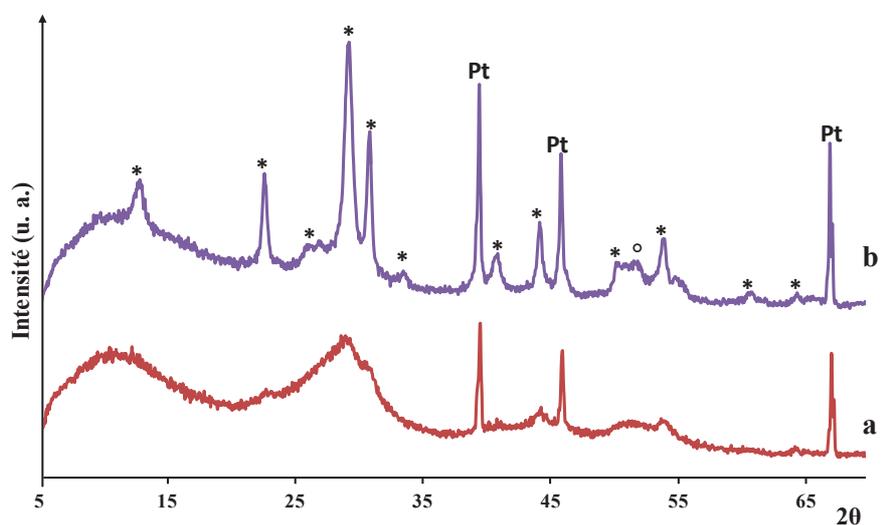


Figure 46 : Diffractogrammes de RX de $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$ enregistrés à 724 K (a) et 876 K (b) en chambre chauffante. (o La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

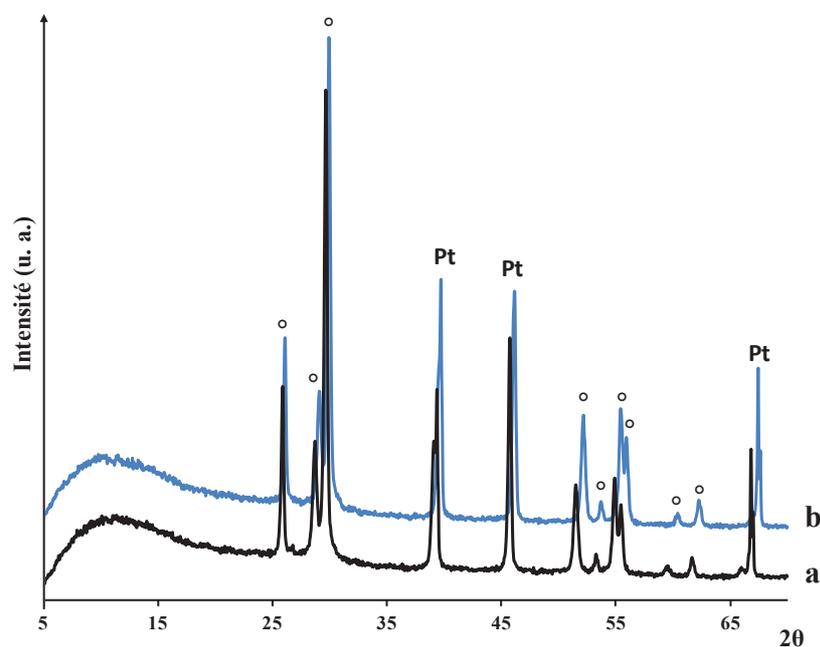


Figure 47 : Diffractogrammes de RX de $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$ calciné à 1073 K (a) et après retour à 298 K (b). (o La_2O_3).

III.4.2.1.2 Échantillon La/Mg_{alg}-A2-30

Les diffractogrammes de La/Mg_{alg}-A2-30 enregistrés lors de la montée programmée en température entre 298 K et 1073 K et après retour à 298 K sont reportés sur la Figure 48.

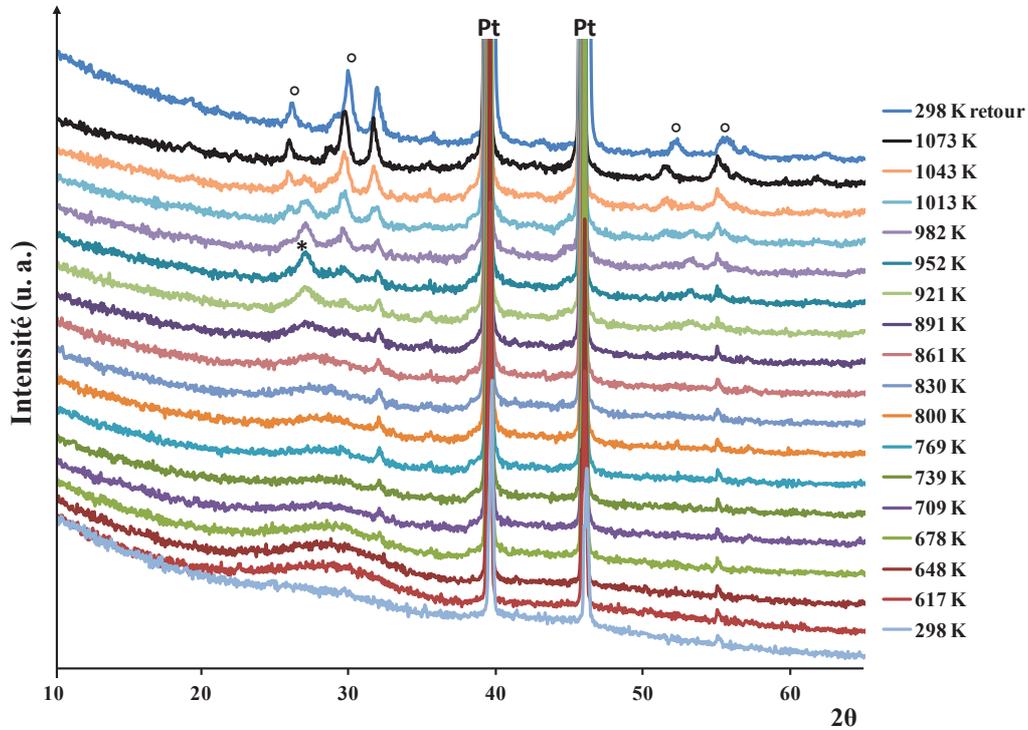


Figure 48 : Diffractogrammes de RX de La/Mg_{alg}-A2-30 enregistrés en chambre chauffante entre 298 K et 1073 K et après retour à 298 K. (o La₂O₃; * La₂O₂CO₃).

Comme précédemment dans le cas de La_{alg}, nous avons pour plus de lisibilité sélectionné sur la Figure 49 les diffractogrammes enregistrés à 298 K, 648 K, 739 K, 891 K, 952 K, 1073 K et retour à 298 K, correspondant aux changements structuraux majeurs.

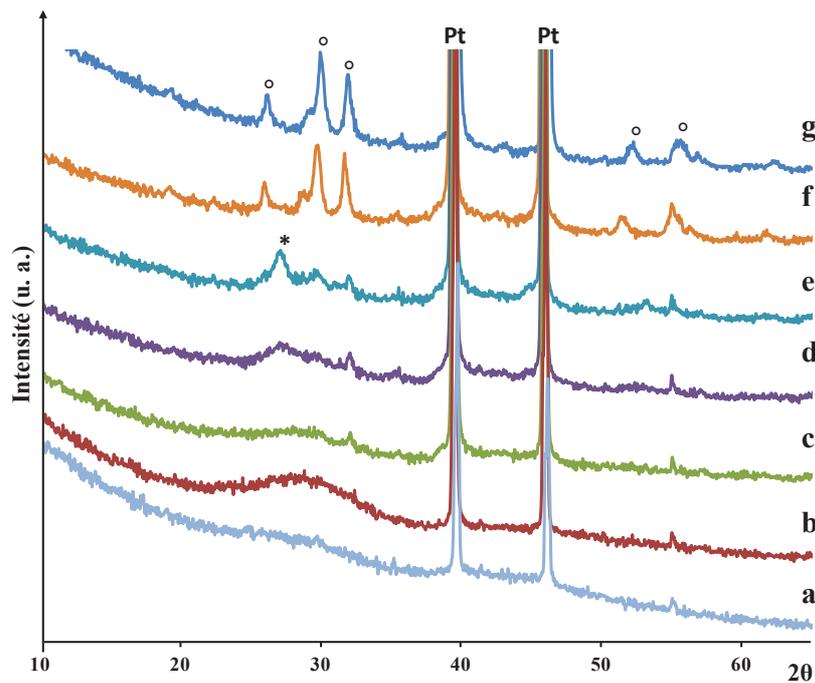


Figure 49 : Diffractogrammes de RX de La/Mg_{alg}-A2-30 enregistrés en chambre chauffante à 298 K (a), 648 K (b), 739 K (c), 891 K (d), 952 K (e), 1073 K (f) et après retour à 298 K (g). (o La₂O₃; * La₂O₂CO₃).

On peut tout d'abord remarquer qu'on ne détecte pas la présence de MgO ou MgCO₃ et que les phases formées présentent une faible cristallinité. La cristallinité est globalement plus faible que celle observée précédemment pour La_{alg}-A (Figure 45).

La phase La(OH)₃, bien que difficilement identifiable car ses pics les plus intenses coïncident avec ceux du support Pt, est présente dans le DRX initial à 298 K réalisé sur les billes préalablement calcinées à 573 K. Ceci est confirmé par le pic de faible intensité à 55° 2θ de La(OH)₃ qui n'existe pas pour le support Pt.

La(OH)₃ est la seule phase présente jusqu'à 740 K, température à partir de laquelle commencent à émerger les pics de faible intensité de la phase La₂O₂CO₃, ainsi qu'un pic à 31,9° 2θ correspondant à une valeur d = 0,28 nm difficilement attribuable. La littérature rapporte un tel pic dans le cas d'alliages LaMg ; le diagramme de phases du système La-Mg ayant fait l'objet de nombreuses études mettant en évidence l'existence d'alliages de différentes stœchiométries (LaMg, LaMg₂, La₅Mg₄₁, La₂Mg₁₇, LaMg₁₂) [114-116]. L'existence d'un tel alliage, préparé à partir des éléments lanthane et magnésium à l'abri de l'oxygène, est totalement exclue dans notre cas. On peut par contre supposer l'existence d'un oxyde mixte de lanthane et magnésium du type de la phase La₂MgO_x reportée par N. S. Babu

et col. [58] dans le cas de composés préparés par co-précipitation. Le pic relatif à cette phase à $31,9^\circ 2\theta$ augmente d'intensité avec la température, alors que $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ n'est plus détecté à partir de 953 K. Le domaine d'existence de $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se situe donc entre 740 K et 953 K.

Comme dans le cas de La_{alg} , les DRX réalisés après calcination à 1073 K et retour à 298 K sont identiques, montrant qu'il n'y a pas d'hydroxylation ou de carbonatation de La_2O_3 .

Pour résumer, jusqu'à 740 K on détecte seulement la phase $\text{La}(\text{OH})_3$. A partir de 740 K apparaît la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et un composé mixte de lanthane et magnésium $\text{La}_x\text{Mg}_y\text{O}$. A 1073 K sont uniquement présentes les phases La_2O_3 et la phase mixte, toutes deux bien cristallisées.

Le domaine d'existence de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (740 K – 953 K) est plus restreint que dans le cas du composé monocationique La_{alg} (630 K – 906 K) mais ceci est surtout attribuable à la faible cristallinité de $\text{La}/\text{Mg}_{\text{alg}}\text{-A2-30}$ qui ne permet pas la détection de la phase au-dessous de 740 K.

La comparaison des comportements de La_{alg} et $\text{La}/\text{Mg}_{\text{alg}}$ montre que l'introduction du magnésium ne se traduit pas par la ségrégation d'une phase oxyde de ce cation et entraîne une diminution de cristallinité des phases du lanthane attribuable à une diminution de taille de leur domaine de cohérence.

Comme dans le cas de $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$, l'échantillon bimétallique $\text{La}/\text{Mg}_{\text{alg}}\text{-A2-30}$ après le retour à la température ambiante conserve la phase de La_2O_3 sans recarbonatation et/ou réhydratation (Figure 50).

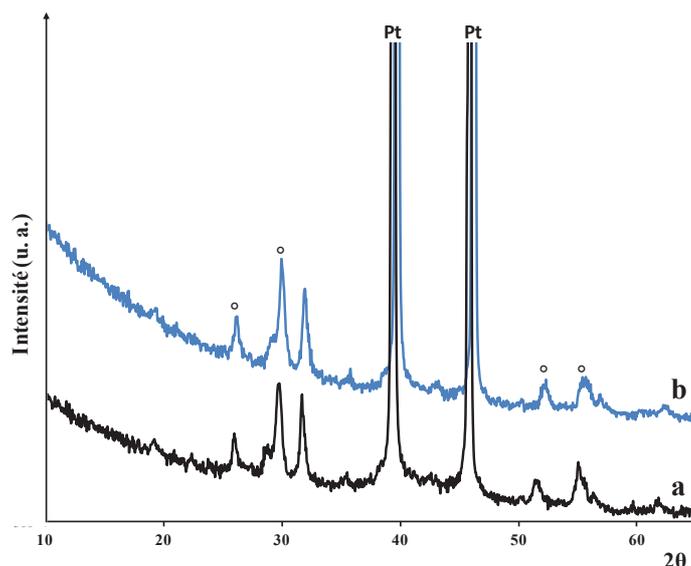


Figure 50 : Diffractogrammes de RX de La/Mg_{alg}-A2-30 calciné à 1073 K (a) et après retour à 298 K (b). ◦ La₂O₃.

III.4.2.2. Aérogels calcinés à 873 K

III.4.2.2.1 Aérogels La/Mg_{alg}

Les diffractogrammes des aérogels mixtes La/Mg_{alg}-A-15 et La/Mg_{alg}-A-30 ainsi qu'à titre comparatif de La_{alg}-A, calcinés à 873 K, sont reportés sur la Figure 51.

Les composés mixtes La/Mg_{alg} sont plus faiblement cristallisés que celui ne contenant que du lanthane (La_{alg}-A) comme cela a été vu précédemment lors de l'étude en chambre chauffante. La seule phase présente dans les composés mixtes est La₂O₂CO₃ pour laquelle l'intensité des pics augmente avec le contenu en lanthane lorsque l'on passe de La/Mg_{alg}-A-30 à La/Mg_{alg}-A-15 (Tableau 5). Il faut noter que ces diffractogrammes correspondent bien à celui obtenu à 891 K en chambre chauffante.

Sur le diffractogramme de La_{alg}-A on détecte la présence des phases La₂O₂CO₃ et de La₂O₃ bien cristallisées (Figure 51a). Cette dernière est en très faible quantité.

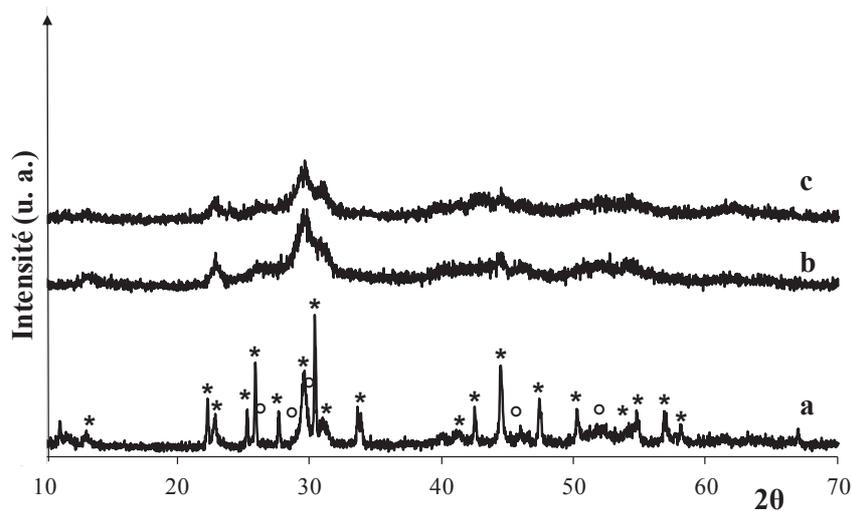


Figure 51 : Diffractogrammes de RX de (a) $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$, (b) $\text{La}/\text{Mg}_{\text{alg}}\text{-A-15}$ et (c) $\text{La}/\text{Mg}_{\text{alg}}\text{-A-30}$ calcinés à 873 K. (o La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

III.4.2.2.2 Aérogels $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}$

Les diffractogrammes des aérogels mixtes $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$ et $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ obtenus par échange des billes La_{alg} avec le calcium et de $\text{Ca}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ obtenu à l'inverse par échange des billes Ca_{alg} avec le lanthane sont reportés sur la Figure 52.

A titre de comparaison sont également reportés les DRX des aérogels monocationiques $\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A}$ et $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$.

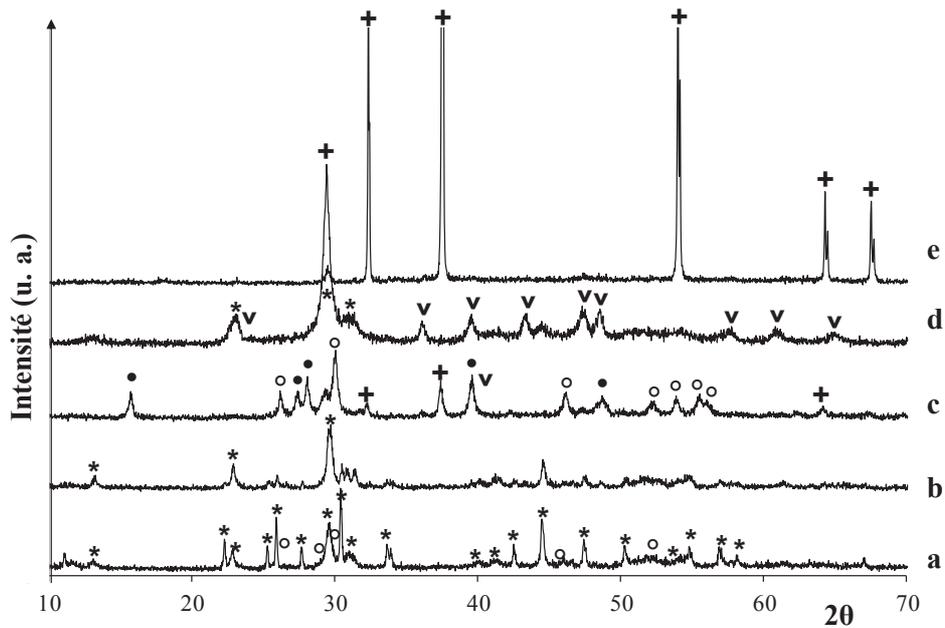


Figure 52 : Diffractogrammes de RX de (a) $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$; (b) $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$; (c) $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-6}$;

(d) $\text{Ca}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ et (e) $\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A}$ calcinés à 873 K. (• $\text{La}(\text{OH})_3$; ○ La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; + CaO ; v CaCO_3).

La nature et le contenu des phases présentes dans les aérogels mixtes varient en fonction de la composition. Ainsi, seul $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ est présent dans $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$. CaO , La_2O_3 et $\text{La}(\text{OH})_3$ sont présents dans $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-6}$. CaO et La_2O_3 sont en proportion équivalente. Enfin, CaCO_3 et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ sont détectés dans $\text{Ca}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ en teneurs équivalentes.

L'augmentation de la teneur en phases cristallines du Ca au détriment de celles du lanthane lorsque l'on passe de $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$ à $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ et enfin $\text{Ca}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ est en accord avec l'augmentation du rapport molaire Ca/La de 0,5 à 1,5 et 3,7 dans ces composés (Tableau 5) et donc de la teneur en Ca.

Le changement de nature des phases détectées est plus difficilement explicable. Les comportements observés semble montrer que la température d'activation de 873 K correspond au passage de la phase carbonate à oxyde de calcium présents dans ces matériaux. Cette température de décomposition dépend probablement de la morphologie de la phase carbonate. Elle est déplacée vers de plus hautes valeurs lorsque la taille des domaines cristallins augmente. Ceci explique que CaO est observé dans $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ de rapport $\text{Ca}/\text{La} = 1,5$ et CaCO_3 dans $\text{Ca}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ de rapport $\text{Ca}/\text{La} = 3,7$.

Les changements de nature des phases observés entre les échantillons mixtes et les 2 échantillons monocationiques ($\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$ et $\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A}$) appellent plusieurs commentaires :

- L'échange d'une faible quantité de lanthane par le calcium provoque comme dans le cas du magnésium une diminution de cristallinité ainsi que le met en évidence la comparaison des diffractogrammes de $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$ et $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$. Par ailleurs, les rapports d'intensités différents des pics de la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ dans La_{alg} et $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$ traduisent un changement de morphologie de cette phase.
- L'échange d'une faible quantité de calcium par le lanthane se traduit dans le cas de $\text{Ca}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ par la présence de CaCO_3 comme unique phase de Ca, alors que CaO uniquement est présent dans $\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A}$. Considérant que CaO est formé par décomposition de CaCO_3 , on voit que la phase carbonate est stabilisée en présence du lanthane.

III.4.2.2.3 Aérogels $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}$

Les diffractogrammes des aérogels mixtes $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$, $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-2,7}$ et $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-5,7}$ obtenus par échange des billes $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$ avec le strontium et de $\text{Sr}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ obtenu par échange des billes $\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A}$ avec le lanthane sont reportés sur la Figure 53.

A titre comparatif sont également reportés les DRX des aérogels monocationiques $\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A}$ et $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$.

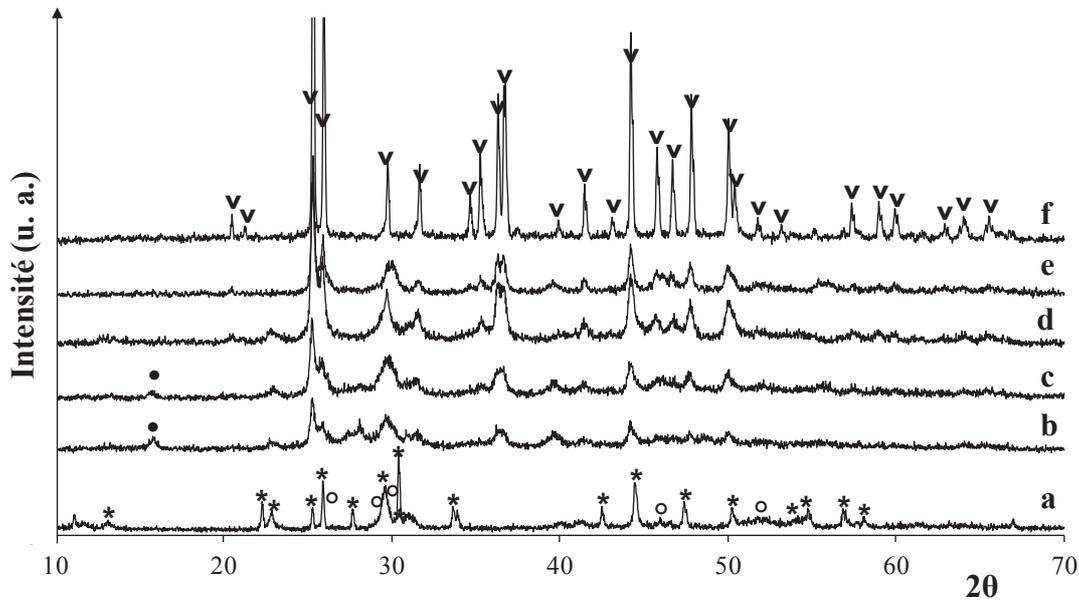


Figure 53 : Diffractogrammes de RX de (a) $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A}$; (b) $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$; (c) $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-2,7}$; (d) $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-5,7}$; (e) $\text{Sr}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ et (f) $\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A}$ calcinés à 873 K. (• $\text{La}(\text{OH})_3$; ◦ La_2O_3 ; * $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; ▼ SrCO_3).

Tous les aérogels mixtes contiennent SrCO_3 (Strontianite) comme phase majoritaire. L'intensité de ses pics augmente avec le rapport Sr/La (Tableau 5) et donc le contenu en strontium. Dans tous les cas, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, difficilement détectable du fait de la faible intensité des pics de diffraction et de leur superposition avec ceux de SrCO_3 , est également présent.

L'influence de l'ordre d'échange des cations sur la nature des phases cristallines n'a pu être mise en évidence précédemment dans les aérogels La/Mg et La/Ca du fait dans le premier cas de l'impossibilité d'obtenir les aérogels de Mg et dans le deuxième cas de rapports Ca/La très différents. Par contre, $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-5,7}$ et $\text{Sr}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ préparés en inversant l'ordre d'échange et possédant un rapport Sr/La équivalent ($\sim 3,20$) permettent une telle comparaison. Les DRX obtenus montrent que les phases cristallines sont analogues.

Ceci montre que la nature des phases cristallines ne dépend pas de l'ordre d'échange des cations mais seulement du rapport M^{II}/La .

III.4.2.2.4 Aérogels $\text{La}/\text{Ba}_{\text{alg}}$

Les diffractogrammes des aérogels mixtes $\text{La}/\text{Ba}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$ et $\text{La}/\text{Ba}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ obtenus par échange des billes La_{alg} avec le strontium et de $\text{Ba}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ obtenu par échange des billes $\text{Ba}_{\text{alg}}\text{-A}$ avec le lanthane sont reportés sur la Figure 54.

A titre comparatif sont également reportés les DRX des aérogels monocationiques Ba_{alg}-A et La_{alg}-A.

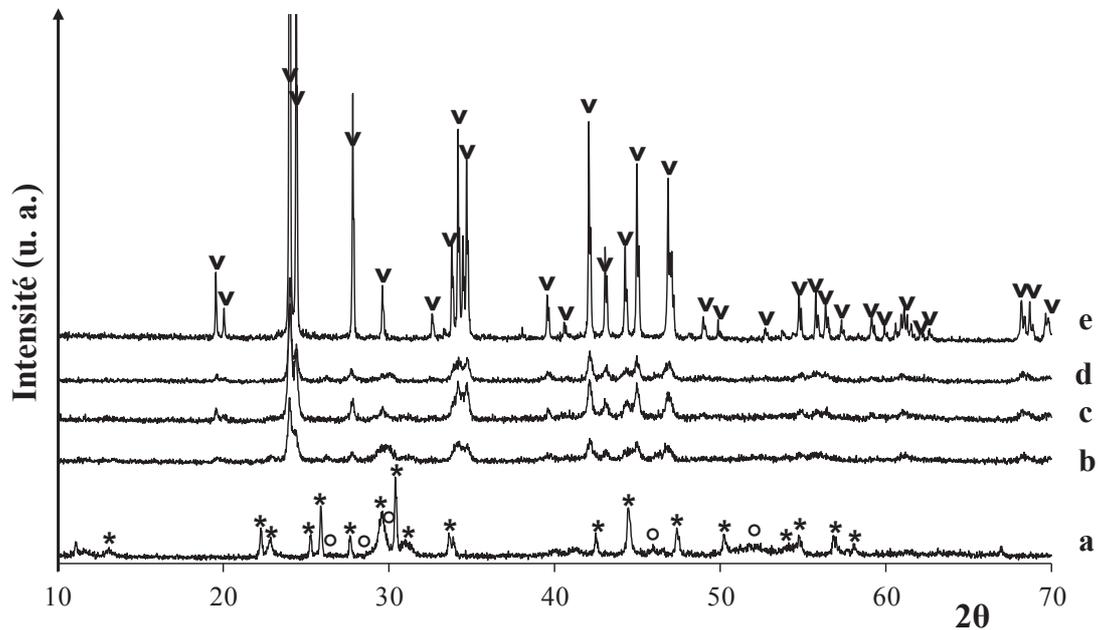


Figure 54 : Diffractogrammes de RX de (a) La_{alg}-A; (b) La/Ba_{alg}-A-1,5; (c) La/Ba_{alg}-A-6; (d) Ba/La_{alg}-A-6 et (e) Ba_{alg}-A calcinés à 873 K. (o La₂O₃; * La₂O₂CO₃; v BaCO₃).

BaCO₃ est la seule phase cristalline identifiée dans tous les aérogels mixtes (Figure 54). L'intensité des pics augmente avec le rapport Ba/La c'est à dire avec le contenu en baryum.

III.4.3. Discussion

La décomposition thermique des composés mixtes de lanthane et de cations alcalino-terreux préparés par co-précipitation ou à partir d'aérogels d'alginate conduit à des systèmes multiphasiques. On observe dans tous les cas une ségrégation des phases du lanthane et du cation alcalino-terreux, à la notable exception de l'aérogel La/Mg où nous avons supposé, sur la base d'un pic de diffraction à $d = 0,28$ nm, l'existence d'une phase oxyde mixte de lanthane et de magnésium La_xMg_yO. On peut cerner l'influence de différents paramètres sur la nature, le contenu et la cristallinité des phases détectées :

- *La méthode de préparation* (co-précipitation ou aérogel d'alginate) influence la nature des phases formées comme illustré par les résultats reportés dans le Tableau 6 pour des échantillons de rapport M^{II}/La équivalents.

On constate concernant les phases du lanthane, que l'oxycarbonate est davantage présent dans le cas des aérogels, ce qui peut provenir de la quantité élevée de CO₂ émise lors de la décomposition de la matrice alginate. Les phases relatives aux cations alcalino-terreux sont analogues, quelle que soit la méthode de préparation. La non détection de MgO dans le cas de l'aérogel La/Mg est seulement due à la faible cristallinité de cet échantillon.

Il faut d'ailleurs souligner la plus faible cristallinité des échantillons de même composition préparés par la voie alginate plutôt que par co-précipitation, ce qui est en accord avec leurs surfaces spécifiques plus élevées. Si l'on rapproche ce fait de la carbonatation plus importante observée pour les échantillons ex-alginate, ceci suggère une plus faible décomposition en présence de l'atmosphère de CO₂ provenant de l'alginate et donc un moindre frittage des phases cristallines.

Tableau 6 : Nature des phases cristallines observées dans les échantillons de composition analogue obtenus par co-précipitation ou à partir d'aérogels d'alginate.

Échantillon	Méthode préparation	M ^{II} /La	Phases cristallines
La/Mg _{cop}	cop	2,7	La ₂ O ₃ ; MgO
La/Mg _{alg} -A-30	aérogel	1,9	La ₂ O ₂ CO ₃
La/Ca _{cop}	cop	2,0	La ₂ O ₃ ; CaO
La/Ca _{alg} -A-6	aérogel	1,6	La ₂ O ₃ ; La(OH) ₃ ; CaO
La/Sr _{cop}	cop	1,9	La ₂ O ₃ ; SrCO ₃
La/Sr _{alg} -A-2,7	aérogel	1,4	La ₂ O ₂ CO ₃ ; SrCO ₃
La/Ba _{cop}	cop	2,4	La ₂ O ₃ ; BaCO ₃
La/Ba _{alg} -A-1,5	aérogel	1,5	BaCO ₃

- *La température* a une influence qui a été bien mise en évidence par les études effectuées en chambre chauffante sur les échantillons La_{alg}-A, La/Mg_{alg}-A, La/Sr_{cop} et La/Ba_{cop} sélectionnés pour déterminer les différences de comportement entre un aérogel monocationique et dicationique et pour les échantillons co-précipités, du fait de leur originalité par rapport aux études antérieures.

La₂O₂CO₃ est une phase intermédiaire toujours mise en évidence au cours de la formation de La₂O₃ lors de la décomposition des précurseurs carbonate ou hydroxyde de

lanthane. Concernant les cations alcalino-terreux, les phases observées sont fonction de la stabilité thermique des carbonates qui augmente avec le rayon ionique du cation. Le carbonate de magnésium est le moins stable et la phase observée dans les catalyseurs activés est MgO faiblement cristallisé. A l'inverse BaCO₃ n'est pas décomposé même après activation à température élevée.

- *La nature du cation alcalino-terreux influence la teneur et la cristallinité des phases* puisque M^{II}CO₃ augmente au détriment de la phase La₂O₃ lorsque le rayon cationique de M^{II} augmente. Ceci reflète simplement l'augmentation de taille des domaines cristallins de la phase M^{II}CO₃. De ce fait dans l'échantillon La/Ba_{alg}-A par exemple, BaCO₃ est seul observable et La₂O₃ n'est pas détecté.

- *Le rapport M²⁺/La³⁺ des aérogels mixtes détermine en premier lieu la taille des domaines cristallins des phases formées à partir des cations alcalino-terreux.* Elle augmente avec la teneur de ces derniers. Dans le cas de Ca²⁺ l'augmentation du rapport Ca²⁺/La³⁺ entraîne également un changement de nature de la phase. Nous supposons que la température d'activation est proche de celle de décomposition du carbonate qui peut être sensible à la morphologie.

La nature des phases cristallines formées pour la série d'aérogels calcinés à 873 K et possédant un rapport M²⁺/La³⁺ équivalent (M²⁺/La³⁺ ~ 1,5) peut être schématisée comme reporté ci-dessous (Figure 55).

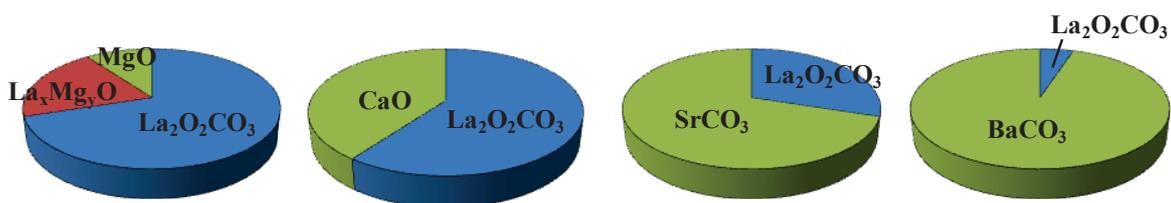


Figure 55 : Représentation schématique des phases cristallines présentes dans les différents aérogels de rapport M²⁺/La³⁺ ~ 1,5.

III.5. Microscopie

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des sphères de La/Mg_{alg}-A-30, La/Mg_{alg}-A2-30 et La_{alg}-A2 calcinées à 873 K sont données sur la Figure 56. Les billes contenant le mélange des phases oxydes et carbonates (Figure 56 - a) présentent la même forme sphérique que l'aérogel précurseur non calciné, mais avec

un diamètre trois fois plus petit. L'image MEB de la section de cette bille montre une structure filamenteuse rappelant les fibrilles d'aérogel parent [81] (Figure 56 - c).

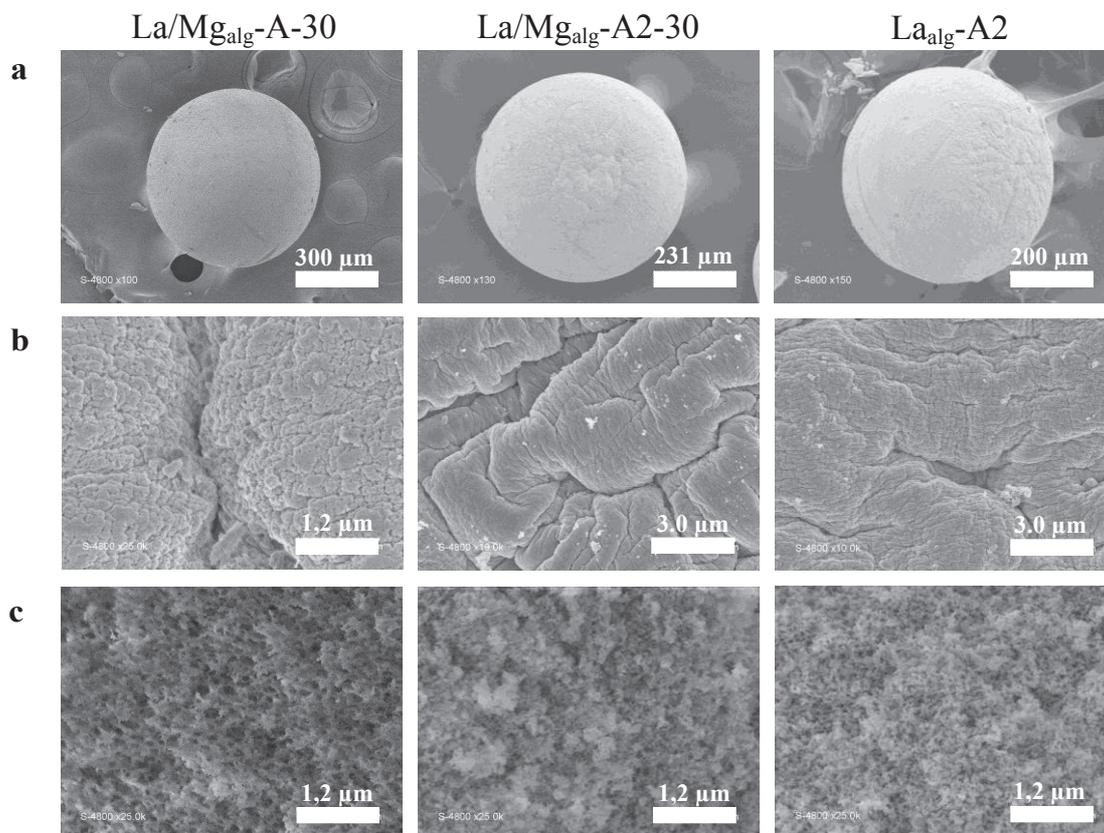


Figure 56 : Morphologie des sphères de La/Mg_{alg}-A-30, La/Mg_{alg}-A2-30 et La_{alg}-A2 calcinées à 873 K: bille entière (a), surface externe (b), structure interne (c).

III.6. Caractérisation de la basicité

La basicité des différents composés calcinés à 873 K a été caractérisée au moyen de la réaction test de conversion du MBOH d'une part et par adsorption d'une molécule sonde, l'acétonitrile, et spectroscopie infrarouge d'autre part. Nous allons présenter ci-après les résultats de ces études.

III.6.1. Réaction test de conversion du 2-méthylbut-3-yn-2ol (MBOH)

III.6.1.1. Introduction

La disproportionation du 2-méthylbut-3-yn-2ol (MBOH) a été largement décrite dans la littérature [101] comme réaction test capable, selon la nature des produits formés, d'indiquer le caractère acide, basique ou amphotère des catalyseurs (Figure 57).

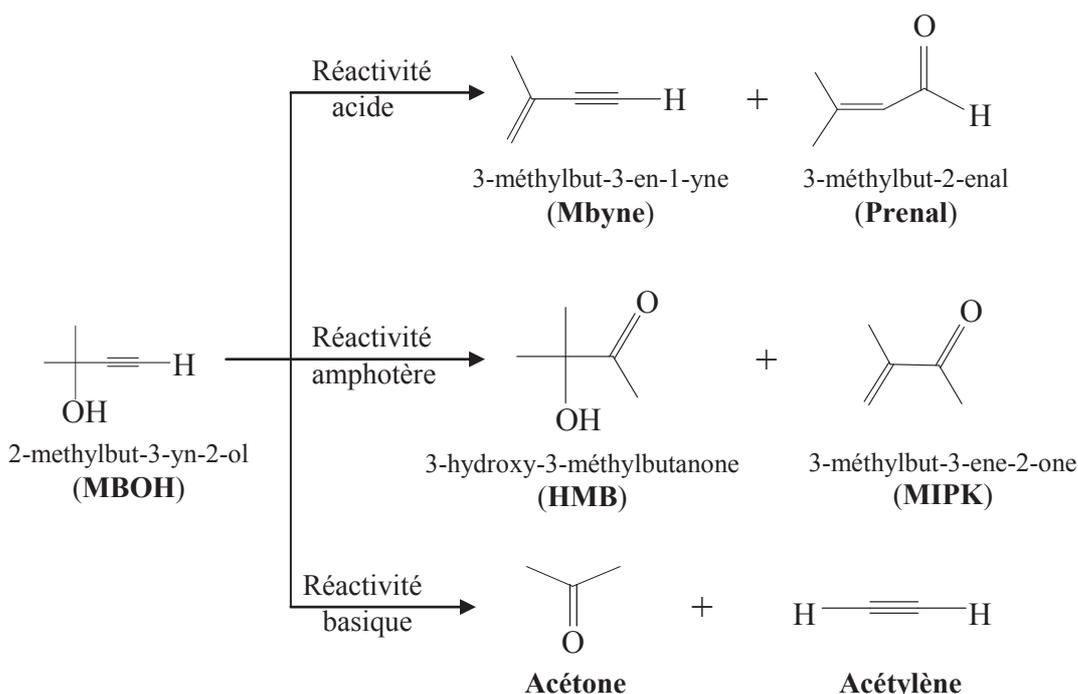


Figure 57 : Réactivité du MBOH en fonction de la nature des sites du catalyseur.

En effet selon la Figure 57, on distingue 3 voies de transformation du MBOH selon les propriétés du catalyseur:

- **acide** : le MBOH est déshydraté en 3-méthyl-3-butèn-1-yne (Mbyne) et un réarrangement intermoléculaire mène au 3-méthyl-2-buténal (Prenal).

- **amphotère** : conduit à la 3-hydroxy-3-méthyl-2-butanone (HMB) et au composé déshydraté: le 3-méthyl-3-butèn-2-one (MIPK)

- **basique** : décomposition en acétylène et en acétone.

Il faut remarquer que cette réaction test permet une caractérisation de la nature des sites (acide, basique ou plus rarement amphotères) au travers de la sélectivité des produits, mais également à une évaluation du nombre et de la force des sites au travers de la conversion. Dans le cas de la grande majorité des catalyseurs étudiés au cours de cette thèse, qui présentent un caractère basique, la décomposition du MBOH doit conduire à l'obtention d'un rapport équimolaire en acétylène et acétone.

III.6.1.2. Dispositif expérimental

Le montage réactionnel est schématisé sur la Figure 58.

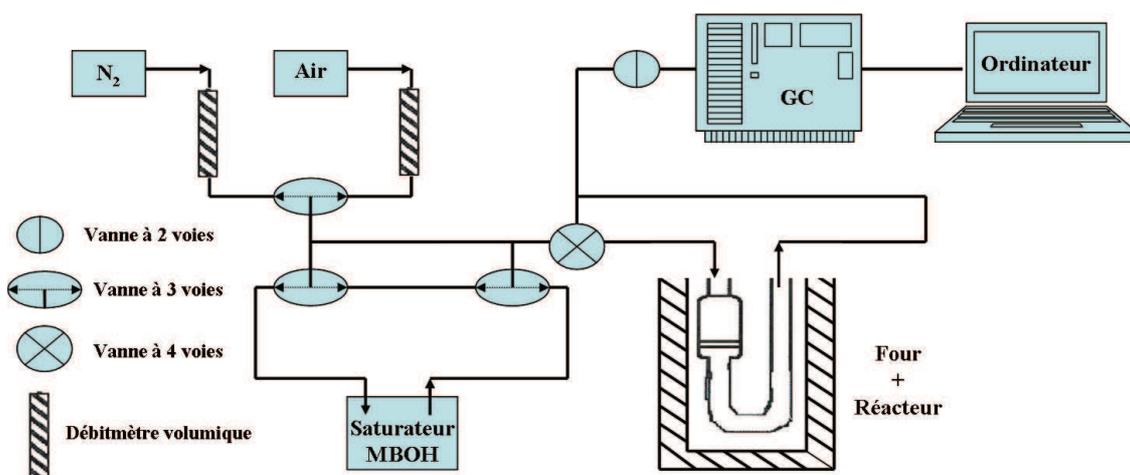


Figure 58 : Dispositif expérimental pour la réaction de conversion du MBOH.

Le dispositif expérimental est donc constitué par l'enchaînement de:

- un système d'alimentation des gaz muni d'une vanne à 3 voies qui permet soit de prétraiter l'échantillon sous air, soit de basculer sous flux d'azote (en condition de réaction),
- un saturateur thermostaté dans un mélange eau/glace à 273 K contenant du MBOH en phase liquide où l'on fait barboter de l'azote pour entraîner une pression partielle donnée de MBOH.
- l'ensemble réacteur et four dans lequel se produit la réaction,
- un appareil GC qui permet de séparer et de quantifier les effluents issus de la réaction de décomposition du MBOH,
- l'ordinateur qui permet de visualiser et de traiter l'ensemble des résultats.

III.6.1.3. Conditions de réaction

La transformation catalytique du 2-méthylbut-3-yn-2ol est effectuée à 383 K sous pression atmosphérique dans un réacteur en U en quartz (diamètre = 10 mm) avec lit catalytique sur lequel sont placés 50 mg de catalyseur (billes d'aérogels ou poudre des échantillons co-précipités avec une taille des particules de 100-250 μm) préalablement calciné.

Les échantillons ont été traités sous flux d'air jusqu'à 873 K et maintenus à cette température pendant 4 heures. La température est ensuite descendue pour atteindre la température de réaction (383 K), au cours de cette descente le flux d'air est remplacé par un flux d'azote. La séquence des étapes de prétraitement du catalyseur est présentée Figure 59.

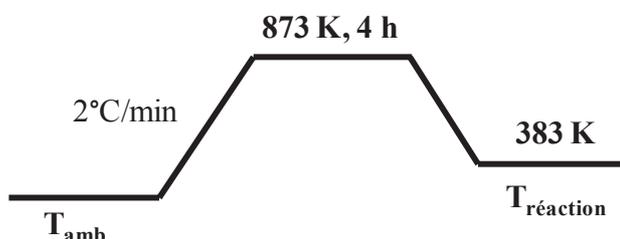


Figure 59 : Séquence des étapes de prétraitement du catalyseur.

Les conditions expérimentales qui regroupent notamment le choix de la température de réaction et du temps de contact ont été optimisées. Les vapeurs saturantes du MBOH contenu dans un saturateur à 273 K ($P_{\text{MBOH}} = 3,73 \text{ mmHg}$) sont transportées vers le milieu réactionnel par un flux d'azote N_2 (100 mL min^{-1}).

III.6.1.4. *Méthode analytique*

Les produits de réaction ont été injectés toutes les 30 min dans un chromatographe en phase gazeuse à détection FID équipé d'une colonne CP SIL 5 CB (25 m, 0,32 mm). Les conditions d'analyse sont les suivantes:

- débit du gaz vecteur (hydrogène): 17,7 mL/min
- température du détecteur: 513 K
- température de l'injecteur: 413 K avec un temps d'injection de 6 s.

Le programme de la température du four (colonne) pendant l'analyse est présenté sur la Figure 60.

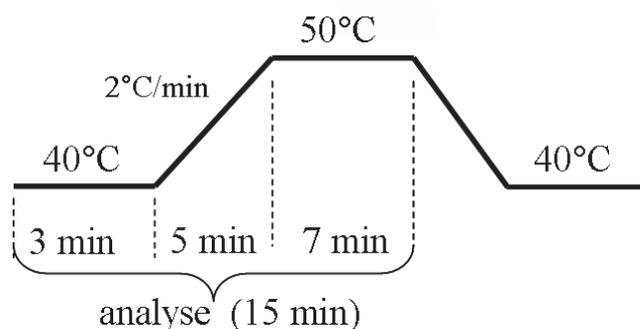


Figure 60 : Programme de température de la colonne pendant l'analyse GC.

Entre les réactions catalytiques la colonne est conditionnée à 523 K pendant 12 h.

Sur le chromatogramme enregistré au cours de la réaction on a observé 3 pics à des temps de rétention de 2,6 ; 2,9 ; 3,5 minutes, correspondant respectivement aux espèces acétylène, acétone et MBOH (n'ayant pas réagi).

III.6.1.5. Méthode d'exploitation des résultats

Les résultats de conversion du MBOH et de sélectivité en produits (acétylène et acétone) sont exprimés à partir des aires des pics données par les chromatogrammes selon les équations suivantes:

- conversion du MBOH (C_{MBOH})

$$C_{MBOH} = [(A_{MBOH}^0 - A_{MBOH}) / A_{MBOH}^0] * 100$$

où A_{MBOH}^0 est l'aire moyenne du pic attribué au MBOH sans réaction,

A_{MBOH} est l'aire du pic attribué au MBOH après réaction.

- sélectivité en produits (S_i)

$$S_i = [(A_i / \sum(A_i))] * 100$$

où A_i est l'aire du pic du produits i (acétylène ou acétone).

III.6.1.6. Activité des catalyseurs

Dans tous les cas la décomposition du MBOH conduit à la formation d'acétone et d'acétylène ce qui confirme le caractère basique des catalyseurs étudiés. Nous allons analyser plus précisément l'influence sur la basicité de plusieurs paramètres précédemment identifiés comme déterminant la structure des matériaux. Ce sont la méthode de préparation, la composition (nature et fraction molaire en cation divalent), l'ordre d'échange des cations dans les aérogels précurseurs. Nous nous intéresserons dans un premier temps au comportement des échantillons co-précipités et ensuite à ceux obtenus à partir des aérogels.

III.6.1.6.1 Échantillons co-précipités

Les évolutions de la conversion en fonction du temps pour les deux catalyseurs La/Ca_{cop} et La/Sr_{cop} représentatifs de toute cette série d'échantillons mais présentant les activités les plus différentes sont reportées sur la Figure 61. On observe une faible désactivation et des conversions au palier, atteint après 3 h de réaction environ, situées entre 10 et 40%.

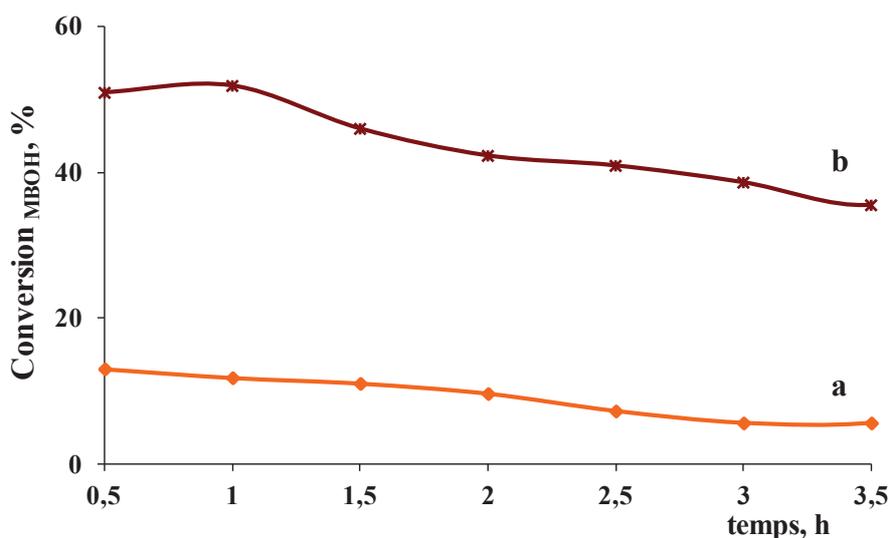


Figure 61 : Évolution de la conversion du MBOH en fonction du temps pour les catalyseurs (a) La/Ca_{cop} et (b) La/Sr_{cop} (T = 383 K, 50 mg catalyseur).

Pour une meilleure comparaison des activités de tous les catalyseurs, les conversions obtenues au palier (3 h de réaction) sont reportées sur la Figure 63 - a. Nous avons également reporté les conversions obtenues avec les 2 oxydes parents commerciaux de l'échantillon La/Mg_{cop} à savoir MgO préparé par calcination à 873 K de Mg(OH)₂ (Strem Chemicals, Inc.) et La₂O₃ (Prolabo) également activé à 873 K.

On remarque que tous les catalyseurs ont une activité intermédiaire à celle obtenue avec MgO, le catalyseur le plus actif, et La₂O₃ pratiquement inactif. L'échelle d'activité de ces catalyseurs est la suivante :



Les grandes disparités de surfaces spécifiques comprises entre 1 et 18 m²g⁻¹ pour les échantillons co-précipités et atteignant 166 m²g⁻¹ pour MgO font que les comparaisons des conversions à isomasse permettent difficilement de discuter par la suite de l'influence des

compositions et des propriétés structurales. Aussi pour permettre une telle discussion avons nous reporté sur la Figure 63 – b les conversions normalisées par unité de surface.

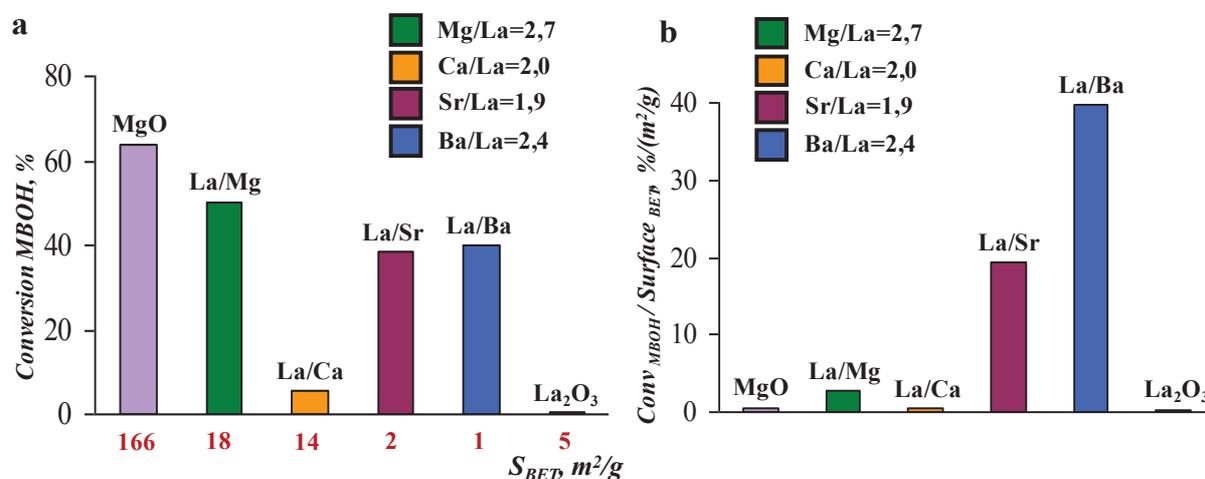


Figure 62 : Conversions du MBOH à 3 h de réaction pour les différents catalyseurs co-précipités (a) et conversion du MBOH par unité de surface (b).

En considérant que les conversions du MBOH sont directement reliées à la force et au nombre de sites basiques, nous pouvons déduire des résultats précédents que ce nombre et cette force de sites par unité de surface suit l'ordre: $La/Mg_{cop} \sim La/Ca_{cop} < La/Sr_{cop} < La/Ba_{cop}$ et augmente donc avec la taille du cation alcalino-terreux comme pour les oxydes ou les carbonates de ces cations [6, 117, 118]. Toutefois, les phases oxydes ne sont présentes que dans La/Mg_{cop} et La/Ca_{cop} , alors que La/Sr_{cop} et La/Ba_{cop} contiennent les phases carbonate Strontionite et Witherite. Ces dernières activées à 873 K possèdent des sites basiques forts et donc des atomes d'oxygène de faible coordination provenant de la décomposition partielle des carbonates.

On constate que La/Mg_{cop} présente une conversion par unité de surface plus élevée que MgO et La_2O_3 . Il y a donc dans ce catalyseur, effet de synergie entre les deux oxydes constitutifs dont la présence a été mise en évidence par DRX (Figure 43).

III.6.1.6.2 Aérogels d'alginate

La conversion du MBOH en fonction du temps pour les aérogels monocationiques et les différentes séries d'aérogels mixtes sont reportées sur les Figure 63 – 1 à 5.

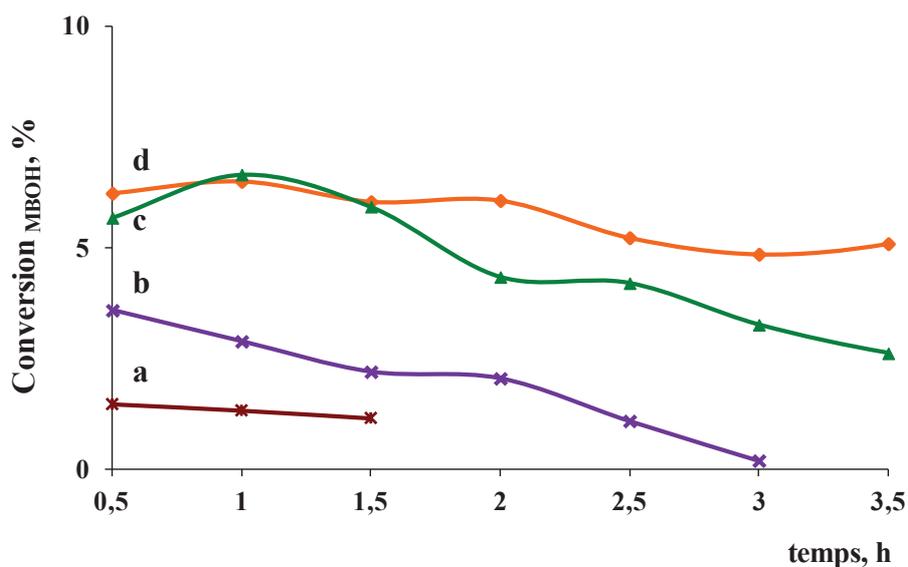


Figure 63 – 1 : Conversion du MBOH en fonction du temps obtenue avec les aérogels monocationiques (a) Sr_{alg}-A ; (b) Ba_{alg}-A ; (c) La_{alg}-A2 et (d) Ca_{alg}-A calcinés à 873 K (T = 383 K, 50 mg catalyseur).

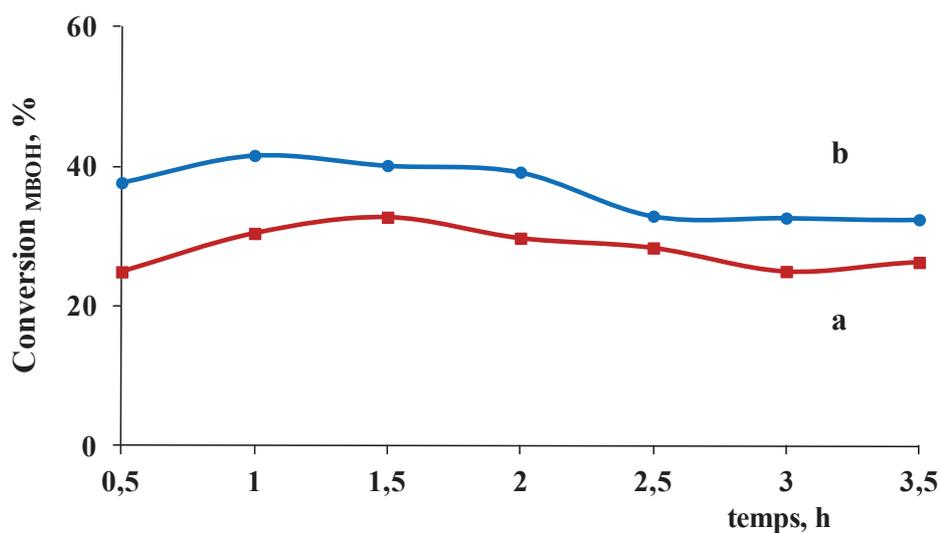


Figure 64 – 2 : Conversion du MBOH en fonction du temps obtenue avec les aérogels dicationiques (a) La/Mg_{alg}-A-15 et (b) La/Mg_{alg}-A2-30 calcinés à 873 K (T = 383 K, 50 mg catalyseur)

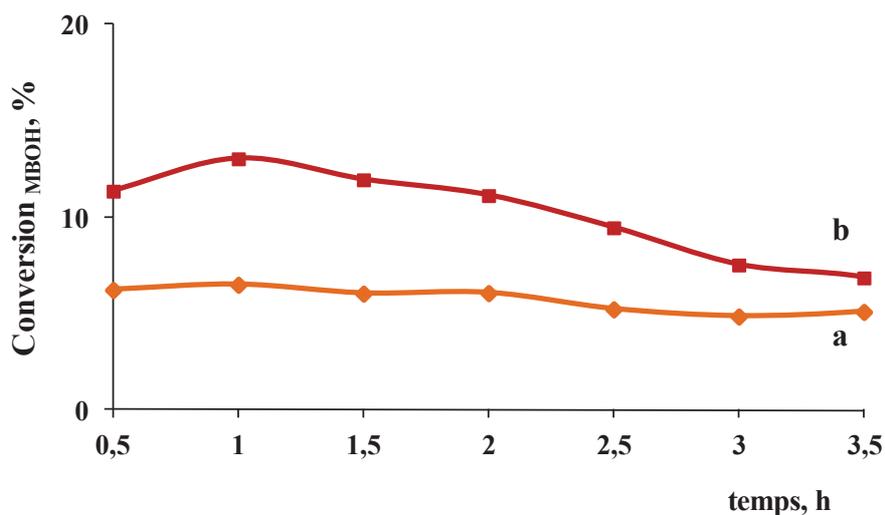


Figure 65 – 3 : Conversion du MBOH en fonction du temps obtenue avec les aérogels monocationique (a) $\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A}$ et dicationique (b) $\text{La}/\text{Ca}_{\text{alg}}\text{-A-6}$ calcinés à 873 K ($T = 383$ K, 50 mg catalyseur).

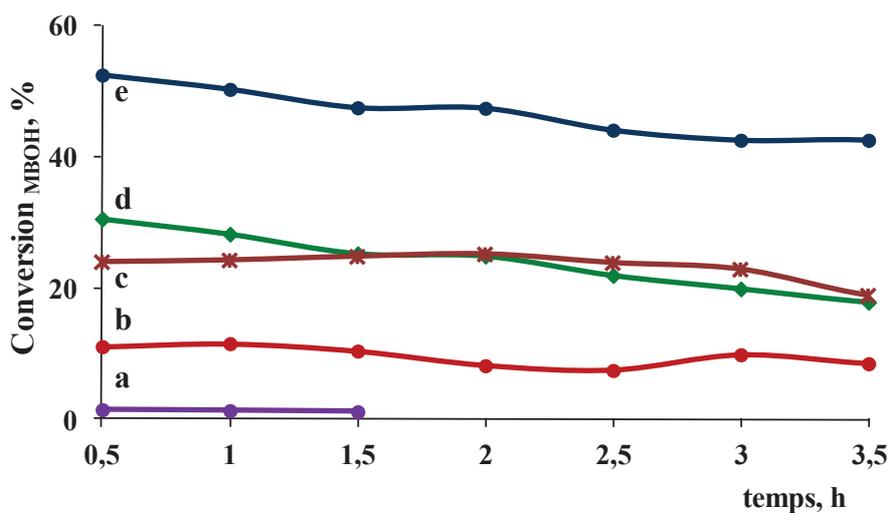


Figure 66 – 4 : Conversion du MBOH en fonction du temps obtenue avec les aérogels dicationiques (a) $\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A}$; (b) $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-6}$; (c) $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-1,5}$; (d) $\text{Sr}/\text{La}_{\text{alg}}\text{-A-2,7}$ et (e) $\text{La}/\text{Sr}_{\text{alg}}\text{-A-5,7}$ calcinés à 873 K ($T = 383$ K, 50 mg catalyseur).

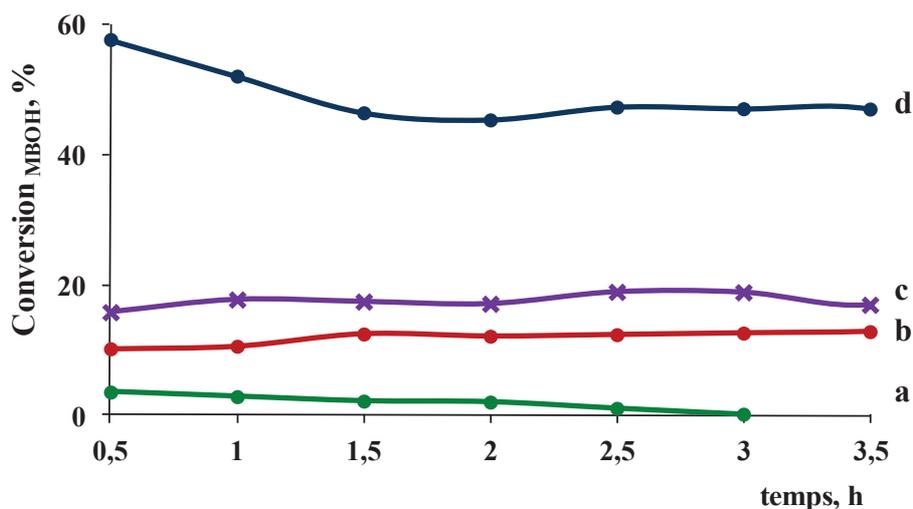


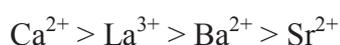
Figure 67 – 5 : Conversion du MBOH en fonction du temps obtenue avec les aérogels dicationiques (a) Ba_{alg}-A; (b) Ba/La_{alg}-A-6, (c) La/Ba_{alg}-A-1,5 et (d) La/Ba_{alg}-A-6 calcinés à 873 K (T = 383 K, 50 mg catalyseur).

Les conversions sont inférieures à 10% avec les aérogels monocationiques, par conséquent moins actifs que les aérogels mixtes présentant jusqu'à 60% de conversion. On relève toutefois parmi ces derniers la faible activité des aérogels contenant le calcium.

A partir des résultats de conversion du MBOH reportés dans les Figure 63 – 1 à 5 nous allons examiner l'influence sur la basicité des aérogels monocationiques et dicationiques de la nature du cation alcalino-terreux et dans le cas des aérogels mixtes, du rapport M^{2+}/La^{3+} et de l'ordre d'échange. Dans un deuxième temps, nous examinerons les différences de basicité entre les échantillons mixtes co-précipités ou préparés par la voie alginate. Les différences observées seront discutées en tenant compte des propriétés structurales et texturales de ces matériaux.

- **Influence de la nature du cation divalent**

Les conversions du MBOH obtenues avec les aérogels monocationiques se classent selon l'ordre suivant en fonction de la nature du cation (Figure 63 – 1):



On peut remarquer que l'ordre précédent ne correspond pas à celui attendu pour les oxydes ou carbonates alcalino-terreux dont la basicité, nous le rappelons, augmente généralement avec la taille du cation.

Sur la Figure 68 sont regroupées les courbes de conversions en fonction du temps des aérogels mixtes de lanthane avec les différents cations alcalino-terreux présentant un rapport molaire M^{2+}/La^{3+} similaire compris entre 1,2 et 1,6 (La/Mg_{alg}-A2-30 ; La/Sr_{alg}-A-2,7, La/Ba_{alg}-A-1,5 et La/Ca_{alg}-A-6).

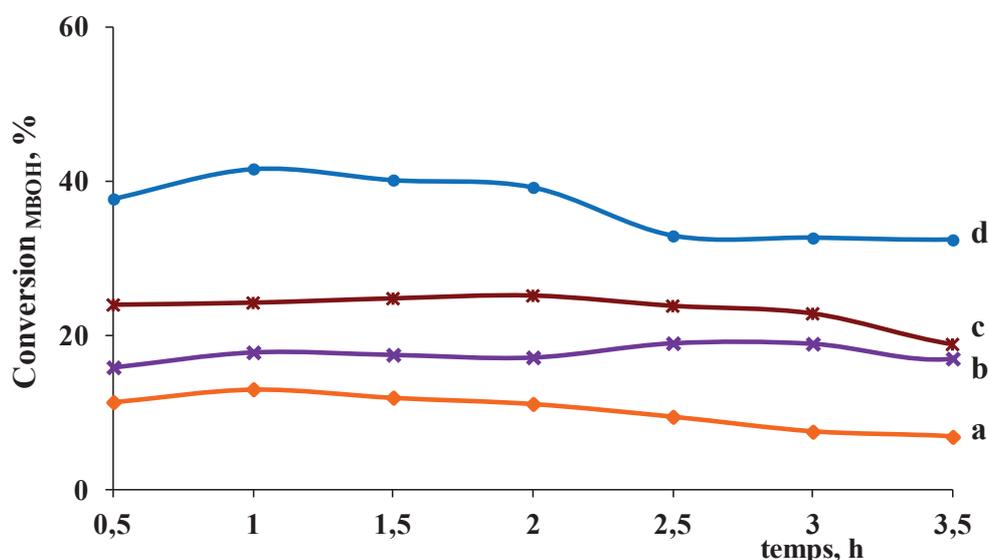
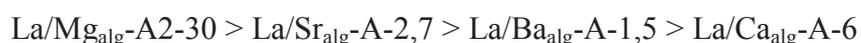


Figure 68 : Conversion du MBOH en fonction du temps obtenue avec les aérogels dicationiques (a) La/Ca_{alg}-A-6 ; (b) La/Ba_{alg}-A-1,5 ; (c) La/Sr_{alg}-A-2,7, et (d) La/Mg_{alg}-A2-30 calcinés à 873 K (T = 383 K, 50 mg catalyseur).

On relève la très faible désactivation de ces catalyseurs et un ordre de réactivité :



Cet ordre est différent de celui reporté ci-dessus pour les aérogels monocationiques.

Afin de mieux discuter les résultats reportés sur les Figure 63 - 1 et Figure 68 ci-dessus pour les aérogels monocationiques et les aérogels mixtes de même rapport M^{2+}/La^{3+} ($M^{2+}/La^{3+} \sim 1,5$), une comparaison des conversions au palier après 3 h de réaction est reportée sur la Figure 69 - a. Les conversions obtenues avec MgO sont également incluses pour comparaison dans cette figure.

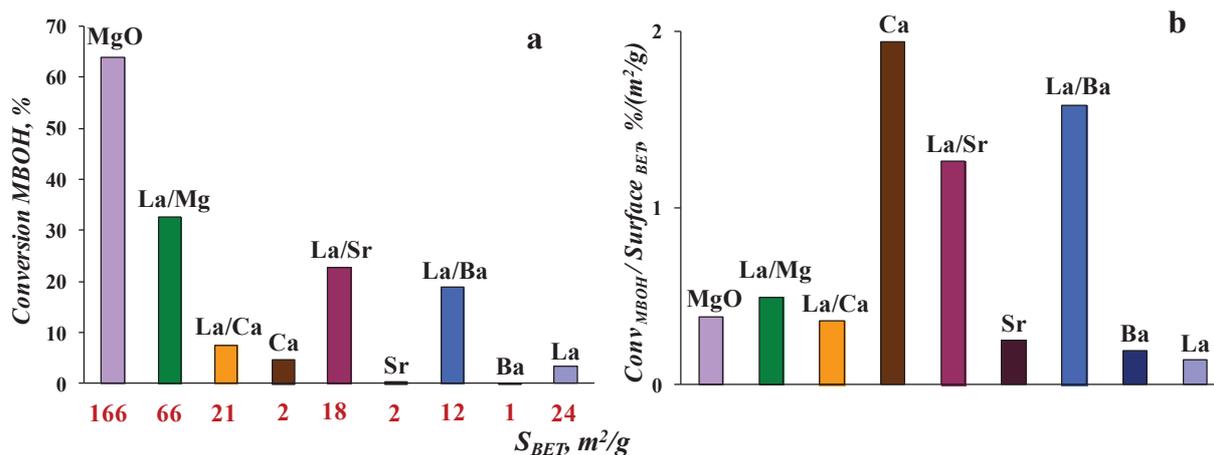


Figure 69 : (a) Conversion du MBOH après 3 h de réaction pour les différents aérogels monocationiques et mixtes La/M²⁺ ainsi que pour MgO. (b) Conversion du MBOH par unité de surface des mêmes échantillons.

Comme précédemment dans le cas des échantillons co-précipités, nous avons reporté sur la Figure 69 - b les conversions normalisées par unité de surface.

L'effet de synergie entre Mg²⁺ et La³⁺ sur la basicité, mis en évidence dans le cas des échantillons co-précipités, apparaît ici également dans les cas de Mg²⁺, Sr²⁺ et Ba²⁺ pour les aérogels mixtes. Cet effet de synergie est présent que la comparaison soit effectuée à isomasse (Figure 69 - a) ou à partir des conversions normalisées par unité de surface (Figure 69 - b).

Le calcium a un comportement particulier, puisque quel que soit le mode de préparation, les composés mixtes sont peu actifs. Surtout, il n'y a pas l'effet de synergie observé pour les autres cations, puisque l'aérogel monocationique de calcium est plus actif que tous les aérogels mixtes.

L'ordre de basicité des différents aérogels mixtes est donc le suivant:

$$\text{La/Mg}_{\text{alg}} \sim \text{La/Ca}_{\text{alg}} < \text{La/Sr}_{\text{alg}} < \text{La/Ba}_{\text{alg}}$$

Il est identique à celui précédemment trouvé pour les échantillons mixtes co-précipités et suit l'augmentation de taille du cation alcalino-terreux.

- **Influence du rapport M²⁺/La³⁺**

Une comparaison des conversions par unité de surface obtenues au palier pour les aérogels mixtes de différents rapports M²⁺/La³⁺ est reportée sur la Figure 70.

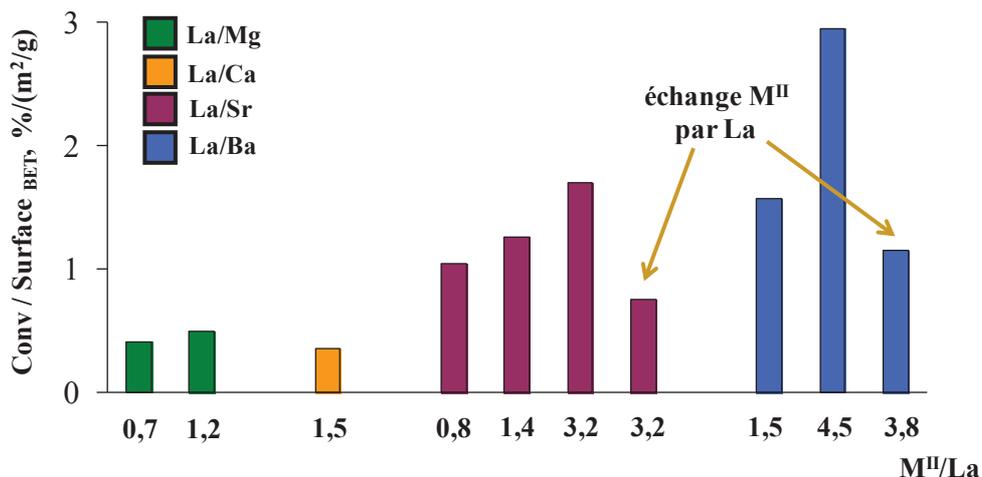


Figure 70 : Conversion du MBOH après 3 h de réaction des aérogels La/M^{II}_{alg}-A mixtes de différents rapports M²⁺/La³⁺.

On constate que la conversion augmente avec la fraction molaire en cation divalent. Ce paramètre permet donc de moduler la basicité des composés mixtes. Il faut souligner que pour chaque cation alcalino-terreux impliqué le domaine de variation du rapport M²⁺/La³⁺ dépend, comme nous l'avons vu au Chapitre II, de l'affinité de l'alginate (Figure 24) qui suit l'ordre Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺. De ce fait le rapport Ba²⁺/La³⁺ varie dans une large gamme, c'est-à-dire entre 1,5 et 4,5 dans La/Ba_{alg}, alors qu'on ne peut dépasser Mg²⁺/La³⁺ ~ 2 pour les composés La/Mg_{alg}.

Les résultats reportés ci-dessus soulignent la contribution prépondérante à la basicité prise par les cations alcalino-terreux et donc par leurs phases cristallines. La nature et le contenu en cation divalent des échantillons mixtes obtenus par co-précipitation ou à partir d'aérogels d'alginate déterminent la conversion dans la réaction du MBOH et donc gouvernent la force et le nombre de sites basiques. La basicité est par ailleurs exaltée par la présence des phases de lanthane qui crée un effet de synergie.

- **Influence de l'ordre d'échange**

Les conversions du MBOH obtenues avec les échantillons mixtes de mêmes fractions molaires en cations divalents Sr²⁺ et Ba²⁺ mais préparés en inversant l'ordre d'échange (Sr/La_{alg}-A-6 et La/Sr_{alg}-A-5,7 ; Ba/La_{alg}-A-6 et La/Ba_{alg}-A-6) sont comparées sur la Figure 71.

L'échange des billes monocationiques de lanthane par le strontium ou le baryum conduit à des catalyseurs plus actifs que l'ordre d'échange inverse. On peut supposer que ce comportement traduit une inhomogénéité de distribution des cations au sein des billes. L'échange des billes de lanthane par le cation divalent donne lieu à la formation d'une couronne externe de phase $M^{II}O$ ou $M^{II}CO_3$. Au contraire, la couronne externe est riche en phase du lanthane dans le cas de l'échange des billes monocationiques de Sr^{2+} ou Ba^{2+} par La^{3+} . Les phases $M^{II}O$ ou $M^{II}CO_3$ déterminant la basicité, leur meilleure accessibilité lorsqu'elles constituent la couronne externe augmente l'activité des catalyseurs.

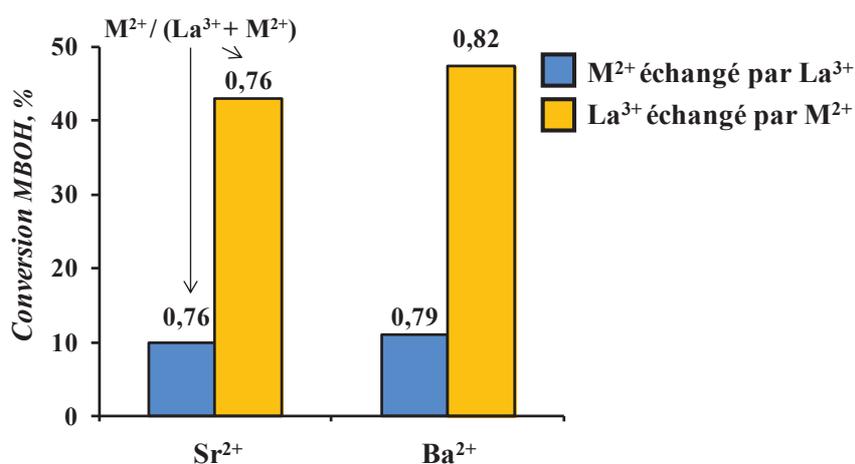


Figure 71 : Comparaison de la conversion du MBOH après 3 h de réaction des composés mixtes obtenus à partir des aérogels de rapports M^{2+}/La^{3+} similaires ($M^{2+} = Sr^{2+}$, Ba^{2+}) en inversant l'ordre d'échange.

- **Influence de la méthode de préparation**

Les conversions du MBOH après 3 h de réaction des composés mixtes obtenus par coprécipitation et à partir des aérogels d'alginate de différents rapports molaires M^{2+}/La^{3+} sont reportées sur la Figure 72.

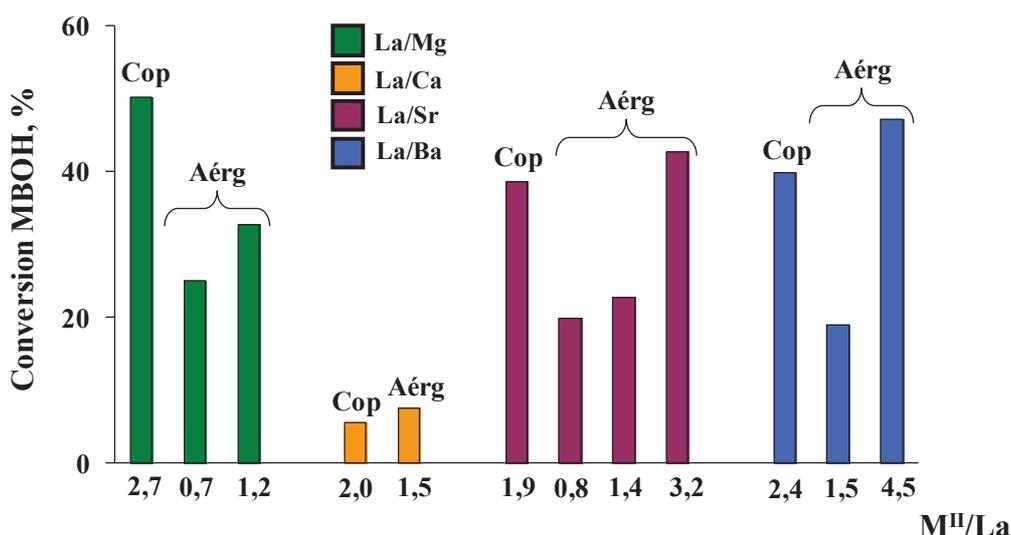


Figure 72 : Comparaison de la conversion du MBOH après 3 h de réaction des différents composés mixtes co-précipités et obtenus à partir des aérogels de rapport M^{2+}/La^{3+} similaires.

On constate que les évolutions des conversions en fonction des cations alcalino-terreux sont analogues quelle que soit la méthode de préparation.

Le passage par un minimum d'activité pour les échantillons au calcium résulte en fait de deux types de comportements pour l'ensemble des échantillons. On peut en effet distinguer, d'une part, ceux contenant le magnésium et, d'autre part, ceux contenant Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} . Ces derniers, comme nous l'avons déjà constaté ci-dessus, suivent un ordre d'activité qui augmente avec le rayon du cation divalent et pour un cation donné, avec sa fraction molaire.

Les échantillons contenant le magnésium ont un comportement particulier puisque les conversions attendues, si l'on se réfère au rayon cationique de Mg^{2+} ou à la basicité de MgO par rapport aux autres oxydes alcalino-terreux, devraient être les plus faibles. Les activités élevées résultent en premier lieu de la surface spécifique plus élevée de ces matériaux. On peut également supposer que la présence de la phase oxyde mixte La_xMg_yO contribue à l'augmentation de l'activité. Elle pourrait induire des sites particulièrement actifs. Des caractérisations plus approfondies par DRX et modélisation seraient nécessaires pour confirmation.

Une autre particularité du magnésium est que le composé co-précipité est toujours plus actif que ceux obtenus à partir des aérogels en dépit des surfaces spécifiques plus élevées atteintes par ces derniers ($\sim 65 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ contre $18 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Ceci résulte de la plus faible fraction

molaire en Mg^{2+} dans les aérogels ($Mg^{2+}/La^{3+} = 0,7 - 1,9$) où elle est limitée par l'affinité de l'alginate que dans l'échantillon co-précipité ($Mg^{2+}/La^{3+} = 2,7$). De ce fait la surface spécifique plus élevée des aérogels ne compense pas la fraction molaire plus faible en Mg^{2+} ce qui reflète l'importance de ce dernier paramètre.

On peut relever enfin que l'aérogel La/Ba_{alg}-A-6 permet d'atteindre une conversion équivalente à celle de La/Mg_{cop} et que ce sont les deux composés les plus actifs. Une caractérisation plus approfondie de la basicité, particulièrement de la nature et du nombre des sites par spectroscopie infrarouge et adsorption de molécules sonde s'avère incontestablement nécessaire pour compléter celle effectuée au moyen de la réaction test de conversion du MBOH. Elle a pu être accomplie par adsorption d'acétonitrile dans le cas de La_{alg} et La/Mg_{alg}. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Sara Morandi et le Prof. Giovanna Ghiotti à l'Université de Turin (Dipartimento Chimica IFM, Università Torino). Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

III.6.2. Spectroscopie IR et adsorption de CH₃CN

III.6.2.1. Introduction

L'adsorption de molécules sondes spécifiques suivie par spectroscopie infrarouge permet d'évaluer de façon qualitative et quantitative les propriétés de surface des catalyseurs. Nous avons appliqué cette méthode pour l'étude plus approfondie de la basicité des solides (La_{alg}-A2 et La/Mg_{alg}-A2) obtenus par la voie alginate en utilisant l'acétonitrile comme molécule sonde. Cette molécule amphotère est adaptée à la caractérisation de la nature, de la force et de la quantité de sites de Lewis et Brønsted.

Des pastilles auto-supportées sont formées à partir des échantillons prétraités à 873 K sous vide puis traités sous oxygène pur (20 mbar) à la même température. CH₃CN est ensuite introduit à pression croissante et température ambiante.

III.6.2.2. Résultats

Sur les Figure 73 et Figure 74 sont reportés les spectres obtenus après adsorption de l'acétonitrile sur les deux échantillons La_{alg}-A2 et La/Mg_{alg}-A2. Nous avons considéré le domaine compris entre 2000 et 2400 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\nu(C\equiv N)$ car toutes les espèces formées présentent des vibrations dans cette région spectrale. Chaque spectre représenté est obtenu après soustraction de celui obtenu avant adsorption de CH₃CN.

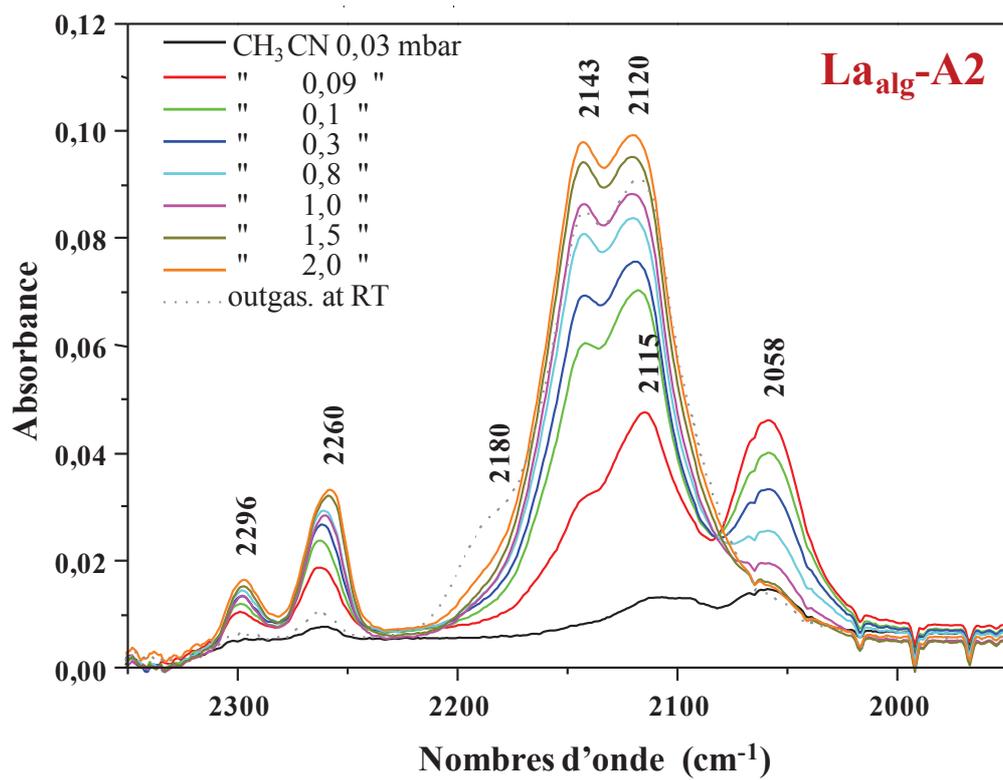


Figure 73 : Spectres IR obtenus après adsorption de quantité croissante CH_3CN de 0,03 à 2,0 mbar sur $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A2}$. (Pointillé : spectre après évacuation à température ambiante).

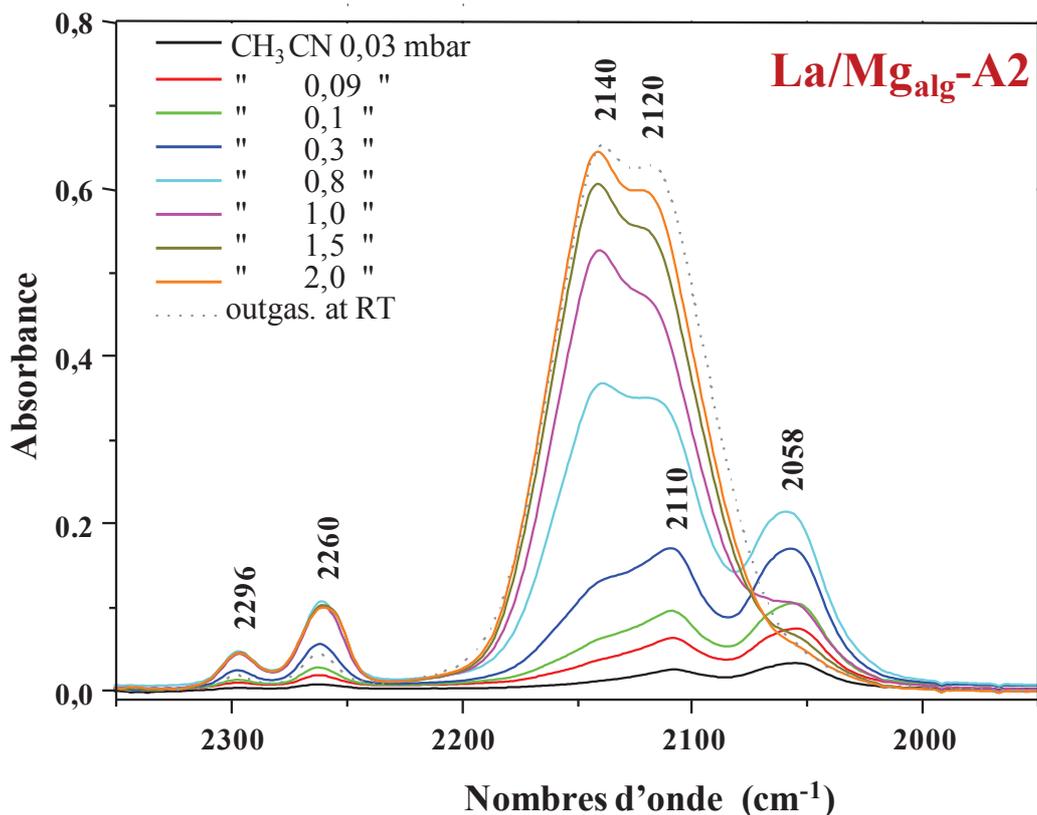
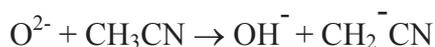


Figure 74 : Spectres IR obtenus après adsorption de quantité croissante CH₃CN de 0,04 à 2,0 mbar sur La/Mg_{alg}-A2. (Pointillé : spectre après évacuation à température ambiante).

La région 2200-2000 cm⁻¹ est caractéristique des modes $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ d'espèces anioniques formées sur les sites O²⁻ fortement basiques, et adsorbées ensuite sur les sites cationiques adjacents. En particulier, la bande à 2058 cm⁻¹ est caractéristique d'espèces CH₂CN⁻ formées selon la réaction suivante:



Les monomères CH₂CN⁻ sont ensuite solvatés par CH₃CN, et le complexe CH₂CN⁻(CH₃CN) joue le rôle d'intermédiaire dans la réaction de polymérisation conduisant à la formation de la forme anionique [CH₃C(NH)CHCN]⁻.

L'intensité de la bande attribuée au monomère à 2058 cm⁻¹ augmente jusqu'à 0,1 mbar de CH₃CN ajouté pour La_{alg}-A2 (Figure 73) et jusqu'à 0,8 mbar pour La/Mg_{alg}-A2 (Figure 74). Elle diminue d'intensité à pression plus élevée. En même temps, l'intensité des bandes à 2140-2143 et 2120 cm⁻¹ attribuées aux modes de

vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ des polymères augmente. Les deux échantillons montrent les deux mêmes bandes relatives aux polymères. Par contre, ils diffèrent en ce qui concerne les intensités relatives atteintes par ces deux bandes à recouvrement maximal. La présence de composants différents peut refléter la formation de différents polymères anioniques, ainsi que l'hétérogénéité de la surface. De plus, $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A2}$ présente une bande supplémentaire à 2180 cm^{-1} qui augmente au cours du dégazage ultérieur à la température ambiante. Cela peut résulter d'une redistribution des polymères anioniques sur la surface. Ces anions peuvent occuper différents sites de La. Enfin, on peut souligner que toutes les fonctions liées aux espèces anioniques adsorbées montrent une grande stabilité après le traitement d'évacuation sous vide.

Les bandes situées dans la région $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ne sont pas bien visibles en raison de la présence d'une bande intense d'absorption liée aux groupes carbonates dont la présence est caractéristique de ces échantillons, comme cela est montré sur la Figure 75.

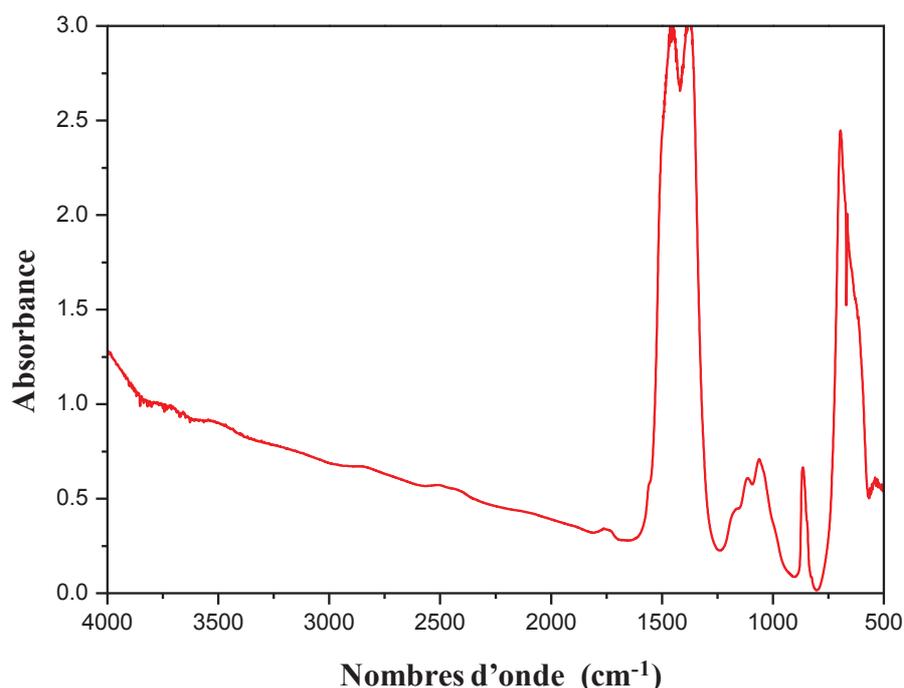


Figure 75 : Spectres IR de $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A2}$.

Dans la région spectrale $2320\text{-}2240\text{ cm}^{-1}$, on observe un doublet avec des bandes à 2296 et 2260 cm^{-1} , caractéristique de l'acétonitrile physisorbé (de type liquide et avec liaison H), présent dans les deux échantillons. Cependant, une fraction de ce doublet est résistante au dégazage à la température ambiante, en désaccord avec le comportement attendu dans le cas d'une physisorption de type liquide. Cela a déjà été

observé pour les échantillons contenant du Ba et une interprétation a été suggérée basée sur le calcul théorique effectué par Dimitrova concernant l'acétonitrile isolé ou coordiné sur le cation Na^+ ou Li^+ [119, 120].

En utilisant des calculs *ab initio* à différents niveaux de base (6-31G/6-31G** ensembles de base), l'auteur a déterminé la meilleure géométrie, les fréquences infrarouges et les intensités caractéristiques, la répartition de la charge atomique, et l'énergie de liaison couple du donneur-accepteur dans les complexes $\text{Na}^+(\text{Li}^+)-\text{CH}_3\text{CN}$. En ce qui concerne les énergies de liaison, elles sont d'environ -32 et -42 kcal mol⁻¹ pour Na^+ et Li^+ , respectivement. Cela est en accord avec le plus grand effet polarisant des ions Li^+ . Cependant, concernant les modes de vibration, les calculs prévoient des fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ des deux complexes réduites d'environ 10 cm⁻¹ par rapport à celle de CH_3CN isolé. Cela correspond au décalage observé lors du passage de l'état gazeux à liquide de CH_3CN . Dans ce fait, la fraction la plus stable du doublet à 2296 et 2260 cm⁻¹ devrait résulter d'une interaction de CH_3CN avec des cations La^{3+} faiblement coordonnés capables de polariser les molécules CH_3CN . Ces dernières présentent, par conséquent, une stabilité plus élevée que les espèces physisorbés mais avec des fréquences de vibration très proches. Ce comportement n'est pas attendu pour les cations Mg^{2+} , car il n'a pas été observé pour MgO pur.

Pour conclure, la caractéristique la plus importante de ces échantillons est leur basicité élevée, avec la présence de sites O^{2-} fortement basiques. En comparant les intensités intégrées (normalisées par les surfaces spécifiques et par le poids des pastilles) des bandes dans la région $2200-2000$ cm⁻¹, après dégazage à température ambiante, l'échantillon $\text{La/Mg}_{\text{alg}}\text{-A2}$ montre une quantité d'anions polymérisés double de celle de l'échantillon $\text{La}_{\text{alg}}\text{-A2}$. Il est raisonnable de penser que, à isosurface, la présence de Mg duplique le nombre de paires $\text{M}^{n+}\text{O}^{2-}$ capables de former et de coordonner les espèces polymères.

Ces résultats sont en accord avec la basicité élevée et l'effet de synergie entre le magnésium et le lanthane mis en évidence précédemment dans la réaction test de conversion du MBOH.

III.6.3. Discussion

La caractérisation de la basicité des composés mixtes de lanthane et de cations alcalino-terreux préparés par co-précipitation ou à partir d'aérogels d'alginate effectuée en mettant en œuvre deux méthodes : la réaction test de conversion du MBOH et la spectroscopie IR avec adsorption de CH_3CN met en évidence :

- i) L'effet de synergie entre le lanthane et les cations alcalino-terreux, à l'exception du calcium
- ii) Le comportement particulier des composés mixtes contenant le magnésium. Les échantillons obtenus par co-précipitation ou à partir des aérogels sont les plus actifs dans la conversion à isomasse du MBOH. Toutefois, leur basicité intrinsèque (exprimée par unité de surface) suit parfaitement l'ordre attendu en fonction de la taille du cation magnésium comparativement aux autres composés de la série LaM^{II} . Ceci montre que l'activité des catalyseurs La/Mg résulte essentiellement de leur surface spécifique plus élevée.
- iii) Une augmentation du caractère basique des matériaux issus des aérogels mixtes avec le contenu et le rayon ionique des cations alcalino-terreux

L'influence sur la basicité de la nature des cations alcalino-terreux et de leur fraction molaire, le comportement particulier observé pour le magnésium ou le calcium, l'effet de synergie avec le lanthane dépendent pour ces composés multiphasiques, des propriétés basiques intrinsèques des phases cristallines, de leurs interactions et des propriétés texturales.

Il faut remarquer que les phases identifiées sont de natures très différentes avec le cas spécifique du magnésium d'une part et de tous les autres échantillons d'autre part. En effet, dans le cas du magnésium, les DRX montrent essentiellement la présence d'une phase du lanthane (La_2O_3 ou $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ selon la méthode de préparation) bien cristallisée alors que la phase du magnésium est difficilement identifiable donc certainement amorphe ou très bien dispersée. De plus, c'est le seul cas où nous avons été amenés à supposer l'existence d'une phase mixte de magnésium et lanthane. Par conséquent l'activité élevée de ce type de catalyseur pourrait résulter non seulement des surfaces spécifiques plus élevées, mais aussi de la structure particulière faite d'une phase d'hydroxycarbonate ou d'oxyde de lanthane supportée sur MgO peu cristallin avec de nombreux domaines mixtes magnésium-lanthane. Dans ce cas les atomes d'oxygène de faible coordination des phases lanthane ou de la phase mixte de lanthane et magnésium seraient préférentiellement les sites actifs.

Il faut aussi noter que pour les composés mixtes La/Mg préparés à partir des aérogels, la principale limitation à l'obtention d'une basicité très élevée résulte de la faible affinité de l'alginate pour Mg^{2+} qui ne permet pas d'atteindre des fractions molaires élevées dans les catalyseurs.

Dans le cas des composés mixtes contenant les autres types de cations divalents, les DRX montrent ou des mélanges de phases bien cristallisées de lanthane, minoritaires, et du cation divalent ou bien presque uniquement des phases cristallines des cations divalents surtout pour Sr^{2+} et Ba^{2+} . Elles apparaissent comme étant les principales phases actives, puisque l'activité dans la réaction catalytique de conversion du MBOH augmente avec leur contenu, c'est-à-dire avec la fraction molaire en cation divalent. Toutefois, l'augmentation de la conversion n'est pas proportionnelle à celle de la fraction molaire en M^{2+} (Figure 72), ce qui peut être attendu si l'on considère que lorsque la taille des domaines cristallins augmente le nombre de sites de défauts, notamment d'atomes d'oxygène de faible coordination situés sur les arêtes et les coins, réputés comme les sites basiques les plus forts, décroît. Soulignons que comme ce sont des systèmes multiphasiques, il existe également des sites situés aux jonctions entre phases cristallines qui sont probablement très actifs comme le montre l'effet de synergie mis en évidence dans tous les cas à la notable exception du calcium.

La voie aérogel est favorable à l'obtention de catalyseurs actifs avec les cations Sr^{2+} et Ba^{2+} du fait de leur affinité élevée pour l'alginate. Elle permet d'atteindre des fractions molaires élevées et modulables dans les composés mixtes, qui présentent par ailleurs des surfaces spécifiques supérieures aux composés co-précipités. Ceci résulte également des propriétés texturales particulières des précurseurs alginates. Les échantillons mixtes baryum/lanthane permettent d'atteindre des performances équivalentes à celles de l'échantillon co-précipité magnésium/lanthane très fortement basique.

Chapitre IV : Polycondensation du glycérol

Cette partie n'est pas reproduite dans la version de diffusion

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était l'obtention de catalyseurs hétérogènes basiques actifs et sélectifs pour la polycondensation catalytique directe du glycérol en polymères linéaires contenant plus de 5 unités monomères sans formation de sous-produits toxiques (acroléine) et non-désirables (polymères cycliques).

L'analyse bibliographique a bien montré l'intérêt d'effectuer la réaction par la voie basique afin d'éviter les sous-produits, mais a également souligné le défi que constituait notre objectif puisque les catalyseurs hétérogènes les plus performants utilisés jusqu'ici ont conduit essentiellement au di et au triglycérol ou à des mélanges de polymères linéaires et cycliques. Toutefois, l'étude bibliographique a également laissé entrevoir que des oxydes ou oxycarbonates mixtes de lanthane et de cations alcalino-terreux présentaient un fort potentiel en tant que catalyseurs basiques pour effectuer la polycondensation du glycérol. Nous avons donc décidé d'orienter notre travail vers la synthèse, l'étude des propriétés et la réactivité de ce type de catalyseurs.

Dans un premier temps, deux séries des solides précurseurs contenant les cations lanthane et alcalino-terreux ont été préparées par co-précipitation classique et plus originalement à partir d'ionogels d'alginate. La voie alginate faisant appel à un polymère naturel, offre de larges possibilités de varier les compositions et les stœchiométries des catalyseurs et peut conduire à des composés de surfaces spécifiques élevées, aussi a-t-elle particulièrement retenu notre attention.

Pour la première fois, des ionogels mixtes d'alginate ont été obtenus en effectuant initialement la gélification par le lanthane, suivie d'un échange contrôlé de celui-ci par les cations alcalino-terreux. Une échelle d'affinité pour l'échange d'un alginate au lanthane par les différents cations alcalino-terreux a été établie. L'affinité augmente avec la taille de ces cations et n'est ni directement corrélée aux interactions électrostatiques entre les cations et les groupements carboxylates des unités uronates du gel, ni au pouvoir polarisant des cations. La compréhension de l'échelle d'affinité nécessiterait d'effectuer des modélisations prenant en compte un ensemble de paramètres le plus large possible.

Nous avons montré que l'ordre d'introduction des cations dans les gels d'alginate précurseurs a une incidence importante sur leurs compositions et textures. On retrouve dans ces comportements l'influence de l'affinité de l'alginate vis-à-vis des différents cations et de la structuration du gel en fonction de leur nature. Il faut souligner que les échanges

cationiques avec les lanthanides ont été très peu étudiés. Il serait donc nécessaire d'utiliser de nouvelles techniques expérimentales pour sonder l'interaction des ces cations avec les groupements carboxylates de l'alginate et la structuration des gels résultants. Par exemple, on pourrait envisager d'utiliser toute une gamme de spectroscopies qui sonderait la structure des complexes (UV-visible, Mössbauer) et de la résonance paramagnétique électronique (RPE).

Les surfaces spécifiques sont plus importantes pour les catalyseurs obtenus par décomposition des précurseurs ionogels mixtes d'alginate que des précurseurs co-précipités. Le mode de séchage des ionogels mixtes d'alginate a une importance fondamentale: les aérogels issus d'un séchage CO₂ supercritique conservent des surfaces spécifiques et des volumes poreux bien plus élevés que les xérogels issus d'un séchage sous pression réduite. D'autre part, la nature des cations échangés influe sur la structure et la texture des gels. L'analyse par thermogravimétrie montre une importante perte de masse des aérogels qui pourrait constituer le principal inconvénient à l'utilisation des alginate comme précurseurs de catalyseurs à une large échelle.

De façon générale pour tous les composés mixtes de lanthane et de cations alcalino-terreux nous avons montré que la méthode de préparation (co-précipitation ou aérogel d'alginate), la température d'activation, la nature des cations alcalino-terreux et leur fraction molaire influencent la nature, la teneur et la cristallinité des phases des catalyseurs. Nous avons particulièrement montré par DRX dans le cas des catalyseurs obtenus par la voie aérogel que, pour une même fraction molaire en cation alcalino-terreux, la phase contenant du lanthane identifiable diminue au profit de celle contenant les cations alcalino-terreux lorsque le rayon cationique de ce dernier augmente. Qui plus est, le type de la phase alcalino-terreuse évolue de l'oxyde au carbonate quand ce rayon du cation augmente en accord avec la stabilité croissante du carbonate.

La caractérisation de la basicité des composés mixtes de lanthane et de cations alcalino-terreux préparés par co-précipitation ou à partir d'aérogels d'alginate a été effectuée en mettant en œuvre deux méthodes : la réaction test de conversion du MBOH et la spectroscopie IR avec adsorption de CH₃CN. Ces analyses nous ont permis de mettre en évidence l'important effet de synergie entre le lanthane et les cations alcalino-terreux (à l'exception du calcium), le comportement particulier des composés mixtes contenant le magnésium, remarquablement actifs, et une augmentation du caractère basique des matériaux issus des aérogels mixtes avec le contenu et le rayon des cations alcalino-terreux. Aussi nous

avons suggéré que la basicité de ces matériaux est gouvernée par la nature et le contenu de la phase cristalline du cation alcalino-terreux.

Une gamme de catalyseurs incluant ceux précédemment synthétisés, ainsi que des catalyseurs commerciaux ont ensuite été mis en œuvre pour une première évaluation dans la réaction de polycondensation du glycérol effectuée à 503 K. Ces premiers résultats ont permis de montrer que l'efficacité des catalyseurs dépend d'abord de la présence de sites acides et basiques, ces derniers étant de force élevée. L'intérêt d'utiliser des catalyseurs mixtes de La et Mg présentant de tels types de sites pour effectuer cette réaction a donc été confirmé. De plus, nous avons mis en évidence un effet de synergie entre les phases constitutives de ces matériaux puisqu'ils sont plus actifs pour la réaction que les oxydes parents seuls. En outre, les faibles surfaces spécifiques généralement obtenues pour les matériaux mixtes Mg/La conventionnels du fait de leur grande cristallinité justifient tout l'intérêt porté à la voie alginate qui permet d'avoir des aérogels précurseurs de surfaces spécifiques élevées.

Les catalyseurs conduisant aux meilleurs résultats ont ensuite été testés pour cette même réaction à 533 K. Conformément à ce que l'on pouvait espérer, le catalyseur mixte Mg/La issu de la voie alginate s'est révélé plus performant que son homologue co-précipité. L'analyse par différentes techniques des produits formés, quoique très délicate, a permis de montrer l'obtention de polymères de type linéaires ou branchés contenant au moins 7 unités glycérol.

Les résultats concernant la transformation catalytique du glycérol, même s'ils restent préliminaires, sont extrêmement encourageants et permettent d'envisager un prolongement fructueux de ce travail. Plusieurs pistes s'offrent en effet à nous concernant la suite de ce travail.

Si l'on considère tout d'abord le volet matériaux, plusieurs points restent à éclaircir et/ou à compléter. Il conviendrait par exemple de caractériser l'acidité des matériaux synthétisés afin d'avoir une vision plus complète de leurs propriétés acido-basiques, ainsi que de compléter la caractérisation des propriétés basiques, notamment à l'aide de l'adsorption de molécules sondes pour toute la gamme des catalyseurs synthétisés. En ce qui concerne ensuite les matériaux synthétisés par la voie alginate, de nombreux travaux restent à faire comme l'étude plus approfondie de l'ordre d'introduction des cations, l'établissement d'une échelle

d'affinité du lanthane pour l'alginate ou des calculs théoriques permettant justement de comprendre quels sont les paramètres régissant l'affinité des cations pour le support polysaccharide.

Concernant, le volet réaction catalytique, de nombreuses voies restent à explorer. Il conviendrait tout d'abord de tester tous les catalyseurs synthétisés par voie alginate dans la réaction à 533 K, puisque les matériaux contenant du Ba et du Sr sont a priori plus basiques que le catalyseur Mg/La testé. Il sera également nécessaire d'ajuster les paramètres de la réaction, et notamment sa durée pour obtenir le meilleur compromis entre l'obtention de produits d'intérêt et la non dégradation thermique du glycérol. Enfin, presque tout reste à faire sur le volet analytique de ces produits. Le premier point sera de séparer les produits obtenus du glycérol n'ayant pas réagi afin que les techniques analytiques dédiées aux macromolécules soient pertinentes. Les conditions d'analyse devront également être choisies avec beaucoup de soin, puisqu'on sait, par exemple, que le choix de la matrice est déterminant pour la réalisation d'une analyse MALDI-TOF pertinente.

Pour résumer, ce travail de thèse a été extrêmement difficile tant du point de vue expérimental, qu'analytique et également en termes d'interprétation des résultats obtenus. Mais il fut également très fructueux puisqu'il nous a permis d'ouvrir de nouveaux domaines d'étude au laboratoire tels que la synthèse de matériaux basiques par une voie très originale, ainsi que l'exploration de nouvelles voies de valorisation catalytique du glycérol.

ANNEXES

ANNEXE I : PREPARATION DES CATALYSEURS

Tableau 7 : Tableau préparation des catalyseurs (calcination à 873 K).

Échantillon	Méthode de préparation	Remarques	Cation	M ²⁺ /La ³⁺ (at.)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
La/Mg _{cop}	Co-précipitation	pH = 10	La ³⁺ /Mg ²⁺	2,7	18
La/Ca _{cop}	des nitrates dans		La ³⁺ /Ca ²⁺	2,0	14
La/Sr _{cop}	le milieu alcaline		La ³⁺ /Sr ²⁺	1,9	2
La/Ba _{cop}			La ³⁺ /Ba ²⁺	2,4	1
La _{alg} -A	Alginate aérogel	Aérogel = séchage CO ₂	La ³⁺	-	3
La _{alg} -A2	Alginate aérogel	supercritique	La ³⁺	-	24
La _{alg} -X	Alginate xérogel	Xérogel = séchage sous vide	La ³⁺	-	<1
La/Mg _{alg} -A-15	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Mg	La ³⁺ /Mg ²⁺	0,7	61
La/Mg _{alg} -A-30	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Mg	La ³⁺ /Mg ²⁺	1,9 ^a	65
La/Mg _{alg} -A2-30 ^b	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Mg	La ³⁺ /Mg ²⁺	1,2 ^a	66
La/Mg _{alg} -X-30	Alginate xérogel	Echange La _{alg} par Mg	La ³⁺ /Mg ²⁺	1,8	<1
La/Ca _{alg} -A-1,5	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Ca	La ³⁺ /Ca ²⁺	0,5	9
La/Ca _{alg} -X-1,5	Alginate xérogel	Echange La _{alg} par Ca	La ³⁺ /Ca ²⁺	0,5	<1
La/Ca _{alg} -A-6	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Ca	La ³⁺ /Ca ²⁺	1,5	21
Ca/La _{alg} -A-6	Alginate aérogel	Echange Ca _{alg} par La	La ³⁺ /Ca ²⁺	3,7	12
Ca/La _{alg} -X-6	Alginate xérogel	Echange Ca _{alg} par La	La ³⁺ /Ca ²⁺	2,9	<1
Ca _{alg} -A	Alginate aérogel	-	Ca ²⁺	-	2
La/Sr _{alg} -A-1,5	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Sr	La ³⁺ /Sr ²⁺	0,8	19
La/Sr _{alg} -A-2,7	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Sr	La ³⁺ /Sr ²⁺	1,4	18
La/Sr _{alg} -A-5,7	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Sr	La ³⁺ /Sr ²⁺	3,2	25
Sr/La _{alg} -A-6	Alginate aérogel	Echange Sr _{alg} par La	La ³⁺ /Sr ²⁺	3,2	13
Sr _{alg} -A	Alginate aérogel	-	Sr ²⁺	-	2
La/Ba _{alg} -A-1,5	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Ba	La ³⁺ /Ba ²⁺	1,5	12
La/Ba _{alg} -X-1,5	Alginate xérogel	Echange La _{alg} par Ba	La ³⁺ /Ba ²⁺	1,6	<1
La/Ba _{alg} -X-1,5 ^c	Alginate xérogel	Echange La _{alg} par Ba	La ³⁺ /Ba ²⁺	1,7	<1
La/Ba _{alg} -A-6	Alginate aérogel	Echange La _{alg} par Ba	La ³⁺ /Ba ²⁺	4,5	16
Ba/La _{alg} -A-6	Alginate aérogel	Echange Ba _{alg} par La	La ³⁺ /Ba ²⁺	3,8	11
Ba _{alg} -A	Alginate aérogel	-	Ba ²⁺	-	<1
MgO	Calcination Mg(OH) ₂	Calcination à 873 K	-	-	166

Les contenus cationiques sont déterminés par EDX.

^a déterminé par analyse élémentaire

^b «-A2 » = «-A» répété en grande quantité

^c alginate Protanal LF 240 D (33% d'unités guluroniques).

Tableau 8 : Catalyseurs testés dans la réaction de polycondensation du glycérol à 503 K, 6 h).

Catalyseur	Méthode de préparation	M, (pds%) S _{BET} , (m ² g ⁻¹)	T _{activ} , (K)
HX, HY, CsX	Zéolithes NaX et NaY échangées par NH ₄ ⁺ ou CsNO ₃	22,5 (Cs)	823 723 (CsX)
Cs/MCM-41	MCM-41 échangé par CsNO ₃	16,3 (Cs) 940 m ² /g (MCM-41, D _{pores} =35 Å)	823
Zn-HAP	HAP: 6 (NH ₄) ₂ HPO ₄ + 10 Ca(NO ₃) ₂ + 8 NH ₃ , H ₂ O = Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ Zn-HAP: Imprégnation HAP par Zn(NO ₃) ₂ , xH ₂ O (Zn ²⁺ 5% pds)	47 m ² /g	823
MgO	Précurseurs Mg(OH) ₂ et MgCO ₃	166 m ² /g	823 (Mg(OH) ₂) 923 (MgCO ₃)
ZrO ₂	Précipitation à partir de ZrOCl ₂	22 m ² /g	923
ZrO ₂ commercial	ZrO ₂ (Sigma Aldrich)	2 m ² /g	823
La ₂ O ₃ commercial	La ₂ O ₃ (Sigma Aldrich)		873 ou 1073
(Ca/Al)O, (Mg/Al)O, Mg/La)O	Co-précipitation d'hydroxydes à partir de nitrates		723 (Ca/Al)O 823 (Mg/Al)O 873 ou 1073 (Mg/La)O

ANNEXE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Caractérisations des catalyseurs

1.1. Adsorption et désorption d'azote à 77 K (BET)

La volumétrie d'adsorption et désorption d'azote à une température donnée sur un matériau permet d'évaluer ses caractéristiques texturales (taille des pores, surface spécifique et volume poreux).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sont réalisées sur un des appareils Micromeritics ASAP2020 et Micromeritics TriStar. Avant l'analyse, les échantillons (40-80 mg) sont dégazés 5 h à 523 K (sauf les billes d'alginate non calcinées, qui sont dégazés 5 h à 323 K) sous un vide de $3 \cdot 10^{-3}$ Torr. Le volume poreux total est mesuré à la pression relative $P/P_0 = 0,95$. La surface spécifique est calculée par application de la formule suivante :

$$S(m^2 / g) = N * \frac{V_m}{22414} * \sigma = 4,35 * V_m$$

Où σ - encombrement d'une molécule d'azote adsorbée = $0,162 \text{ nm}^2$,

V_m = volume d'une monocouche (cm^3/g).

V_m est calculé à partir de l'équation de BET pour l'intervalle de pression relative $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

1.2. Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre

1.2.1. DRX à la température ambiante

La diffraction des rayons X est une analyse non destructive qui nécessite une faible masse d'échantillon ($\sim 30 \text{ mg}$). L'identification des phases formées se fait par rapport aux fiches ASTM. Une radiation X interagit avec le réseau de composés cristallins pour être réfléchi et diffracté. Bragg a développé un modèle permettant d'expliquer les raies de diffraction observées en considérant la réflexion de la radiation incidente sur différents plans d'atomes de la phase cristalline. Un faisceau incident frappant une surface plane selon un angle θ sera réfléchi au même angle. Considérant deux plans distants de d , et deux faisceaux parallèles, la différence de chemin optique

sera $2d\sin\theta$. Pour certaines conditions d'angle et de distance inter-plan, les faisceaux réfléchis seront en phase et l'intensité sera maximale faisant apparaître les raies de diffraction. La loi de Bragg s'exprime de la façon suivante:

$$N \lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

où λ = longueur d'onde pour l'anode utilisée,

N = nombre entière (ordre de réflexion),

θ = l'angle de Bragg,

d = la distance réticulaire.

Les spectres sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Géométrie Bragg-Brentano, 40 kV, 40 mA, détecteur rapide Lynx Eues.

L'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique. Le balayage angulaire a été effectué entre $\theta_i = 2^\circ$ et $\theta_f = 80^\circ$.

1.2.2. DRX en chambre chauffante

Les données ont été collectées sur un diffractomètre PANalytical équipé, d'un tube à anticathode de cuivre alimenté sous 45 kV et 30 mA, d'un détecteur rapide Pixcel3D et d'une chambre haute température Anton-Paar HTK16 équipée d'une lame de platine. Les diffractogrammes ont été réalisés en géométrie Bragg-Brentano entre 5 et 70 degrés 2θ à pas de 0,04 degrés 2θ , sur une durée de 30 minutes. Ils ont été enregistrés en continu au cours du chauffage de l'échantillon de 298 à 873 K à une vitesse de 1 K par minute.

1.3. Thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de gaz) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation, etc.).

Tout d'abord l'échantillon est pesé et la ligne de base est établie. Ensuite il est soumis à la montée en température. A différentes températures, des réactions chimiques peuvent libérer des espèces gazeuses ou former des oxydes entraînant une variation de

masse de l'échantillon. Ce changement de masse est enregistré en fonction de la température.

La courbe dérivée (TGD) permet de définir les températures des pics de pertes de masses.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur une thermobalance NETZSCH TG 209 C. Le programme de température a consisté à effectuer une montée jusqu'à 1173 K, à 5 °K/min (ou à 3 °K/min pour les billes d'alginate).

Les échantillons sont pesés grâce à une balance analytique.

1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) équipé de sondes EDX

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) et énergie dispersive des rayons X (EDX) ont été réalisées sur un appareil FEI QUANTA F Environmental, 15 kV, détecteur (BSE) d'électrons rétrodiffusés.

1.5. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyses de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur un appareil JEOL 1200 EX II, 100 kV.

1.6. L'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est effectuée par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize. Le dosage des éléments est fait par spectroscopie d'absorption atomique à partir du spectre d'émission plasma.

1.7. Spectroscopie IR et adsorption de CH₃CN

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Sara Morandi et le Prof. Giovanna Ghiotti à l'Université de Turin (Dipartimento Chimica IFM, Università Torino).

Les spectres IR ont été réalisés à température ambiante sur un appareil Perkin-Elmer FT-IR 1760-X spectrophotomètre équipé d'un cryodétecteur Hg-Cd-Te, travaillant dans le domaine des nombres d'onde de 7200 à 580 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹ (nombre de

scans 40). Pour l'analyse IR, des échantillons en poudre, préalablement calcinés à 873 K, ont été compressés en pastilles auto-supportées ($10\text{-}12\text{ mg cm}^{-2}$) et placés dans une cellule en quartz permettant un traitement en atmosphère et température contrôlées. Avant la mesure, la pastille a été activée par chauffage sous vide à 873 K et ensuite dans O_2 sec à 873 K. Ensuite, la pastille a été refroidie à température ambiante sous oxygène.

L'adsorption de CH_3CN (Carlo Erba, RPE) à des doses croissantes jusqu'à 2 mbar a été utilisée pour caractériser les propriétés acido-basiques. Tous les spectres ont été enregistrés comme différence entre ceux réalisés après et avant l'admission de gaz et normalisée par rapport à la même densité de pastille.

2. Analyses des polyglycérols

2.1. RMN ^1H

Les spectres RMN ^1H ont été réalisés sur un spectromètre RMN Bruker Avance I 300 MHz sonde QNP ($^1\text{H} / ^{13}\text{C} / ^{19}\text{F} / ^{31}\text{P}$) logiciel XWIN-NMR 2.1 avec D_2O comme le solvant. Les déplacements chimiques (RMN ^1H) ont été référencés par le pic de D_2O résiduel à 4,79 ppm.

2.2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

Les échantillons analysés par chromatographie d'exclusion stérique sont préalablement filtrés à $0,2\ \mu\text{m}$.

Les analyses des masses molaires de oligomères ont été réalisées sur une PL-GPC 50 Plus équipée des trois colonnes PL aquagel-OH (25 ; 7,5 and 4,6 mm ID) calibrées avec le polyéthylène oxyde (PEO) comme étalon. La détection s'effectue par mesure d'indice de réfraction.

- Température de la colonne : 313 K
- Éluant : $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$: 7/3 (+ 0,1 M LiNO_3), débit : 0,8 mL/min

2.3. FTIR

Les spectres infrarouges « attenuated total reflectance » (ATR) ont été réalisés sur un spectromètre infrarouge Perkin Elmer Spectrum 100 à transformée de Fourier équipé d'un module ATR de ZnSe. Les spectres ont été enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de 4000 à 650 cm^{-1} sur le brut réactionnel séché à l'aide d'une zéolithe A.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.P. da Silva, M. Mack, J. Contiero, Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology, *Biotechnology Advances*, 27 (2009) 30-39.
- [2] C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chemical Society Reviews*, 37 (2008) 527-549.
- [3] J.O. Metzger, Fats and oils as renewable feedstock for chemistry, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111 (2009) 865-876.
- [4] R. Palkovits, I. Nieddu, R.J.M.K. Gebbink, B.M. Weckhuysen, Highly active catalysts for the telomerization of crude glycerol with 1,3-butadiene, *ChemSuschem*, 1 (2008) 193-196.
- [5] J.A. Melero, G. Vicente, G. Morales, M. Paniagua, J.M. Moreno, R. Roldan, A. Ezquerro, C. Perez, Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas, *Applied Catalysis A-General*, 346 (2008) 44-51.
- [6] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chemical Reviews*, 107 (2007) 2411-2502.
- [7] I. Durand, G. Hillion, R. Stein, EP Patent 0719752 A1, (1996).
- [8] B.R. Harris, US Patent 2,258,892, (1941).
- [9] V.K. Babayan, H. Lehman, US Patent 3,637,774, (1973).
- [10] N. Garti, A. Aserin, B. Zaidman, Polyglycerol esters: Optimization and techno-economic evaluation, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58 (1981) 878-883.
- [11] K. Cottin, J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, Preparation of diglycerol and triglycerol by the direct polymerization of glycerol in the presence of the new solid catalysts, *Ocl-Oleagineux Corps Gras Lipides*, 5 (1998) 407-412.
- [12] M. Richter, Y.K. Krisnand, R. Eckelt, A. Martina, Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by CsHCO_3 , *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2112-2116.
- [13] J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, C. Linares, M. Goldwasser, Mesoporous basic catalysts: comparison with alkaline exchange zeolites (basicity and porosity). Application to the selective etherification of glycerol to polyglycerols, in: B. Delmon, P.A. Jacobs, R. Maggi, J.A. Martens, P. Grange, G. Poncelet (Eds.) *Preparation of Catalysts VII*, Elsevier Science Publ B V, Amsterdam, 1998, pp. 895-902.
- [14] G. Charles, J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, Preparation of diglycerol and triglycerol via direct polymerisation of glycerol with basic mesoporous catalysators, *Ocl-Oleagineux Corps Gras Lipides*, 10 (2003) 74-82.
- [15] J.M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts, *Applied Catalysis A-General*, 227 (2002) 181-190.

- [16] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart, Catalysis and fine chemistry, *Catalysis Today*, 75 (2002) 177-181.
- [17] M. Calatayud, A.M. Ruppert, B.M. Weckhuysen, Theoretical Study on the Role of Surface Basicity and Lewis Acidity on the Etherification of Glycerol over Alkaline Earth Metal Oxides, *Chemistry-a European Journal*, 15 (2009) 10864-10870.
- [18] A.M. Ruppert, J.D. Meeldijk, B.W.M. Kuipers, B.H. Erne, B.M. Weckhuysen, Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: New mechanistic aspects and related colloidal particle formation, *Chemistry-a European Journal*, 14 (2008) 2016-2024.
- [19] Y.K. Krisnandi, R. Eckelt, M. Schneider, A. Martin, M. Richter, Glycerol Upgrading over Zeolites by Batch-Reactor Liquid-Phase Oligomerization: Heterogeneous versus Homogeneous Reaction, *Chemsuschem*, 1 (2008) 835-844.
- [20] J. Barrault, J.M. Clacens, Y. Pouilloux, French patent WO 01/98243, (2001).
- [21] M. Richter, R. Eckelt, Y.K. Krisnandi, A. Martin, Verfahren zur selektiven Herstellung von linearem Diglycerin, *Chemie Ingenieur Technik*, 8 (2008) 1573-1577.
- [22] B. Katryniok, S. Paul, M. Capron, F. Dumeignil, Towards the Sustainable Production of Acrolein by Glycerol Dehydration, *Chemsuschem*, 2 (2009) 719-730.
- [23] M.A. Medeiros, M.H. Araujo, R. Augusti, L.C.A. de Oliveira, R.M. Lago, Acid-Catalyzed Oligomerization of Glycerol Investigated by Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20 (2009) 1667-1673.
- [24] R. Koter, K. Ceglowska, Polish patent 137,052, (1986).
- [25] P. Seiden, J.B. Martin, US patent 3,968,169, (1976).
- [26] M. Richter, R. Eckelt, Y.K. Krisnandi, A. Martin, Procedure on selective fabrication of linear diglycerol, *Chemie Ingenieur Technik*, 80 (2008) 1573-1577.
- [27] R. Eckelt, Y. Krisnandi, A. Martin, M. Richter, German patent 102007042381.2, (2007).
- [28] J.C. Donald, F.G. William, US Patent 3,282,875, (1964).
- [29] A. Martin, M. Richter, Oligomerization of glycerol - a critical review, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113 (2011) 100-117.
- [30] A. Kraft, EU patent 1 316 577, (2002).
- [31] J. Eshuis, J. Laan, R. Potman, WO Patent 94/18259, (1994).
- [32] J. Barrault, S. Bancquart, Y. Pouilloux, Selective glycerol transesterification over mesoporous basic catalysts, *Comptes Rendus Chimie*, 7 (2004) 593-599.
- [33] J. Barrault, F. Jerome, Design of new solid catalysts for the selective conversion of glycerol, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110 (2008) 825-830.

- [34] J. Barrault, J.M. Clacens, Y. Pouilloux, Selective oligomerization of glycerol over mesoporous catalysts, *Topics in Catalysis*, 27 (2004) 137-142.
- [35] J. Barrault, F. Jerome, Y. Pouilloux, Polyglycerols and their esters as an additional use for glycerol, *Lipid Technology*, 17 (2005) 131-135.
- [36] K.R. Kloetstra, M. vanLaren, H. vanBekum, Binary caesium lanthanum oxide supported on MCM-41: A new stable heterogeneous basic catalyst, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 93 (1997) 1211-1220.
- [37] A.M. Ruppert, B.M. Weckhuysen, FUEL 227-Calcium oxide based materials as active catalyst for the etherification of glycerol, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 235 (2008).
- [38] H. Cheng, S. Wang, J. Yang, Y. Zhou, D. Yan, Synthesis and self-assembly of amphiphilic hyperbranched polyglycerols modified with palmitoyl chloride, *Journal of Colloid and Interface Science*, 337 (2009) 278-284.
- [39] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mulhaupt, Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization, *Macromolecules*, 32 (1999) 4240-4246.
- [40] S. Wang, Y. Zhou, S. Yang, B. Ding, Growing hyperbranched polyglycerols on magnetic nanoparticles to resist nonspecific adsorption of proteins, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 67 (2008) 122-126.
- [41] M.H.M. Oudshoorn, R. Rissmann, J.A. Bouwstra, W.E. Hennink, Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels, *Biomaterials*, 27 (2006) 5471-5479.
- [42] D. Wilms, J. Nieberle, J. Klos, H. Loewe, H. Frey, Synthesis of hyperbranched polyglycerol a in a continuous flow microreactor, *Chemical Engineering & Technology*, 30 (2007) 1519-1524.
- [43] D. Wilms, J. Nieberle, J. Klos, H. Loewe, H. Frey, Synthesis of hyperbranched polyglycerol via ring-opening polymerization of glycidol in a microstructured reactor, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 234 (2007).
- [44] G. Wang, L. Li, J. Lan, L. Chen, J. You, Biomimetic crystallization of calcium carbonate spherules controlled by hyperbranched polyglycerols, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 2789-2797.
- [45] X.K. Zhang, A.B. Walters, M.A. Vannice, NO_x decomposition and reduction by methane over La₂O₃, *Applied Catalysis B-Environmental*, 4 (1994) 237-256.
- [46] X.K. Zhang, A.B. Walters, M.A. Vannice, NO adsorption, decomposition, and reduction by methane over rare-earth-oxides, *Journal of Catalysis*, 155 (1995) 290-302.

- [47] S. Lacombe, C. Geantet, C. Mirodatos, Oxidative coupling of methane over lanthana catalysts. 1. Identification and role of specific active-sites, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 439-452.
- [48] A. Auroux, A. Gervasini, Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal-oxide surfaces, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 6371-6379.
- [49] B.M.E. Russbueltd, W.F. Hoelderich, New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol, *Journal of Catalysis*, 271 (2010) 290-304.
- [50] S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts I. Relationship between activity and basicity, *Applied Catalysis A-General*, 218 (2001) 1-11.
- [51] R.P. Taylor, G.L. Schrader, Lanthanum catalysts for CH₄ oxidative coupling - a comparison of the reactivity of phases, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 1016-1023.
- [52] G. Colon, J.A. Navio, R. Monaci, I. Ferino, CeO₂-La₂O₃ catalytic system. Part I. Preparation and characterisation of catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 4453-4459.
- [53] B. Klingenberg, M.A. Vannice, Influence of pretreatment on lanthanum nitrate, carbonate, and oxide powders, *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 2755-2768.
- [54] R.P. Turcotte, J.O. Sawyer, L. Eyring, On rare earth dioxy monocarbonates and their decomposition, *Inorganic Chemistry*, 8 (1969) 238-246.
- [55] B. Klingenberg, M.A. Vannice, Drifts studies of no adsorption and decomposition on lanthanum oxide, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 211 (1996) 49.
- [56] S. Valange, A. Beauchaud, J. Barrault, Z. Gabelica, M. Daturi, F. Can, Lanthanum oxides for the selective synthesis of phytosterol esters: Correlation between catalytic and acid-base properties, *Journal of Catalysis*, 251 (2007) 113-122.
- [57] S. Yan, M. Kim, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum, *Applied Catalysis A-General*, 360 (2009) 163-170.
- [58] N.S. Babu, R. Sree, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, Room-temperature transesterification of edible and nonedible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 1965-1971.
- [59] B. Veldurthy, J.M. Clacens, F. Figueras, Magnesium-lanthanum mixed metal oxide: A strong solid base for the Michael addition reaction, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 347 (2005) 767-771.
- [60] J. Palomeque, J. Lopez, F. Figueras, Epoxydation of activated olefins by solid bases, *Journal of Catalysis*, 211 (2002) 150-156.

- [61] F. Figueras, J. Lopez, J. Sanchez-Valente, T.T.H. Vu, J.M. Clacens, J. Palomeque, Isophorone isomerization as model reaction for the characterization of solid bases: Application to the determination of the number of sites, *Journal of Catalysis*, 211 (2002) 144-149.
- [62] M.L. Kantam, H. Kochkar, J.M. Clacens, B. Veldurthy, A. Garcia-Ruiz, F. Figueras, MgLa mixed oxides as highly active and selective heterogeneous catalysts for Wadsworth-Emmons reactions, *Applied Catalysis B-Environmental*, 55 (2005) 177-183.
- [63] B. Veldurthy, F. Figueras, An efficient synthesis of organic carbonates: atom economic protocol with a new catalytic system, *Chemical Communications*, (2004) 734-735.
- [64] B. Veldurthy, J.M. Clacens, F. Figueras, Correlation between the basicity of solid bases and their catalytic activity towards the synthesis of unsymmetrical organic carbonates, *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 237-242.
- [65] R. Horga, F. Di Renzo, F. Quignard, Ionotropic alginate aerogels as precursors of dispersed oxide phases, *Applied Catalysis A-General*, 325 (2007) 251-255.
- [66] E.C.C. Stanford, On algin: a new substance obtained from some of the commoner species of marine algae, *Chemical News*, 47 (1883) 254-257.
- [67] F.G. Fischer, H. Dörfel, Die Polyuronsäuren der Braunalgen (Kohlenhydrate der Algen I), *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie*, 302 (1955) 186-203.
- [68] A. Haug, B. Larsen, Quantitative determination of uronic acid composition of alginates, *Acta Chemica Scandinavica*, 16 (1962) 1908-1918.
- [69] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrod, Uronic acid sequence in alginate from different sources, *Carbohydrate Research*, 32 (1974) 217-225.
- [70] H. Grasdalen, B. Larsen, O. Smidsrod, Uronic-acid sequence in alginates by NMR, *Journal of Phycology*, 13 (1977) 25-25.
- [71] H. Grasdalen, B. Larsen, O. Smidsrod, C-13-NMR studies of alginate, *Carbohydrate Research*, 56 (1977) C11-C15.
- [72] H. Ertesvag, S. Valla, Biosynthesis and applications of alginates, *Polymer Degradation and Stability*, 59 (1998) 85-91.
- [73] G. Skjakbraek, O. Smidsrod, B. Larsen, Tailoring of alginates by enzymatic modification invitro, *International Journal of Biological Macromolecules*, 8 (1986) 330-336.
- [74] A. Haug, B. Larsen, Solubility of alginate at low pH, *Acta Chemica Scandinavica*, 17 (1963) 1653-1662.
- [75] A. Haug, O. Smidsrod, Effect of divalent metals on properties of alginate solutions. 2. Comparison of different metal ions, *Acta Chemica Scandinavica*, 19 (1965) 341-351.

- [76] R.M. Hassan, Alginate polyelectrolyte ionotropic gels 7. Physico-chemical studies on silver(I) alginate complex with special attention to the electrical conductance and geometrical structure, *Colloid Surface*, 60 (1991) 203-212.
- [77] K.J. Sreeram, H.Y. Shrivastava, B.U. Nair, Studies on the nature of interaction of iron(III) with alginates, *Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects*, 1670 (2004) 121-125.
- [78] J.E. Gregor, E. Fenton, G. Brokenshire, P. vandenBrink, B. Osullivan, Interactions of calcium and aluminium ions with alginate, *Water Research*, 30 (1996) 1319-1324.
- [79] O. Smidsrod, A. Haug, Dependence upon gel-sol state of ion-exchange properties of alginates, *Acta Chemica Scandinavica*, 26 (1972) 2063-2074.
- [80] C.M. DeRamos, A.E. Irwin, J.L. Nauss, B.E. Stout, C-13 NMR and molecular modeling studies of alginic acid binding with alkaline earth and lanthanide metal ions, *Inorganica Chimica Acta*, 256 (1997) 69-75.
- [81] F. Liu, L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, J. Rocha, M.C. Gaudino, M. Robitzer, F. Quignard, Photoluminescent porous alginate hybrid materials containing lanthanide ions, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 1945-1950.
- [82] G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations - egg-box model, *Febs Letters*, 32 (1973) 195-198.
- [83] Y.A. Morch, I. Donati, B.L. Strand, G. Skjak-Braek, Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on alginate microbeads, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 1471-1480.
- [84] H. Thiele, E. Schacht, Über Vorstufen zu ionotropen Gelen, *Kolloid-Zeitschrift*, 161 (1958) 120-127.
- [85] A. Wassermann, R.E. Cooper, Influence of ion exchange on size and shape of chainlike polyelectrolyte molecules, *Nature*, 180 (1957) 1072-1072.
- [86] E. Dingsøy, O. Smidsrød, Light-scattering properties of sodium and magnesium alginate, *British Polymer Journal*, 9 (1977) 56-61.
- [87] I. Donati, F. Asaro, S. Paoletti, Experimental Evidence of Counterion Affinity in Alginates: The Case of Nongelling Ion Mg^{2+} , *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 12877-12886.
- [88] D. Lattner, H.C. Flemming, C. Mayer, (13)C-NMR study of the interaction of bacterial alginate with bivalent cations, *International Journal of Biological Macromolecules*, 33 (2003) 81-88.
- [89] B. Müller, Über den Basenaustausch und die Ursache des unterschiedlichen Austauschgleichgewichts bei Alginaten verschiedener Herkunft, Karlsruhe, 1960.

- [90] H. Thiele, K. Hallich, Kapillarenstrukturen in ionotropen Gelen, *Kolloid-Zeitschrift* 151 (1957) 1-12.
- [91] H. Grasdalen, T. Anthonsen, B. Larsen, O. Smidsrod, NMR-studies of interaction of metal-ions with poly(1,4-hex-uronates). 4. Proton magnetic resonance study of lanthanide binding to sodium methyl alpha-D-galactopyranosiduronate in aqueous solutions, *Acta Chemica Scandinavica Series B-Organic Chemistry and Biochemistry*, B 29 (1975) 99-108.
- [92] B.J. Kvam, H. Grasdalen, O. Smidsrod, T. Anthonsen, NMR-studies of interaction of metal-ions with poly-(1,4-hexuronates). 6. Lanthanide(III) complexes of sodium (methyl alpha-D-galactopyranosid)uronate and sodium (phenylmethyl alpha-D-galactopyranosid)uronate, *Acta Chemica Scandinavica Series B-Organic Chemistry and Biochemistry*, 40 (1986) 735-739.
- [93] S. Behar, P. Gonzalez, P. Agulhon, F. Quignard, D. Swierczynski, New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts, *Catalysis Today*, 189 (2012) 35-41.
- [94] S. Baskoutas, P. Giabouranis, S.N. Yannopoulos, V. Dracopoulos, L. Toth, A. Chrissanthopoulos, N. Bouropoulos, Preparation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of zinc alginate, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8461-8464.
- [95] A. Primo, M. Liebel, F. Quignard, Palladium Coordination Biopolymer: A Versatile Access to Highly Porous Dispersed Catalyst for Suzuki Reaction, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 621-627.
- [96] P. Agulhon, De la complexation des cations aux matériaux d'intérêt : les gels ionotropiques d'alginate, ENSC Montpellier, Thèse de doctorat (15 Juin 2012) 254.
- [97] R. Valentin, K. Molvinger, C. Viton, A. Domard, F. Quignard, From hydrocolloids to high specific surface area porous supports for catalysis, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 2785-2792.
- [98] C.A. Garcia-Gonzalez, M. Alnaief, I. Smirnova, Polysaccharide-based aerogels-Promising biodegradable carriers for drug delivery systems, *Carbohydrate Polymers*, 86 (2011) 1425-1438.
- [99] M. Robitzer, L. David, C. Rochas, F. Di Renzo, F. Quignard, Nanostructure of Calcium Alginate Aerogels Obtained from Multistep Solvent Exchange Route, *Langmuir*, 24 (2008) 12547-12552.
- [100] M. Robitzer, L. David, C. Rochas, F. Di Renzo, F. Quignard, Supercritically-Dried Alginate Aerogels Retain the Fibrillar Structure of the Hydrogels, *Macromolecular Symposia*, 273 (2008) 80-84.
- [101] H. Lauron-Pernot, Evaluation of surface acido-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic alcohol reaction networks, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 48 (2006) 315-361.
- [102] F. Topuz, A. Henke, W. Richtering, J. Groll, Magnesium ions and alginate do form hydrogels: a rheological study, *Soft Matter*, 8 (2012) 4877-4881.

- [103] A. Haug, Affinity of some divalent metals to different types of alginates, *Acta Chemica Scandinavica*, 15 (1961) 1794-1795.
- [104] P. Agulhon, V. Markova, M. Robitzer, F. Quignard, T. Mineva, Structure of Alginate Gels: Interaction of Diuronate Units with Divalent Cations from Density Functional Calculations, *Biomacromolecules*, 13 (2012) 1899-1907.
- [105] O. Smidsrod, A. Haug, Dependence upon uronic acid composition of some ion-exchange properties of alginates, *Acta Chemica Scandinavica*, 22 (1968) 1989-1997.
- [106] R. Valentin, K. Molvinger, F. Quignard, F. Di Renzo, Methods to analyse the texture of alginate aerogel microspheres, *Macromolecular Symposia*, 222 (2005) 93-101.
- [107] P. Agulhon, M. Robitzer, L. David, F. Quignard, Structural Regime Identification in Ionotropic Alginate Gels: Influence of the Cation Nature and Alginate Structure, *Biomacromolecules*, 13 (2012) 215-220.
- [108] K.I. Draget, G. Skjak-Braek, B.T. Stokke, Similarities and differences between alginic acid gels and ionically crosslinked alginate gels, *Food Hydrocolloids*, 20 (2006) 170-175.
- [109] B.T. Stokke, K.I. Draget, O. Smidsrod, Y. Yuguchi, H. Urakawa, K. Kajiwara, Small-angle X-ray scattering and rheological characterization of alginate gels. 1. Ca-alginate gels, *Macromolecules*, 33 (2000) 1853-1863.
- [110] M. Robitzer, F. Di Renzo, F. Quignard, Natural materials with high surface area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels, *Microporous and Mesoporous Materials*, 140 (2011) 9-16.
- [111] F. Prinetto, M. Manzoli, G. Ghiotti, M.D.M. Ortiz, D. Tichit, B. Coq, Pd/Mg(Al)O catalysts obtained from hydrotalcites: investigation of acid-base properties and nature of Pd phases, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 238-249.
- [112] D. Tichit, S. Iborra, A. Corma, D. Brunel, Base-Type Catalysts, in E. Derouane (Ed.), *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Microporous and Mesoporous Solid Catalysts Vol. 4*, John Wiley and Sons, Ltd., Oxford, (2006) 171-205.
- [113] S. Maitra, N. Bandyopadhyay, S. Das, A.J. Pal, M.J. Pramanik, Non-isothermal decomposition kinetics of alkaline earth metal carbonates, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 1299-1303.
- [114] A. Berche, P. Benigni, J. Rogez, M.-C. Record, Re-investigation of the La-Mg phase diagram, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107 (2012) 797-807.
- [115] A. Berche, P. Benigni, J. Rogez, M.C. Record, Thermodynamic assessment of the La-Mg system, *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 35 (2011) 580-587.
- [116] A. Berche, F. Marinelli, J. Rogez, M.C. Record, Enthalpy of formation of the La-Mg intermediate phases, *Thermochimica Acta*, 499 (2010) 65-70.

[117] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, F.J. Romero, Activity of alkaline and alkaline-earth carbonates as heterogeneous catalysts for the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile, *Chemistry Letters*, (1995) 279-280.

[118] K.-S. Kim, S.-J. Song, J.-H. Kim, G. Seo, In Situ Generation of Strong Bases from Alkaline and Alkaline–Earth Carbonates, *Journal of Catalysis*, 205 (2002) 244-247.

[119] Y. Dimitrova, Vibrational frequencies and infrared intensities of acetonitrile coordinated with metal-cations - an ab-initio study, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 343 (1995) 25-30.

[120] Y. Dimitrova, Ab-initio study of acetonitrile coordinated with metal-cations, *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 334 (1995) 215-222.

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la valorisation du glycérol par polycondensation catalytique. L'objectif est l'obtention de nouveaux catalyseurs basiques hétérogènes actifs et sélectifs pour effectuer la polycondensation directe du glycérol en polymères contenant plus de 5 unités monomères, tout en évitant les sous-produits toxiques (acroléine) et les polymères cycliques.

Des précurseurs de catalyseurs associant le lanthane et les différents cations alcalino-terreux ont été obtenus par co-précipitation conventionnelle ou par une voie originale utilisant des ionogels bi-cationiques d'alginate. L'influence de la méthode de préparation, de la température d'activation, de la nature et du contenu en cations alcalino-terreux sur les propriétés physico-chimiques (composition, nature des phases, surfaces spécifiques) et la basicité des catalyseurs a été étudiée. Elles ont été reliées à l'activité et la sélectivité des produits obtenus dans la réaction de polycondensation du glycérol effectuée à 533 K en réacteur batch.

MOTS-CLÉS : Glycérol / Catalyseurs/ Basicité / Alginates / 2-Methylbut-3-yn-2-ol / Cations alcalino-terreux / Lanthane

VALORIZATION OF GLYCEROL BY CATALYTIC POLYCONDENSATION

ABSTRACT

This PhD work deals with the valorization of glycerol by catalytic polycondensation. The main objective is to obtain new heterogeneous basic catalysts, active and selective, able to perform the direct polycondensation of glycerol into polymers containing more than 5 monomer units, avoiding toxic by-products (acrolein) and cyclic polymers.

Catalyst precursors involving lanthanum and the various alkaline earth metal cations have been obtained by conventional co-precipitation or by an original route using bi-cationic ionogels of alginate. The influence of the preparation method, the activation temperature, the nature and the content of alkaline earth cations on the physico-chemical properties (composition, nature of the phases, specific surface area) and the basicity of the catalysts was studied. They were related to the activity and selectivity of the products obtained in the polycondensation reaction of glycerol performed at 533 K in batch reactor.

KEYWORDS: Glycerol / Catalysts / Basicity / Alginates / 2-Methylbut-3-yn-2-ol / Alkaline earth cations / Lanthanum

LABORATOIRE D'ACCUEIL

Institut Charles Gerhardt de Montpellier – UMR 5253 *CNRS-UM2-ENSCM-UMI*
Équipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé
ENSCM
8 rue de l'École Normale
34296 Montpellier Cedex 5