



HAL
open science

Transformation hydrothermale de substrats cellulosiques assistée par la photocatalyse

Insaf Abdouli

► **To cite this version:**

Insaf Abdouli. Transformation hydrothermale de substrats cellulosiques assistée par la photocatalyse. Catalyse. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1254 . tel-04320137

HAL Id: tel-04320137

<https://theses.hal.science/tel-04320137>

Submitted on 4 Dec 2023

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

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

N°d'ordre NNT : 2021LYSE1254



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Catalyse

Soutenue publiquement le 03/12/2021, par :
Insaf Abdouli

Transformation hydrothermale de substrats celluloseux assistée par la photocatalyse

Devant le jury composé de :

M. Franck Launay	Professeur, Sorbonne université	Rapporteur
M. Didier Robert	Maitre de conférences, Université de Lorraine	Rapporteur
Mme. Florence Benoit-Marquié	Maitre de conférences, Université Paul Sabatier à Toulouse	Examinatrice
M. Jean-Marc Chovelon	Professeur, Université Lyon 1	Examinateur
M. Alain Rives	Professeur, Université de Lille	Examinateur
Mme. Chantal Guillard	Directrice de recherche CNRS, IRCELYON	Directrice de thèse
Mme. Nadine Essayem	Directrice de recherche CNRS, IRCELYON	Co-directrice de thèse
Mme. Valérie Keller-Spitzer	Directrice de recherche CNRS, ICPEES	Invitée

Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) dans le cadre du projet PHOTHER financé par l'Agence Nationale de Recherche (ANR) et réalisé en collaboration entre IRCELYON et (l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé de Strasbourg (ICPEES).

Tout d'abord, je remercie l'ANR pour le financement du projet.

Je tiens à adresser mes remerciements à Madame Catherine Pinel, directrice de l'IRCELYON, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes directrices de thèse, Madame Chantal Guillard et Madame Nadine Essayem, directrices de recherche au CNRS-IRCELYON pour leur encadrement tout au long de ma thèse, pour leurs idées pertinentes, leurs conseils, le temps accordé, leur aide à la rédaction des articles et la correction de cette thèse et particulièrement la confiance qu'elles m'ont accordée me permettant de m'enrichir autant sur le plan professionnel que personnel.

Je voudrais aussi remercier Frédéric Dappozze et Marion Eternot pour leur aide au laboratoire.

Je souhaite aussi adresser mes remerciements chaleureux à l'ensemble des équipes CARE et C'Durable.

Je remercie également nos collaborateurs d'ICPEES, Madame Valérie Keller-Spitzer, Madame Izabela Janowska et Hamza El-Marouazi, pour les échanges que nous avons eus.

Je n'oublierai pas non plus les personnes des services administratif, scientifique et informatique qui m'ont aidé tout au long de ces trois années : Marie-Laure Venditti, Géraldine Chapuis, Christine Babolat, Christine Delbecque, Pascale Mascunan, Nicolas Bonnet, Françoise Bosselet, Yoann Aizac, Laurence Burel et Hervé Leroy.

Une pensée émue pour tous mes amies : Sarah, Roua, Nouha, Donia, Sabah, Amar et Cécilia que je remercie pour leur soutien, leur écoute, leur optimisme et pour les merveilleux moments que nous avons partagés. Je remercie également tous mes collègues, en particulier, Ziba, Taha, Aya, Aleksandra, Katalina, Rémy, Dolorès et Lucie.

Et les meilleurs pour la fin, je tiens à remercier mes proches, que j'aime très fort :

- Mes parents pour leurs conseils, pour avoir toujours cru en moi et pour m'avoir soutenue dans tous ce que j'entreprends.
- Mes frères et ma sœur, mes piliers, qui ont toujours été là pour moi, et qui ont toujours cru en moi.
- Mon neveu et ma nièce qui m'apportent beaucoup d'amour.
- Ma cousine Semia qui est comme une sœur pour ses encouragements et son soutien.
- Mon mari, pour son soutien, son amour et pour m'avoir toujours poussé à mieux faire.

Table des matières

Liste des abréviations	8
Chapitre I. Etat de l'art	9
I.1. Biomasse lignocellulosique	10
I.1.1. Source renouvelable de carbone.....	10
I.1.2. Structure et composants	10
I.1.2.1. Cellulose	11
I.1.2.2. Hémicellulose.....	12
I.1.2.3. Lignines	12
I.1.3. Techniques de valorisation de la biomasse lignocellulosique.....	12
I.2. Traitement hydrothermal des substrats dérivés de la cellulose.....	14
I.2.1. Principe	14
I.2.2. Limites.....	15
I.2.3. Influence de la température et de la pression sur les propriétés de l'eau	15
I.2.4. Traitement hydrothermal du glucose.....	16
I.2.4.1. Effet de l'acido-basicité du catalyseur	16
I.2.4.2. Effet de l'atmosphère	21
I.2.4.2.1. Sous atmosphère oxydante.....	21
I.2.4.2.2. Sous atmosphère inerte	22
I.2.4.2.3. Sous atmosphère réductrice	22
I.2.5. Conversion hydrothermale du glucose catalysée par le dioxyde de titane	23
I.2.5.1. Sous atmosphère inerte.....	23
I.2.5.2. Sous atmosphère oxydante	24
I.3. Traitement photocatalytique des substrats celluloses	26
I.3.1. Principe	26
I.3.2. Limites.....	27
I.3.3. Photocatalyseurs	28
I.3.4. Traitement photocatalytique du glucose	29
I.3.4.1. Effet de l'atmosphère	29
I.3.4.1.1. Sous atmosphère oxydante.....	29
I.3.4.1.2. Sous atmosphère inerte	32
I.3.4.2. Effet de la température	34
I.4. Dioxyde de titane	36
I.4.1. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane	36
I.4.2. Propriétés électroniques	37

I.4.3. Propriétés acido-basiques	37
I.4.4. Le dioxyde de titane en photocatalyse dans l'eau	39
I.4.5. Modification du dioxyde de titane pour des applications photocatalytiques	39
Conclusion de l'état de l'art et positionnement de la thèse.....	41
Références.....	43
Chapitre II. Partie expérimentale.....	58
II.1. Matière première : glucose	59
II.2. Catalyseurs	59
II.3. Méthodes de caractérisation des catalyseurs.....	59
II.3.1 Propriétés texturales	59
II.3.2 Propriétés structurales	59
II.3.3 Propriétés acido-basiques	60
II.3.3.1. Propriétés acides.....	60
II.3.3.1.1. Nature des sites acides : adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	60
II.3.3.1.2. Nombre et force des sites acides : adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie.....	60
II.3.3.1.3. Réaction modèle : conversion de la dihydroxyacétone (DHA) dans l'eau...	61
II.3.3.2. Propriétés basiques.....	62
II.3.3.2.1. Adsorption de dioxyde de carbone suivie par microcalorimétrie	62
II.3.3.2.2. Réaction modèle : conversion de la dihydroxyacétone dans l'eau	62
II.3.4 Capacité d'adsorption en phase aqueuse : adsorption du glucose.....	62
II.4. Tests catalytiques	62
II.4.1 Réacteurs	62
II.4.2 Lampes.....	63
II.4.2.1. Lampe UV	63
II.4.2.2. Lampe visible.....	63
II.4.3 Réactions	64
II.4.4 Méthodes analytiques	65
II.4.4.1. Analyse phase liquide	65
II.4.4.1.1. Carbone organique total (COT)	65
II.4.4.1.2. Analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)	65
II.4.4.1.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	68
II.4.4.2. Analyse du ciel gazeux de l'autoclave.....	68

Références.....	70
Chapitre III. TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water.....	71
Abstract	72
Keywords.....	72
III.1. Introduction.....	73
III.2. Materials and methods	76
III.2.1. Commercial titanium dioxide (TiO ₂)	76
III.2.2. X-Ray Diffraction (XRD).....	76
III.2.3. Brunauer-Emmett-Teller surface area (S _{BET}) analysis and pores' size distribution... 76	
III.2.4. Pyridine adsorption followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ... 76	
III.2.5. NH ₃ adsorption monitored by microcalorimetry	76
III.2.6. CO ₂ adsorption monitored by microcalorimetry.....	77
III.2.7. Dihydroxyacetone (DHA) conversion in water	77
III.3. Results and discussion.....	77
III.3.1. Catalysts characterization	77
III.3.2. Catalysts' acidity	79
III.3.3. Catalysts basicity.....	82
III.3.4. Model reaction of DHA conversion in water	82
Conclusion	89
Acknowledgements	91
References.....	91
Supplementary information	94
Chapitre IV. Transformation du glucose sous air	98
IV.1. Introduction	99
IV.2. Transformation photocatalytique du glucose	99
IV.2.1. Effet du type d'irradiation (UV ou visible) sur l'activité photocatalytique du P25 ... 99	
IV.2.2. Comparaison de l'activité catalytique de six oxydes de titane commerciaux	102
IV.3. Transformation hydrothermale du glucose	104
IV.3.1. Transformation hydrothermale du glucose en présence du P25	104
IV.3.2. Comparaison de l'activité catalytique de six oxydes de titane commerciaux	107
IV.3.3. Effet de la température	110
IV.3.4. Effet du platine sur l'activité de l'UV100	112
IV.4. Transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse	113
IV.4.1. Comparaison de l'activité catalytique de six oxydes de titane commerciaux	113

IV.4.2. Effets des principaux paramètres de la transformation hydrothermale assistée par photocatalyse	116
IV.4.2.1. Effet du platine sur l'activité catalytique de l'UV100.....	116
IV.4.2.2. Effet du type d'irradiation : UV ou visible	117
IV.4.2.3. Effet de la température	119
IV.5. Comparaison des trois procédés de transformation du glucose sous air	121
Conclusion	126
Références.....	128
Chapitre V. Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen	130
Abstract:	131
Keywords.....	131
V.1. Introduction	132
V.2. Materials and methods.....	133
V.2.1. Materials.....	133
V.2.2. Glucose valorization	133
V.2.3. Analytical procedures.....	134
V.2.3.1. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC).....	134
V.2.3.2. Gas chromatography with mass spectrometry detector (GC-MS).....	134
V.2.3.3. Total organic carbon	135
V.2.4. Gas phase analysis.....	135
V.3. Results and discussion	135
V.3.1. Physico-chemical properties of the commercial TiO ₂	135
V.3.2. Comparison of combined processes to separated ones.....	136
V.3.2.1. Anatase (UV100) and rutile (Rut160) catalytic activity	136
V.3.2.2. Temperature effect.....	141
V.3.2.3. Attempts to understand the origins of levulinic acid formation.....	144
V.3.2.4. Catalyst reusability	148
V.3.3. Proposed overall pathway of glucose transformation by hydrothermal process assisted by photocatalysis	149
Conclusion	150
Acknowledgements.....	151
References.....	151
Supplementary information	155
Conclusion générale et perspectives	161
Annexes.....	165

Liste des abréviations

5-HMF	: 5-hydroxyméthylfurfural
AB	: Acide butyrique
AL ou LA	: Acide lactique ou lactic acid
BET	: Brunauer, Emmett et Teller
COT ou TOC	: Carbone Organique Total ou Total Organic Carbon
DHA	: Dihydroxyacétone
DRX ou XRD	: Diffraction des Rayons X
Eg	: Energie de la bande interdite
FID	: Flame Ionization Detector
FTIR	: Fourier Transform InfraRed
GC	: Gas chromatography
GLA	: Glyceraldehyde
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography
L□	: Site acide de Lewis
M	: Métal
MS	: Mass Spectroscopy
P	: Pression
PA	: Pyruvaldéhyde
PDAD	: PhotoDiode-Array Detector
PDHID	: Pulsed Discharge Helium Ionization Detector
RA	: Rétro-Aldolisation
RID	: Refractive Index Detector
T	: Température
UV	: Ultra-Violet

Chapitre I. Etat de l'art

L'augmentation de la population et le développement du mode de vie ont contribué à l'augmentation des besoins énergétiques et l'augmentation de la consommation des dérivés pétroliers (tels que le plastique) conduisant ainsi à l'épuisement à terme des ressources fossiles et à l'augmentation de la pollution atmosphérique. Ceci a suscité l'utilisation de ressources durables et moins polluantes. Le développement de nouvelles techniques de valorisation de ressources durables non énergivores et écologiques est un des verrous essentiels à cette transition.

L'objectif de ce chapitre est de définir et de présenter une des ressources durables la plus abondante sur terre : la biomasse lignocellulosique puis d'analyser quelques techniques permettant la valorisation de cette dernière et de présenter un des catalyseurs le plus utilisé dans ces techniques qui est le dioxyde de titane.

I.1. Biomasse lignocellulosique

I.1.1. Source renouvelable de carbone

La biomasse lignocellulosique est l'ensemble de la matière organique végétale issue de la transformation du CO₂ atmosphérique via le processus de photosynthèse (matière terrestre et aquatique) et elle représente la ressource de carbone renouvelable la plus abondante sur la terre. Elle est composée principalement de cellulose, hémicellulose et lignines dont les proportions varient selon l'origine de la matière lignocellulosique. Par exemple, le bois dur contient 40-55 % de cellulose, 24-40 % d'hémicellulose et 18-25 % de lignines [1]. Les autres constituants sont des extractibles, des protéines, des minéraux, et de l'eau.

I.1.2. Structure et composants

Les composants principaux de la biomasse lignocellulosique sont associés entre eux via différentes liaisons chimiques (covalentes ou non), formant un réseau tridimensionnel complexe (structure fibrillaire) différent d'une plante à une autre : paroi de la cellule végétale (Figure I. 1). La structure de ce réseau conditionne la souplesse ou la rigidité de la matière lignocellulosique.

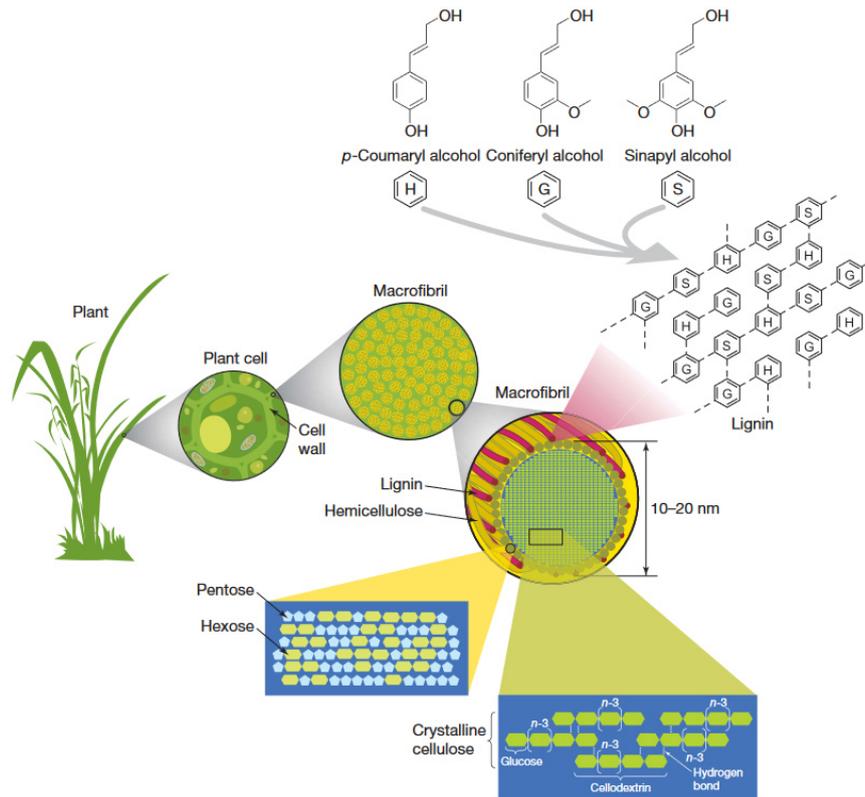


Figure I. 1 Structure de la biomasse lignocellulosique [2].

I.1.2.1. Cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire de glucoses (en conformation chaise) liés par des liaisons glycosidiques β -1-4. Le monomère de cellulose est en réalité la cellobiose qui est un dimère de glucose (Figure I. 2). Les groupements hydroxyles du glucose en C2 et C3 sont en positions équatoriales et le groupement $\text{CH}_2\text{-OH}$ est en position trans-gauche par rapport aux liaisons $\text{O}_5\text{-C}_5$ et $\text{C}_4\text{-C}_5$. Ces groupements hydroxyles et les liaisons glycosidiques sont dans une position axiale par rapport au cycle entraînant la présence des atomes d'hydrogène dans une position équatoriale. Ces atomes d'hydrogène forment des liaisons hydrogène avec les unités glucose des autres macromolécules linéaires d'unités glucose. Cette association entre les chaînes linéaires de cellulose forme des microfibrilles et contribue à la cristallinité de la cellulose. Résultant de ces associations, la cellulose présente une phase cristalline et une phase amorphe.

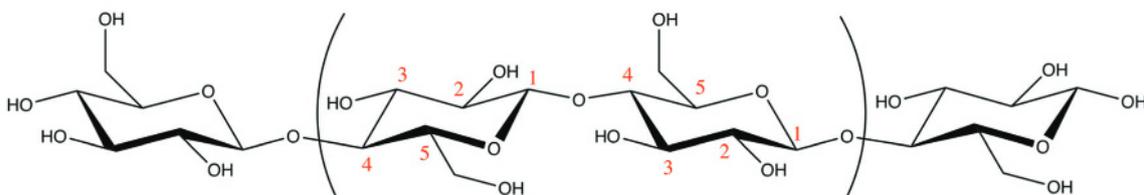


Figure I. 2 : Structure de la cellulose [3].

La cellulose représente le principal biopolymère de la biomasse lignocellulosique. Et dans le cas du coton, la cellulose est quasiment le seul biopolymère [1].

I.1.2.2. Hémicellulose

L'hémicellulose est un polymère branché de pentoses (xylose, arabinose), d'hexoses (glucose, mannose, galactose, fructose, rhamnose) et d'acides uroniques (acides glucuronique et galacturonique) [4]. Sa structure n'est pas bien définie. En effet, la longueur et les monomères de ses chaînes latérales et de la chaîne principale sont variables. Ainsi, les hémicelluloses ont une structure amorphe. Dans la paroi végétale, l'hémicellulose lie les microfibrilles de cellulose et lie la cellulose et la lignine (Figure I. 1).

I.1.2.3. Lignines

La lignine est un polymère amorphe et hautement réticulé. Les unités monomériques sont 3 alcools phénoliques : l'alcool p-coumaryl, l'alcool coniferyl et l'alcool sinapyl (Figure I. 1). Ces trois alcools sont liés via des liaisons covalentes formant un réseau tridimensionnel.

I.1.3. Techniques de valorisation de la biomasse lignocellulosique

La production des molécules plateformes bio-sourcées ou de bio-carburants a été largement étudiée en partant de la biomasse comme telle (sans fractionnement ou prétraitement) ou à partir d'un de ses composants principaux (après fractionnement).

La fraction cellulosique de la biomasse lignocellulosique est insoluble dans la majorité des solvants rendant sa valorisation faisable que dans des conditions extrêmes en termes de température, pression et solvants (ionique...) : valorisation par traitements thermochimiques.

Parmi les techniques de valorisation de la biomasse lignocellulosique par voies thermochimiques, on trouve :

- La gazéification

La gazéification transforme la lignocellulose sous atmosphères gazeuses (oxygène ou vapeur) à des pressions modérées (1-40 bars) et à des températures très élevées (800-1200 °C) en gaz de synthèse (CO et H₂) [5]–[7] dont les applications sont multiples (conversion en méthanol ou en diméthyléther ou en hydrocarbures par le procédé Fischer Tropsch).

- La gazéification par un fluide supercritique

La gazéification par un fluide supercritique permet de liquéfier la biomasse lignocellulosique [8]. Les fluides supercritiques les plus utilisés sont l'eau, l'éthanol et le CO₂. Un fluide atteint l'état supercritique lorsqu'il est amené à une température et une pression supérieures à son point critique. Par exemple, le point critique de l'eau se situe à T_c=374 °C et P_c=221 bars. Et le gaz résultant est constitué principalement de CH₄, CO et H₂.

- La pyrolyse

La pyrolyse transforme la biomasse lignocellulosique en charbon (solide), huiles contenant des composés organiques condensables (liquide) et en gaz (CO, CO₂, H₂ et CH₄) à des températures élevées (350-800 °C) et en absence d'oxygène ou en présence de faible pression d'oxygène (1 bar) [9], [10].

- La liquéfaction directe

La liquéfaction transforme la biomasse lignocellulosique, en bio-huile, en la mettant en contact avec un liquide comme l'eau ou autres (alcools..) à des températures élevées (200-300 °C), sous des pressions élevées (jusqu'à 200-300 bars), en présence d'un catalyseur (exp : NaCO_3 ou NaOH) et à des temps de contact courts [10], [11]. La bio-huile obtenue est un mélange de produits organiques liquides et elle a une haute valeur énergétique.

D'autre part, la valorisation des principales fractions isolées de la biomasse lignocellulosique est largement étudiée sous différentes conditions et pour des fins différentes (biocarburant, molécules plateformes, hydrogène...). Pour cela, la biomasse lignocellulosique est d'abord fractionnée en ses trois principaux biopolymères (cellulose, hémicellulose et lignine), ensuite, des enzymes ou des catalyseurs chimiques (homogènes ou hétérogènes) les dépolymérisent en monomères et les transforment en molécules d'intérêt sous diverses conditions (diverses techniques). Parmi les transformations que subissent les monomères issus de la biomasse lignocellulosique et /ou leurs fractions isolées lors de la valorisations thermochimiques, on trouve [12], [13]:

- La déshydratation

La déshydratation des sucres simples en C5 ou C6 issus des fractions celluloses conduit à des composés furaniques (tels que le 5-hydroxyméthylfurfural). Cette réaction peut être conduite dans différents solvants (organique, eau, ionique, eau supercritique, biphasique) en présence de catalyseurs acides de Brønsted homogène ou hétérogène et à des températures modérées (100-200 °C).

- La condensation aldolique

La condensation aldolique conduit à la formation de liaisons C-C entre des molécules carbonylées en présence de catalyseurs basiques et à des températures faibles (30-100 °C).

- L'hydrogénation

L'hydrogénation permet d'hydrogéner des liaisons C=C et/ou C=O en présence de catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Au...) et à des températures modérées (100-150 °C).

- L'hydrogénolyse

L'hydrogénolyse permet de rompre les liaisons C-C et/ou C-O (des polyols) en présence de catalyseurs métalliques (Pt, Pd, Ni), sous des pressions d'hydrogène élevées (jusqu'à 300 bars) et à des températures entre 100 et 250 °C.

- L'oxydation

L'oxydation se déroule dans des milieux aqueux ou organiques en présence de catalyseurs oxydes (TiO_2 , ZrO_2 ...) supports de métaux nobles (Pt, Au...), de préférence en présence de

bases solubles, sous oxygène à des pressions faibles (2-10 bars) ou plus élevées (30-80 bars) et à des températures faibles à modérées (60-150 °C).

Récemment, la valorisation des biopolymères de la biomasse lignocellulosique a été étudiée par une technique opérant à des conditions douces (température ambiante et pression faible/atmosphérique) pour la production d'hydrogène : la photocatalyse [14]–[17].

La biomasse lignocellulosique étant de structure complexe et donc sa valorisation directe présente divers challenges notamment sa solubilisation, nous nous sommes alors intéressés, dans le cadre de cette thèse, à la valorisation du glucose dans un solvant vert qui est l'eau. En effet, le glucose, la brique élémentaire de la cellulose, est donc une molécule simple dérivée de la biomasse lignocellulosique. Il est obtenu à partir de la cellulose soit par hydrolyse acide avec des acides de Brønsted soit par hydrolyse enzymatique.

Le glucose peut adopter deux configurations : cyclique ou linéaire (Figure I. 3). Dans l'eau les deux configurations sont en équilibre avec 99 % de formes cycliques et la forme linéaire est thermodynamiquement instable [18]. A température ambiante dans l'eau, la forme cyclique se trouve sous forme de deux anomères en équilibres α -D-glucose (33 %) et β -D-glucose (67 %). Le groupement hydroxyle du C1 de l'anomère α est en position axial et celui de l'anomère β est en position équatorial.

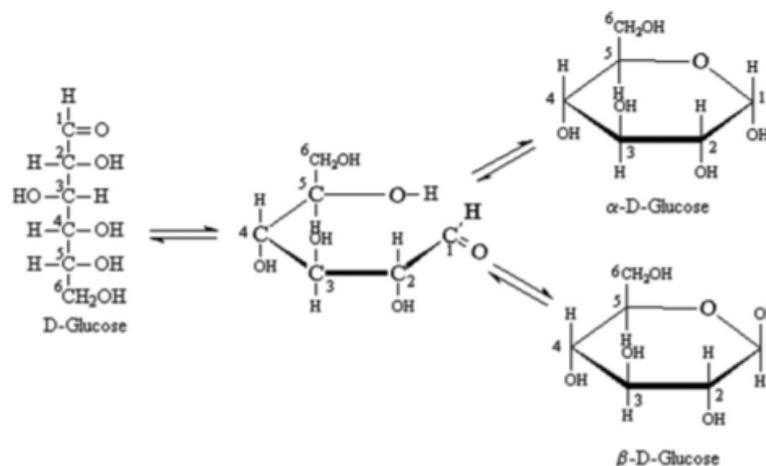


Figure I. 3 : Configurations du glucose dans l'eau [18].

Pour valoriser le glucose, nous nous sommes intéressés à deux techniques qui opèrent à des conditions très différentes : procédé hydrothermal (conditions de T et P relativement sévères) et procédé photocatalytique (conditions de T et P douces).

I.2. Traitement hydrothermal des substrats dérivés de la cellulose

I.2.1. Principe

La valorisation des substrats dérivés de la cellulose par traitement hydrothermal est une des voies de valorisation largement étudiées. Cette technique consiste à faire réagir un substrat à

des concentrations allant jusqu'à 10 % (100 g/L) sous pression et température plus ou moins élevées, dans l'eau comme solvant (solvant vert), en présence ou en absence de catalyseurs (homogènes et/ou hétérogènes) et sous atmosphère oxydante (oxygène/air) ou réductrice (hydrogène) ou inerte (argon ou hélium ou azote).

I.2.2. Limites

Le procédé hydrothermal a plusieurs limites telles que la consommation énergétique élevée due aux températures opératoires élevées, l'utilisation de pressions élevées [19] et la production de polymères solubles ou insolubles (humines) [20]–[22]. La formation d'humines peut conduire à la désactivation des sites actifs d'un catalyseur hétérogène en se déposant à sa surface.

I.2.3. Influence de la température et de la pression sur les propriétés de l'eau

Selon la pression et la température exercées, l'eau se trouve sous différents états comme le montre le diagramme T-P sur la Figure I. 4. Au-delà de son point critique ($T_C=374\text{ °C}$ et $P_C=220\text{ bars}$), l'eau est dite « supercritique ». Et en-deçà du point critique, elle est dite « sous-critique ».

Le produit ionique ou la constante ionique de l'eau (K_w), défini comme le produit des concentrations en espèces acido-basique $[H_3O^+] \times [HO^-]$, varie aussi en fonction de la température [23], [24]. Dans le domaine sous-critique, K_w augmente en augmentant la température. Par contre, dans le domaine supercritique, K_w diminue en augmentant la température. En effet, K_w passe de 10^{-14} à T et P ambiantes à 10^{-11} à 300 °C et 280 bars (sous-critique) et à 10^{-22} à 527 °C et 280 bars (supercritique) (Figure I. 5). Alors, en fonction de la température, des réactions ioniques (réactions catalysées par des acides ou des bases qui résultent de l'autoprotolyse de l'eau) seront favorisées dans l'eau sous-critique et les réactions radicalaires seront favorisées dans l'eau supercritique [25].

La polarité de l'eau varie aussi selon la pression et la température : elle augmente en augmentant la pression et diminue en augmentant la température [26].

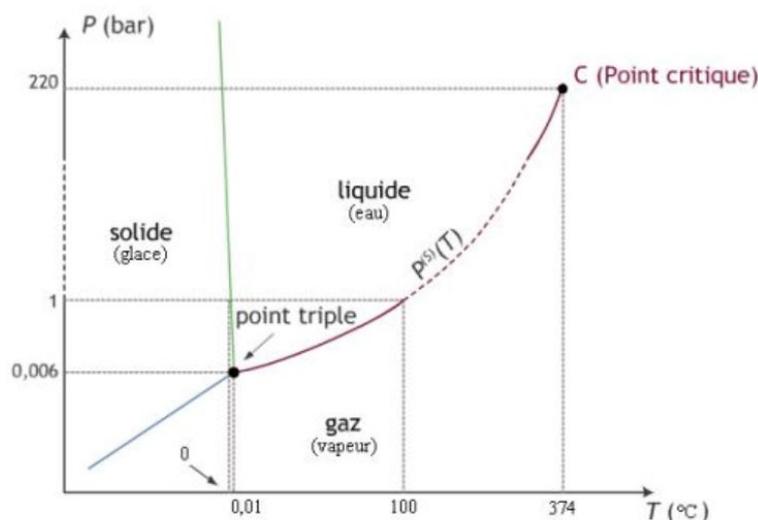


Figure I. 4 : Diagramme TP de l'eau [27].

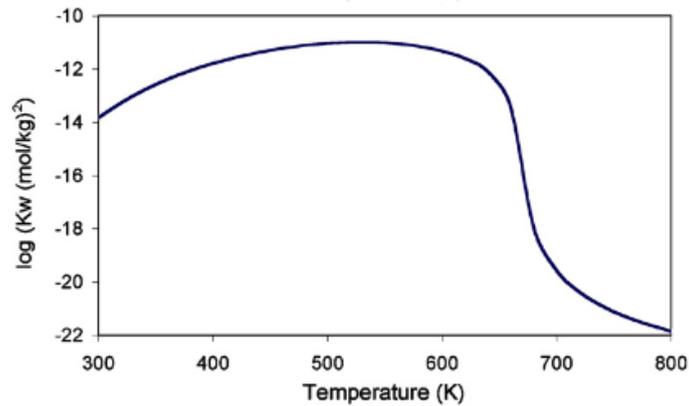


Figure I. 5 : Évolution du logarithme de produit ionique de l'eau pure en fonction de la température à 280 bars [28].

I.2.4. Traitement hydrothermal du glucose

La valorisation du glucose en produits de valeurs ajoutées a été largement étudiée par le traitement hydrothermal sous différentes conditions (température, pression, atmosphère, catalyseur).

I.2.4.1. Effet de l'acido-basicité du catalyseur

Les différentes étapes de transformation du glucose (Figure I. 6) sont catalysées par des acides et/ou des bases. Alors le choix du catalyseur est un des paramètres clés pour aboutir sélectivement à un produit défini.

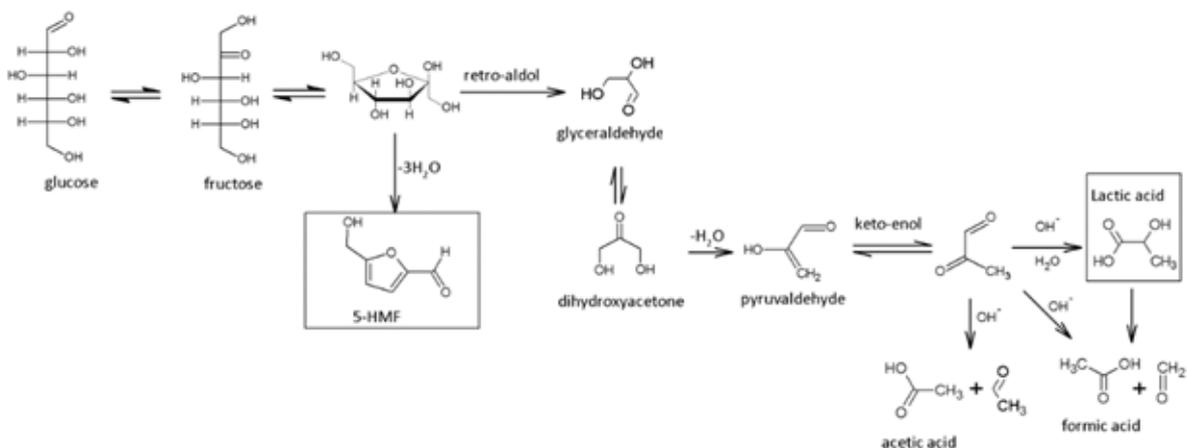


Figure I. 6 : Les voies possibles de la transformation hydrothermale du glucose [29].

La première étape de transformation du glucose est son isomérisation en fructose (Figure I. 6) qui est catalysée par des catalyseurs basiques (ZrO_2 , hydrotalcite, TiO_2 ...) [12], [30]–[35] en particulier des bases de Brønsted [36]–[38] et/ou acides de Lewis ($CrCl_3$, $AlCl_3$, $FeCl_2$, $CuCl_2$, SnO_2 , TiO_2 ...) [18], [29], [39]–[43] (Figure I. 7). Cependant, H. Katajima et al. ont constaté que l'isomérisation est favorisée à des ratios en sites basiques/acides supérieurs à 1 [35]. Lorsque l'isomérisation du glucose en fructose est catalysée par des acides de Lewis, il a été démontré que le catalyseur doit stabiliser le glucose sous forme linéaire pour diminuer la barrière énergétique de l'isomérisation [12], [44]–[46]. Des calculs théoriques ont montré que cette étape serait l'étape limitante de l'isomérisation [18], [45], [47]–[49]. En effet, le glucose se

trouve à 99 % sous forme cyclique dans l'eau. Le glucose linéarisé subit par la suite des transformations énoliques pour aboutir au fructose [50]. Par contre, d'autres chercheurs ont supposé que le fructose peut être aussi obtenu par la protonation de l'oxygène O5 du glucose catalysée par des acides de Brønsted [46], [51]. Lorsque l'isomérisation est catalysée par des bases de Brønsted, elle se fait à des températures plus douces (< 100 °C) qu'en présence d'acides de Lewis [36]. De plus, H. Katajima et al. ont montré que pour améliorer la sélectivité en fructose, il faut limiter les réactions de transformation du fructose en opérant à des températures de 120 °C ou moins [35].

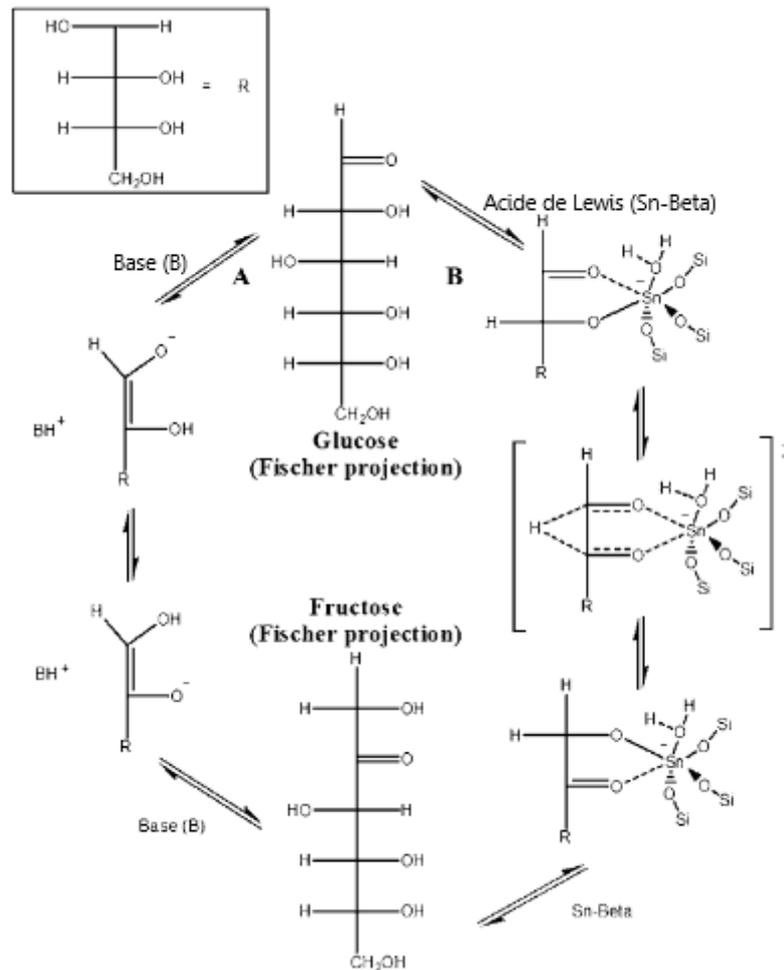


Figure I. 7 : Mécanisme d'isomérisation du glucose en fructose par transfert de proton catalysé par une base (A) ou par déplacement intramoléculaire d'hydrure catalysé par un acide de Lewis (B) [50].

Le fructose peut être transformé par rétro-aldolisation grâce à des catalyseurs basiques et/ou acides de Lewis [52]–[54] en glycaldéhyde (GLA) qui est en équilibre avec son isomère la dihydroxyacétone (DHA) grâce aux mêmes catalyseurs (Figure I. 8). Le GLA et la DHA sont par la suite transformés en pyruvaldéhyde (PA) par déshydratation et keto-enol tautomérisation sous l'effet de catalyseurs acides de Lewis et/ou de Brønsted [55]–[58]. Ensuite, le PA est réhydraté en acide lactique et cette étape est catalysée par des acides de Lewis [55], [57]–[59]. L'acide lactique est utilisé dans la production de polymère biodégradable (fabrication

d'emballage) [60] et de solvants [61] et dans l'industrie agroalimentaire (conservateur...), pharmaceutique et cosmétique [59], [62].

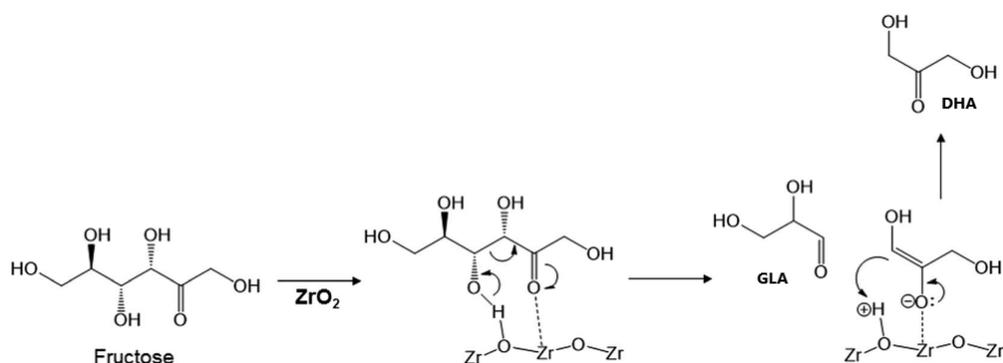


Figure 1. 8 : Mécanisme de transformation du fructose en glycéraldéhyde et son isomère la dihydroxyacétone par rétroaldolisation catalysée par des sites acides de Lewis et basiques du ZrO_2 [54].

Le fructose peut être aussi déshydraté en 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF). Cette réaction est catalysée par des acides de Brønsted [18], [51], [63]–[65] (Figure I. 9). R. Kourieh et al. ont montré que la force des sites impacte aussi la sélectivité en 5-HMF à partir du fructose. Ils ont montré que la formation du 5-HMF est favorisée par les sites acides de Brønsted de force moyenne (sites avec une force d'adsorption de l'ammoniac entre 100 et 150 kJ/mol) [63]. D'un autre côté, M. R. Norma et al. ont montré qu'en présence de TiO_2 (anatase), qui ne présente que des sites acides de Lewis (forts même dans l'eau), le 5-HMF peut être produit directement à partir du glucose (sans passer par le fructose) en formant le 3-désoxyglucosone comme intermédiaire par déshydratation à une température de 190 °C [66], [67] (Figure I. 10). Le 5-HMF est une molécule plateforme qui peut être transformée en divers produits [12]. Par exemple, le 5-HMF peut être oxydé sélectivement en acide 2,5-furandicarboxylique qui peut remplacer l'acide téréphtalique dans la production du polyéthylène-téréphtalate et du polybutylène-téréphtalate ou encore réduit en 2,5-dihydroxyméthylfuran et 2,5-bis(hydroxyméthyl)tetrahydrofuran qui peuvent servir comme des monomères dans la production de polyesters [68]. Le 5-HMF peut servir comme précurseur de production d'alcane liquides (C_7 - C_{15}) utilisés comme additifs dans le diesel [69]. Mais, le 5-HMF est instable en présence de catalyseurs acides de Brønsted. En effet, ces catalyseurs peuvent le réhydrater en acide lévulinique puisqu'il se trouve en contact avec l'eau (le solvant et le produit de déshydratation) ou favoriser des réactions de condensation en humines [33], [39], [63], [66], [70]–[72] (Figure I. 11). Pour pallier ces limites, diverses études ont porté sur la transformation des saccharides en 5-HMF dans des solvants organiques [73]–[76] ou biphasiques [18], [64], [77] (souvent des solvants non écologiques) pour extraire le 5-HMF dans la phase organique comme l'emploi de milieux comme THF/DMSO-eau (THF : tétrahydrofuran, DMSO : diméthylsulfoxyde) [78]. D'autres travaux se sont portés sur la modification des catalyseurs acides de Brønsted pour limiter la réhydratation du 5-HMF en acide lévulinique. Par exemple, la modification de la taille de particules d'une résine (0,053-0,15 mm) a permis la rétention de l'eau de déshydratation du fructose par les plus petites particules pour aboutir à 100 % de 5-HMF à partir du fructose dans du DMSO à 120 °C [76].

D'autre part, grâce à des calculs théoriques, L. Wang et al. ont montré que la réhydratation du 5-HMF dans un solvant organique peut être évitée quand l'acide de Brønsted (H^+) et l'atome d'oxygène de l'eau sont séparés d'au moins 2,05 Å [78]. En se basant sur cette étude théorique, Z. Yang et al. ont modifié une silice en intégrant des groupes alkyles donnant une hydrophobicité hétérogène à la surface de silice [64]. Ces groupes alkyles (C_{16}) hydrophobes séparent les sites acides de la silice ($-SiO_3H$) de l'eau en éliminant la réhydratation du 5-HMF en acide lévulinique dans un mélange de DMSO et eau (4:1 V/V).

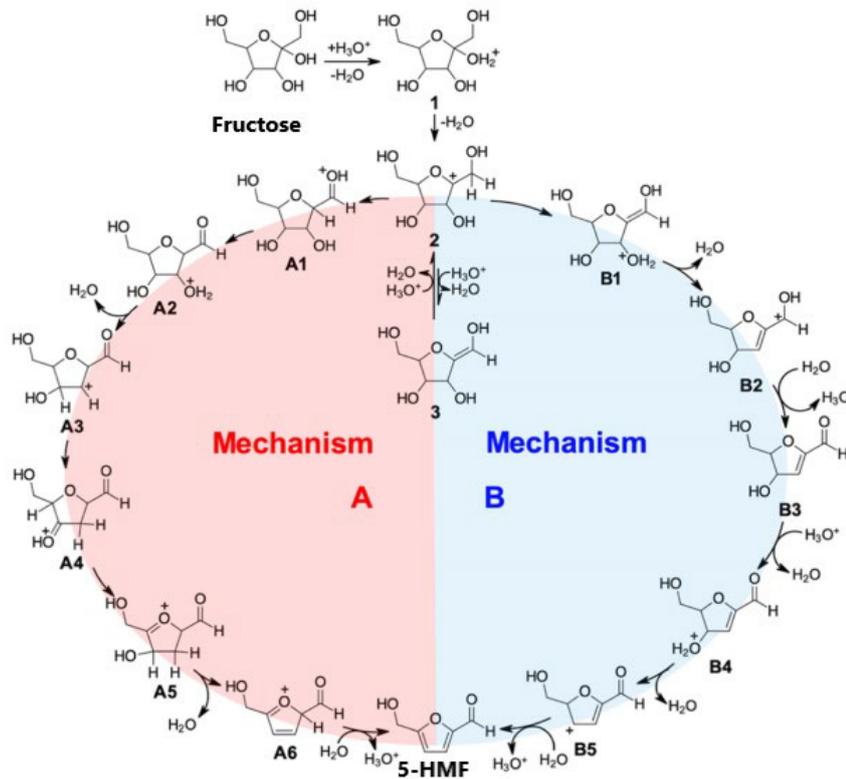


Figure 1.9 : Mécanismes de déshydratation du fructose en 5-HMF proposés par (A) S. Caratzoulas et al. [65] et (B) Y. Kim et al. [18].

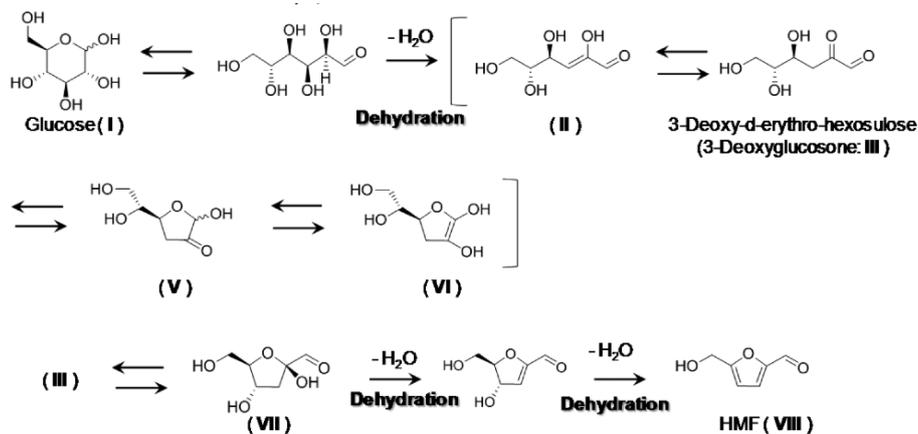


Figure 1.10 : Mécanisme de la formation du 5-HMF à partir du glucose par des réactions de déshydratation catalysées par les sites acides de Lewis du TiO_2 anatase [66].

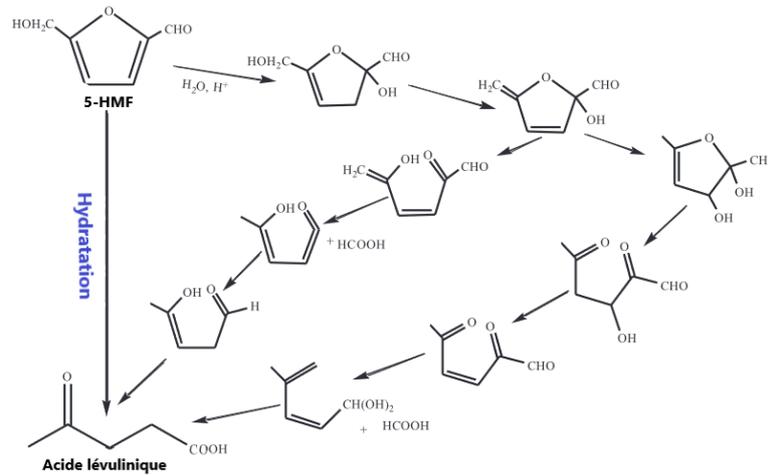


Figure I. 11 : Mécanisme d'hydratation du 5-HMF en acide lévulinique catalysée par des acide de Brønsted [72].

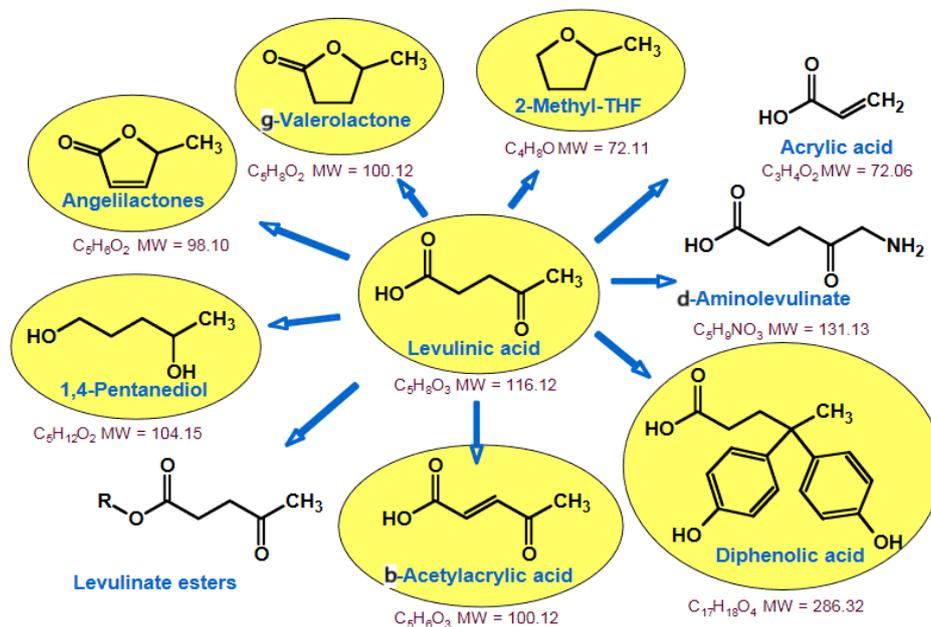


Figure I. 12 : Les dérivés de l'acide lévulinique commercialisés à grand volume [68].

Néanmoins, l'acide lévulinique est aussi une molécule plateforme très intéressante. En effet, l'acide lévulinique est utilisé comme précurseur de polyester, intermédiaire de produits pharmaceutiques, additif dans les cigarettes (permet d'augmenter la libération de nicotine dans la fumée et d'améliorer la liaison de la nicotine aux récepteurs neuronaux) et comme précurseur dans la production industrielle de produits chimiques (tels que le méthyltétrahydrofurane, la γ -valérolactone et le lévulinate d'éthyle). Les principaux produits dérivés de l'acide lévulinique sont représentés sur la Figure I. 12. Le méthyltétrahydrofurane et les lévulinates sont utilisés comme des additifs pour l'essence et le diesel, respectivement. L'acide delta-aminolévulinique est utilisé comme herbicide et sa part de marché est de 200-300 millions de livres/an. L'acide β -acétylacrylique peut être transformé en acide δ -aminolévulinique utilisé dans la production de polymères acrylates avec une part de marché de 1.9 milliards de euros/an. L'acide diphenolique peut remplacer le bisphénol A dans la

production des résines polycarbonates qui présentent 3.3 milliards de euros/an. Quant au 1,4-pentandiol obtenu par réduction complète de l'acide lévulinique, il peut être utilisé pour produire des polyesters [68]. Contrairement au 5-HMF dont la formation à partir du glucose en passant ou pas par la formation du fructose comme intermédiaire est encore en débat, il semble que toutes les études sont en accord quant au fait que l'acide lévulinique n'est formé à partir du glucose qu'en passant par le 5-HMF comme intermédiaire. La formation de l'acide lévulinique par hydratation du 5-HMF est catalysée par des acides de Brønsted [35], [71], [79]–[84].

1.2.4.2. Effet de l'atmosphère

1.2.4.2.1. Sous atmosphère oxydante

Un autre paramètre important contrôlant la sélectivité est l'atmosphère sous laquelle la transformation est conduite. En effet, dans un milieu oxydant (air ou O₂), la transformation hydrothermale du glucose favorise la formation de l'acide gluconique et de l'acide glucuronique (Figure I. 13). L'acide gluconique est une molécule plateforme utilisée comme additif alimentaire, dans l'industrie pharmaceutique et dans la fabrication de polymères biodégradables [68]. Les acides formique, acétique, glycolique..., le fructose, le 5-HMF et certains de ses dérivés (comme l'acide 2,5-furandicarboxylique) sont aussi produits à partir de l'oxydation hydrothermale du glucose [85]. L'oxydation du glucose en acide gluconique nécessite en général un milieu basique [86]–[88] afin de neutraliser les acides formés au cours de la réaction pour éviter leur adsorption forte sur les particules métalliques (catalyseurs). Ainsi l'acide gluconique est obtenu sous forme de gluconate. Les catalyseurs les plus utilisés sont des métaux déposés sur des supports tels que le Pd/C, Pd-Bi/C [86], Au/C [87], Au/Al₂O₃ [87], [88], Pt/Al₂O₃ [88], Au/TiO₂ [88]. En présence de PdBi/C, l'acide gluconique a été produit avec un rendement de 99 % (conversion totale) à pH=9, à 40 °C et après 2,6 h d'oxydation sous air (1,5 L/min). Alors qu'en présence du Pd/C, le rendement de l'acide gluconique était de seulement 78 % à une conversion de 83 % après 24 h d'oxydation dans les mêmes conditions que le Pd-Bi/C. Cette différence de rendement a été expliquée par la désactivation du Pd par son oxydation qui peut être évitée en déposant du Bismuth sur sa surface [86]. En présence de Au/C, l'acide gluconique a été produit avec un rendement de 94 % à une conversion de 97 % à pH=9, à 60 °C et après 7 h d'oxydation sous un débit de 10 mL d'O₂/min [87]. L'avantage de ce dernier catalyseur est la nécessité de peu d'or (Au) pour atteindre une sélectivité en acide gluconique élevée et quasi similaire qu'en présence de Pd-Bi/C. En effet, le ratio molaire Glucose/Au était de 6000 alors que le ratio Glucose/Pd était de seulement 787. En présence de Au/TiO₂, un rendement de 99 % en acide gluconique a été atteint à 100 % de conversion à pH=9, à 40 °C et sous un débit d'oxygène de 0,5 L/min [88]. Récemment, quelques études ont montré que l'oxydation du glucose peut se faire sans base [89]–[93]. Néanmoins, l'utilisation de métaux nobles (Au, Pt, Pd déposés sur C, TiO₂, Al₂O₃) reste nécessaire pour oxyder le glucose, ce qui présente un inconvénient économique. En effet, Tathod [93] n'a pas observé d'acide gluconique (ni d'autres produits d'oxydation) en présence de HT ni en présence de Al₂O₃-Na₂CO₃ sans métal alors qu'en présence de dépôt de Pt sur ces deux supports l'acide gluconique est produit avec un rendement de 83 % à une conversion du glucose de 99 %.

Souvent, deux métaux sont déposés sur le support [89], [90], [92]. De plus, l'oxydation est réalisée sous des températures un peu plus élevées (autour de 100 °C) conduisant à des sélectivités en acide gluconique moins élevées qu'en présence de base. En effet, l'acide gluconique est d'avantage oxydé en acide glucuronique et en acide glucarique [92]. Par exemple, en présence Au-Pd/TiO₂ à 100 °C et sous 40 bars d'air, un rendement maximal de 20 % d'acide gluconique a été observé à une conversion d'environ 80 % au cours de la première heure d'oxydation, ensuite le rendement de l'acide gluconique diminue et en même temps les rendements en acide glucuronique et en acide glucarique augmentent [92]. L'acide glucarique est une molécule plateforme intéressante et peut être utilisé dans la production de nylons (polyhydroxypolyamides) [68].

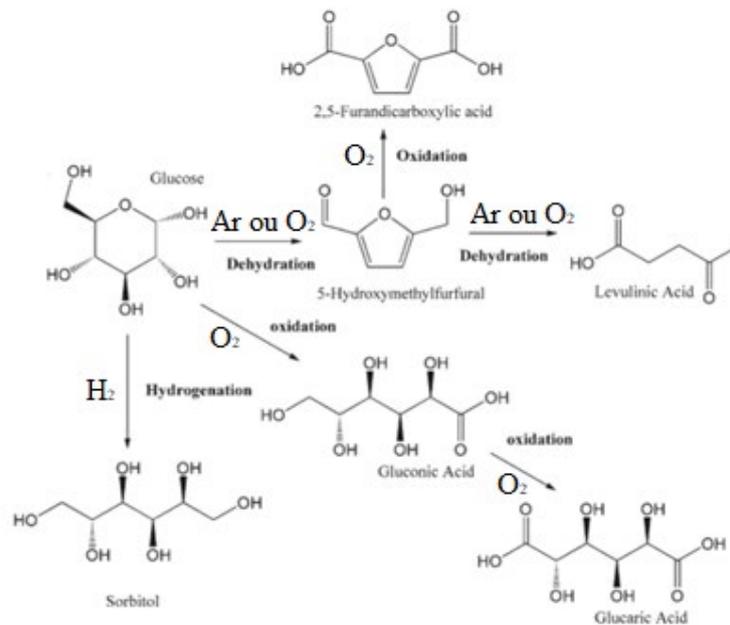


Figure I. 13 : Effet de l'atmosphère sur le traitement hydrothermale du glucose [12].

1.2.4.2.2. Sous atmosphère inerte

Le traitement hydrothermal du glucose sous atmosphère inerte semble favoriser la voie conduisant au 5-HMF et à l'acide lévulinique (Figure I. 13). En effet, l'acide gluconique, l'acide glucuronique et l'acide glucarique n'ont pas été cités comme produits dans aucune publication traitant la conversion hydrothermale du glucose sous atmosphère inerte. Les produits observés sont généralement le fructose, le 5-HMF, le furfural, l'acide lévulinique, l'acide lactique, l'acide acétique et l'acide formique [84], [94]–[99]. L'anhydroglucose est aussi produit lors de la conversion hydrothermale du glucose sous atmosphère inerte en présence de base et à des températures supérieures à 190 °C [84], [95], [96], [98], [99]. L'érythrose, le glycéraldéhyde, la dihydroxyacétone et le pyruvaldéhyde ont été aussi observés comme produit de traitement hydrothermal du glucose sous atmosphère inerte [98], [99].

1.2.4.2.3. Sous atmosphère réductrice

Sous hydrogène à des pressions autour de 50 bars, le traitement hydrothermal du glucose conduit au sorbitol par réaction d'hydrogénation catalysée par des métaux à environ 130 °C

[12], [100], [101]. Le sorbitol peut par la suite, par hydrogénolyse C-C, conduire au glycérol qui peut être transformé en propanediol par une déshydratation catalysée par un acide ou une base suivie d'une hydrogénation catalysée par un métal [12]. Le sorbitol est utilisé comme tel dans l'industrie agroalimentaire et il peut être transformé en isosorbide par déshydratations sélectives avec des catalyseurs acides [68]. L'isosorbide est utilisé dans la fabrication de polymères [68].

En fonction du catalyseur utilisé, la conversion hydrothermale du glucose sous H_2 peut conduire au 1,2-propylène glycol. Cela est possible en présence d'un catalyseur qui favorise l'isomérisation du glucose en fructose (catalyseur basique ou acide de Lewis), qui transforme par la suite le fructose en glycéraldéhyde et en dihydroxyacétone par retro-aldolisation, ces deux derniers doivent être déshydratés en pyruvaldéhyde qui sera hydrogéné en 1,2-propylène glycol [102]. Le 1,2-propylène glycol peut remplacer l'éthylène glycol (toxique) dans la fabrication de polyéthylène téréphtalate et autres résines polyesters et il est aussi utilisé comme additif alimentaire, comme solvant dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique [103], [104]. Plusieurs catalyseurs ont été étudiés pour former sélectivement le 1,2-propylène glycol en inhibant la formation du sorbitol comme : ZnO+Ru/C [102], Cu/C [105], Ru-Sn/AC [106], ZnO+Ru/C [107], Ni/TiO₂, Ni/ZnO et Ni/Al₂O₃ [108]. En présence de La₂O₂CO₃-Cu/Al₂O₃ à 180 °C sous 34 bars d' H_2 , le 1,2-propylène glycol a été produit avec un rendement de 29 % contre seulement 3 % de sorbitol à une conversion de glucose de 100 % grâce aux sites basiques (apportés par le lanthane) qui favorisent l'isomérisation du glucose en fructose et le clivage des liaisons C-C du fructose (formation de C₃) [109].

Plusieurs produits peuvent être formés par conversion du glucose en conditions hydrothermale sous atmosphère H_2 autres que le sorbitol et le glycérol : l'érythritol, l'éthylène glycol, le 2,3 butanediol, le méthanol, le 1,2-butanediol, le 1,4-butanediol, l'éthanol, le 2-propanol ou le 1-propanol. Ces produits ont été observés en présence de Ru/C à 180 °C et sous 10 bars d' H_2 [102] ou encore en présence de cuivre supporté sur du charbon sulfaté à 180 °C et sous 40 bars d' H_2 [105].

La conversion hydrothermale du glucose conduit à plusieurs molécules plateformes. Et la production sélective d'une de ces molécules nécessite un choix minutieux du catalyseur, en se basant sur ses propriétés acido-basiques, et de l'atmosphère.

1.2.5. Conversion hydrothermale du glucose catalysée par le dioxyde de titane

La conversion hydrothermale du glucose a été étudiée en présence de différents catalyseurs ayant différentes propriétés de surface afin de contrôler la sélectivité en produits. Parmi ces catalyseurs, on trouve le dioxyde de titane qui a été utilisé comme support [92] mais aussi comme catalyseurs.

1.2.5.1. Sous atmosphère inerte

En présence de TiO₂, il est décrit que la conversion du glucose sous atmosphère inerte conduit au fructose, anhydroglucose, 5-HMF, furfural, acide lactique, acide formique, acide acétique, acide lévulinique, érythrose et glycéraldéhyde [35], [84], [91], [95].

Sous 12 bars de N_2 , à 200 °C (chauffage aux micro-ondes) et en partant d'une solution de glucose de 20 g/L (Glucose/Catalyseur=2), X. Qi et al. ont observé une conversion du glucose de 42 % en présence d'un TiO_2 anatase [84] alors qu'en présence d'un TiO_2 rutile, la conversion était négligeable [31], [84], [95]. Grâce aux sites acides et basiques de Lewis (17 et 9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), l'anatase a conduit à la formation du fructose, anhydroglucose, 5-HMF, furfural, acide lactique, acide formique et acide acétique (Figure I. 14) avec des rendements respectifs de 17, 7, 8, 0,5, 1, 0,1 et 0,3 %C [84].

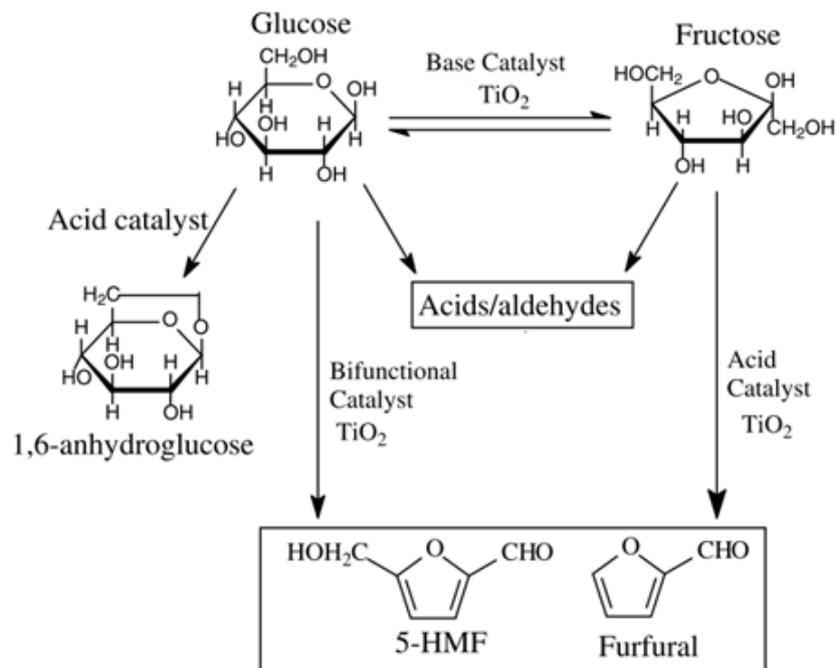


Figure I. 14 : Contribution des sites acido-basiques du TiO_2 dans la transformation hydrothermale du glucose sous atmosphère inerte [84], [95].

I.2.5.2. Sous atmosphère oxydante

Sous atmosphère oxydante, la conversion du glucose n'a pas été étudiée en présence du dioxyde de titane non modifié, mais, plutôt en présence de métaux (tels que Pt, Pd, Au) supportés par le TiO_2 pour produire les acides gluconique, glucuronique et glucarique avec ajout de base pour contrôler la sélectivité en ces acides et sans ajout de base (Tableau I. 1). En plus de ces acides, le fructose et le 5-HMF sont aussi produits mais avec des rendements très faibles [89]. Pour oxyder le glucose, des pressions élevées (40 bars) en oxygène ou en air sont appliquées [92]. Récemment, Y. Cao et al. ont observé la formation de l'acide gluconique avec un rendement de quasiment 90 %C à 100 % de conversion à 160 °C en présence de Au-Pt/ TiO_2 (P25) sous seulement 3 bars d' O_2 et sans ajustement de pH [89]. D'un autre côté, H. Shi et al. ont constaté une minéralisation du glucose en augmentant la pression d'oxygène [90].

Tableau I. 1 : Exemple de rendements en acides gluconique, glucuronique et glucarique produits par oxydation hydrothermale du glucose en présence de TiO₂.

Catalyseur	Conditions	Conversion (%)	Rendement (%)			Réf.
			Acide gluconique	Acide glucuronique	Acide glucarique	
1 % Pt-Pd/TiO ₂ (anatase)	50 g/L glucose, 45 °C, 60 mL/min O ₂ (1 bar), 0,4 mL/min NaOH (1,5 M)	100	43	-	31	[110]
4 % Au-Pt/TiO ₂ (DT51)	45 g/L glucose, 100 °C, 80 bars air, pH non ajusté	95	5	5	38	[92]
5,5-3 % Pt-Cu/TiO ₂ (anatase)	50 g/L glucose, 20 g/L catalyseur, 90 °C, 10 bars O ₂ , pH non ajusté	92	18	11	55	
	50 g/L glucose, 20 g/L catalyseur, 90 °C, 30 bars O ₂ , pH non ajusté	100	10	8	58	
5,5 % Pt/TiO ₂ (anatase)	50 g/L glucose, 20 g/L catalyseur, 80 °C, 10 bars O ₂ , pH non ajusté	71	26	8	13	[90]
5,5-1,5 % Pt-Cu/TiO ₂ (anatase)	50 g/L glucose, 20 g/L catalyseur, 80 °C, 10 bars O ₂ , pH non ajusté	73	16	15	26	
0,5 % Au/P25	18 g/L glucose, 3,6 g/L catalyseur, 110 °C, 10 bars O ₂ , pH non ajusté	92	87,4	-	-	[91]
2,5 % Au-Pt/P25	10 g/L glucose, 2,5 g/L catalyseur, 160 °C, 3 bars O ₂ , pH non ajusté	100	88,6	3,6	-	[89]

0,25 % Au/TiO ₂	18 g/L glucose, 1 g/Lcatalyseur,40 °C, 500 mL/min O ₂ (1 bar), pH=11	100	98	-	-	[111]
-------------------------------	---	-----	----	---	---	-------

I.3. Traitement photocatalytique des substrats cellulosiques

La photocatalyse suscite depuis plusieurs années l'intérêt des chercheurs en particulier pour le traitement d'effluent [112]–[115] mais plus récemment pour la valorisation et la production d'hydrogène à partir de la biomasse [14]–[17]. En effet, cette technique, inspirée d'un processus naturel qui est la photosynthèse, présente l'avantage d'opérer en conditions douces (température et pression).

I.3.1. Principe

La photocatalyse est un processus basé sur l'activation d'un semi-conducteur, qui joue le rôle du catalyseur, grâce à un apport d'énergie sous forme de photons (lumière). Cette activation permet le déroulement de réactions d'oxydoréduction. Ce processus se déroule, comme illustré sur la Figure I. 15, selon les cinq étapes suivantes [116]:

- Le transfert des réactifs du fluide (phase liquide ou phase gaz) vers la surface du catalyseur accompagné par leurs adsorption/ou non à la surface.
- L'absorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur. Cette radiation doit avoir une énergie ($h\nu$) supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite (E_g) du semi-conducteur (catalyseur) ($h\nu \geq E_g$).
- La génération et séparation des transporteurs de charges : la lumière incidente engendre l'excitation et le saut d'électrons (e^-) de la bande de valence (BV) du photocatalyseur vers sa bande de conduction (BC) créant un déficit électronique (trou positif, h^+) au niveau de la bande de valence.
- Oxydoréduction des réactifs.
- La désorption des produits.

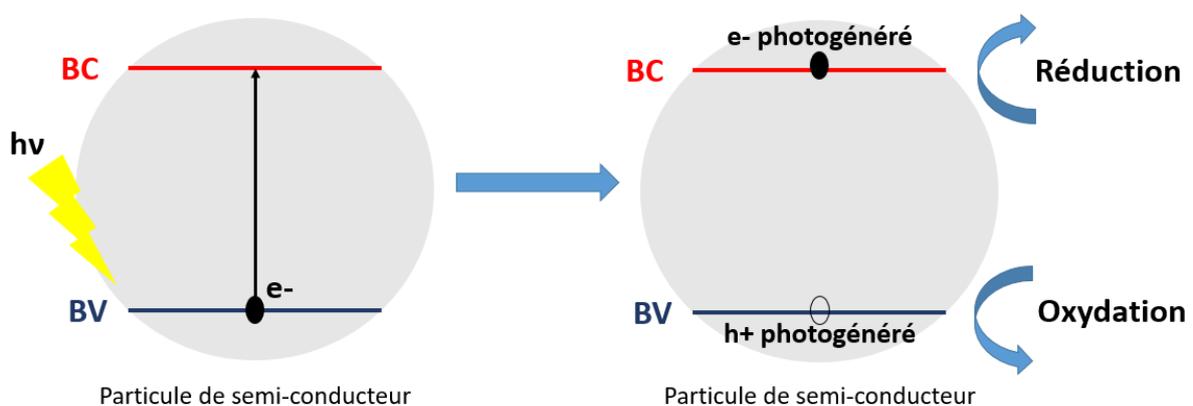
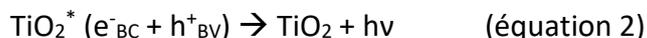
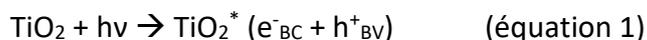


Figure I. 15 : illustration du principe général de la photocatalyse.

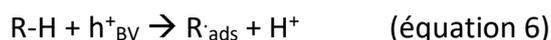
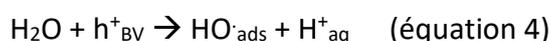
Les charges générées suite à l'irradiation d'un semi-conducteur (par exemple le TiO_2) (équation 1) peuvent se recombiner rapidement en absence d'un donneur et/ou d'un accepteur d'électrons (équation 2).



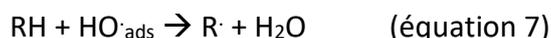
En présence d'un accepteur d'électrons tel que l' O_2 présent dans l'eau, les électrons de la bande de conduction réagissent avec celui-ci formant des ions superoxydes : O_2^- (équation 3).



En présence de donneurs d'électrons (H_2O , anion hydroxyle HO^- et composé organique noté R) dans l'eau, les vacances cationiques appelées trous h^+ de la bande de valence réagissent avec ceux-ci formant des radicaux : $\text{HO}\cdot$ et $\text{R}\cdot$ (équation 4, 5 et 6) [117], [118].



L'oxydation des composés organiques peut se faire directement en réagissant avec les trous de la bande de valence (équation 6) ou en réagissant avec les radicaux oxydants générés : $\text{HO}\cdot$ (équation 7) et O_2^- (équation 8). Mais, les espèces oxydantes les plus réactives sont h^+_{BV} et $\text{HO}\cdot$ [118]. Ce dernier a un potentiel normal d'oxydo-réduction de 2,7 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène d'où son fort pouvoir oxydant [118].



Par la suite, le radical $\text{R}\cdot$ formé réagit avec l'oxygène moléculaire formant un radical peroxyde $\text{ROO}\cdot$ (équation 9). Ce dernier subit par la suite une série de réactions d'oxydations conduisant à la minéralisation du composé organique (équation 10).



I.3.2. Limites

La photocatalyse présente différentes limitations telles que l'absorption de seulement une partie du spectre solaire par les semi-conducteurs. La limite majeure est la recombinaison des charges (e^-_{BC} , h^+_{BV}) rapide (de l'ordre de quelques nanosecondes) [119]. La recombinaison empêche les réactions d'oxydo-réductions nécessaires pour la minéralisation des composés organiques. Pour pallier ce problème, plusieurs publications [119]–[122] suggèrent qu'il faut utiliser :

- un semi-conducteur avec des défauts de structure cristalline servant à piéger les espèces photogénérées. En effet, la présence de défauts créés lors de la synthèse du semi-conducteur crée des états énergétiques dont le niveau énergétique est situé dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces défauts piègent les électrons photogénérés empêchant ainsi la recombinaison des charges.
- ou un accepteur d'électrons (piégeage des électrons photogénérés). L'oxygène est le plus souvent utilisé comme piège d'électrons. En effet, son potentiel de réduction est très proche du potentiel rédox de la bande de conduction du photocatalyseur le plus utilisé (TiO_2) [120]. En fait, l'oxygène réagit avec les électrons formant l'anion superoxyde (O_2^-) (équation 3) et permettant ainsi l'oxydation des composés organiques.

I.3.3. Photocatalyseurs

Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs et en général des oxydes. Ces oxydes sont caractérisés par leur bande interdite (Figure I. 16) permettant l'absorption de seulement une partie du spectre solaire. Par exemple, le dioxyde de titane (TiO_2), ayant une bande interdite de 3,2 eV, nécessite une longueur d'onde inférieure à 390 nm pour permettre la génération de paires électron-trou. Par conséquent, le TiO_2 absorbe dans l'ultraviolet (UV) qui ne présente qu'environ 5 % du spectre solaire (Figure I. 17) [123].

Il est intéressant énergétiquement et économiquement d'élargir la gamme spectrale d'absorption du photocatalyseur vers le domaine visible qui présente environ 50 % du spectre solaire. Pour cela, plusieurs études ont porté sur le dopage et la combinaison de semi-conducteurs pour améliorer l'absorption dans le visible. L'incorporation d'impureté dans le réseau du semi-conducteur par dopage permet la réduction de la bande interdite ou la création de niveaux énergétiques dans la bande interdite du semi-conducteur. Par exemple, en combinant deux semi-conducteurs, les électrons photogénérés d'un semi-conducteur rejoignent la couche de conduction de l'autre qui a un niveau énergétique inférieur du premier [123]. Et donc des photons d'énergie plus faible que la bande interdite du premier semi-conducteur peuvent être absorbés. Ainsi, la séparation des charges est potentiellement améliorée. Cependant, une meilleure adsorption de la lumière visible ne signifie pas forcément une meilleure activité sous lumière solaire.

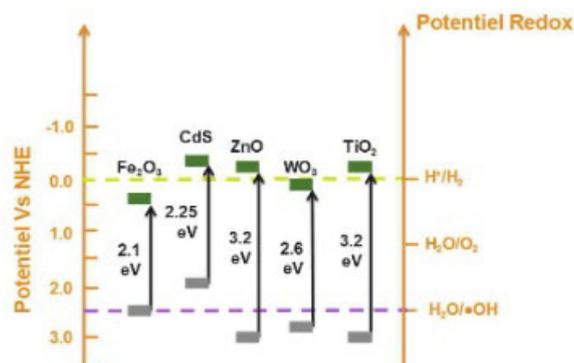


Figure I. 16 : Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs.

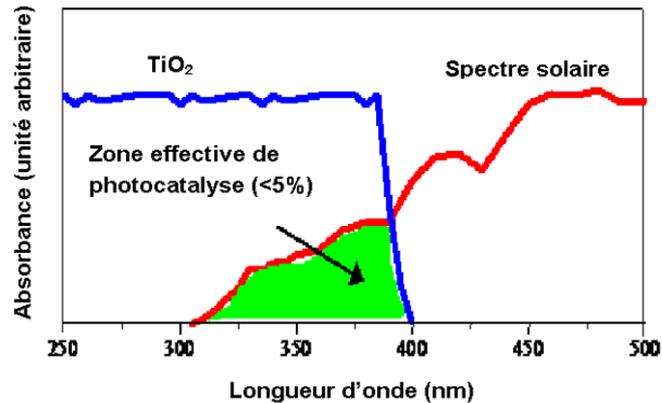


Figure I. 17 : Superposition du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 [123].

I.3.4. Traitement photocatalytique du glucose

I.3.4.1. Effet de l'atmosphère

I.3.4.1.1. Sous atmosphère oxydante

La photocatalyse permet d'oxyder le glucose sous conditions douces (température ambiante et pression atmosphérique) contrairement à l'oxydation hydrothermale. Cependant, la photocatalyse est efficace uniquement sur des solutions faiblement concentrées (< 1 g/L) contrairement au traitement hydrothermal (jusqu'à 100 g/L). Les intermédiaires de l'oxydation photocatalytique du glucose sont l'acide gluconique, l'arabinose, l'érythrose, le glycéraldéhyde et l'acide formique [124]–[126]. D'abord, le glucose est oxydé en position C1 [124], [127] par un radical hydroxyle ($\text{HO}\cdot$) formant l'acide gluconique [126]. Ensuite, l'acide gluconique est transformé par décarboxylation en arabinose, érythrose, glycéraldéhyde et acide formique (Figure I. 18) [125], [126]. J. Colmenares et al. ont observé l'acide glucarique et l'arabitol aussi comme produits de l'oxydation photocatalytique du glucose sous l'air à pression atmosphérique, sous UV, à 30 °C, dans un mélange eau/acétonitrile (50:50 V/V) et en présence de P25 (TiO_2 commercial) [128], [129] ou en présence TiO_2 supporté sur une zéolite [129]. L'acide glucarique est le produit de l'oxydation des carbones C1 et C6 du glucose [124]. En travaillant dans 100% d'eau, l'acide glucarique n'a pas été observé, ceci a été expliqué par le fait que l'acétonitrile agissait comme base faible qui pouvait stabiliser les acides carboxyliques par solvatation et grâce à la faible affinité entre cet acide et la surface du semi-conducteur [128]. De plus, en présence d'acétonitrile, une plus faible quantité de $\text{HO}\cdot$ est générée à partir de l'eau ce qui permettrait une oxydation plus sélective [128]. Dans de l'eau pure (sans ajout ni de base ni d'acide), l'acide glucarique a été observé avec un rendement faible en présence d'un oxyde de zinc supporté par du cobalt thioporphyrine ($\text{ZnO}/\text{CoPzS}_8$) (sous lumière solaire artificielle) [127]. Dans un mélange d'eau et d'acétonitrile (10:90 V/V), le glucose pourrait se décomposer en xylitol et acide formique et cette voie serait favorisée par une quantité de photons élevée [126]. Lors de l'oxydation photocatalytique du glucose dans l'eau en présence de P25, le fructose a été observé [130] et il est probablement le produit d'isomérisation du glucose catalysée par les sites acides de Lewis du P25 [131]. Alors, l'oxydation photocatalytique partielle du glucose dans l'eau pourrait aboutir à des molécules plateformes tels que l'acide gluconique.

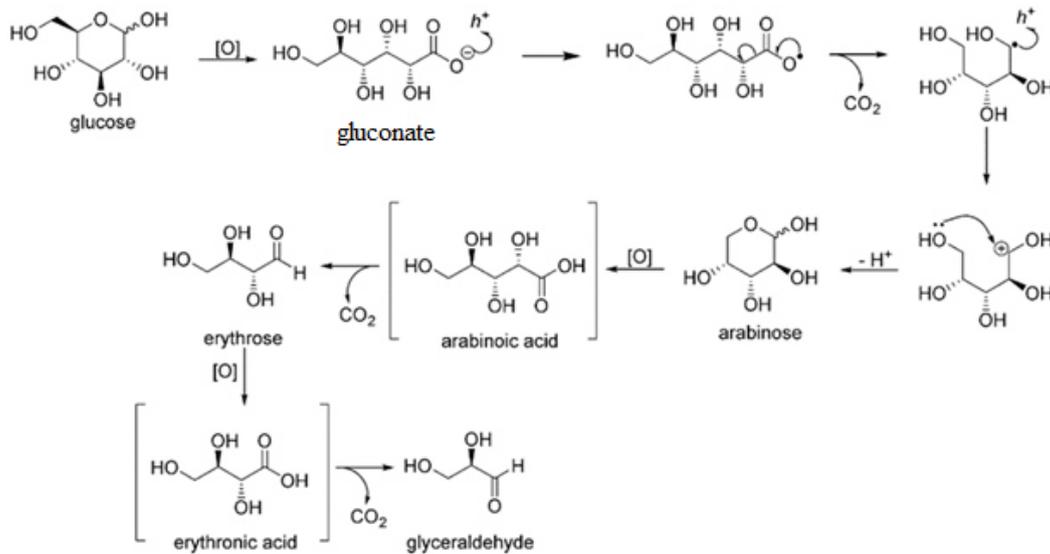
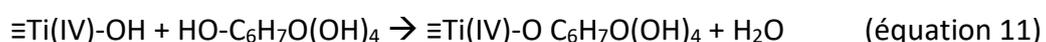


Figure I. 18 : Mécanisme de la photocatalyse du glucose [125].

En maîtrisant certains paramètres (irradiation, durée d'oxydation, catalyseur et co-catalyseur), l'oxydation photocatalytique du glucose peut aboutir sélectivement à certains produits. Sous air à pression atmosphérique, à température ambiante, dans l'eau, en présence de Na_2CO_3 et en présence de Au/TiO_2 , l'acide gluconique a été produit avec des rendements élevés : 94 et 99 % au bout de 4 h d'irradiation UV et visible, respectivement, à une conversion de 99 % [132]. Ces rendements élevés ont été atteints grâce à l'inhibition des espèces oxydantes photogénérées par Na_2CO_3 [132]. Le Na_2CO_3 a permis aussi d'améliorer l'activité photocatalytique dans le visible [132]. D'autre part, l'or est un photocatalyseur très actif sous irradiation visible. En effet, l'absorption des photons dans le visible par les nanoparticules d'or engendre des électrons fortement excités qui sont redistribués aux niveaux d'énergie au-dessus du niveau de Fermi. Ces électrons restent à l'état excité jusqu'à 0,5-1 ps pouvant ainsi activer le réactif et engendrer son oxydation [133].

Le TiO_2 n'étant actif que sous UV à cause de sa bande interdite d'environ 3,2 eV, l'oxydation du glucose serait impossible sous lumière visible. Mais, contre toute attente, des études ont montré le contraire [125], [134]. G. Kim et al. ont montré par spectroscopie à réflectance totale atténuée la formation d'un complexe entre le glucose et le TiO_2 à travers les groupements hydroxyles du centre Ti (équation 11 : ci-dessous) [134]. La formation de ce complexe permettrait le transfert d'électrons photoexcités, par l'absorption de la lumière visible, de la plus haute orbitale moléculaire occupée du glucose vers la bande de conduction du TiO_2 permettant ainsi l'oxydation du glucose. D'autre part, l'absorption de la lumière visible par le complexe est d'autant plus importante en augmentant la quantité de glucose (Figure I. 19). Or le glucose s'oxyde c'est-à-dire sa quantité diminue et donc au bout d'un certain moment le TiO_2 n'est plus actif dans le visible et ne pourrait pas oxyder d'avantage les intermédiaires dans le visible.



L. Da Vià et al. n'ont pas observé d'activité photocatalytique en présence de P25 sous lumière visible dans l'eau. Par contre, dans un mélange eau et acétonitrile (50:50 V/V), il ont constaté une oxydation sélective du glucose en acide gluconique (18 %) et en arabinose (40 %) au bout de 2 h sous lumière visible et partant d'une solution de glucose de 20 mM [125]. Mais, il faut noter que la conversion du glucose était très faible. En effet, la conversion était de seulement 2 % sous visible [125]. Dans d'autres travaux, ils ont observé l'acide gluconique avec une sélectivité de 7 % sous lumière visible en présence de P25 à une conversion d'environ 40 % au bout de 4 h et en partant d'une solution de glucose de 2,8 mM (dans un mélange eau et acétonitrile à 50:50 V/V) [135]. Ils ont aussi observé une diminution de la conversion en augmentant la concentration du glucose (en gardant la même quantité de catalyseur : 1 g/L) sous irradiation visible ce qui suggère l'existence d'une concentration optimale au-dessus de laquelle les sites d'adsorption sont sursaturés induisant l'arrêt de la conversion [135].

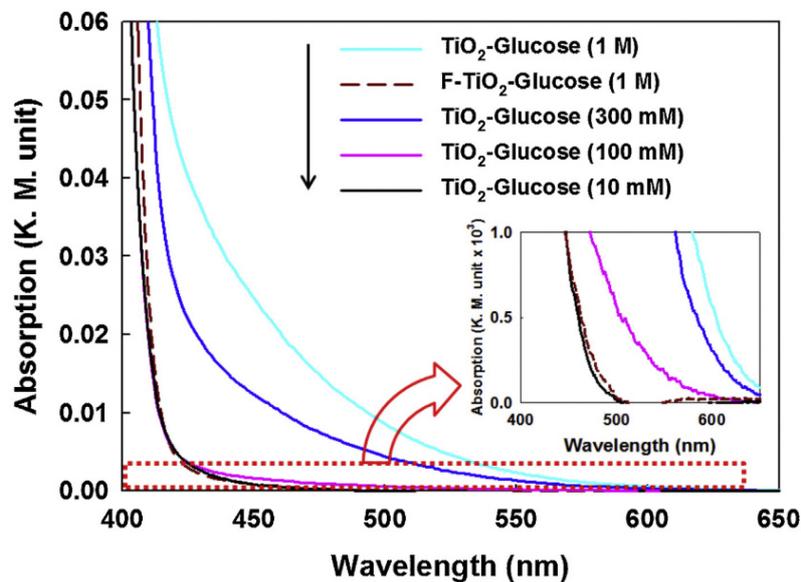


Figure 1. 19 : Spectre UV-visible de réflectance diffuse (DR-UVS) des poudres de TiO_2 -glucose avec différentes quantités de glucose [134].

En présence de fer tetra(2,3-bis(butylthio)maleonitrile)porphyrine déposé sur H-ZSM-5 (H-ZSM-5/FePz(SBu)₈) et dans l'eau, R. Chen et al. ont constaté une conversion du glucose de 36 % après 4 h d'irradiation dans le visible et des sélectivités en acide glucarique, acide gluconique et arabinose de 13, 32 et 17 %. Ces résultats ont été obtenus en présence de 10 mM de H_2O_2 . Alors qu'en absence de ce dernier, la conversion était de seulement 1,5 % et l'acide glucarique n'a pas été produit [136].

En présence de nitrure de carbone poreux ultramince dopé par des atomes d'oxygène (Ut-OCN) sous lumière visible, J. Ma et al. ont observé de l'acide lactique avec un rendement important de 64 % à partir du glucose (conversion de 97 %) à une température optimale de 50 °C et en présence de 3 M de KOH. Ce rendement élevé a été expliqué par la formation importante d'ion superoxyde $O_2^{\cdot -}$ qui serait un oxydant sélectif permettant la formation de l'acide lactique [137].

Pour conclure, l'oxydation photocatalytique du glucose sous lumière visible ne semble pas être faisable dans l'eau pure. Et l'utilisation de solvant comme l'acétonitrile permettrait de maîtriser la conversion, le taux de minéralisation et la sélectivité sous lumière UV ainsi que sous lumière visible.

1.3.4.1.2. Sous atmosphère inerte

Comme sous atmosphère oxydante, la transformation photocatalytique du glucose sous atmosphère inerte conduit à l'arabinose, l'érythrose, le glycéraldéhyde et l'acide formique par des α -scissions (Figure I. 20) [124], [131], [138]. D'autres produits ont été observés tels que la dihydroxyacétone, le formaldéhyde et l'acide glycolique en présence de M/TiO₂ (avec M= Pt ou Rh) à pH supérieur à 11 [139]. Et les produits observés dans la phase gaz sont CO₂ et H₂ [131], [138], [140] majoritairement et CO minoritairement [138].

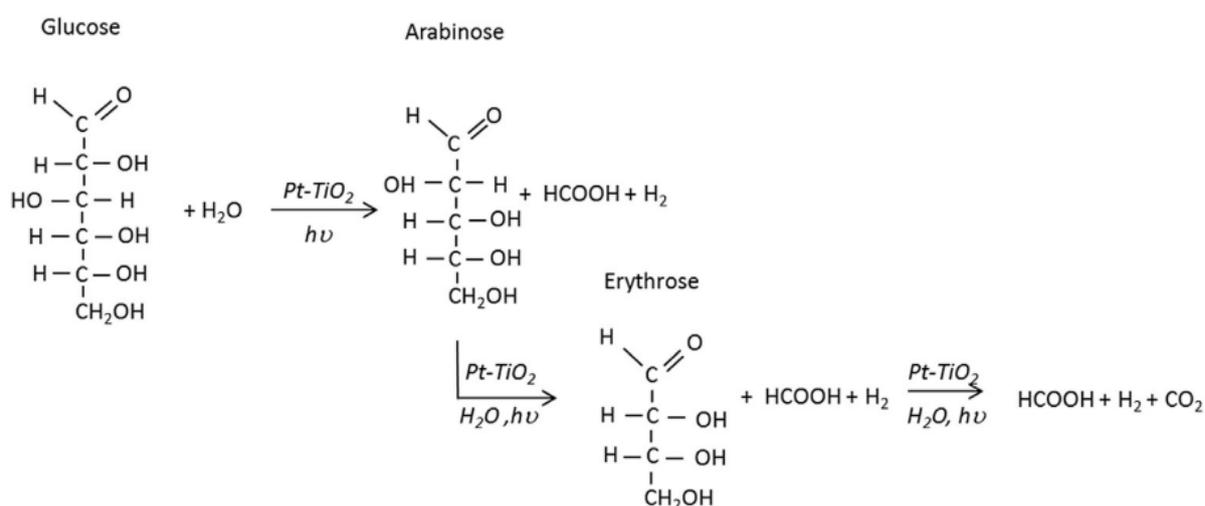
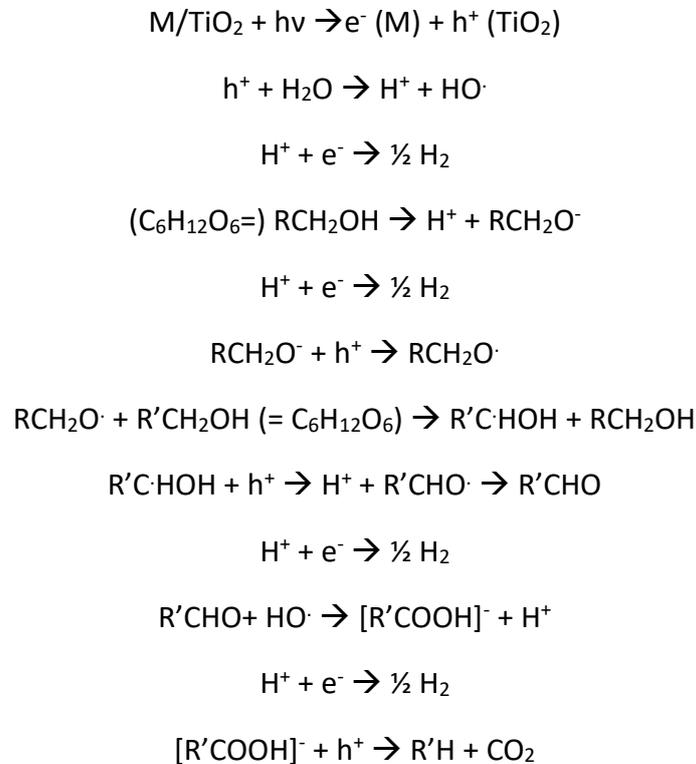


Figure I. 20 : Voie réactionnelle de la conversion photocatalytique du glucose sous atmosphère inerte [131].

Comme expliqué précédemment, après la génération de paires électron-trou par absorption d'un photon, ces charges peuvent se recombiner rapidement. Et pour limiter la recombinaison des charges, l'oxygène piège les électrons photogénérés. Alors en absence d'oxygène notamment sous atmosphère inerte, les charges se recombinent extrêmement vite. Pour limiter la recombinaison des charges dans ce cas, un métal est déposé à la surface du semi-conducteur et ceci est indispensable pour que le semi-conducteur soit photoactif. En absence de métal, une quasi inactivité de différents TiO₂ (conversion et rendements < 10 %) a été observée [131] sous atmosphère inerte. Alors qu'en déposant 0,5 % de Pt sur les TiO₂ la conversion du glucose était de 50-80 % et la formation des produits a été considérablement accélérée [131]. Les faibles conversions et rendements observés en absence de Pt peuvent être dus à l'oxygène qui serait resté dans l'eau après barbotage du milieu avec l'azote (gaz inerte et servant à l'élimination de l'oxygène du milieu réactionnel). Et seulement en présence du Pt, de l'hydrogène a été produit [131]. D'autre part, R. Chong et al. ont étudié l'effet du métal (Rh, Pt, Pd, Cu, Ni) sur l'activité d'un TiO₂ rutile. Ils ont constaté que quel que soit le métal utilisé la sélectivité en produits dans la phase liquide était la même [138]. X. Fu et al. ont constaté la même chose en utilisant différents métaux (Pd, Pt, Rh, Au, Ru et Ag) déposés

sur un TiO₂ anatase et ils ont observé une production d'hydrogène décroissante dans l'ordre suivant : Pd>Pt>Rh≈Au>Ru≈Ag [117]. Alors le métal servirait seulement à limiter la recombinaison des charges et à la production d'H₂ alors que la sélectivité en produits ne dépendrait que du semi-conducteur. La photoconversion du glucose en présence de M/TiO₂ se ferait selon les équations suivantes [117]:



Et la réaction globale est la suivante : $C_6H_{12}O_6 + 6 H_2O \rightarrow 6 CO_2 + 12 H_2$

D'autre part, en présence de 1 % Pt/TiO₂, M. Zhou et al. ont observé la formation d'hydrogène dans le sens décroissant en partant du α-D-glucose>D-glucose en équilibre> β-D-glucose à pH neutre, pH pour lequel l'équilibre entre les deux anomères est lentement atteint [141]. Ceci a été expliqué par l'adsorption plus rapide de l'anomère α sur le TiO₂ que le D-glucose en équilibre et l'anomère β [141], [142]. De plus, ils ont observé une meilleure réactivité de l'anomère α avec les radicaux hydroxyles (HO·) [141]. Ils ont aussi constaté que le pH optimal pour la production d'hydrogène est de 11,2 [141]. X. Fu et al. ont constaté la même chose [117]. En effet, en augmentant le pH à 11,2, on se rapproche du pKa du glucose (12,3). Ainsi, le glucose commence à se dissocier plus facilement en H⁺ et RCH₂O⁻ et le RCH₂O⁻ capturerait plus efficacement les trous photogénérés que le glucose moléculaire [143] d'où la meilleure production d'hydrogène dans un milieu basique. Néanmoins, il ne faut pas augmenter le pH à pH>pKa parce que le glucose se trouve seulement sous la forme ionisée et le TiO₂ se trouve sous la forme TiO⁻ (pH> point zéro charge du semi-conducteur TiO₂ qui est autour de 6) [117], [141]. Il en résulte une répulsion électrostatique entre le glucose et le TiO₂ et donc une inactivité photocatalytique. A pH entre 4 et 9,5, la production d'hydrogène est relativement importante et ne varie pas dans cette gamme de pH [117], [141].

L'effet de la lumière sur la production photocatalytique de l'hydrogène à partir du glucose a été aussi étudié. M. Bellardita et al. ont pu produire de l'hydrogène sous lumière solaire (UV + visible) en traitant le TiO₂ (P25) par sonication pendant 2 h et sous une fréquence de 40 kHz sur lequel ils ont ensuite déposé 0,5 % de Pt. En présence du Pt/TiO₂ traité, la quantité d'hydrogène produite a été de 0,62 mM en partant d'une solution de glucose de 1 mM après 6 h sous irradiation. Alors qu'en présence de Pt/TiO₂ non traité, l'H₂ n'a pas été observé [144]. La formation d'H₂ a été expliquée par la modification de position de la bande de valence et la diminution de l'énergie interdite du TiO₂ suite au traitement par sonication. Suite à la diminution de l'énergie interdite du TiO₂, le transfert d'électrons photogénérés vers le Pt a été plus efficace permettant ainsi l'absorption d'une partie de la lumière visible. L'amélioration de la production d'H₂ a été accompagnée d'une amélioration de la conversion du glucose. D'un autre côté, V. C. Nguyen et al. ont observé de l'H₂ (80 µmol en partant de 250 mL d'une solution de glucose de 0,35 M après 6 h d'irradiation) en présence de 5 % Pt/ TiO₂ sous lumière visible (420-800 nm et intensité=35 mW.cm⁻²) à pH de 10 [145].

R. Chong et al. ont comparé l'activité de trois oxydes de titane (un anatase, un rutile et le P25 qui est un mélange d'anatase et de rutile) en présence de dépôt de Rh pour la conversion du glucose sous gaz inerte. Au bout de 4 h d'irradiation sous UV, ils ont observé que le rutile conduisait à la sélectivité en arabinose et érythrose la plus élevée (96 %), l'anatase conduisait à la sélectivité la plus faible (54 %) et le P25 conduisait à une sélectivité de 70 % après la consommation de 588, 200 et 217 mmol de glucose, respectivement [138]. Sachant que la concentration initiale du glucose était de 0,0125 M et que le volume de la solution était de 100 mL, ces dernières sélectivités étaient obtenues à des conversions de 4,7, 1,6 et 1,7 %. Donc les quantités obtenues sont très faibles pour dire que la conversion photocatalytique du glucose permet une valorisation efficace du glucose. Par contre, en poursuivant la réaction jusqu'à une conversion de 65 % en présence de Rh/rutile les sélectivités en arabinose et en érythrose ont atteint des valeurs importantes de 67 et 25 % (somme = 91 %) et les sélectivités ont chuté en présence Rh/anatase et Rh/P25 [138].

Alors, la conversion photocatalytique du glucose sous atmosphère inerte pourrait aboutir sélectivement à certains produits en phase liquide ou à l'hydrogène en fonction du photocatalyseur M/semi-conducteur utilisé et du pH du milieu réactionnel. Pour la formation de produits en phase liquide, il faudrait déposer un métal qui ne produise pas beaucoup d'hydrogène (par exemple Ru ou Ag) sur un semi-conducteur qui ne serait pas fortement activé sous irradiation (par exemple le rutile) et travailler à un pH différent du pH optimal de 11,2.

I.3.4.2. Effet de la température

La photocatalyse a été étudiée depuis longtemps pour son avantage d'opérer à une température ambiante. Mais, récemment certaines études ont porté sur l'efficacité de la photocatalyse de différents substrats à des températures plus élevées.

I. Rosetti et al. ont étudié la photoconversion du CO_2 en CH_4 et H_2 sous différentes températures. Sachant que l'augmentation de température diminue la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau, le CO_2 a été ajouté dans le réacteur à des pressions de 5-20 bars pour améliorer sa dissolution dans l'eau. En présence de 0,1 % Au/P25 sous irradiation UV et à pH de 5,5, ils ont observé une augmentation des vitesses de production de CH_4 et H_2 en augmentant la température de 20 à 80 °C et cette augmentation a été expliquée par l'amélioration du transfert de masse [146], [147]. D'un autre côté, Z. Ma et al. ont étudié l'effet de la température sur le potentiel redox du CO_2 . Ils ont constaté qu'en augmentant la température le potentiel de réduction du CO_2/CO diminue (à T ambiante il est de -4,29 V) et se rapproche de la bande de conduction (BC) du TiO_2 (-4,35 V) favorisant le transfert des électrons (e^-) de la BC du TiO_2 au CO_2 améliorant ainsi la photoréduction du CO_2 [148]. D'autre part, l'effet de la température sur la photoréduction du CO_2 en CO en phase gaz a été étudié par X. Han et al. En présence de 20 % Ag/g- C_3N_4 sous lumière visible (420 nm), ils ont constaté une activité photocatalytique négligeable à température ambiante alors qu'en travaillant entre 90 et 200 °C la production de CO a été considérablement améliorée avec un maximum à 190 °C et à 190 °C la vitesse de production de CO était 9 fois celle à 90 °C [149].

X. Yang et al. ont comparé la dégradation du toluène par thermocatalyse, photocatalyse à température ambiante et photocatalyse à température élevée (150 °C) en présence Pt déposé sur du titanate de strontium (Pt/STO). Les réactions photocatalytiques ont été conduites sous irradiation visible (420 nm). Ils ont constaté une efficacité de dégradation en photocatalyse à 150 °C 32 fois celle en photocatalyse à T ambiante et 9 fois celle en thermocatalyse. Et ils ont observé une dégradation totale du toluène (700 ppm) au bout de 1-2 h [150]. Une photodégradation de 1000 mg/m³ de benzène de 90 % a été atteint à 150 °C en 16 h en présence de 0,5 % Pt/ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ avec une vitesse de dégradation plus importante 150 °C qu'à 30 °C [151]. L'effet de la température de la photodégradation du toluène et du benzène a été étudié en présence de divers photocatalyseurs sous des conditions différentes et la minéralisation a été améliorée à des températures élevées [152]–[155].

A notre connaissance, la photocatalyse du glucose à des températures élevées n'a jamais été étudiée. Par contre, celle de la cellulose l'a été. En présence de 0,5 % Pt/P25 sous irradiation UV et sous atmosphère inerte, la photoconversion de la cellulose (5 g/L) à 130 °C a abouti à environ 120 μmol d' H_2 alors qu'à 50 °C une quantité négligeable d' H_2 a été produite au bout de 10 h dans 50 mL d'une solution aqueuse d' H_2SO_4 (0,6 M) et sous une pression de 3 bars. Cette différence a été expliquée par la très faible hydrolyse de la cellulose par l' H_2SO_4 à 50 °C en donneur d'électrons (glucose) qui sont transformés en H_2 . Et à 130 °C sous UV en absence d' H_2SO_4 , la production d' H_2 à partir de la cellulose (donc il y a eu hydrolyse de la cellulose en glucose) mais avec une quantité 5 fois plus faible qu'en présence d' H_2SO_4 [156]. Alors à une température élevée, la photoconversion de la cellulose est améliorée et efficace. Et en plus de l' H_2 , des produits de thermocatalyse ont été observés (glucose, fructose, 5-HMF) ainsi que des produits de photocatalyse (érythrose, arabinose) [156]. D'autre part, bien que les quantités soient faibles, la photoconversion a permis la production d' H_2 à partir de la cellulose

à 130 °C alors qu'en absence d'irradiation l' H_2 est obtenue par pyrolyse et gazéification (procédé thermocatalytique) de la cellulose à des températures très élevées (500-800 °C) [157].

A partir des résultats de ces études, le traitement hydrothermal du glucose assisté par photocatalyse permettrait une transformation plus efficace du glucose en produits d'intérêt. Il permettrait d'abaisser la consommation énergétique du traitement hydrothermal du fait que la photocatalyse est à la fois efficace à température ambiante et à des températures relativement élevées.

I.4. Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est essentiellement utilisé comme pigment blanc qui a un pouvoir opacifiant grâce à son indice de réfraction élevé (2,7 pour le rutile) et ce pouvoir opacifiant dépend aussi de la taille des particules du TiO_2 (opacité à 200-250 nm) [158]. Il est largement utilisé dans les secteurs de peinture, plastique et papier. Et il est aussi utilisé dans la catalyse en tant que support, dans les piles à combustible, dans la catalyse acide et comme photocatalyseur. Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans la photocatalyse. Tout cet intérêt qui lui est porté est dû à ses diverses propriétés, à son abondance et à son faible coût.

I.4.1. Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un composé présent dans la nature et est aussi largement synthétisé industriellement et à petite échelle sous différentes morphologies (nanotubes, nanofeuillets, nanosphères...). Il existe sous différentes formes cristallines (anatase, brookite et rutile). La forme brookite est orthorhombique et elle est la moins abondante et la plus difficile à synthétiser. L'anatase et le rutile ont une structure tétragonale. En chauffant l'anatase à plus de 600 °C, il se transforme en rutile [159]. Ainsi, le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane.

L'anatase et le rutile sont formés d'octaèdres TiO_6 où le cation Ti^{4+} est au centre et les six O^{2-} , qui créent une liaison entre les titanes des octaèdres, sont aux sommets (Figure I. 21). Chaque octaèdre dans l'anatase est en contact avec huit octaèdres alors que dans le rutile il est en contact avec six octaèdres. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans l'anatase que dans le rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans le rutile que dans l'anatase [160] (1,95 – 1,99 Å et 1,93 – 1,98 Å, respectivement [158]). Ainsi l'anatase est moins dense que le rutile. Ces différences de structures font que le rutile adsorbe moins l'oxygène que l'anatase et donc il piège moins les électrons photogénérés. D'où l'anatase est plus actif en photocatalyse que le rutile [161].

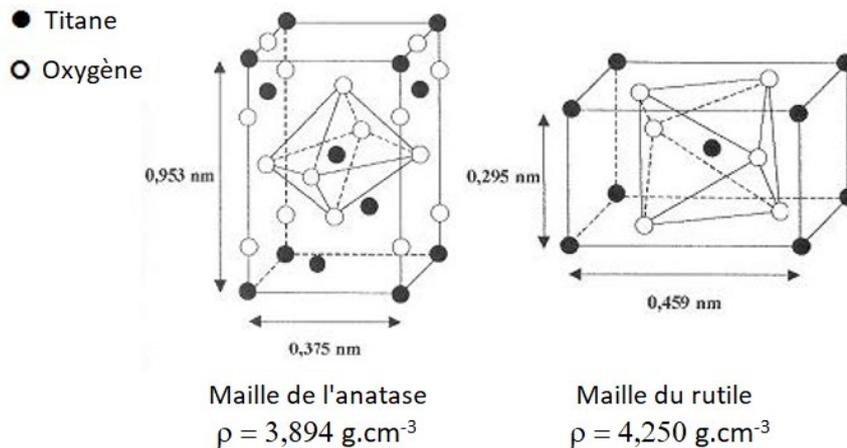


Figure I. 21 : Schéma de la maille cristalline du TiO_2 sous ses formes anatase et rutile [159].

I.4.2. Propriétés électroniques

Les largeurs de la bande interdite (bande interdite) de l'anatase et du rutile sont respectivement d'environ 3,2 et 3 eV. Et comme le semi-conducteur ne peut être excité par un photon que si l'énergie de celui-ci est au moins égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur ($h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \geq E_g$ et donc $\lambda \leq \frac{h \cdot c}{E_g}$), l'anatase et le rutile absorbent respectivement les photons de longueurs d'onde inférieures à 390 nm [162] et 415 nm [163].

* h : constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; c : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; E_g : énergie de la bande interdite (en J) et λ : longueur d'onde (en m).

I.4.3. Propriétés acido-basiques

En plus de ses propriétés physico-chimiques et électroniques lui conférant une application étendue en photocatalyse, le dioxyde de titane présente des propriétés acido-basiques intéressantes [35], [95], [164], [165]. Les propriétés acido-basiques (quantité, force et type des sites) des TiO_2 dépendent de la technique de synthèse (additifs : S, N, Cl..., température de calcination qui affectent la phase cristalline, technique de séchage...) [96], [165]. Ces propriétés dépendent aussi de la morphologie de le dioxyde de titane [166]. Plusieurs études ont montré que l'anatase présente essentiellement une acidité de Lewis en utilisant différentes molécules sondes (Tableau I. 2) [66], [166]–[172].

G. Martra et al. [166] ont étudié les propriétés acido-basiques de deux TiO_2 commerciaux : P25 de surface spécifique d'environ $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (80 % anatase et 20 % rutile) et Merck de surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (100 % anatase). Ils ont observé par adsorption de CO suivie par infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) que les sites Ti^{4+} des faces (001) et (010) du P25 sont des sites acides de Lewis plus forts que ceux du Merck. Cette différence de force a été expliquée par la différence de réarrangement géométrique des ligands O^{2-} et non pas au nombre de ces ligands puisque les deux TiO_2 sont coordonnés à cinq O^{2-} . Cette différence de coordination engendre aussi une différence de basicité. En effet, ils ont constaté par adsorption de CO_2 suivie par IR-TF que les O^{2-} se trouvant dans le voisinage des Ti^{4+} du P25 ont un comportement basique contrairement à ceux du Merck. Ils ont aussi constaté par

adsorption de CO suivie par IR-TF que les deux catalyseurs n'ont pas de sites acides de Brønsted [166].

Silahua-Pavón et al. ont étudié l'acidité de TiO₂ « fait maison » (anatase, 40 m²/g) et ils ont constaté par adsorption de pyridine suivie par IR-TF que ce dioxyde de titane n'a pas de sites acides de Brønsted et n'a que des sites acides de Lewis. Et les sites acides de Lewis ont des forces différentes (suivie de la désorption de NH₃ à températures programmées : NH₃-TPD) [168].

Par contre, en sondant l'acidité de P25 et d'un autre TiO₂ anatase commercial (UV100 de surface spécifique de 300 m²/g) par adsorption de NH₃ suivie par IR-TF, J. Araña et al. ont observé des sites acides de Brønsted en plus des sites acides de Lewis à leur surface. Ils ont aussi observé plus de sites acides de Lewis sur le P25 que sur l'UV100 (intensité de la vibration relative à l'NH₃ coordonnée aux sites acides de Lewis : P25 > UV100) [173]. L'acidité de Brønsted observée pourrait être le résultat de l'adsorption dissociative de l'eau à la surface des TiO₂ qui donnerait des groupements –OH se comportant comme une fonction acide de Brønsted [170].

D'un autre côté, M. Watanabe et al. ont comparé l'acido-basicité d'un anatase (4,7 m²/g) et d'un rutile (5,9 m²/g) « faits maison » par NH₃ et CO-TPD. L'anatase était plus dense en sites acides et en sites basiques (17 et 8,9 μmol/m²) que le rutile (2,5 et 2,9 μmol/m²). Les sites acides de l'anatase étaient faibles alors que ceux du rutile étaient essentiellement forts. Les sites basiques de l'anatase étaient faibles et moyennement forts et ceux du rutile étaient faibles, moyennement forts et forts [31].

D'autre part, plusieurs études ont montré que les sites acides de Lewis du TiO₂ restent actifs dans l'eau [171], [172]. Grâce à ses propriétés acido-basiques, le dioxyde de titane est un catalyseur à haut potentiel pas seulement pour des applications de valorisation de la biomasse par des procédés hydrothermaux, pour lesquels l'effet de l'acido-basicité a été discuté plus haut, mais aussi pour des applications photocatalytiques. En effet, quelques récentes études ont montré l'existence d'une relation entre l'acido-basicité de surface des semi-conducteurs et leur photoactivité [174]–[177].

Tableau I. 2 : Conditions d'analyse des types de sites acides de TiO₂ anatase par IR-TF.

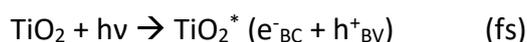
Type de TiO ₂	Molécule sonde	Prétraitement du TiO ₂	Réf
P25 TiO₂ Merck	CO/-196 °C	1 h à 600 °C sous vide, puis, 1 h à 600 °C sous O ₂ (150 Torr), ensuite, refroidissement sous O ₂ et enfin mise sous vide	[166]
TiO₂ fait maison (anatase)	Pyridine adsorbée à T ambiante, puis, désorption à T ambiante, ensuite, chauffage à 120 °C et mesure des spectres	Sous vide pendant 30 min à 400 °C	[168]

TiO₂ fait maison (anatase)	Pyridine adsorbée à 200 °C, puis, désorption à 200 °C pendant 30 min et mesure des spectres	Sous vide pendant 1 h à 400 °C	[169]
P25 UV100	NH ₃	-	[173]
TiO₂ fait maison (anatase)	Pyridine adsorbée à T ambiante	1 h à 150 °C sous vide	[171]
TiO₂ fait maison (anatase)	Pyridine adsorbée à T ambiante	1 h à 200 °C sous vide	[172]

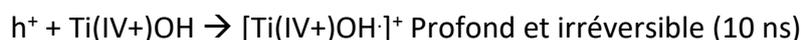
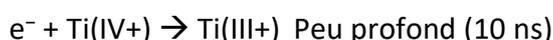
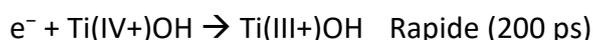
I.4.4. Le dioxyde de titane en photocatalyse dans l'eau

Lorsqu'il est excité par des photons, le dioxyde de titane génère des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Ces charges peuvent être capturées par les défauts du TiO₂ (défauts de surface et/ou dans le volume) ou se recombiner ou migrer à la surface pour réagir avec des accepteurs (A) et des donneurs (D) d'électrons adsorbés. Ces mécanismes et leur temps caractéristique sont résumés par les équations suivantes [178] :

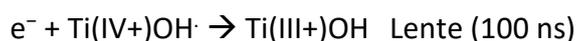
- Photogénération des charges



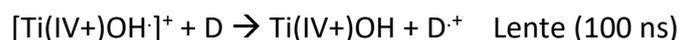
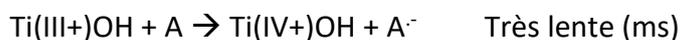
- Piégeage des charges



- Recombinaison des charges



- Réactions de surface



I.4.5. Modification du dioxyde de titane pour des applications photocatalytiques

Grâce à ses propriétés physico-chimiques et électroniques, le dioxyde de titane a été largement utilisé en photocatalyse pour la minéralisation de polluants organiques [118], [173], [179]. Néanmoins, plusieurs études ont porté sur la modification de sa structure pour améliorer ses propriétés électroniques et étendre ainsi sa capacité d'adsorption de la lumière visible et pour améliorer la stabilité des charges photogénérées.

L'extension de l'absorption de la lumière par le TiO_2 vers le visible pourrait être obtenue par couplage avec d'autres oxydes tels que le CuO [180], [181], SnO [182], WO_3 [183] ou encore CuO et Bi_2O_3 [184]. Le couplage des semi-conducteurs crée des hétérojonctions (des niveaux intermédiaires) permettant d'adsorber une partie du visible. Par exemple, le couplage de CuO et de TiO_2 a permis la diminution de la bande interdite de 3,1 eV pour le TiO_2 seul (P25) à 2,06 eV pour le composite 70 % CuO/TiO_2 [180]. Par contre, il faut choisir judicieusement les semi-conducteurs à coupler en se basant sur l'énergie des bandes interdites et la position énergétique de leurs bandes de valence et de conduction (Figure I. 22). En effet, en couplant le TiO_2 et le Fe_2O_3 , l'excitation simultanée de ces deux semi-conducteurs ($h\nu \geq E_g$ du TiO_2) entraîne non seulement les électrons au Fe_2O_3 mais aussi les trous induisant une recombinaison rapide des charges [185]. Alors qu'en couplant le TiO_2 et le CdS [186] ou le ZnO [186], [187], l'excitation simultanée des deux semi-conducteurs entraîne les trous du TiO_2 vers le CdS ou le ZnO et les électrons du CdS ou du ZnO vers TiO_2 induisant une séparation des charges photogénérées (Figure I. 23). Dans le cas d'irradiation d'un composite de TiO_2 et un autre semi-conducteur (par exemple le CdS) par une lumière visible, seul le CdS est excité et ses électrons photogénérés sont piégés dans la bande de conduction du TiO_2 alors que les trous restent dans la bande de valence du CdS d'où une séparation des charges et une activité dans le visible (Figure I. 24) [159].

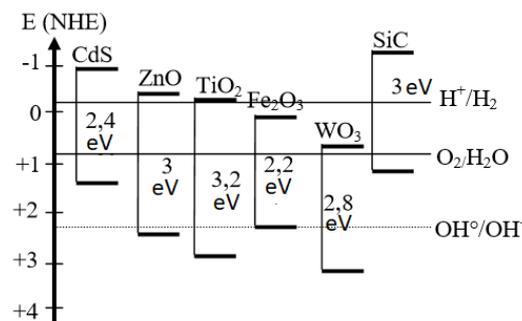


Figure I. 22 : Energies des bandes interdites et potentiels redox des bandes de conduction et de valence de différents semi-conducteurs à pH neutre [159].

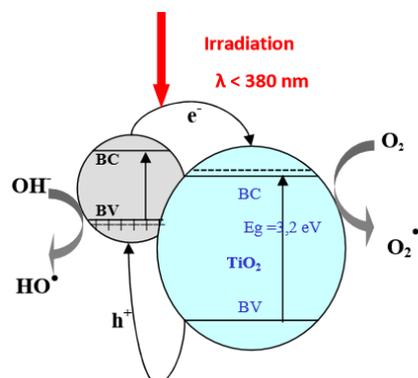


Figure I. 23 : Séparations des charge lors de l'excitation des deux semi-conducteurs dans un composite à base de TiO_2 [159].

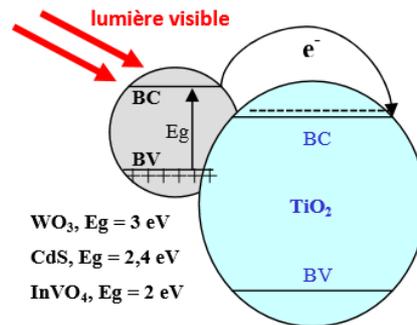


Figure I. 24 : Séparation des charges lors de l'excitation d'un matériau composite à base de TiO_2 par irradiation d'un seul semi-conducteur sous lumière visible [159].

L'élargissement de la gamme spectrale d'absorption du TiO_2 pourrait se faire aussi par dopage avec des métaux de transition dit dopage cationique ou par dopage anionique (dopage avec N [188]–[190], C [191]–[193], S [194]–[196]). Le dopage consiste en l'introduction d'impuretés dans la maille cristalline du semi-conducteur afin de modifier la structure électronique de sa bande interdite. Le dopage cationique avec des métaux de transition tels que le fer [197], [198], le zirconium [199] et l'argent [158] permet de réduire le seuil énergétique de la zone interdite du TiO_2 mais cette diminution pourrait conduire à la recombinaison rapide des charges photogénérées [198]. D'autre part, le dopage ne conduit pas toujours à un décalage notable de la bande interdite [189]. Néanmoins, une limitation de la recombinaison des charges photogénérées a été observée en présence de certains métaux de transition tels que le fer (III+) [200] et Mo, Mn, Ni, Co ou W avec du graphène réduit [201]. La limitation de la recombinaison des électrons et des trous photogénérés peut se faire aussi par couplage de semi-conducteurs.

Toutes ces modifications (dopage, couplage) ont pour objectif l'amélioration de l'activité photocatalytique (conversion et/ou production de CO_2 et/ou H_2) mais pas forcément la sélectivité. X. Wu et al. ont synthétisé trois TiO_2 : un anatase en forme de bipyramide avec des faces (101) exposées, un anatase en nanofeuillets avec des faces (110) et un rutile en forme de tige avec des faces (110) exposées avec des bandes interdites de 3,24, 3,22 et 3,03 eV, respectivement. Sous irradiation, des vacances en oxygène sont créées dans les faces exposées et leur densité sont de 61,5, 145 et 2,52 $\mu\text{mol/g}$. Avec les TiO_2 riches en vacances d'oxygène (les anatases), les réactions d'hydrogénation des groupements aldéhydes de certaines molécules bio-sourcées en leur alcool ont été favorisées. Alors qu'en présence du rutile qui est pauvre en vacances d'oxygène, les réactions de couplage sont favorisées [202]. Alors en contrôlant la quantité de vacances en oxygène à la surface du TiO_2 (par exemple en traitant le photocatalyseur avec NaBH_4 [202]), la sélectivité en produit peut être atteinte.

Conclusion de l'état de l'art et positionnement de la thèse

La valorisation de la biomasse lignocellulosique est un sujet d'actualité faisant l'objet de plusieurs études pour remplacer les ressources fossiles et diminuer la pollution atmosphérique. Mais, elle a une structure complexe rendant sa transformation en molécules

plateformes ou en vecteurs énergétiques complexe. Néanmoins, la transformation du glucose qui est la brique de base du composant majoritaire de la biomasse (la cellulose) est plus simple. En effet, le glucose est soluble dans l'eau à la température ambiante contrairement à la cellulose ou la biomasse brute (exemple le bois).

Afin de valoriser le glucose, le traitement hydrothermal dans des conditions sous-critiques a été fortement étudié pour aboutir à des molécules plateformes telles que le 5-HMF, l'acide lévulinique, l'acide gluconique, l'acide gluconique et le sorbitol. Pour obtenir un de ces produits sélectivement, plusieurs paramètres sont à contrôler : l'atmosphère, l'acido-basicité du catalyseur et la température.

Quant au traitement photocatalytique, il semble être une technique prometteuse pour la valorisation du glucose grâce à sa faible consommation énergétique. En effet, contrairement au traitement hydrothermal, la photocatalyse se déroule à température ambiante. Et en contrôlant l'atmosphère, la durée d'irradiation et les propriétés des semi-conducteurs, la photocatalyse permettrait d'aboutir sélectivement à des produits de haute valeur tels que l'acide gluconique et/ou à de l'hydrogène (vecteur énergétique de transition).

Coupler les traitements hydrothermal et photocatalytique permettrait d'abaisser l'apport énergétique nécessaire à la valorisation du glucose et d'augmenter la conversion ainsi que la sélectivité en une molécule plateforme. Pour cela, le dioxyde de titane serait un bon catalyseur grâce à son abondance, son coût faible, sa stabilité thermique, ses propriétés électroniques lui conférant une photoactivité intéressante et surtout ses sites acido-basiques qui restent actifs dans l'eau.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le traitement hydrothermal du glucose assisté par la photocatalyse en présence de différents oxydes de titane commerciaux. Pour cela, avons étudié :

- Les propriétés de surface de différents oxydes de titane commerciaux (anatase, rutile et mélange anatase/rutile) par des techniques de caractérisation en phase gaz et d'autres dans l'eau.
- Les mécanismes de la transformation du glucose en présence des six oxydes de titane commerciaux sous conditions hydrothermales et/ou photocatalytiques dans le même réacteur sous deux atmosphères différentes : oxydante (air) ou inerte (argon).

Références

- [1] Y. Sun, J. Cheng, « Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review », *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no 1, p. 1-11, 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
- [2] E. M. Rubin, « Genomics of cellulosic biofuels », vol. 454, p. 841-845, 2008, doi: 10.1038/nature07190.
- [3] E. J. Foster, R. J. Moon, U. P. Agarwal, M. J. Bortner, J. Bras, S. Camarero-Espinosa, K. J. Chan, M. J. D. Clift, E. D. Cranston, S. J. Eichhorn, D. M. Fox, W. Y. Hamad, L. Heux, B. Jean, M. Korey, W. Nieh, K. J. Ong, M. S. Reid, S. Renneckar, R. Roberts, J. A. Shatkin, J. Simonsen, K. Stinson-Bagby, N. Wanasekara, J. Youngblood, « Current characterization methods for cellulose nanomaterials », *Chem. Soc. Rev.*, 2018, doi: 10.1039/c6cs00895j.
- [4] F. M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L. C. Duarte, S. Marques, « Hemicelluloses for fuel ethanol : A review », *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no 13, p. 4775-4800, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.088.
- [5] T. Sato, T. Furusawa, Y. Ishiyama, H. Sugito, Y. Miura, M. Sato, N. Suzuki, N. Itoh, « Effect of Water Density on the Gasification of Lignin with Magnesium Oxide Supported Nickel Catalysts in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no 2, p. 615-622, 2006, doi: 10.1021/ie0510270.
- [6] M. Hemati, L. El Ghezal, C. Laguerie, « Etude Expérimentale de la Pyrolyse de Sciure de Bois Dans un Lit Fluidisé de Sable Entre 630 et 940 °C », *The Chem. Eng. Journal*, vol. 42, p. B25 - B38, 1989, doi: 10.1016/0300-9467(89)85009-9.
- [7] W. Guo, B. Zhang, J. Zhang, Z. Wu, Y. Li, B. Yang, « [CLCG] Liquid chemical looping gasification of biomass: thermodynamic analysis on cellulose », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 37, p. 79-88, 2021, doi: 10.1016/j.cjche.2020.11.024.
- [8] P. T. Williams, J. Onwudili, « Subcritical and Supercritical Water Gasification of Cellulose, Starch, Glucose, and Biomass Waste », *Energy Fuels*, vol. 20, no 3, p. 1259-1265, 2006, doi: 10.1021/ef0503055.
- [9] J. Xing, G. Xu, G. Li, « Comparison of pyrolysis process, various fractions and potential soil applications between sewage sludge-based biochars and lignocellulose-based biochars », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 208, p. 111756, 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111756.
- [10] K. Brindhadevi, S. Anto, E. R. Rene, M. Sekar, T. Mathimani, N. T. L. Chi, A. Pugazhendhi, « Effect of reaction temperature on the conversion of algal biomass to bio-oil and biochar through pyrolysis and hydrothermal liquefaction », *Fuel*, vol. 285, p. 119106, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119106.
- [11] Y. Gao, H. Chen, J. Wang, T. Shi, H.-P. Yang, X.-H. Wang, « Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass », *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 39, no 12, p. 893-900, 2011, doi: 10.1016/S1872-5813(12)60001-2.
- [12] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, « Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals », *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 46, no 38, p. 7164-7183, 2007, doi: 10.1002/anie.200604274.
- [13] F. Chambon, « Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène », Université Claude Bernard - Lyon I, 2011.
- [14] H. Zhao, C.-F. Li, X. Yong, P. Kumar, B. Palma, Z.-Y. Hu, G. V. Tendeloo, S. Siahrostami, S. Larter, D. Zheng, S. Wang, Z. Chen, M. G. Kibria, J. Hu, « Coproduction of hydrogen and

- lactic acid from glucose photocatalysis on band-engineered Zn_{1-x}Cd_xS homojunction », *iScience*, vol. 24, no 2, p. 102109, 2021, doi: 10.1016/j.isci.2021.102109.
- [15] M. de O. Melo, L. A. Silva, « Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives », *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, doi: 10.1590/S0103-50532011000800002.
- [16] L. Zhang, W. Wang, S. Zeng, Y. Su, H. Hao, « Enhanced H₂ evolution from photocatalytic cellulose conversion based on graphitic carbon layers on TiO₂/NiO_x », *Green Chem.*, vol. 20, no 13, p. 3008-3013, 2018, doi: 10.1039/C8GC01398E.
- [17] I. Barba-Nieto, K. C. Christoforidis, M. Fernández-García, A. Kubacka, « Promoting H₂ photoproduction of TiO₂-based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 277, p. 119246, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119246.
- [18] Y. Kim, A. Mittal, D. J. Robichaud, H. M. Pilath, B. D. Etz, P. C. St. John, D. K. Johnson, S. Kim « Prediction of Hydroxymethylfurfural Yield in Glucose Conversion through Investigation of Lewis Acid and Organic Solvent Effects », *ACS Catal.*, vol. 10, no 24, p. 14707-14721, 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c04245.
- [19] H. Kitajima, Y. Higashino, S. Matsuda, H. Zhong, M. Watanabe, T. M. Aida, R. Lee Smith Jr., « Isomerization of glucose at hydrothermal condition with TiO₂, ZrO₂, CaO-doped ZrO₂ or TiO₂-doped ZrO₂ », *Catal. Today*, vol. 274, p. 67-72, oct. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.01.049.
- [20] H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, « The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural », *Starch - Stärke*, vol. 38, no 3, p. 95-101, 1986, doi: 10.1002/star.19860380308.
- [21] F. Salak Asghari, H. Yoshida, « Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from d-Fructose in Subcritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no 7, p. 2163-2173, 2006, doi: 10.1021/ie051088y.
- [22] M. Sevilla, A. B. Fuertes, « The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose », *Carbon*, vol. 47, no 9, p. 2281-2289, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.04.026.
- [23] A. Missaoui, « Etude de la conversion de la biomasse en energie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits issus des grignons d'olive », Université d'Orléans, 2018.
- [24] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, U. Schröder, « Subcritical Water as Reaction Environment: Fundamentals of Hydrothermal Biomass Transformation », *ChemSusChem*, vol. 4, no 5, p. 566-579, 2011, doi: 10.1002/cssc.201000341.
- [25] N. Akiya, P. E. Savage, « Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water », *Chem. Rev.*, vol. 102, no 8, p. 2725-2750, 2002, doi: 10.1021/cr000668w.
- [26] M. Deniel, « Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles », Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2016.
- [27] « Eau liquide vapeur ». http://freveille.free.fr/Eau_liquide_vapeur.html (consulté le mars 01, 2021).
- [28] P. E. Savage, « A perspective on catalysis in sub- and supercritical water », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no 3, p. 407-414, 2009, doi: 10.1016/j.supflu.2008.09.007.
- [29] A. A. Marianou, C. M. Michailof, A. Pineda, E. F. Iliopoulou, K. S. Triantafyllidis, A. A. Lappas, « Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic

- acid in aqueous and organic media », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 555, p. 75-87, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.01.029.
- [30] I. Abdouli, M. Eternot, F. Dappozze, C. Guillard, N. Essayem, « Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO₂: Superficial properties-activities relationships », *Catal. Today*, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.040.
- [31] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, « Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 295, no 2, p. 150-156, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- [32] C. Moreau, J. Lecomte, A. Roux, « Determination of the basic strength of solid catalysts in water by means of a kinetic tracer », *Catal. Commun.*, vol. 7, no 12, p. 941-944, 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2006.04.001.
- [33] V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, S. I. Sandler, D. G. Vlachos, « Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no 10, p. 3997-4006, 2013, doi: 10.1021/ja3122763.
- [34] Y. Zhang, B. Li, Y. Wei, C. Yan, M. Meng, Y. Yan, « Direct synthesis of metal-organic frameworks catalysts with tunable acid–base strength for glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 96, p. 93-103, 2019, doi: 10.1016/j.jtice.2018.12.020.
- [35] H. Kitajima, Y. Higashino, S. Matsuda, H. Zhong, M. Watanabe, T. M. Aida, R. Lee Smith Jr., « Isomerization of glucose at hydrothermal condition with TiO₂, ZrO₂, CaO-doped ZrO₂ or TiO₂-doped ZrO₂ », *Catal. Today*, vol. 274, p. 67-72, oct. 2016, doi: 10.1016/j.cattod.2016.01.049.
- [36] X. Ye, X. Shi, B. Jin, H. Zhong, F. Jin, T. Wang, « Natural mineral bentonite as catalyst for efficient isomerization of biomass-derived glucose to fructose in water », *Sci. Total Environ.*, vol. 778, p. 146276, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146276.
- [37] J. M. Carraher, C. N. Fleitman, J.-P. Tessonnier, « Kinetic and Mechanistic Study of Glucose Isomerization Using Homogeneous Organic Brønsted Base Catalysts in Water », *ACS Catal.*, vol. 5, no 6, p. 3162-3173, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b00316.
- [38] S. S. Chen, D. C. W. Tsang, J.-P. Tessonnier, « Comparative investigation of homogeneous and heterogeneous Brønsted base catalysts for the isomerization of glucose to fructose in aqueous media », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 261, p. 118126, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118126.
- [39] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, « Selective glucose transformation by titania as a heterogeneous Lewis acid catalyst », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 388-389, p. 100-105, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.09.012.
- [40] R. Gounder, M. E. Davis, « Monosaccharide and disaccharide isomerization over Lewis acid sites in hydrophobic and hydrophilic molecular sieves », *J. Catal.*, vol. 308, p. 176-188, 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.06.016.
- [41] P. Mäki-Arvela, I. L. Simakova, T. Salmi, D. Yu. Murzin, « Production of Lactic Acid/Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities », *Chem. Rev.*, vol. 114, no 3, p. 1909-1971, 2014, doi: 10.1021/cr400203v.
- [42] R. L. De Souza, H. Yu, F. Rataboul, N. Essayem, « 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions

- and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System », *Challenges*, vol. 3, no 2, Art. no 2, 2012, doi: 10.3390/challe3020212.
- [43] S. Lu, J. Lyu, X. Han, P. Bai, X. Guo, « Effective isomerization of glucose to fructose by Sn-MFI/MCM-41 composites as Lewis acid catalysts », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 116, p. 272-278, 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.11.010.
- [44] X. Zhang, P. Murria, Y. Jiang, W. Xiao, H. I. Kenttämä, M. M. Abu-Omar, N. S. Mosier, « Maleic acid and aluminum chloride catalyzed conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic acid in aqueous media », *Green Chem.*, vol. 18, no 19, p. 5219-5229, 2016, doi: 10.1039/C6GC01395C.
- [45] S. H. Mushrif, J. J. Varghese, D. G. Vlachos, « Insights into the Cr(III) catalyzed isomerization mechanism of glucose to fructose in the presence of water using ab initio molecular dynamics. », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, no 36, p. 19564-19572, 2014, doi: 10.1039/C4CP02095B.
- [46] Z. Yan, J. Lian, Y. Feng, M. Li, F. Long, R. Cheng, S. Shi, H.-F. Guo, J. Lu, « A mechanistic insight into glucose conversion in subcritical water: Complex reaction network and the effects of acid-base catalysis », *Fuel*, vol. 289, p. 119969, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119969.
- [47] R. Bermejo-Deval, R. S. Assary, E. Nikolla, M. Moliner, Y. Román-Leshkov, S.-J. Hwang, A. Palsdottir, D. Silverman, R. F. Lobo, L. A. Curtiss, M. E. Davis, « Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no 25, p. 9727-9732, 2012, doi: 10.1073/pnas.1206708109.
- [48] J. R. Christianson, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, « Computational Insight into the Effect of Sn-Beta Na Exchange and Solvent on Glucose Isomerization and Epimerization », *ACS Catal.*, vol. 5, no 9, p. 5256-5263, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01258.
- [49] G. Li, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, « Synergy between Lewis acid sites and hydroxyl groups for the isomerization of glucose to fructose over Sn-containing zeolites: a theoretical perspective », *Catal Sci Technol*, vol. 4, no 8, p. 2241-2250, 2014, doi: 10.1039/C4CY00186A.
- [50] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, M. E. Davis, « Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no 47, p. 8954-8957, 2010, doi: 10.1002/anie.201004689.
- [51] G. Yang, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, « Mechanism of Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates », *J. Catal.*, vol. 295, p. 122-132, 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.08.002.
- [52] S. Doungsri, P. Rattanaphanee, A. Wongkoblaph, « Production of lactic acid from cellulose using solid catalyst », *MATEC Web Conf.*, vol. 268, p. 07006, 2019, doi: 10.1051/mateconf/201926807006.
- [53] W. N. P. van der Graaff, C. H. L. Tempelman, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, « Influence of pore topology on synthesis and reactivity of Sn-modified zeolite catalysts for carbohydrate conversions », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no 14, p. 3151-3162, 2017, doi: 10.1039/C7CY01052D.
- [54] P. Wattanapaphawong, P. Reubroycharoen, A. Yamaguchi, « Conversion of cellulose into lactic acid using zirconium oxide catalysts », *RSC Adv.*, vol. 7, no 30, p. 18561-18568, 2017, doi: 10.1039/C6RA28568F.
- [55] R. M. West, M. S. Holm, S. Saravanamurugan, J. Xiong, Z. Beversdorf, E. Taarning, C. H. Christensen, « Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars », *J. Catal.*, vol. 269, no 1, p. 122-130, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2009.10.023.

- [56] M. Tao, X. Yi, I. Delidovich, R. Palkovits, J. Shi, X. Wang, « Heteropolyacid-Catalyzed Oxidation of Glycerol into Lactic Acid under Mild Base-Free Conditions », *ChemSusChem*, vol. 8, no 24, p. 4195-4201, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201501200>.
- [57] E. Jolimaitre, D. Delcroix, N. Essayem, C. Pinel, M. Besson, « Dihydroxyacetone conversion into lactic acid in an aqueous medium in the presence of metal salts: influence of the ionic thermodynamic equilibrium on the reaction performance », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no 5, p. 1349-1356, 2018, doi: [10.1039/C7CY02385E](https://doi.org/10.1039/C7CY02385E).
- [58] M. Tao, D. Zhang, X. Deng, X. Li, J. Shi, X. Wang, « Lewis-acid-promoted catalytic cascade conversion of glycerol to lactic acid by polyoxometalates », *Chem. Commun.*, vol. 52, no 16, p. 3332-3335, 2016, doi: [10.1039/C5CC10262F](https://doi.org/10.1039/C5CC10262F).
- [59] Y. Koito, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, « Efficient Conversion of Pyruvic Aldehyde into Lactic Acid by Lewis Acid Catalyst in Water », *Chem. Letters*, vol. 42, n° 8, p. 873-875, 2013, doi: [10.1246/CL.130319](https://doi.org/10.1246/CL.130319).
- [60] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, « Polylactic Acid Technology », *Adv. Mater.*, vol. 12, no 23, p. 1841-1846, 2000, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E).
- [61] S. Paul, A. R. Das, « An efficient green protocol for the synthesis of coumarin fused highly decorated indenodihydropyridyl and dihydropyridyl derivatives », *Tetrahedron Lett.*, vol. 53, no 17, p. 2206-2210, 2012, doi: [10.1016/j.tetlet.2012.02.077](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.02.077).
- [62] R. Datta, M. Henry, « Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no 7, p. 1119-1129, 2006, doi: [10.1002/jctb.1486](https://doi.org/10.1002/jctb.1486).
- [63] R. Kourieh, V. Rakic, S. Bennici, A. Auroux, « Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts », *Catal. Commun.*, vol. 30, p. 5-13, 2013, doi: [10.1016/j.catcom.2012.10.005](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.10.005).
- [64] Z. Yang, W. Qi, R. Huang, J. Fang, R. Su, Z. He, « Functionalized silica nanoparticles for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural », *Chem. Eng. J.*, vol. 296, p. 209-216, 2016, doi: [10.1016/j.cej.2016.03.084](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.084).
- [65] S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, « Converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural: a quantum mechanics/molecular mechanics study of the mechanism and energetics », *Carbohydr. Res.*, vol. 346, no 5, p. 664-672, 2011, doi: [10.1016/j.carres.2011.01.029](https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.01.029).
- [66] R. Noma, K. Nakajima, K. Kamata, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara, « Formation of 5-(Hydroxymethyl)furfural by Stepwise Dehydration over TiO₂ with Water-Tolerant Lewis Acid Sites », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no 30, p. 17117-17125, 2015, doi: [10.1021/acs.jpcc.5b03290](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03290).
- [67] H. Jadhav, C. M. Pedersen, T. Sjølling, M. Bols, « 3-Deoxy-glucosone is an Intermediate in the Formation of Furfurals from D-Glucose. », *ChemSusChem*, vol. 4, no 8, p. 1049-1051, 2011, doi: [10.1002/cssc.201100249](https://doi.org/10.1002/cssc.201100249).
- [68] T. Werpy, P. N. N. Laboratory, G. Petersen, N. R. E. Laboratory, « Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I--Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas », p. 76.
- [69] G. W. Huber, « Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates », *Science*, vol. 308, no 5727, p. 1446-1450, 2005, doi: [10.1126/science.1111166](https://doi.org/10.1126/science.1111166).
- [70] Y. Shao, Y. Ding, J. Dai, Y. Long, Z.-T. Hu, « Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of biomass-derived glucose and fructose using supported metal catalysts », *Green Synth. Catal.*, 2021, doi: [10.1016/j.gresc.2021.01.006](https://doi.org/10.1016/j.gresc.2021.01.006).

- [71] H. Qu, B. Liu, G. Gao, Y. Ma, Y. Zhou, H. Zhou, L. Li, Y. Li, S. Liu, « Metal-organic framework containing Brønsted acidity and Lewis acidity for efficient conversion glucose to levulinic acid », *Fuel Process. Technol.*, vol. 193, p. 1-6, 2019, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.04.035.
- [72] S. Kang, J. Fu, G. Zhang, « From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, p. 340-362, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.06.016.
- [73] H. Jadhav, E. Taarning, C. M. Pedersen, M. Bols, « Conversion of d-glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using zeolite in [Bmim]Cl or tetrabutylammonium chloride (TBAC)/CrCl₂ », *Tetrahedron Lett.*, vol. 53, no 8, p. 983-985, 2012, doi: 10.1016/j.tetlet.2011.12.059.
- [74] Y. Nakamura, S. Morikawa, « The Dehydration of D-Fructose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 53, no 12, p. 3705-3706, 1980, doi: 10.1246/bcsj.53.3705.
- [75] R. M. Musau, R. M. Munavu, « The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO », *Biomass*, vol. 13, no 1, p. 67-74, 1987, doi: 10.1016/0144-4565(87)90072-2.
- [76] K. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, « Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods », *Catal. Commun.*, vol. 10, no 14, p. 1849-1853, 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2009.06.012.
- [77] Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, J. A. Dumesic, « Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose », *Science*, vol. 312, no 5782, p. 1933-1937, 2006, doi: 10.1126/science.1126337.
- [78] « Selective Catalytic Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose by Adjusting Catalyst Wettability ». <https://chemistry-europe-onlinelibrary-wiley-com.inc.bib.cnrs.fr/doi/epdf/10.1002/cssc.201301076> (consulté le mars 03, 2021).
- [79] H. S. Kim, S.-K. Kim, G.-T. Jeong, « Catalytic conversion of glucose into levulinic and formic acids using aqueous Brønsted acid », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 63, p. 48-56, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.01.038.
- [80] W. Weiqi, W. Shubin, « Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids », *Chem. Eng. J.*, vol. 307, p. 389-398, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.08.099.
- [81] N. A. S. Ramli, N. A. S. Amin, « Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst », *Chem. Eng. J.*, vol. 283, p. 150-159, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.07.044.
- [82] N. A. S. Ramli, N. A. S. Amin, « Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, p. 487-498, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.08.031.
- [83] N. Ya'aini, N. A. S. Amin, S. Endud, « Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 171, p. 14-23, 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2013.01.002.
- [84] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, « Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating », *Catal. Commun.*, vol. 9, no 13, p. 2244-2249, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.04.025.
- [85] Z. Zhang, G. W. Huber, « Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no 4, p. 1351-1390, 2018, doi: 10.1039/C7CS00213K.

- [86] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, « Catalytic Oxidation of Glucose on Bismuth-Promoted Palladium Catalysts », *J. Catal.*, vol. 152, no 1, p. 116-121, 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1065.
- [87] I. V. Delidovich, B. L. Moroza, O. P. Tarana, N. V. Gromova, P. A. Pyrjaev, I. P. Prosvirin, V. I. Bukhtiyarov, V. N. Parmon, « Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/Al₂O₃ and Au/C: Impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics », *Chem. Eng. J.*, vol. 223, p. 921-931, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.073.
- [88] A. Mirescu, U. Prüße, « A new environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no 1-4, p. 644-652, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2006.01.017.
- [89] Y. Cao, S. Iqbal, P. J. Miedziak, D. R. Jones, D. J. Morgan, X. Liu, J. Wang, G. J. Hutchings, « An investigation into bimetallic catalysts for base free oxidation of cellobiose and glucose », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, no 9, p. 2246-2253, 2017, doi: 10.1002/jctb.5287.
- [90] H. Shi, P. S. Thapa, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, « Oxidation of Glucose Using Mono- and Bimetallic Catalysts under Base-Free Conditions », *Org Process Res Dev, Org. Process Res. Dev.*, vol. 22, n° 12, p. 1653–1662, 2018, doi: 10.1021/acs.oprd.8b00302.
- [91] S. Guo, Q. Fang, Z. Li, J. Zhang, J. Zhang, G. Li, « Efficient base-free direct oxidation of glucose to gluconic acid over TiO₂-supported gold clusters », *Nanoscale*, vol. 11, p. 1326-1334, 2019, doi: 10.1039/C8NR08143C.
- [92] E. Derrien, M. Mounquengui-Diallo, N. Perret, P. Marion, C. Pinel, M. Besson, « Aerobic Oxidation of Glucose to Glucaric Acid under Alkaline-Free Conditions: Au-Based Bimetallic Catalysts and the Effect of Residues in a Hemicellulose Hydrolysate », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no 45, p. 13175-13189, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01571.
- [93] A. Tathod, T. Kane, E. S. Sanil, P. L. Dhepe, « Solid base supported metal catalysts for the oxidation and hydrogenation of sugars », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 388-389, p. 90-99, 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2013.09.014.
- [94] J. Barbier, N. Charon, N. Dupassieux, A. Loppinet-Serani, L. Mahé, J. Ponthus, M. Courtiade, A. Ducrozet, A. Fonverne, F. Cansell, « Hydrothermal conversion of glucose in a batch reactor. A detailed study of an experimental key-parameter: The heating time », *J. Supercrit. Fluids*, vol. 58, no 1, p. 114-120, 2011, doi: 10.1016/j.supflu.2011.05.004.
- [95] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, T. M. Aida, C. Levy, K. Sue, H. Inomata, « Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473K », *Carbohydr. Res.*, vol. 340, no 12, p. 1925-1930, 2005, doi: 10.1016/j.carres.2005.06.017.
- [96] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, N. Laosiripojana, « Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts », *Fuel*, vol. 89, no 10, p. 2873-2880, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.03.015.
- [97] V. C. Nguyen, « Catalytic production and esterification of aqueous solution of lactic acid », *These de doctorat*, Lyon, 2017.
- [98] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, « Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no 8, p. 2888-2895, 1999, doi: 10.1021/ie9806390.
- [99] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, « Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no 5, p. 1552-1558, 1997, doi: 10.1021/ie960250h.

- [100] Y. Kanie, K. Akiyama, M. Iwamoto, « Reaction pathways of glucose and fructose on Pt nanoparticles in subcritical water under a hydrogen atmosphere », *Catal. Today*, vol. 178, no 1, p. 58-63, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.07.031.
- [101] J. G. A. B. Silva, R. C. Santos, E. Rodríguez-Castellón, L. S. G. Teixeira, L. A. M. Pontes, « Catalytic conversion of glucose into sorbitol over niobium oxide supported Ru catalysts », *Mol. Catal.*, vol. 507, p. 111567, 2021, doi: 10.1016/j.mcat.2021.111567.
- [102] A. Aho, S. Engblom, K. Eränen, V. Russo, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, J. Wärnä, T. Salmi, D. Y. Murzin, « Glucose transformations over a mechanical mixture of ZnO and Ru/C catalysts: Product distribution, thermodynamics and kinetics », *Chem. Eng. J.*, vol. 405, p. 126945, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126945.
- [103] « tp96-c1-b.pdf ». Consulté le: mars 09, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://permanent.fdlp.gov/gpo28131/tp96-c1-b.pdf>
- [104] A. E. Martin, F. H. Murphy, « Glycols, Propylene Glycols », *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society, 2000. doi: 10.1002/0471238961.1618151613011820.a01.
- [105] D. Liang, C. Liu, S. Deng, Y. Zhu, C. Lv, « Aqueous phase hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol over copper catalysts supported by sulfated spherical carbon », *Catal. Commun.*, vol. 54, p. 108-113, 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2014.05.027.
- [106] J. Pang, M. Zheng, X. Li, Y. Jiang, Y. Zhao, A. Wang, J. Wang, X. Wang, T. Zhang, « Selective conversion of concentrated glucose to 1,2-propylene glycol and ethylene glycol by using RuSn/AC catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239, p. 300-308, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.08.022.
- [107] Y. Hirano, K. Sagata, Y. Kita, « Selective transformation of glucose into propylene glycol on Ru/C catalysts combined with ZnO under low hydrogen pressures », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 502, p. 1-7, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.05.008.
- [108] X. Wang, L. Meng, F. Wu, Y. Jiang, L. Wang, X. Mu, « Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts », *Green Chem.*, vol. 14, p. 758-765, 2012, doi: 10.1039/C2GC15946E.
- [109] P. Yazdani, B. Wang, Y. Du, S. Kawi, A. Borgna, « Lanthanum oxycarbonate modified Cu/Al₂O₃ catalysts for selective hydrogenolysis of glucose to propylene glycol: base site requirements », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no 20, p. 4680-4690, 2017, doi: 10.1039/C7CY01571B.
- [110] X. Jin et al., M. Zhao, M. Vora, J. Shen, C. Zeng, W. Yan, P. S. Thapa, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, « Synergistic Effects of Bimetallic PtPd/TiO₂ Nanocatalysts in Oxidation of Glucose to Glucaric Acid: Structure Dependent Activity and Selectivity », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no 11, p. 2932-2945, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04841.
- [111] A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin, U. Prütze, « Long-term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 317, no 2, p. 204-209, 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2006.10.016.
- [112] J.-M. Herrmann, « Water treatment by heterogeneous photocatalysis », in *Environmental Catalysis*, vol. Volume 1, 0 vol., PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1999, p. 171-194. doi: 10.1142/9781848160613_0009.
- [113] J. Ambigadevi, P. Senthil Kumar, D.-V. N. Vo, S. Hari Haran, T. N. Srinivasa Raghavan, « Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no 1, p. 104881, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104881.

- [114] M. Antonopoulou, C. Kosma, T. Albanis, I. Konstantinou, « An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale », *Sci. Total Environ.*, vol. 765, p. 144163, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144163.
- [115] S. Helali, F. Dappozze, S. Horikoshi, T. H. Bui, N. Perol, C. Guillard, « Kinetics of the photocatalytic degradation of methylamine: Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 255, p. 50-57, 2013, doi: 10.1016/j.jphotochem.2012.12.022.
- [116] J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, no 1, p. 115-129, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [117] X. Fu, J. Long, X. Wang, D. Y. C. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, « Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, no 22, p. 6484-6491, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.068.
- [118] F. Achouri, « Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire », *Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire*, 2016.
- [119] Y. Nosaka, M. A. Fox, « Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no 7, p. 1893-1897, 1988, doi: 10.1021/j100318a039.
- [120] M. Ismail, « Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible », Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL; Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (Tunisie), 2011.
- [121] A. Mills, R. H. Davies, D. Worsley, « Water purification by semiconductor photocatalysis », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 22, no 6, p. 417, 1993, doi: 10.1039/cs9932200417.
- [122] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayrat, « Mesoporous TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation », *Thin Solid Films*, vol. 495, no 1-2, p. 272-279, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.08.361.
- [123] R. Azouani, E. D. B. Industrielle, « Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009.
- [124] M. Omri, F. Sauvage, S. Golonu, A. Wadouachi, G. Pourceau, « Photocatalyzed Transformation of Free Carbohydrates », *Catalysts*, vol. 8, no 12, Art. no 12, 2018, doi: 10.3390/catal8120672.
- [125] L. Da Vià, C. Recchi, T. E. Davies, N. Greeves, J. A. Lopez-Sanchez, « Visible-Light-Controlled Oxidation of Glucose using Titania-Supported Silver Photocatalysts », *ChemCatChem*, vol. 8, no 22, p. 3475-3483, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201600775>.
- [126] J. Payormhorm, S. Chuangchote, K. Kiatkittipong, S. Chiarakorn, N. Laosiripojana, « Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO₂ fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 196, p. 29-36, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.03.058.

- [127] M. Cheng, Q. Zhang, C. Yang, B. Zhang, K. Deng, « Photocatalytic oxidation of glucose in water to value-added chemicals by zinc oxide-supported cobalt thioporphyrazine », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no 24, p. 6909-6919, 2019, doi: 10.1039/C9CY01756A.
- [128] J. C. Colmenares, A. Magdziarz, A. Bielejewska, « High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no 24, p. 11254-11257, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.101.
- [129] J. C. Colmenares, A. Magdziarz, « Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO₂ photocatalysts », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 366, p. 156-162, 2013, doi: 10.1016/j.molcata.2012.09.018.
- [130] B. Jin, G. Yao, X. Wang, K. Ding, F. Jin, « Photocatalytic Oxidation of Glucose into Formate on Nano TiO₂ Catalyst », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no 8, p. 6377-6381, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b00364.
- [131] M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, « Photocatalytic formation of H₂ and value-added chemicals in aqueous glucose (Pt)-TiO₂ suspension », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, no 14, p. 5934-5947, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.103.
- [132] B. Zhou, J. Song, Z. Zhang, Z. Jiang, P. Zhang, B. Han, « Highly selective photocatalytic oxidation of biomass-derived chemicals to carboxyl compounds over Au/TiO₂ », *Green Chem.*, vol. 19, no 4, p. 1075-1081, 2017, doi: 10.1039/C6GC03022J.
- [133] C. Wang, D. Astruc, « Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion », *Chem Soc Rev*, vol. 43, no 20, p. 7188-7216, 2014, doi: 10.1039/C4CS00145A.
- [134] G. Kim, S.-H. Lee, W. Choi, « Glucose-TiO₂ charge transfer complex-mediated photocatalysis under visible light », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, p. 463-469, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.07.027.
- [135] L. Da Vià, C. Recchi, E. O. Gonzalez-Yañez, T. E. Davies, J. A. Lopez-Sanchez, « Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, p. 281-288, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.035.
- [136] R. Chen, C. Yang, Q. Zhang, B. Zhang, K. Deng, « Visible-light-driven selective oxidation of glucose in water with H-ZSM-5 zeolite supported biomimetic photocatalyst », *J. Catal.*, vol. 374, p. 297-305, 2019, doi: 10.1016/j.jcat.2019.04.044.
- [137] J. Ma, D. Jin, Y. Li, D. Xiao, G. Jiao, Q. Liu, Y. Guo, L. Xiao, X. Chen, X. Li, J. Zhou, R. Sun, « Photocatalytic conversion of biomass-based monosaccharides to lactic acid by ultrathin porous oxygen doped carbon nitride », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 283, p. 119520, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119520.
- [138] R. Chong, J. Li, Y. Ma, B. Zhang, H. Han, C. Li, « Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO₂-based photocatalysts », *J. Catal.*, vol. 314, p. 101-108, 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.03.009.
- [139] K. E. Sanwald, T. F. Berto, W. Eisenreich, A. Jentys, O. Y. Gutiérrez, J. A. Lercher, « Overcoming the Rate-Limiting Reaction during Photoreforming of Sugar Aldoses for H₂-Generation », *ACS Catal.*, vol. 7, no 5, p. 3236-3244, 2017, doi: 10.1021/acscatal.7b00508.
- [140] X. Fu, X. Wang, D. Y. C. Leung, W. Xue, Z. Ding, H. Huang, X. Fu, « Photocatalytic reforming of glucose over La doped alkali tantalate photocatalysts for H₂ production », *Catal. Commun.*, vol. 12, no 3, p. 184-187, 2010, doi: 10.1016/j.catcom.2010.09.004.
- [141] M. Zhou, Y. Li, S. Peng, G. Lu, S. Li, « Effect of epimerization of d-glucose on photocatalytic hydrogen generation over Pt/TiO₂ », *Catal. Commun.*, vol. 18, p. 21-25, 2012, doi: 10.1016/j.catcom.2011.11.017.

- [142] M. Omri, F. Sauvage, S. Golonu, A. Wadouachi, G. Pourceau, « Photocatalyzed Transformation of Free Carbohydrates », *Catalysts*, vol. 8, no 12, Art. no 12, 2018, doi: 10.3390/catal8120672.
- [143] M.-H. Du, J. Feng, S. B. Zhang, « Photo-oxidation of polyhydroxyl molecules on TiO₂ surfaces: from hole scavenging to light-induced self-assembly of TiO₂-cyclodextrin wires », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no 6, p. 066102, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.066102.
- [144] M. Bellardita, H. A. E. Nazer, V. Loddo, F. Parrino, A. M. Venezia, L. Palmisano, « Photoactivity under visible light of metal loaded TiO₂ catalysts prepared by low frequency ultrasound treatment », *Catal. Today*, vol. 284, p. 92-99, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.11.026.
- [145] V.-C. Nguyen, N.-J. Ke, L. D. Nam, B.-S. Nguyen, Y.-K. Xiao, Y.-L. Lee, H. Teng, « Photocatalytic reforming of sugar and glucose into H₂ over functionalized graphene dots », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no 14, p. 8384-8393, 2019, doi: 10.1039/C8TA12123K.
- [146] I. Rossetti, A. Villa, C. Pirola, L. Prati, G. Ramis, « A novel high-pressure photoreactor for CO₂ photoconversion to fuels », *RSC Adv*, vol. 4, no 55, p. 28883-28885, 2014, doi: 10.1039/C4RA03751K.
- [147] I. Rossetti, A. Villa, M. Compagnoni, L. Prati, G. Ramis, C. Pirola, C. L. Bianchi, W. Wang, D. Wang, « CO₂ photoconversion to fuels under high pressure: effect of TiO₂ phase and of unconventional reaction conditions », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no 9, p. 4481-4487, 2015, doi: 10.1039/C5CY00756A.
- [148] Z. Ma, W. Liu, W. Yang, W. Li, B. Han, « Temperature effects on redox potentials and implications to semiconductor photocatalysis », *Fuel*, vol. 286, p. 119490, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119490.
- [149] X. Han, M. Li, Y. Ma, Y. Li, H. Ma, C. Wang, « Thermal coupled photocatalysis to enhance CO₂ reduction activities on Ag loaded g-C₃N₄ catalysts », *Surf. Interfaces*, vol. 23, p. 101006, 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101006.
- [150] X. Yang, S. Liu, J. Li, J. Chen, Z. Rui, « Promotion effect of strong metal-support interaction to thermocatalytic, photocatalytic, and photothermocatalytic oxidation of toluene on Pt/SrTiO₃ », *Chemosphere*, vol. 249, p. 126096, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126096.
- [151] C. Ren, X. Liu, G. Wang, S. Miao, Y. Chen, « Thermo-photocatalytic degradation of benzene on Pt-loaded TiO₂/ZrO₂ », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 358, p. 31-37, 2012, doi: 10.1016/j.molcata.2012.02.007.
- [152] W. Ji, Z. Rui, H. Ji, « Z-scheme Ag₃PO₄/Ag/SrTiO₃ Heterojunction for Visible-Light Induced Photothermal Synergistic VOCs Degradation with Enhanced Performance », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no 31, p. 13950-13959, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02176.
- [153] W. Ji, T. Shen, J. Kong, Z. Rui, Y. Tong, « Synergistic Performance between Visible-Light Photocatalysis and Thermocatalysis for VOCs Oxidation over Robust Ag/F-Codoped SrTiO₃ », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no 38, p. 12766-12773, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02873.
- [154] Y. Li, J. Huang, T. Peng, J. Xu, X. Zhao, « Photothermocatalytic Synergetic Effect Leads to High Efficient Detoxification of Benzene on TiO₂ and Pt/TiO₂ Nanocomposite », *ChemCatChem*, vol. 2, no 9, p. 1082-1087, 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000085>.
- [155] J. Jeong, K. Sekiguchi, K. Sakamoto, « Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison

- of three UV sources », *Chemosphere*, vol. 57, no 7, p. 663-671, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.05.037.
- [156] J. Zou, G. Zhang, X. Xu, « One-pot photoreforming of cellulosic biomass waste to hydrogen by merging photocatalysis with acid hydrolysis », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 563, p. 73-79, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.06.030.
- [157] D. A. Bulushev, J. R. H. Ross, « Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review », *Catal. Today*, vol. 171, no 1, p. 1-13, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.005.
- [158] R. Azouani, « Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009.
- [159] M. Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », [s.n.], S.I., Université Paul Sabatier (Toulouse), 2010.
- [160] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, « Electronic structure of anatase TiO₂ oxide », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no 6, p. 2945-2951, 1994, doi: 10.1063/1.356190.
- [161] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis: fundamentals and applications*. New York: Wiley Interscience, 1989.
- [162] Y. C. Hong, C. U. Bang, D. H. Shin, H. S. Uhm, « Band gap narrowing of TiO₂ by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 413, no 4, p. 454-457, 2005, doi: 10.1016/j.cplett.2005.08.027.
- [163] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, « Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no Part 2, No. 6A, p. L561-L563, 2001, doi: 10.1143/JJAP.40.L561.
- [164] M. Watanabe, M. Osada, H. Inomata, K. Arai A. Kruse, « Acidity and basicity of metal oxide catalysts for formaldehyde reaction in supercritical water at 673 K », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 245, no 2, p. 333-341, 2003, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00656-7.
- [165] L. Mino, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, « Particles Morphology and Surface Properties As Investigated by HRTEM, FTIR, and Periodic DFT Calculations: From Pyrogenic TiO₂ (P25) to Nanoanatase », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no 32, p. 17008-17018, 2012, doi: 10.1021/jp303942h.
- [166] G. Martra, « Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 200, no 1, p. 275-285, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00641-4.
- [167] J. Papp, S. Soled, K. Dwight, A. Wold, « Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ Photocatalysts », *Chem. Mater.*, vol. 6, no 4, p. 496-500, 1994, doi: 10.1021/cm00040a026.
- [168] A. A. Silahua-Pavón, C. G. Espinosa-González, F. Ortiz-Chi, J. G. Pacheco-Sosa, H. Pérez-Vidal, J. C. Arévalo-Pérez, S. Godavarthi, J. G. Torres-Torres, « Production of 5-HMF from glucose using TiO₂-ZrO₂ catalysts: Effect of the sol-gel synthesis additive », *Catal. Commun.*, vol. 129, p. 105723, 2019, doi: 10.1016/j.catcom.2019.105723.
- [169] V. Vishwanathan, H.-S. Roh, J.-W. Kim, K.-W. Jun, « Surface Properties and Catalytic Activity of TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides in Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether », *Catal. Lett.*, vol. 96, no 1/2, p. 23-28, 2004, doi: 10.1023/B:CATL.0000029524.94392.9f.
- [170] G. Busca, « The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no 5, p. 723-736, 1999, doi: 10.1039/a808366e.

- [171] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, « Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no 31, p. 16028-16033, 2013, doi: 10.1021/jp404523r.
- [172] T. Komanoya, A. Suzuki, K. Nakajima, M. Kitano, K. Kamata, M. Hara, « A Combined Catalyst of Pt Nanoparticles and TiO₂ with Water-Tolerant Lewis Acid Sites for One-Pot Conversion of Glycerol to Lactic Acid », *ChemCatChem*, vol. 8, no 6, p. 1094-1099, 2016, doi: 10.1002/cctc.201501197.
- [173] J. Araña, A. P. Alonso, J. M. D. Rodríguez, G. Colón, J. A. Navío, J. P. Peña, « FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO₂ catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no 1-2, p. 204-213, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.11.027.
- [174] G. C. Assis, I. M. A. Silva, T. V. Dos Santos, M. R. Meneghetti, S. M. P. Meneghetti, « Photocatalytic properties of SnO₂/MoO₃ mixed oxides and their relation to the electronic properties and surface acidity », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 407, p. 113035, 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.113035.
- [175] L. Ding, M. Li, Y. Zhao, H. Zhang, J. Shang, J. Zhong, H. Sheng, C. Chen, J. Zhao, « The vital role of surface Brønsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free ·OH radicals », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 266, p. 118634, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118634.
- [176] S. Prabhu, A. Nithya, S. C. Mohan, K. Jothivenkatachalam, « Synthesis, Surface Acidity and Photocatalytic Activity of WO₃/TiO₂ Nanocomposites – An Overview », *Mater. Sci. Forum*, vol. 781, p. 63-78, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.781.63.
- [177] Q. Chen, H. Wang, Q. Luan, R. Duan, X. Cao, Y. Fang, D. Ma, R. Guan, X. Hu, « Synergetic effects of defects and acid sites of 2D-ZnO photocatalysts on the photocatalytic performance », *J. Hazard. Mater.*, vol. 385, p. 121527, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121527.
- [178] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, Wonyong. Choi, D. W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev.*, vol. 95, no 1, p. 69-96, 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [179] S. M. Pasini, A. Valério, G. Yin, J. Wang, S. M. A. Guelli Ulsonde Souza, D. Hotza, A. A. Ulsonde Souza, « An overview on nanostructured TiO₂-containing fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater treatment », *J. Water Process Eng.*, p. 101827, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101827.
- [180] A. L. Luna, M. A. Valenzuela, C. Colbeau-Justin, P. Vázquez, J. L. Rodriguez, J. R. Avendano, S. Alfaro, S. Tirado, A. Garduno, J. M. De la Rosa, « Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO–TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 521, p. 140-148, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.044.
- [181] S. S. Lee, H. Bai, Z. Liu, D. D. Sun, « Novel-structured electrospun TiO₂/CuO composite nanofibers for high efficient photocatalytic cogeneration of clean water and energy from dye wastewater », *Water Res.*, vol. 47, no 12, p. 4059-4073, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2012.12.044.
- [182] M. Maeda et K. Hirota, « Characterization of titanium–tin composite oxide films and their visible-light photocatalytic properties », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 302, no 2, p. 305-308, 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.01.032.
- [183] H. Song, H. Jiang, X. Liu, G. Meng, « Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 181, no 2-3, p. 421-428, 2006, doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.01.001.

- [184] S. Sharma, N. Kumar, B. Marí, N. Chauhan, A. Mittal, S. Maken, K. Kumar, « Solution combustion synthesized TiO₂/Bi₂O₃/CuO nano-composites and their photocatalytic activity using visible LEDs assisted photoreactor », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 125, p. 108418, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108418.
- [185] B. Xin, Z. Ren, P. Wang, J. Liu, L. Jing, H. Fu, « Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, n° 9, p. 4390-4395, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.09.049.
- [186] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, « Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 85, n° 3, p. 247-255, 1995, doi: 10.1016/1010-6030(94)03906-B.
- [187] S. Liao, H. Donggen, D. Yu, Y. Su, G. Yuan, « Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 168, n° 1-2, p. 7-13, 2004, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.05.010.
- [188] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, « Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂ », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 8, p. 085116, 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.085116.
- [189] Y. Cong, B. Tian, J. Zhang, « Improving the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via La³⁺ and N co-doping », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, n° 3-4, p. 376-381, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.006.
- [190] T. Matsumoto, N. Iyi, Y. Kaneko, K. Kitamura, S. Ishihara, Y. Takasu, Y. Murakami, « High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite », *Catal. Today*, vol. 120, n° 2, p. 226-232, 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2006.07.047.
- [191] S. Sakthivel, H. Kisch, « Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, n° 40, p. 4908-4911, 2003, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200351577>.
- [192] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, « Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂ », *Science*, vol. 297, n° 5590, p. 2243-2245, 2002, doi: 10.1126/science.1075035.
- [193] H. Wang, J. P. Lewis, « Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂ », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, n° 21, p. L209-L213, 2005, doi: 10.1088/0953-8984/17/21/L01.
- [194] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, « Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂ », *Chem. Lett.*, vol. 32, n° 4, p. 330-331, 2003, doi: 10.1246/cl.2003.330.
- [195] J. C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. K. Wong, J. Zhao, « Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 4, p. 1175-1179, 2005, doi: 10.1021/es035374h.
- [196] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, « Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, n° 3, p. 454-456, 2002, doi: 10.1063/1.1493647.
- [197] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi, « Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, n° 1-2, p. 27-37, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.11.041.

- [198] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, « Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n° 3, p. 637-645, 2002, doi: 10.1021/jp013074l.
- [199] J. Lukáč, M. Klementová, P. Bezdička, S. Bakardjieva, J. Šubrt, L. Szatmáry, Z. Bastl, J. Jirkovský, « Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 74, n° 1-2, p. 83-91, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.01.014.
- [200] A. Neren Ökte, Ş. Akalın, « Iron (Fe³⁺) loaded TiO₂ nanocatalysts: characterization and photoreactivity », *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 100, n° 1, p. 55-70, 2010, doi: 10.1007/s11144-010-0168-0.
- [201] W. R. K. Thalgaspitiya, T. K. Kapuge, J. He, B. Deljoo, A. G. Meguerdichian, M. Aindow, S. L. Suib, « Multifunctional transition metal doped titanium dioxide reduced graphene oxide composites as highly efficient adsorbents and photocatalysts », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 307, p. 110521, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110521.
- [202] X. Wu, J. Li, S. Xie, P. Duan, H. Zhang, J. Feng, Q. Zhang, J. Cheng, Y. Wang, « Selectivity Control in Photocatalytic Valorization of Biomass-Derived Platform Compounds by Surface Engineering of Titanium Oxide », *Chem*, vol. 6, n° 11, p. 3038-3053, 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2020.08.014.

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Matière première : glucose

Le glucose utilisé est le D(+)-glucose commercialisé par MERCK.

II.2. Catalyseurs

Des catalyseurs commerciaux à base de dioxyde de titane (TiO₂) ont été utilisés pour cette étude pour leurs propriétés photocatalytiques et acido-basiques.

Six TiO₂ commerciaux ont été utilisés, dont :

- Deux contenant les deux phases cristallines anatase et rutile : P25 et P90 commercialisés par Evonik.
- Deux purs anatases : UV100 et HPX-200/v2 commercialisés par Hombikat et Cristal, respectivement.
- Deux purs rutilites : Rut160 et HPX-400C commercialisés par Nanostructured and Amorphous Materials Incorporation et Cristal, respectivement.

L'UV100 a été aussi utilisé avec un dépôt de 1 %pds de platine. Le platine a été déposé sur l'UV100 par imprégnation à humidité naissante qui consiste à mettre le support (UV100) au contact avec le dopant (H₂PtCl₆) en utilisant le minimum d'eau pour solubiliser l'acide hexachloroplatinique et mouiller le support TiO₂ pour former une pâte homogène. La pâte a été par la suite laissée à température ambiante jusqu'à évaporation de l'eau. Le catalyseur a été ensuite réduit sous H₂ (2.16 L.h⁻¹) à 300 °C (2 °C.min⁻¹) pendant 2 h (voir les caractéristiques du Pt/UV100 dans l'Annexe I).

II.3. Méthodes de caractérisation des catalyseurs

II.3.1 Propriétés texturales

Les propriétés texturales (surface spécifique BET, taille des pores) des catalyseurs commerciaux ont été analysées au moyen d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température de -196 °C avec un appareil Micromeritics ASAP 2020. Avant analyse, les catalyseurs ont été dégazés à 300 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min⁻¹ pendant 2 heures pour éliminer l'eau physisorbée de la porosité des catalyseurs.

II.3.2 Propriétés structurales

Les propriétés structurales (phase cristalline et taille des cristallites) des catalyseurs commerciaux ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 équipé d'une anode en cuivre. L'analyse des catalyseurs sous forme de poudre a été faite dans la région 4-80 ° avec un pas de 0,02 ° et un temps d'acquisition par pas de 96 s. Les diffractogrammes ont été collectés par le service DRX d'IRCELYON.

II.3.3 Propriétés acido-basiques

II.3.3.1. Propriétés acides

II.3.3.1.1. Nature des sites acides : adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La nature des sites acides (Lewis et/ou Brønsted) a été déterminée par adsorption de pyridine (molécule sonde basique) suivie par FTIR. La pyridine forme des espèces coordonnées avec les sites acides de Lewis et des ions pyridinium avec les sites de Brønsted. Ces espèces ont différents modes de vibration à différentes fréquences (Tableau II. 1). Le mode 19b ν_{CC} permet d'identifier les sites acides de Brønsted avec une vibration caractéristique vers 1550 cm^{-1} et les sites acides de Lewis avec une vibration caractéristique vers 1455 cm^{-1} .

Tableau II. 1 : Fréquences des modes de vibration de la pyridine adsorbée sur les sites de Bronsted et Lewis [1].

Mode de vibration	Bronsted	Lewis
8a ν_{CC}	1655 cm^{-1} s	1595 cm^{-1} vs
8b ν_{CC}	1627 cm^{-1} s	1575 cm^{-1} m
19b ν_{CC}	1550 cm^{-1} m	1455-1442 cm^{-1} s
19a ν_{CC}	1490 cm^{-1} vs	1490 cm^{-1} s

vs : very strong, s : strong, m medium intensity

Les spectres FTIR ont été mesurés avec un spectromètre Bruker Vector 22 en mode absorption avec une résolution de 2 cm^{-1} . La poudre du catalyseur a été pressée en pastille autosupportée. La pastille est par la suite placée dans une cellule en verre avec des fenêtres en CaF_2 connectée à un premier équipement sous vide permettant le prétraitement thermique de la pastille. La cellule est par la suite connectée à un deuxième équipement sous vide permettant l'adsorption et la désorption de la pyridine. Tous les catalyseurs ont été prétraités sous un flux d'air (2 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$) pendant une heure à 150 °C et ensuite sous vide pendant une heure, tout en refroidissant la pastille, pour éliminer l'eau adsorbée à la surface du catalyseur sans le déshydroxyler. Par la suite, la pastille est mise en contact avec la pression de vapeur saturante de pyridine à la température ambiante pendant 15 min, ensuite, la pyridine adsorbée sur la pastille a été désorbée pendant 1 h à température ambiante et enfin désorbée pendant 1 h à 150 °C pour éliminer les espèces physisorbées à la surface du catalyseur.

II.3.3.1.2. Nombre et force des sites acides : adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

La quantification des sites acides ainsi que leurs forces ont été déterminées par adsorption d'ammoniac (NH_3) (molécule sonde basique) à 80 °C suivie par microcalorimétrie. Cette technique consiste en l'adsorption de petites doses successives bien connues de NH_3 sur le catalyseur tout en mesurant la chaleur différentielle d'adsorption qui est proportionnelle au nombre et à la force des sites acides. Le traçage des isothermes d'adsorption et des courbes calorimétriques (chaleur différentielle d'adsorption en fonction du nombre de moles de NH_3 adsorbé) permet de déterminer le nombre et la distribution en force des sites acides, respectivement.

Pour ce faire, 30 mg de chaque catalyseur ont été placés dans une cellule en verre et prétraités à 150 °C ($2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 5 h sous vide secondaire. Ensuite, la cellule a été placée dans un calorimètre TianCalvet couplé à un équipement volumétrique jusqu'à la stabilisation de la température à 80 °C, sous vide secondaire, pendant une nuit. Enfin, de petites doses successives d'ammoniac ont été mises en contact avec le catalyseur tandis que les chaleurs différentielles d'adsorption de NH_3 ont été mesurées.

II.3.3.1.3. Réaction modèle : conversion de la dihydroxyacétone (DHA) dans l'eau

La conversion de la DHA en acide lactique (AL) se déroule en deux étapes qui dépendent des types de sites acides du catalyseur [2]–[5]. La première étape est la conversion de la DHA en pyruvaldéhyde (PA) par tautomérisation et déshydratation successives du kéto-énol qui nécessitent des sites acides de Lewis et/ou de Brønsted. La deuxième étape consiste en la réhydratation du PA suivie d'un shift d'hydrure intramoléculaire en AL nécessitant des sites acides de Lewis. Cette réaction a été étudiée en présence des TiO_2 commerciaux pour déterminer le comportement de leurs sites acides dans l'eau.

Cette réaction a été menée dans un ballon tricol (250 mL) sous reflux (Figure II. 1). Au début, de l'eau et du catalyseur ($10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) ont été placés dans le ballon (le volume total de la solution est de 200 mL) et chauffés à 90 °C dans un bain d'huile à température contrôlée et agité par un agitateur magnétique. Lorsque la température se stabilise, de la poudre de DHA est ajoutée ($t = 0$) et les réactions sont conduites pendant 400 minutes. La concentration initiale de DHA était de $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Des échantillons ont été prélevés avec une seringue de 1 ml à travers le septum et analysés par chromatographie liquide à haute performance.

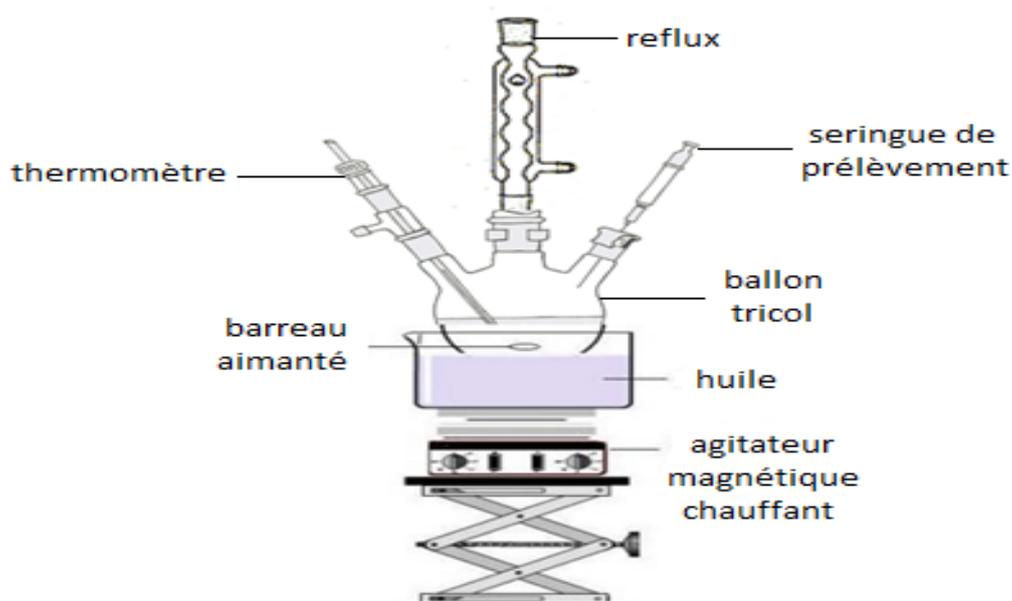


Figure II. 1 : Schéma du dispositif utilisé pour la réaction modèle.

II.3.3.2. Propriétés basiques

II.3.3.2.1. Adsorption de dioxyde de carbone suivie par microcalorimétrie

Le nombre et la force des sites basiques des catalyseurs ont été mesurés par la même technique rapportée ci-dessus pour la quantification des sites acides, mais en utilisant du dioxyde de carbone (CO₂) comme molécule sonde et l'adsorption a été effectuée à 30 °C. Les catalyseurs (50 mg) ont été traités en utilisant la même procédure que pour la quantification des sites acides.

II.3.3.2.2. Réaction modèle : conversion de la dihydroxyacétone dans l'eau

Il s'est avéré que la conversion de la DHA dans l'eau (réaction modèle) en présence de TiO₂ permet de caractériser les sites basiques en plus des sites acides. En effet des réactions catalysées par des sites basiques (telles que les réactions de condensation aldolique formant des hexoses et d'isomérisation fructose-glucose) ont été observées.

II.3.4 Capacité d'adsorption en phase aqueuse : adsorption du glucose

En catalyse hétérogène ainsi qu'en photocatalyse l'adsorption du substrat à la surface du catalyseur est une étape élémentaire de sa transformation. Il est donc important de déterminer la capacité d'adsorption des catalyseurs.

L'adsorption du glucose sur les TiO₂ commerciaux a été réalisée dans des flacons de verre fermés, agités à 100 tr.min⁻¹ et maintenus à 30 °C pendant 24h et en présence de 1,24 g de catalyseur dans 50 mL de solution aqueuse de glucose. La concentration de glucose variait entre 0,2 et 10,8 g.L⁻¹. Les concentrations à l'équilibre, après 24 h, sont déterminées par analyses HPLC.

II.4. Tests catalytiques

II.4.1 Réacteurs

Les tests catalytiques ont été effectués dans un autoclave de 120 mL fabriqué par TOP INDUSTRIE en acier inoxydable permettant de travailler sous température (jusqu'à 200 °C) et pression élevées (jusqu'à 40 bars). Ce réacteur est équipé dans sa partie basse d'une fenêtre en saphir qui permet d'irradier le milieu réactionnel (Figure II. 2). Un collier chauffant permet le chauffage du réacteur qui est géré par un régulateur de température. L'agitation mécanique du milieu réactionnel est assurée par une turbine de Rushton à 8 pales. Le ciel du réacteur est connecté à un chromatographe en phase gazeuse par un système de prélèvement adapté aux prélèvements sous pression, permettant de suivre la cinétique des réactions.

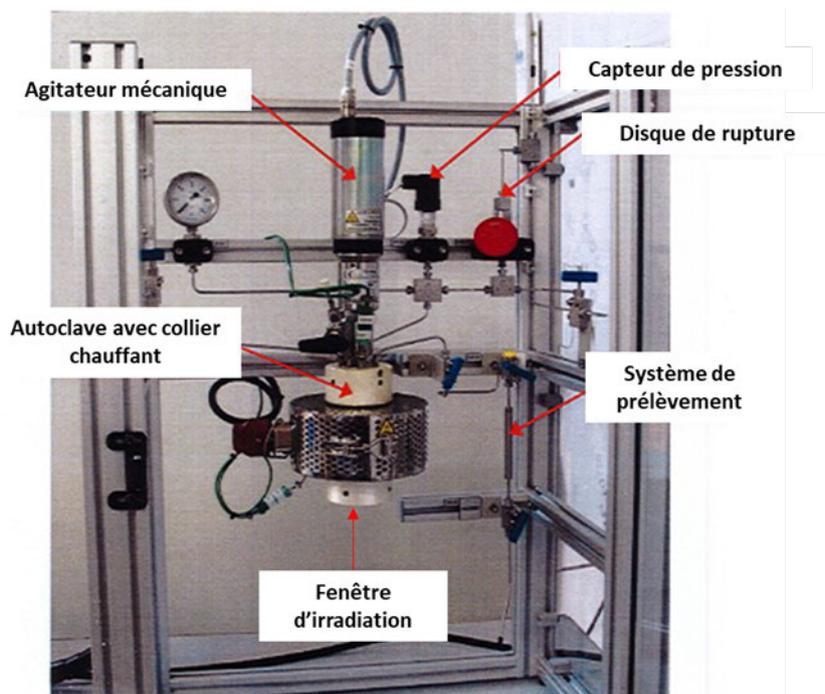


Figure II. 2 : Photo du réacteur.

II.4.2 Lampes

II.4.2.1. Lampe UV

La lampe UV utilisée pour les réactions photocatalytiques et hydrothermales assistées par la photocatalyse est une lampe Phillips PLL-18 W. Le spectre d'irradiation de cette lampe à travers la fenêtre du réacteur est présenté sur la Figure II. 3. Et son irradiance à travers la fenêtre du réacteur entre 300 et 800 nm est de $6,25 \text{ mW.cm}^{-2}$.

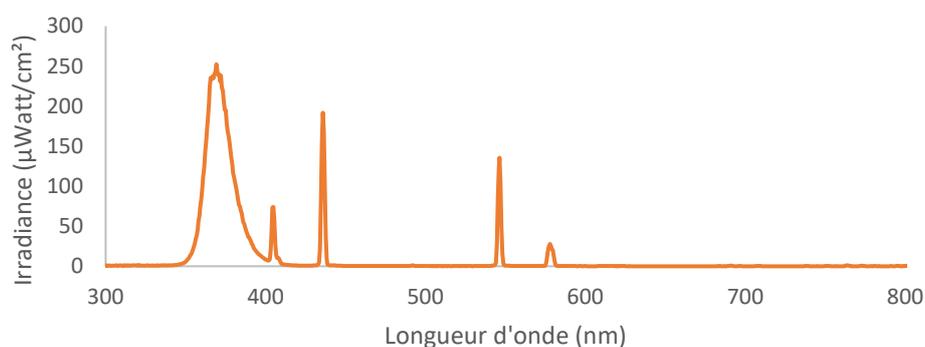


Figure II. 3 : Spectre d'irradiation de la lampe Phillips PLL-18 V à travers le réacteur.

II.4.2.2. Lampe visible

La lampe visible utilisée pour les réactions photocatalytiques et hydrothermales assistées par la photocatalyse est une lampe LED 420. Un filtre LF39 a été utilisé pour réduire les photons UV. Le spectre d'irradiation de cette lampe avec le filtre et à travers la fenêtre du réacteur est présenté sur la Figure II. 4. Son irradiance à travers le filtre LF39 et la fenêtre du réacteur entre 300 et 500 nm est de $37,11 \text{ mW.cm}^{-2}$.

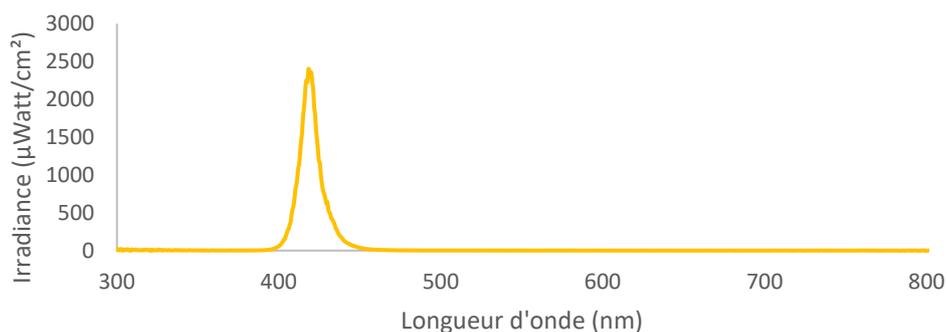


Figure II. 4 : Spectre d'irradiation de la lampe LED 420 avec un filtre LF39 à travers le réacteur.

II.4.3 Réactions

La transformation hydrothermale avec et sans irradiation et la transformation photocatalytique du glucose ont été étudiées sous différentes conditions (température, pression et atmosphère) dans le même réacteur décrit ci-dessus. Les différentes réactions ont été conduites dans le même réacteur permettant de garder identique un maximum de paramètres afin de comparer les trois procédés : la concentration de la solution aqueuse du glucose ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$), le ratio glucose/catalyseur qui est de 1, la pression (5 ou 15 bars d'air ou d'Ar), le volume du milieu réactionnel (50 mL) et la vitesse d'agitation (500 rpm). Seules la température et l'irradiation variaient :

- Les réactions photocatalytiques ont été conduites à température ambiante sous irradiation (UV ou visible).
- Les réactions hydrothermales ont été conduites à 90, 120 ou 150 °C en absence d'irradiations.
- Les réactions hydrothermales assistées par la photocatalyse ont été conduites à 90, 120 ou 150 °C sous irradiation (UV ou visible).

Les conditions réactionnelles sont résumées dans le Tableau II. 2.

Tableau II. 2 : Conditions réactionnelles.

Procédé	Photocatalytique	Hydrothermal	Hydrothermal assisté par la photocatalyse
Concentration du glucose (g.L^{-1})	0,5		
Concentration du catalyseur (g.L^{-1})	0,5		
Pression (bars)	5 ou 15		
Volume (mL)	50		
Température (°C)	24-29	90, 120 ou 150	
Irradiation	UV ou visible	-	UV ou visible

Pour les tests conduits sous argon, le réacteur est initialement purgé 3 fois avec de l'argon pour éliminer au maximum l'oxygène présent dans l'autoclave.

Le réacteur est initialement chargé avec de l'eau (48 mL) et le catalyseur à température ambiante. Ensuite, un test de fuite est fait en pressurant le réacteur à 6 ou à 16 bars pendant 30 min et à la fin du test de fuite le réacteur est dépressurisé. Puis, le réacteur est chauffé (quand cela est nécessaire) et une fois la température stabilisée à la valeur voulue, 2 mL d'une solution aqueuse du substrat (glucose) sont injectés avec une seringue à travers un septum ou un système permettant l'injection sous pression (pour éviter la dépressurisation du réacteur et pour éviter la pénétration de l'air quand les réactions sont conduites sous argon). Enfin, la pression du réacteur est ajustée en quelques secondes à la valeur désirée directement après l'introduction du glucose et le réacteur est mis sous irradiation lorsque cela est nécessaire (lampe allumée 15 min avant son utilisation pour stabiliser le flux lumineux). Le temps zéro de la réaction est pris après régulation de la pression/mise sous irradiation.

II.4.4 Méthodes analytiques

II.4.4.1. Analyse phase liquide

II.4.4.1.1. Carbone organique total (COT)

La teneur en carbone organique en solution est déterminée par la mesure du carbone organique non purgeable avec un appareil TOC-VSCH Shimadzu. D'abord, de l'acide chlorhydrique est ajouté sous bullage d'air dans l'échantillon éliminant ainsi le carbone inorganique sous forme de CO₂ et les composés organiques volatiles. Ensuite, les composés organiques restants subissent une minéralisation à 720 °C catalysée par Pt/Al₂O₃ en CO₂ qui est quantifié grâce à un détecteur IR. La mesure du COT avant et après réaction permet de calculer le bilan carbone (BilanC) selon l'équation suivante :

$$\text{BilanC (\%)} = \frac{\text{COT}_f}{\text{COT}_i} * 100$$

Avec :

- COT_f : le COT après réaction (ppm ou mg/L)
- COT_i : le COT avant réaction (ppm ou mg/L)

II.4.4.1.2. Analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

Le suivi de l'évolution de la concentration en substrat (glucose) et des produits de sa transformation a été fait avec une HPLC Shimadzu Prominence équipée d'un détecteur à indice de réfraction (RID) et un détecteur à barrettes de diodes photométriques (PDAD). Les produits ont été séparés en utilisant une colonne COREGEL 107H (9µm, 300 x 7.8 mm) et une solution aqueuse de H₂SO₄ comme éluant.

La séparation d'un mélange étalon contenant le glucose et les produits possibles de la transformation du glucose a été étudiée sous différentes conditions (température de la colonne, le débit et la concentration d'éluant) afin de l'optimiser. Les meilleures conditions étaient : 40 °C pour la température de la colonne, 0,6 mL.min⁻¹ et 1,7 mol.L⁻¹ pour

respectivement le débit et la concentration de H_2SO_4 dans l'éluant. Le Tableau II. 3 résume les temps de rétention des produits et les Figures II. 5-8 montrent les chromatogrammes de séparation du mélange étalon.

Tableau II. 3 : Temps de rétention des produits et leur formule chimique.

Symbole	Produit	Formule	Temps de rétention (min)	
			RID	PDAD à 210 nm
A	Glucose	$C_6H_{12}O_6$	8,9	
B	Acide gluconique	$C_6H_{12}O_7$	8,9	8,6
C	Fructose	$C_6H_{12}O_6$	9,6	
D	Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	10,2	
E	Glyceraldéhyde	$C_3H_6O_3$	10,7	10,5
	Erythrose	$C_4H_8O_4$	11,0	
F	Pyruvaldéhyde	$C_3H_4O_2$	11,4	11,1
G	Acide glycolique	$C_2H_4O_3$	11,8	11,5
H	Acide lactique	$C_3H_6O_3$	12,1	11,7
I	Dihydroxyacétone	$C_3H_6O_3$	12,8	12,6
J	Acide formique	CH_2O_2	13,4	13,1
K	Acide acétique	$C_2H_4O_2$	14,6	14,3
L	Acide lévulinique	$C_5H_8O_3$	15,3	15,1
M	Hydroxyacétone	$C_3H_6O_2$	16,7	
N	2,5-hexanedione	$C_6H_{10}O_2$	23,7	
O	5-HMF	$C_6H_6O_3$	32,9	32,8
P	Furfural	$C_5H_4O_2$	54,4	
	Acide glucarique ou acide saccharique	$C_6H_{10}O_8$	8,0	7,8
	Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	10,7	10,5

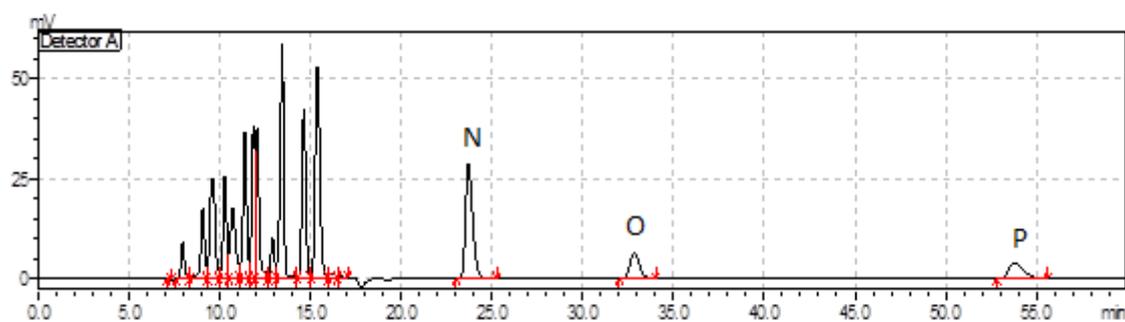


Figure II. 5 : Chromatogramme du mélange étalon avec le RID, avec la colonne à 40 °C et un débit d'éluant de 0,6 mL.min⁻¹

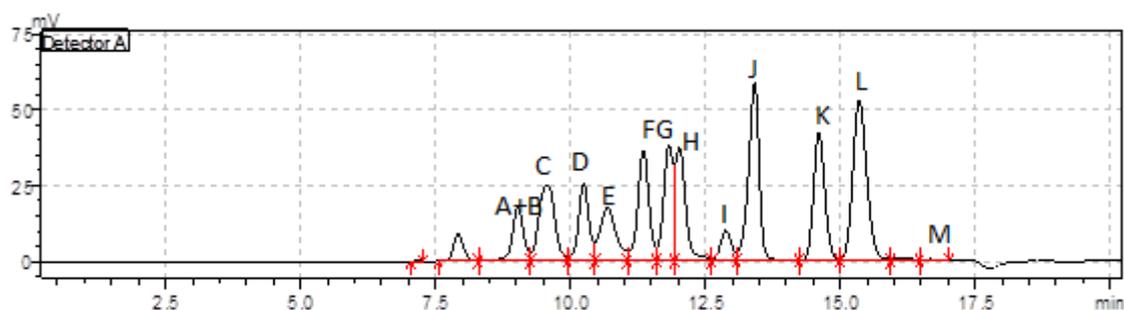


Figure II. 6 : Agrandissement sur les 20 premières minutes du chromatogramme du mélange étalon avec le RID, avec la colonne à 40 °C et un débit d'éluant de 0,6 mL.min⁻¹.

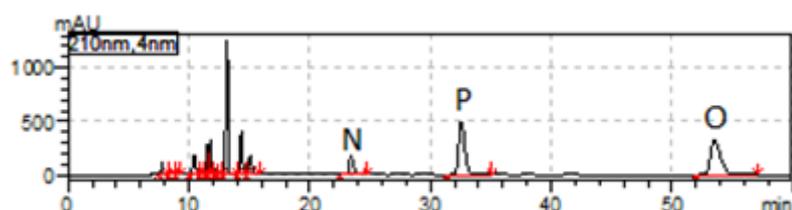


Figure II. 7 : Chromatogramme du mélange étalon avec le PDAD à 210 nm, avec la colonne à 40 °C et un débit d'éluant de 0,6 mL.min⁻¹.

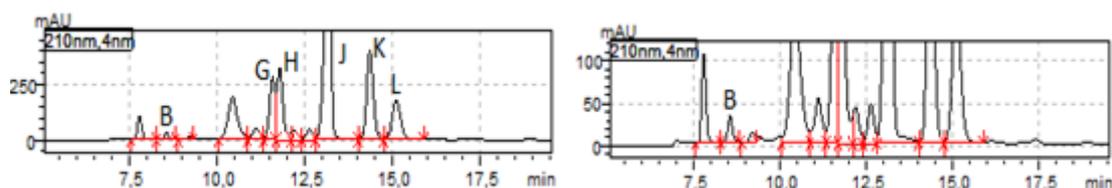


Figure II. 8 : Agrandissements sur les 20 premières minutes du chromatogramme du mélange étalon avec le PDAD à 210 nm, avec la colonne à 40 °C et un débit d'éluant de 0,6 mL.min⁻¹.

De l'acide butyrique (0,25 g.L⁻¹, temps de rétention : 20,6 min) a été utilisé comme étalon interne pour éviter les éventuelles erreurs provenant du volume d'injection, du changement de la pression dans la colonne à cause du vieillissement de la pré-colonne ou du détecteur... Et donc la quantification des produits a été faite par un étalonnage interne en déterminant un coefficient de réponse relatif à l'acide butyrique et en appliquant l'équation suivante :

$$C = k_R * \frac{A_P}{A_{AB}} * [AB]$$

Avec :

- C : la concentration massique du composé (g.L⁻¹)
- k_R : le coefficient de réponse relatif
- A_P : l'aire du pic du composé à quantifier
- A_{AB} : l'aire du pic de l'acide butyrique
- [AB] : la concentration massique de la solution de l'étalon interne (acide butyrique)

Le pourcentage de conversion du glucose (X), le rendement en % carbone (R) et la sélectivité en % carbone (S) d'un produit p sont déterminés par les formules suivantes :

$$X = \frac{C_{glucose\ i} - C_{glucose\ t}}{C_{glucose\ i}} * 100$$

$$R = \frac{C_p}{C_{glucose\ i}} * \frac{nC_p}{6} * 100$$

$$S = \frac{R}{X} = \frac{C_p}{C_{glucose\ i} - C_{glucose\ t}} * \frac{nC_p}{6} * 100$$

Avec :

- $C_{glucose\ i}$ la concentration molaire initiale en glucose (mol.L^{-1}).
- $C_{glucose\ t}$: la concentration molaire en glucose à un instant t (mol.L^{-1}).
- C_p la concentration molaire du produit p (mol.L^{-1}).
- nC_p le nombre de carbone du produit p.

II.4.4.1.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

La formation de certains produits notamment l'acide lévulinique a été vérifiée par analyse de solution pures aqueuses diluées dans l'acétonitrile (20 :80 v/v) par GC-MS. Un appareil Shimadzu GC-2010 Plus équipé d'un détecteur de spectromètre de masse (QP2010 SE), d'une colonne capillaire (SLB-5ms, L x I.D. 30 m x 0,25 mm, df 0,25 μm). La température d'injection était de 280 °C. Le débit de gaz porteur (hélium) à travers la colonne était de 1,8 mL.min^{-1} et la pression de tête sur la colonne a été maintenue à 101 kPa. Le programme de température était le suivant : 40 °C maintenue pendant 5 min, 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 70 °C, palier de 5 min jusqu'à 70 °C, 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 100 °C, palier de 5 min à 100 °C, 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 120 °C, palier de 10 min à 120 °C, 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 150 °C, palier de 10 min à 150 °C, 20 °C.min⁻¹ jusqu'à 200 °C, palier de 10 min à 200 °C. Et le spectromètre de masse a été réglé comme suit : température de la source d'ions à 200 °C et la tension par rapport au résultat de tuning de 0,2 kV.

II.4.4.2. Analyse du ciel gazeux de l'autoclave

L'analyse de la phase gaz a été réalisée au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse Clarus 590 (Perkin Elmer). L'injection du flux de gaz se fait par une boucle de 100 μL montée sur une vanne automatisée. L'analyte est d'abord séparé sur une colonne PoraPlot Q (25m x 0,53mm x 20 μm df - Agilent J&W Technologies). Le flux est ensuite divisé et dirigé en parallèle vers deux détecteurs : d'un côté un système Polyarc (R) (Activated Research Company) couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID), de l'autre une vanne de sélection automatisée alimentant une colonne de type tamis moléculaire RT-MSieve5A (30m x 0,32mm x 30 μm df - Restek) et un détecteur d'ionisation d'hélium à décharge pulsée (PDHID) (VICI). Les composés les plus légers (H_2 , Ar, O_2 , N_2 , CH_4 , CO) sont envoyés sur le tamis moléculaire, et le reste du flux va à l'évent. Le système Polyarc est formé de deux lits catalytiques successifs pour oxyder les analytes organiques en CO_2 avant de les réduire en CH_4 et améliorer leur détection par FID. La température initiale du four était de 50 °C, puis, elle augmente jusqu'à 150 °C avec un vitesse de 20 °C.min⁻¹, ensuite, la température est maintenue jusqu'à la fin de l'analyse. La température de l'injecteur était de 150 °C et les températures du FID et du PDHID étaient de 250 °C. Et pour le FID, les débits d'air et de H_2 étaient respectivement de 450 et 10 mL.min^{-1} .

Les temps de rétention des produits détectables avec le PDHID et le FID sont résumés dans les Tableaux II. 4 et 5.

Tableau II. 4 : Temps de rétention des produits détectés avec le PDHID.

Produit	Temps de rétention (min)
H ₂	3,48
O ₂	3,67
N ₂	4
CH ₄	4.43
CO	4.63

Tableau II. 5 : Temps de rétention des produits détectés avec le FID.

Produit	Temps de rétention (min)
CO ₂	2,72
Ethene	3,09
Ethane	3,30
Formaldéhyde	4,30
Propène	4,73
Propane	4,83
Méthanol	5,24
Acétaldéhyde	5,84
Méthyle formiate	6,57
But1ene	6,64
Butane	6,96
But2ene cis	7,01
Ethanol	7,05
But2ene trans	7,17
Isopropanol	8,5
Propanal	8,67
Acétone	8,88
Méthyl acétate	9,94
Pentane	10,71
Propanol	10,99
Butanal	14,50
Ethyl acétate	16,26
Hexane	19,33
Butanol	20,70
Pentanal	29,80

Références

- [1] M. J. Sprague, « Characterization of heterogeneous catalysts (Chemical industries series, Vol. 15). Herausgeg. von F. Delannay. Marcel Dekker, Inc., New York 1984. X, 409 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb., SFr. 185,- », *Chem. Ing. Tech.*, 1985, doi: 10.1002/cite.330570508.
- [2] E. Jolimaitre, D. Delcroix, N. Essayem, C. Pinel, M. Besson, « Dihydroxyacetone conversion into lactic acid in an aqueous medium in the presence of metal salts: influence of the ionic thermodynamic equilibrium on the reaction performance », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 5, p. 1349-1356, 2018, doi: 10.1039/C7CY02385E.
- [3] Y. Koito, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, « Efficient Conversion of Pyruvic Aldehyde into Lactic Acid by Lewis Acid Catalyst in Water », *Chem. Letters*, vol. 42, n° 8, p. 873-875, 2013, doi: 10.1246/CL.130319.
- [4] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, « Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 31, p. 16028-16033, 2013, doi: 10.1021/jp404523r.
- [5] M. A. Hossain, K. N. Mills, A. M. Molley, M. S. Rahaman, S. Tulaphol, S. B. Lalvani, J. Dong, M. K. Sunkara, N. Sathitsuksanoh, « Catalytic isomerization of dihydroxyacetone to lactic acid by heat treated zeolites », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 611, p. 117979, 2021, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117979.

Chapitre III. TiO_2 catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

Insaf ABDOULI*, Frederic DAPPOZE, Marion ETERNOT, Chantal GUILLARD, Nadine ESSAYEM

University Lyon, University Claude Bernard, CNRS, IRCELYON, UMR5256, Villeurbanne 69626 (France)

*insaf.abdouli@ireclyon.univ-lyon1.fr

Abstract

The original acid-base properties of six commercial TiO₂ (anatase and/or rutile) with variable structure and texture were investigated by conventional methods in gas phase (FTIR or microcalorimetry of pyridine, NH₃ and CO₂ adsorption) and by a model reaction, dihydroxyacetone (DHA) conversion in water, to probe their water tolerance. In the reaction of DHA conversion in water, parallel to the known DHA dehydration route into pyruvaldehyde and lactic acid promoted by water tolerant Lewis acid sites seen to be the strongest sites with $Q_{\text{diff NH}_3} > 130 \text{ kJ.mol}^{-1}$, a base catalyzed route consisting in DHA condensation into fructose and oligomers prevails over the most basic TiO₂: the rutile ones. A linear relationship between the initial rates of DHA condensation and the total basic sites densities, expressed per m², is highlighted accounting for the water tolerance of TiO₂ basic sites whatever be their strength.

Keywords

Titanium dioxide, acid-base balance, Pyridine FTIR, CO₂-NH₃ microcalorimetry, dihydroxyacetone conversion, aldol condensation, acid sites water tolerance, basic sites water tolerance.

III.1. Introduction

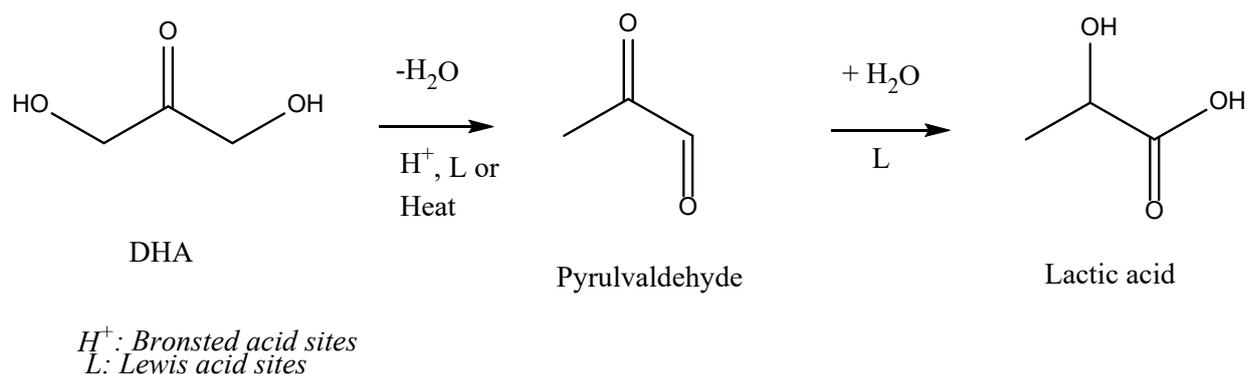
The replacement of petroleum products by biomass derived ones has been attracting growing attention in recent years. In this regard, the valorization of biomass and its derivatives into value added products have been largely studied by means of different processes especially hydrothermal ones. For those processes, homogeneous and heterogeneous catalysts were used to catalyze specific reactions through their basic and/or acidic properties. Heterogeneous catalysts attracted researchers' attention because they present the advantage of an easy separation step comparing to homogeneous catalysts. However, as the hydrothermal processes are conducted in water that is a green-solvent, acid heterogeneous catalysts may present problems such as acid or basic sites' inhibition by water or active elements leaching.

Different physicochemical methods have been developed and are now well established to characterize acid-base properties in gas phase such as temperature programmed desorption (TPD) of probe molecules to quantify acid/basic sites and to determine their strength; adsorption of probe molecules monitored by microcalorimetry to quantify and to determine the strength distribution of acid/base sites; adsorption of probe molecules followed by infrared spectroscopy (FTIR) to determine sites' type (Lewis vs Brønsted acid sites), estimation of their strength from vibration wavenumber shift or ¹H-nuclear magnetic resonance spectroscopy to identify the acidic OH groups and estimate their strength from their chemical shift [1]. Nevertheless, those techniques characterize catalysts under usual conditions i.e. in gas phase, completely different from hydrothermal reactional conditions. In fact, for the hydrothermal processes that are conducted in water, acid or basic sites of heterogeneous catalysts are very often inhibited by water [2], [3].

Besides physicochemical technics for acid-base properties characterization, the use of model reactions is an effective method since they are conducted under conditions as similar as possible to the reactional ones. Model reactions, whose mechanisms are well known, were largely applied in gas phase such as light alkanes isomerization or alcohol conversion to probe as well the acid and/or base properties [4]–[7]. Each pathway is specifically catalyzed by acid and/or basic sites. The reactions rates, the products distribution and the mechanism involved may give insight on the strength and/or density of the acid/basic sites. In liquid phase, the use of model reaction is less common, but their use is increasing for the characterization of acid/base properties, in particular in presence of water [8]–[11]. For instance, cyclohexanol dehydration was previously applied to investigate the efficiency of various solid acids for aqueous-phase acid-catalyzed alcohol dehydration [12], [13], acetone aldolisation in presence of increasing water amounts was applied to characterize the water tolerance of HT [3], cellobiose hydrolysis was investigated as model of cellulose hydrolysis to probe the efficiency of sulfonated hybrid catalysts in water [9]. Recently, the production of lactic acid (LA) from dihydroxyacetone (DHA) or its derivative, pyruvaldehyde (PA), has been extensively investigated to evaluate the Lewis acid sites efficiency in water of various solid acids and was also seen to be efficient to determine their acid sites types (Lewis vs Brønsted) [11], [14]–[19]. It is generally accepted that the reaction proceeds in two steps. A first one consists of DHA dehydration into PA, reported as an acid catalyzed step (Brønsted and/or Lewis) at low temperature < 100 °C or a thermal one when the reaction is performed at higher temperature [11], [18]. The second step that converts PA into LA is known to be catalyzed by Lewis acid sites only (Scheme III. 1) [11], [14], [16], [18].

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

Scheme III. 1: Most widely accepted route for DHA conversion into lactic acid formation via pyruvaldehyde formation.



Recently one can mention that a differentiated mechanism was proposed in order to better match the experimental data by kinetic modelling assuming a second-order reaction for DHA conversion to pyruvaldehyde which would imply the formation of a dimeric intermediates [17].

Since in the model reaction of DHA conversion is generally accepted that the catalysts' acid properties control the products' selectivity, the acidity of many catalysts have been already studied such as soluble catalysts [11] or heterogeneous ones such as Nb₂O₅ [14], [16], [19], zeolites [13], [18], [20], [21], phosphates [17] or ZrO₂ [15]. TiO₂ is abundant, inexpensive, widely commercialized and applied as well as supports or catalysts in many transformations in hot water due to its known hydrothermal stability or in photocatalytic transformations. Several studies investigated its acidic properties with the model reaction of DHA (or glyceraldehyde/pyruvaldehyde) conversion into lactic acid [16], [19], [22]. Anatase TiO₂, prepared by sol-gel synthesis with a surface area of 250 m².g⁻¹, was shown to be a very active solid acid to produce lactic acid from pyruvaldehyde in water. This was explained by its high amount of Lewis acid sites, which would not be inhibited by water adsorption, by contrast to Nb₂O₅ whose original Lewis acidity would be partly inactive in water [19]. Note that Nb₂O₅ was described elsewhere to be more efficient than a commercial TiO₂ anatase/rutile in this transformation [16].

Although the very broad applications of TiO₂, we can see in the literature that there is no established agreement even on the original acid base properties of a reference material such as TiO₂ P25 in term of nature, number of sites and strength, investigated with the usual technics in gas phase. For instance, Brønsted acid sites were not detected by FTIR of pyridine adsorption over P25 by some authors [23] nor on pure anatase TiO₂ prepared by sol-gel [19] by contrast to others who detected Brønsted acidity over P25 or other commercial TiO₂ anatase by NH₃ adsorption monitored by FTIR [24]. As regards to the basicity of TiO₂, studies are even more scarce. One can mention the earlier ones of Watanabe et al. who revealed its bifunctionality, presence of acid and base sites over an anatase TiO₂, by gas phase TPD experiments which explained its activity for 5-hydroxymethylfurfural formation from glucose while a rutile TiO₂ was almost inactive [25].

Moreover, we can only see a lack of studies in the literature which would simply correlate the original acid-base properties of TiO₂ oxides as a function of the TiO₂ crystalline structure and/or their morphology in order to explore possible correlations with their (photo)catalytic activities. In this objective, only few attempts were published, based on acid base properties

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

determined in gas phase [26], [27]. Correlations were proposed between the acid strength of Lewis acid sites of pure anatase TiO₂ nanoparticles of different morphology, i.e. with different exposed faces and defects and their photocatalytic efficiencies for dye degradation [28]. Besides, Martra [26] reported that the commercial TiO₂ P25, a mixture of anatase and rutile (80 and 20 %, respectively), would present stronger Lewis acid sites, than another commercial anatase TiO₂ (Merck). In addition, O²⁻ ions with basic characters were detected on P25. These differentiated features, the presence of Lewis acid-base pairs, were tentatively correlated to the different photocatalytic behaviors of the two commercial TiO₂ samples in the gas phase oxidation of toluene [26]. Recently, our team undertook studies to highlight acid-base superficial properties-activities relationships for glucose (photo)catalytic conversion in water catalysed by commercial TiO₂. The acid base properties were investigated in gas phase with pyridine, NH₃ and CO₂ adsorption monitored by FTIR and microcalorimetry [29]. In accordance with the previous mentioned works, it was shown that the photocatalytic performance of the TiO₂ samples (anatase/rutile) could be linked to their Lewis acid sites density expressed in μmol per square meter and their glucose adsorption capacities in water. Beside their performances in hydrothermal conditions were rather correlated with the TiO₂ basic/acid sites balances.

Ideally, the determination of the TiO₂ acid and base properties workable in water would be required to achieve reliable correlations with the (photo)catalytic performance determined in water. Moreover, it is clear from the above short literature review that parameters such as the TiO₂ crystallographic structure in addition to their morphologies, i.e. their crystallites sizes and their specific surface areas, would determine the TiO₂ acid-base properties. Indeed, due to their different crystalline structures and/or morphologies, TiO₂ can expose different faces and defects with variable Ti⁴⁺/O²⁻ arrangements providing different types and strengths of Lewis acid and base sites which would keep or not their acid and/or base properties in water or even exhibit some Brønsted character. Probing the acid-base properties of TiO₂ samples with different crystalline structures and/or morphologies, in water, in order to highlight correlations with their photocatalytic behavior would represent a real breakthrough.

In this work, with the objective of understanding the catalytic behaviour of the different TiO₂'s crystalline structure (anatase/rutile) with variable specific surface areas, we studied the acidity and basicity of six commercial TiO₂ first using well established methods in gas phase: pyridine, NH₃ and CO₂ adsorption monitored by FTIR and microcalorimetry. This gave reliable information on the nature, the density and strength of the original acidity and basicity of the surface of each TiO₂ samples in absence of moisture. Then, the model reaction of DHA conversion in water was investigated to bring out the TiO₂ samples' water tolerance. Contrary to all expectations, clear correlations were obtained between the DHA disappearance rates and the TiO₂ original basicity also correlated with the initial rate of fructose formation by aldol condensation. This seems to indicate that all the **TiO₂ samples would be water tolerant solid bases**. In agreement with the previous art, lactic acid formation is seen to be linked to Lewis acidity. More precisely, the strongest Lewis acid sites' density is linked to the DHA cascade transformation towards lactic acid, suggesting that **the water tolerance of the TiO₂ Lewis acidity depends on the original Lewis acid sites' strength and density expressed per square meter which would control favourably the competitive triose/water adsorption and isomerization into lactic acid**.

III.2. Materials and methods

III.2.1. Commercial titanium dioxide (TiO₂)

Six commercial TiO₂ with different crystalline phases and different specific surface areas were tested: P25 and P90 which are mixture of anatase and rutile provided by Evonik, two pure anatase: UV100 from Hombikat and HPX-200/v2 from Cristal and two pure rutile: Rut160 from Nanostructured and Amorphous Materials Incorporation and HPX-400C from Cristal. Rut160 was calcined in a muffle oven at 400 °C during 20 hours to eliminate organic pollution from its surface. All the other catalysts were used without any treatment.

III.2.2. X-Ray Diffraction (XRD)

The catalysts' crystalline structures and the sizes of their crystallites were analyzed by XRD using a Bruker D8 Advance diffractometer A25 equipped with a copper anode. Powdered samples were analyzed within a 2θ range of 4 – 80 ° at 0.02 ° per step and with an acquisition time of 96 s per step. The diffractograms were collected by the IRCELYON's XRD Service.

III.2.3. Brunauer-Emmett-Teller surface area (S_{BET}) analysis and pores' size distribution

The catalysts' texture was characterized using nitrogen adsorption/desorption isotherm at -196 °C in a Micromeritics ASAP 2020 device. Before the analysis, the catalysts were degassed at 300 °C (heating rate 5 °C.min⁻¹) during 2 hours.

III.2.4. Pyridine adsorption followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The acid sites types present on the catalysts (Lewis and/or Brønsted) were identified by the adsorption of pyridine followed by FTIR. FTIR spectra were recorded with a Bruker Vector 22 spectrometer in absorption mode with a resolution of 2 cm⁻¹. Catalysts powders were pressed into self-supported pellets. The pellets were placed in an IR pyrex cell equipped with CaF₂ windows and connected to a first vacuum line allowing thermal pretreatment in absence of pyridine pollution, then the cell is connected to a second vacuum pyrex equipment to perform pyridine adsorption and desorption. All the samples were treated under flowing synthetic air (2 L.h⁻¹) during one hour at 150 °C then under secondary vacuum while cooling during one hour. Then, pyridine was adsorbed under saturation vapor pressure at ambient temperature. The pyridine was desorbed for one hour firstly at ambient temperature then at 150 °C for 1 h (to remove the physisorbed pyridine species on the catalyst). FTIR of pyridine adsorption was only used to discriminate between Lewis and Brønsted acid sites: the 19b vibration mode allows to discriminate pyridine coordinated to Lewis acid sites (1450 cm⁻¹) from the pyridinium ion (1550 cm⁻¹). In the presence of physisorbed pyridine molecule, this vibration mode is observed at 1438 cm⁻¹ [30].

III.2.5. NH₃ adsorption monitored by microcalorimetry

The number and strength of acid sites of the catalysts were measured by ammonia adsorption at 80 °C monitored by microcalorimetry using a Tian-Calvet calorimeter (MS80 Setaram) coupled with a volumetric equipment for isotherms measurement. This technique allows to measure the differential heats of adsorption evolved for small and known amounts of ammonia molecules adsorbed on the catalyst surface. This energy depends on the strength of acid sites present on the catalyst surface. The total amount of acid sites is deduced from the isotherms (intersection of the tangent to the Y axis). 30 mg of each catalyst was placed in a glass cell and pretreated at 150 °C for 5 hours under secondary vacuum (heating rate of 2 °C.min⁻¹). The cell was then placed in the Tian-Calvet calorimeter stabilized at 80 °C for a night

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water and coupled with a volumetric equipment. Finally, successive doses of ammonia were brought into contact with the catalyst while the heats of adsorption were recorded.

III.2.6. CO₂ adsorption monitored by microcalorimetry

The number and strength of the basic sites of the catalysts were measured by the same calorimetric technique but using carbon dioxide as a probe and the adsorption was done at 30 °C. The catalysts (50 mg) were treated exactly as for the acid sites quantification, following the same pretreatment procedure.

The total amount of basic sites is deduced from the isotherms (intersection of the tangent to the Y axis).

III.2.7. Dihydroxyacetone (DHA) conversion in water

The reactions were conducted in a three-neck round bottom flask (250 mL) equipped with a water condenser, a temperature sensor and a rubber septum. At first, water and catalyst (10 g.L⁻¹) were placed in the flask (total volume of 200 mL) and heated at 90 °C in a controlled temperature oil bath and agitated by a magnetic stirrer. When the temperature stabilizes, DHA powder was added (t=0) and the reactions were conducted during 400 minutes. The DHA initial concentration was 0.1 mol.L⁻¹. Samples were taken with a 1 mL syringe through the septum and analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC): Shimadzu Prominence system equipped with a refractive index detector (RID), a photometric diode array detector (PDAD) and a COREGEL 107H column to quantify the products and the residual substrate (DHA) (Figure S. III. 1).

III.3. Results and discussion

III.3.1. Catalysts characterization

The XRD patterns of the six commercial TiO₂ catalysts shown in Figure III. 1 confirmed that P25 and P90 are mixtures of anatase and rutile crystalline phases, UV100 and HPX-200/v2 are pure anatase and Rut160 and HPX-400C are pure rutile. From XRD measurement, the catalysts' crystallite size was determined and given in Table III. 1. It was around 8 nm for UV100 and Rut160, around 12 nm for P90 and HPX-200/v2, around 16 nm for HPX-400C and around 20 nm for P25. The crystallite size of UV100 and P25 were in agreement with those determined by Arana and al. [24].

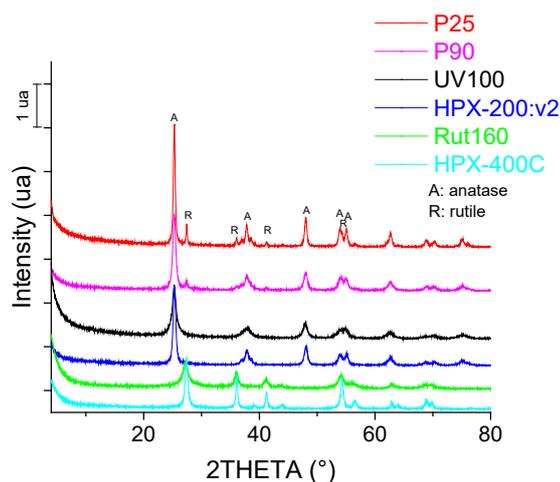


Figure III. 1: Diffractogram of commercial TiO₂ samples.

Table III. 1: Surface areas and crystallites sizes of commercial TiO₂ samples.

	S_{BET}^1 (m ² /g)	Crystallites size ² (nm)
P25	55	18.1
P90	115	11.6
UV100	300	7.5
HPX-200/v2	96	13.1
Rut160	175	8.5
HPX-400C	85	16.4

¹ pretreatment: 2 h at 300 °C under vacuum (heating rate: 5 °C.mn⁻¹), ² from XRD patterns.

The isotherms shown in Figure III. 2 present the same feature, the presence of a hysteresis loop at high relative pressure, likely linked with the presence of large mesopores, formed by inter-particles voids. UV100 and Rut160 present also micropores as indicated by the significant N₂ adsorption at very low relative pressure. As shown in Table III. 1, the BET surface areas of P90 (mixture of anatase and rutile), HPX-200/v2 (anatase) and HPX-400C (rutile) were almost similar, around 100 m².g⁻¹. Those of UV100 (300 m².g⁻¹) and Rut160 (175 m².g⁻¹) were the highest likely explained by the presence of micropores. That of P25 was the lowest (55 m².g⁻¹).

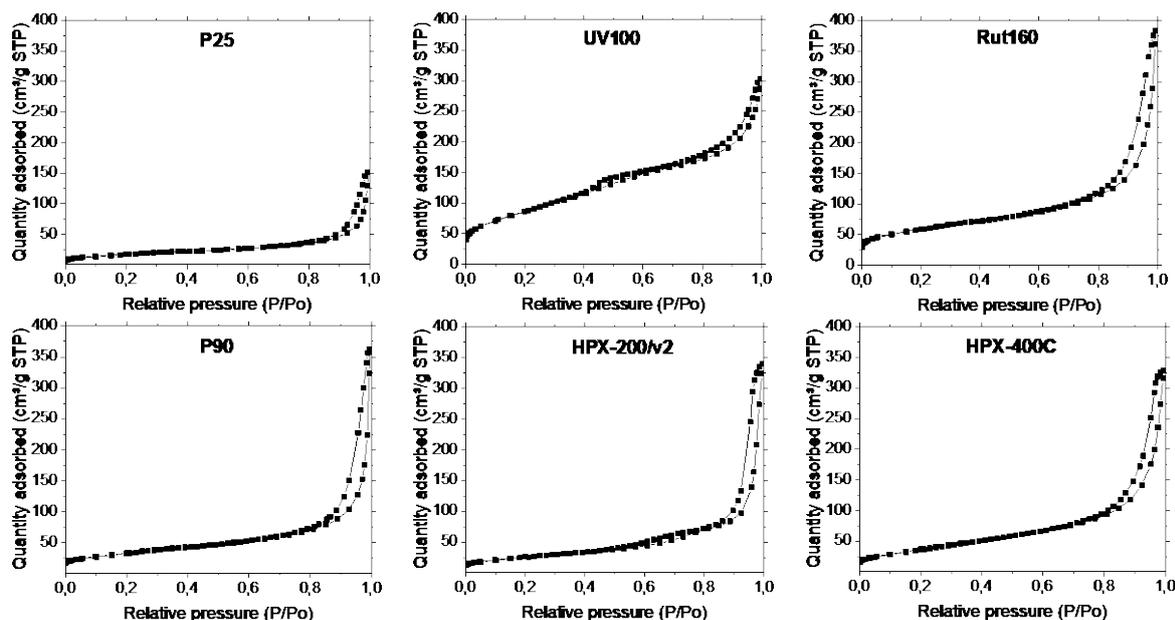


Figure III. 2: N₂ adsorption/desorption isotherm of the commercial TiO₂ samples*.

*Catalyst pretreatment: 300 °C for 2 h (heating rate: 5 °C.mn⁻¹)

III.3.2. Catalysts' acidity

The catalysts' acidity was first studied by pyridine adsorption followed by FTIR to identify the acid sites types, Lewis vs Brønsted. The different FTIR spectra obtained after pyridine adsorption on TiO₂ dehydrated at 150 °C, then successive desorption at ambient temperature and 150 °C, are shown in Figure III. 3. All the catalysts exhibited band at 1445 and 1610 cm⁻¹ that correspond to the vibrations characteristic of pyridine coordinated to the catalyst's Lewis acid sites. The spectra show also band at 1490 cm⁻¹ common to the vibration of pyridine coordinated to the catalyst's Lewis acid sites and pyridinium ions. The band observed at 1575 cm⁻¹ was previously ascribed to the vibration pyridine linked by hydrogen bonds to the catalysts surface [30]. However, no peak at 1545 cm⁻¹, corresponding to the vibration of pyridinium ions that could be formed in the presence of Brønsted acid sites, are clearly observed. Over Rut160 and P25, if present, the vibration is hardly detected from the baseline. Thus, from our FTIR study of pyridine adsorption on TiO₂ samples dehydrated at 150 °C, one can conclude that all the six characterized TiO₂ sample have only Lewis acid sites in agreement with previous investigations [19], [23]. Our study doesn't demonstrate the presence of Brønsted acidity on these anatase and/or rutile TiO₂ samples in contrary to others [24].

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

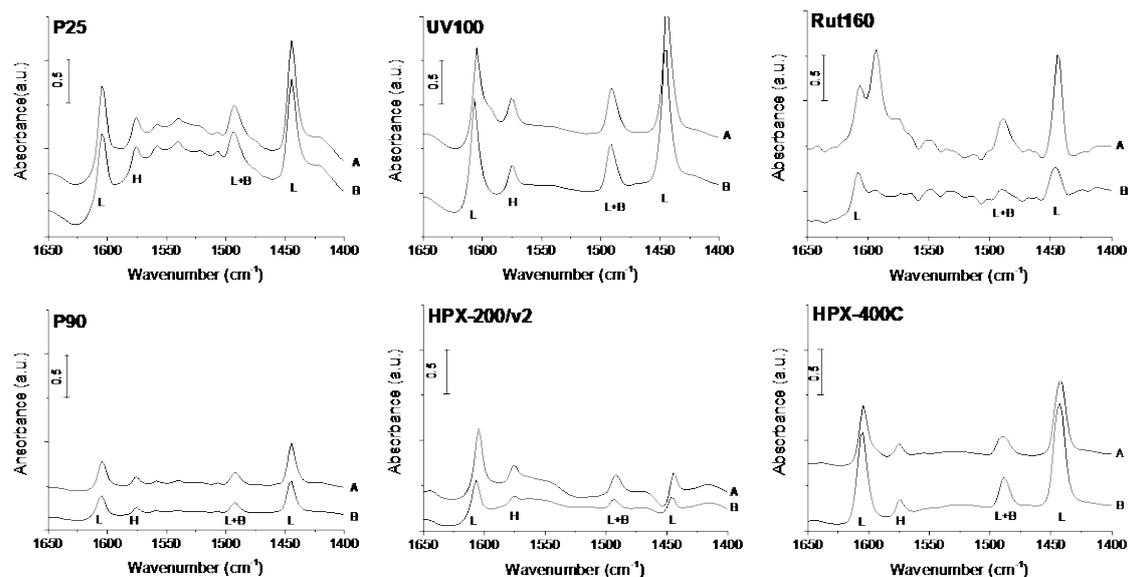


Figure III. 3: Different infrared spectra of pyridine adsorption on P25, P90, UV100, HPX-200/v2, Rut160 and HPX-400C: (A) spectra of catalyst saturated with pyridine vapor at ambient temperature, then 1 hour of pyridine desorption at ambient temperature and (B) spectra after 1 hour of pyridine desorption at 150 °C.

Conditions: Prior pyridine adsorption, TiO₂ self-supported pellets were vacuum treated for 1 h at 150 °C (reference spectra), Normalized spectra to 100 mg

The catalyst's acidity study was then completed by NH₃ adsorption monitored by microcalorimetry coupled to NH₃ adsorption isotherms measurements: a precise and reliable technique to determine the total number of acid sites and their strength distribution. As determined by the adsorption of pyridine followed by FTIR, all the catalysts have only Lewis acid sites so the adsorption of NH₃ monitored by microcalorimetry measures the amount and the density of Lewis acid sites.

The isotherms of NH₃ adsorption of all the samples dehydrated at 150 °C are compared in Figure III. 4. A and the corresponding calorimetric curves are displayed in Figure III. 4.B. The pure anatase TiO₂, UV100, which exhibits also the highest BET surface area of 300 m².g⁻¹, has more than twice acid sites amounts than the other materials, around 900 μmol.g⁻¹. At the opposite, P25, made of a mixture of anatase and rutile phases with the lowest BET surface area, has the lowest amount of acid sites, around 200 μmol.g⁻¹. Total acid sites amount between 240 and 410 μmol.g⁻¹ are measured on the other TiO₂ samples which also present intermediate BET surface areas. Since the samples have quite different specific surface areas, the calorimetric curves are compared as a function of the acid site density, expressed in μmol NH₃ per square meter (Figure III. 4.B). The calorimetric curves of all the catalysts except Rut160 and HPX-400C show quite equivalent pseudo plateaus which indicated the presence of many acid sites of homogeneous acid strength with heat of NH₃ adsorption between 120 kJ.mol⁻¹ and 140 kJ.mol⁻¹ for P25, P90, HPX-200/v2 and UV100. HPX-400C presents a calorimetric curve well above the previous ones, with the presence of stronger acid sites, of homogeneous strength, characterized by a longer pseudo-plateau between 125 and 155 kJ.mol⁻¹. By contrast, the calorimetric curve of Rut160 shows a continuous decrease of the heat of ammonia adsorption with the ammonia coverage which indicates the presence of a more heterogeneous surface in terms of strength with significant lower acid strength.

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

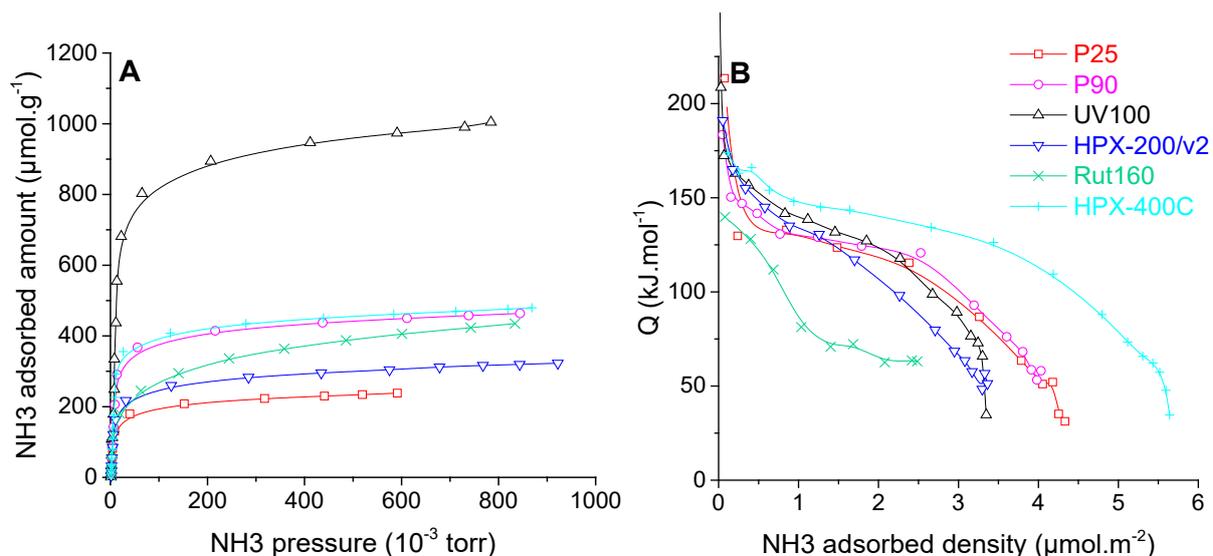


Figure III. 4: Ammonia adsorption on TiO₂ isotherms (A) and calorimetric curves (B).

Conditions: TiO₂ samples pre-treated at 150 °C under secondary vacuum for 5 h, NH₃ adsorption performed at 80 °C.

Except Rut160, all the TiO₂ samples present few very strong acid sites with heat of ammonia adsorption higher than 150 kJ.m⁻². So, to tentatively understand the effect of catalyst's crystalline phase and/or the crystallites' size on the TiO₂ acidity, the acid sites densities (acid sites amount divided by the catalysts surface area) were compared in Table III. 2. As shown in Table III. 2, catalysts containing only anatase (UV100 and HPX-200/v2) or mainly anatase (80 %) (P25 and P90) have acid sites densities around 3 μmol.m⁻² with close acid strength distribution. This would indicate that the Lewis acidity of anatase TiO₂ would not be sensitive to the structure (crystallites size). On the contrary, one can observe quite different acid site density on pure rutile TiO₂: around 1.4 μmol.m⁻² and 5 μmol.m⁻² for Rut160 and HPX-400C, respectively. Since HPX-400C that has crystallites size around 16 nm is more acidic than Rut160 that has smaller crystallites (8.5 nm), one could suggest that the acidity of rutile TiO₂ would be structure sensitive and the Ti⁴⁺ exposed on the extended surfaces of the rutile TiO₂ HPX-400C would make it more acidic than the rutile TiO₂ Rut160.

Table III. 2: Catalyst's acid/basic sites amounts and densities.

	Acid sites amount (μmol.g ⁻¹)	Acid sites density (μmol.m ⁻²)	Basic sites amount (μmol.g ⁻¹)	Basic sites density (μmol.m ⁻²)	Acid/Base sites ratio
P25	200	3.6	10	0.18	20
P90	400	3.5	15	0.13	27
UV100	900	3	120	0.4	7.5
HPX-200/v2	275	2.9	20	0.2	13.7
Rut160	240	1.4	40	0.23	6
HPX-400C	410	4.8	85	1	4.8

Conditions: TiO₂ samples pretreated at 150 °C under secondary vacuum for 5 h, NH₃ adsorption performed at 80 °C, CO₂ adsorption performed at 30 °C.

III.3.3. Catalysts basicity

The catalysts' basicity was studied in gas phase by carbon dioxide adsorption monitored by microcalorimetry. The CO₂ adsorption isotherms (Figure III. 5.A) show that anatase UV100, which has the highest BET surface (300 m².g⁻¹), had the highest amount of basic sites (120 μmol.g⁻¹), then the rutile catalysts (HPX-400C and Rut160) had an intermediate basicity (85 and 40 μmol.g⁻¹, respectively) not correlated with their surfaces (85 vs 175 m².g⁻¹). Anatase HPX-200/v2 and anatase/rutile catalysts (P25 and P90) had the lowest basic sites amounts, <25 μmol.g⁻¹. Since the different TiO₂ samples have different surface areas, the calorimetric curves are also displayed as a function of the basic sites densities (basic sites amount divided by the catalysts surface area). HPX-400C (rutile) and UV100 (anatase) showed by far the highest basic sites density with a significant proportion of very weak basic sites in the case of HPX-400C, with Q_{diffCO₂} between 40 and 80 kJ.mol⁻¹. As shown in Table III. 2, the other catalysts had lower basic sites densities, < 0.23 μmol.m⁻².

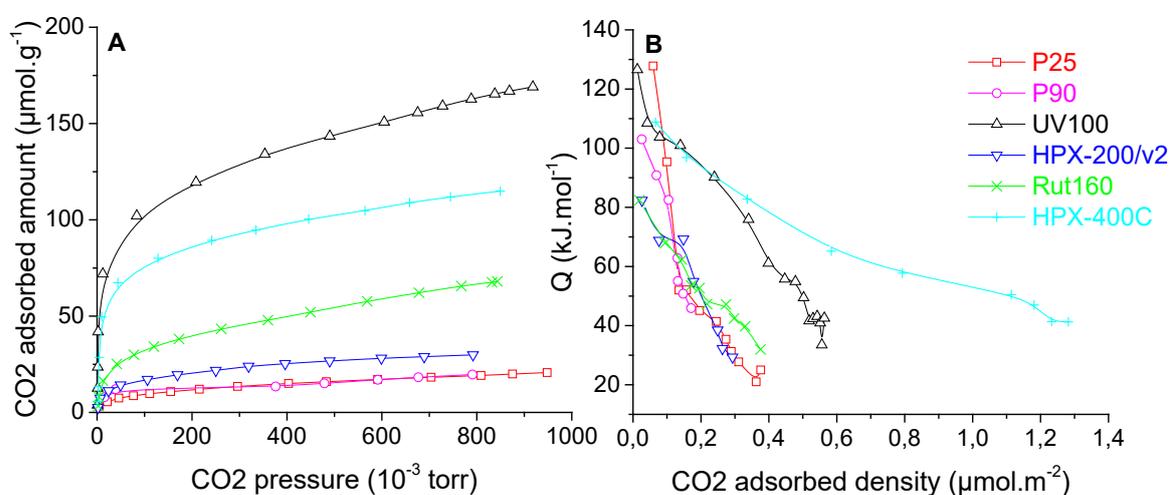


Figure III. 5: Carbon dioxide adsorption on TiO₂ isotherms (A) and calorimetric curves (B).

Conditions: TiO₂ samples pre-treated at 150 °C under secondary vacuum for 5 h, CO₂ adsorption at 30 °C.

The calorimetric curves of the six catalysts (Figure III. 5.B) showed a progressive decrease of CO₂ adsorption's heat with the CO₂ coverage which indicates the presence of basic sites with different strength, i.e. quite heterogeneous surfaces in terms of basic strength.

From these value, one can only conclude the absence of correlation between the basic properties and the TiO₂ structure nor the crystallites sizes or specific surface areas.

However, the acid/base balance, reported in Table III. 2 seems to differentiate the anatase from rutile phase, the rutile TiO₂ surfaces appear to exhibit the lowest acid/base balance with ratio close to 5. While the highest acid/base ratio, between 7.5 and 27, are measured for the pure anatase or the anatase/rutile mixture.

Note that the surface acid/base balance does not seem to depend on the morphology of the TiO₂ samples.

III.3.4. Model reaction of DHA conversion in water

As discussed above, the model reaction of DHA conversion in water was investigated in the presence of the six TiO₂ samples with different crystalline structures and/or morphologies.

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

Our initial goal was to determine, a priori, their Lewis acid sites tolerance to water since it is largely accepted that the DHA conversion would proceed via an acid catalyzed cascade transformation producing first pyruvaldehyde and then Lactic acid in the presence of Lewis acid sites workable in water. Scheme III. 1 represents the largely accepted mechanism of DHA transformation.

Figure III. 6 shows the DHA conversion as a function of time in the presence of the six TiO₂ catalysts. Among the most active TiO₂ samples, pure rutiles HPX-400C and Rut160 led to DHA conversions around 90 % and 80 %, respectively, after 400 min of reaction while UV100 (pure anatase) converted also ~80% of DHA during the same reaction time. The anatase/rutile mixture, P25, appears as the less active TiO₂, leading to the DHA conversion of ~40 % at the reaction end. The other rutile-anatase mixture (P90) is slightly more active with ~60 % DHA conversion after 400 min similarly to HPX-200/v2 (a pure anatase TiO₂). Apparently, the TiO₂ activity ranking is not correlated with the TiO₂ crystalline phase. Also, this ranking has no link with their BET surface areas. In fact, the most active sample TiO₂ (HPX-400C), with a BET surface area of 85 m².g⁻¹, is more active than UV100 and Rut160 of respective surfaces areas of 300 and 175 m².g⁻¹.

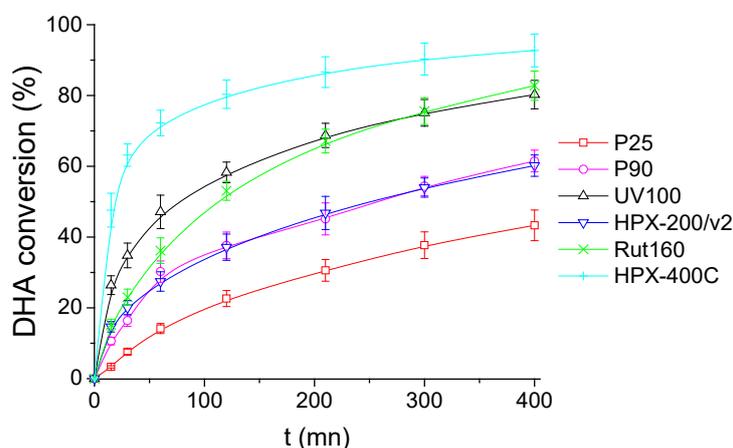


Figure III. 6: DHA conversion's time course in the presence of the six TiO₂.

Conditions: T= 90 °C, P=1 atm, V_{water}= 200 mL, [DHA]= 0.1 mol.L⁻¹, [TiO₂]=10 g.L⁻¹.

Since we have determined above the original acid and base properties of the TiO₂ samples, using established methods in gas phase, we searched possible correlations between the initial rate of DHA conversion and the total amount of acid sites (μmol.g⁻¹) or the total acid sites densities (μmol.m⁻²) in order to take into account the samples' surfaces variability. No link was observed between the initial rate of DHA conversion and the acidity of the samples determined in gas phase (Figures S. II. 2 and 3). Similarly, we can also see that there is no relation between the initial DHA disappearance rates and the total amount of acid and base sites expressed per g of catalyst or per surface unit (Figures S. II. 4 and 5). The best fit appears with the total basic sites density (Figure III. 7) while the correlation is less satisfactory with the total amount of basic sites expressed in μmol.g⁻¹ (Figure S. III. 6).

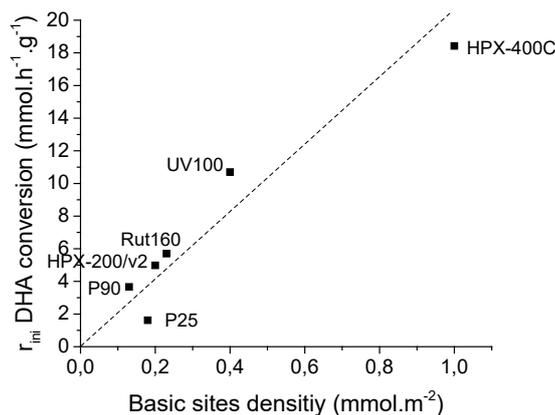


Figure III. 7: Linear increase of initial rate of DHA conversion with TiO₂'s basic sites density.

We are thinking that these results are of peculiar significance. Indeed, the absence of correlation with the acidity of the TiO₂ determined in gas phase samples might be explained by the variability of the acid sites tolerance as a function of the TiO₂ crystallinity or morphologies. On the contrary, the linear relation between the DHA disappearance and the original basicity, as established in gas phase, could indicate that:

- 1) TiO₂ samples would be water tolerant solid bases whatever be their crystalline structure or morphologies (structure insensitive).
- 2) at variance to the most of the established mechanism of DHA conversion in water, the first efficient initial activation step of DHA conversion over TiO₂ samples would be a base catalyzed one.

Moreover, the best correlation was found with the basic sites density expressed per $\mu\text{mol.m}^{-2}$ and not the total amount of basic sites expressed per $\mu\text{mol.g}^{-1}$. This means that the initial step would require the proximity of the basic sites to favor multidentate adsorption of DHA in the case of a monomolecular mechanism or this would indicate the occurrence of a bimolecular mechanism where the proximity of the absorbed species is favorable.

The evolutions of the products yield with the DHA conversion are presented in Figure III.8. On the most active catalysts, HPX-400C, Rut160 and UV100, the formation of fructose appears as an important initial pathway in the transformation of DHA in addition to PA formation. However, whereas on Rut160, the formation of fructose is the main route, on HPX-400C, as more fructose as PA are generated and on UV100 the formation of PA is slightly favored. On all the other TiO₂ (HPX-200/v2, P25 and P90), the initial formation of PA is the main chemical pathway. Glyceraldehyde and glucose are detected as minor products. With the reaction progress, the fructose yield declines over the previous catalysts. We can note a parallel increase of glucose formation but it cannot balance the fructose disappearance in particular over HPX-400C. **The initial formation of fructose is in agreement with the observed link between the DHA disappearance and the basic sites density.** Indeed, fructose, which is C6 sugar, can be formed by aldol condensation reaction from the trioses DHA and the glyceraldehyde (easily formed by DHA isomerization). Both reactions, aldol condensation and the aldo-ketose isomerization responsible as well for fructose-glucose and DHA-glyceraldehyde isomerization are base catalyzed steps [31], [32]. **Likewise, a linear increase**

of initial rates of hexoses formation with the basic sites densities can be drawn (Figure III. 9).

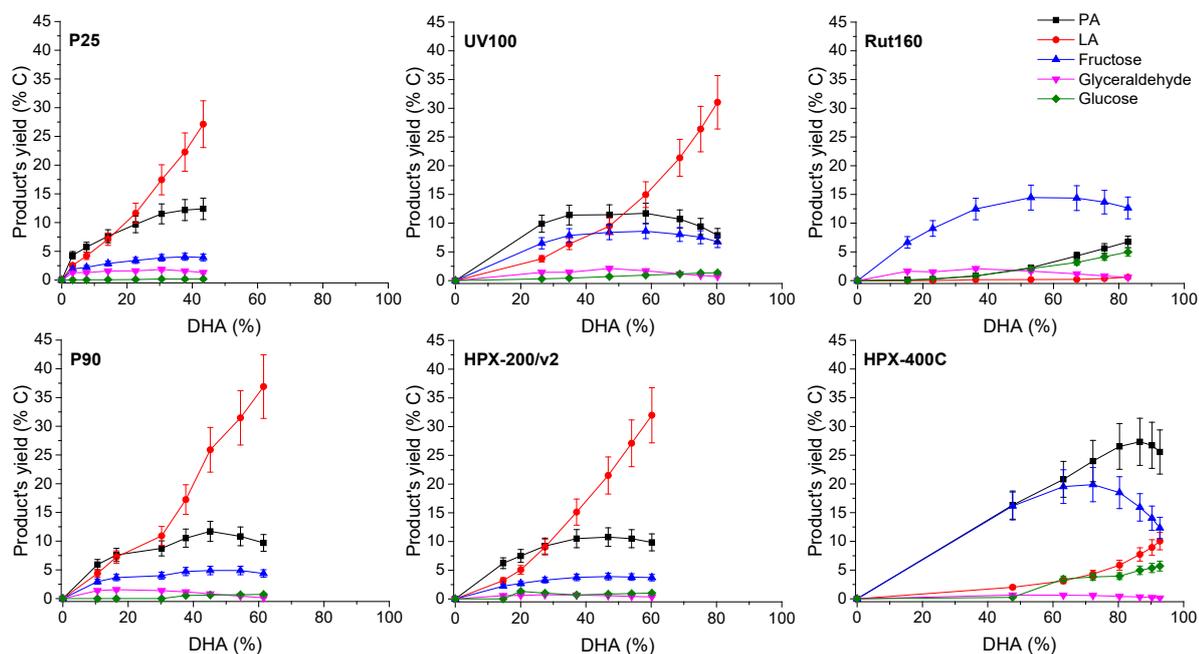


Figure III. 8: Evolution of products' yield with DHA conversion in the presence of the six TiO_2 s.

Conditions: $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air} = 1\text{ atm}$, $V_{water} = 200\text{ mL}$, $[\text{DHA}] = 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

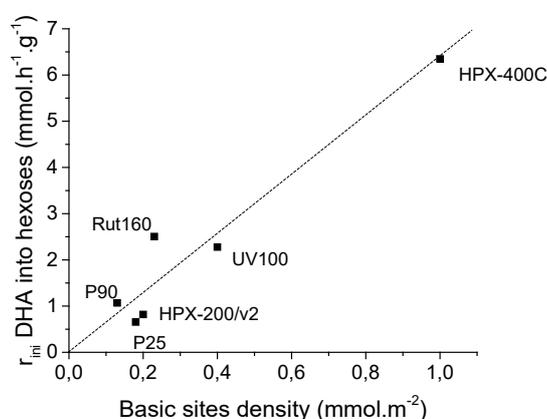


Figure III. 9: Increase of initial rate of hexoses formation with TiO_2 's basic sites density.

Besides, the less active materials (P25, P90 and HPX-200/v2) presented activities consistent with the previous art (Figure III. 8): the initial formation of PA via DHA dehydration, which slows down with the reaction progress while the LA yield continuously increased. This fits well with the generally accepted mechanism which involves first an acid catalyzed (*Brønsted or Lewis*) DHA dehydration and then its rehydration into LA in presence of Lewis acids sites workable in water [11], [33]. However, it is interesting to note that LA is rapidly formed. At a DHA conversion lower than 10 %, the amount of LA is already practically equivalent to the formation of PA. Such kinetic profile was already reported over a solely Lewis acid catalyst workable in water such as $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, capable to catalyze as well DHA dehydration and isomerization [33]. Most likely, the two steps, DHA dehydration into PA and its further

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

rehydration into LA occurs solely on the Lewis acid sites of TiO₂ which have kept efficiency in water. Presumably, this would suggest that the successive transformation of pyruvaldehyde into LA would not be the rate limiting step when only Lewis acids sites are involved. LA achieved a maximum yield of ~40 % over P90 after 6 h corresponding to a selectivity of about 60 % at a DHA conversion of 60 % against less than 5 % for pure rutile. Let us remark, that this LA yield is almost twice lower to that obtained in a presence of a bifunctional Brønsted-Lewis solid acid such as ortho Nb₂O₅ but is twice the LA acid yield obtained over a pure soluble Lewis acid Sc(OTf)₃ (at 60 % of conversion) [33]. Note that fructose, glucose, and glyceraldehyde were detected over all these catalysts but in low proportions over the less active catalysts. The aldo-ketose isomerization was reported to be catalyzed as well by basic or Lewis acid sites [31], [34].

Again, we tried to highlight an expected relationship between the initial rates of PA and LA formation and the catalyst acidity. The absence of link between the initial rate of PA and LA formation with the total amount of acid sites determined in gas phase expressed per g of catalyst is evidenced by Figure S. III. 7. Again, the initial formation of PA and LA matches more with the total acid site density determined in gas phase and expressed in μmol per m²: Figure III. 10 shows a progressive increase of the initial rates of PA and LA formation with the rise of the total acid sites densities. This could have various explanations:

- 1) A surface with enhanced proximity between the acid sites could be less inhibited by water adsorption if the DHA adsorption would require several adsorption sites. In other words, a surface with a higher density of Lewis acid sites would favor the competitive adsorption of triose sugars as regards to water, i.e. this type of surface would be more water tolerant when a triose sugar conversion is concerned. This observation is consistent with our previous observation of the improved adsorption of glucose on TiO₂ samples which have a high density of original Lewis acid sites (determined in gas phase) [29].
- 2) Disagreeing with most of the previous art, this could also indicate that DHA dehydration-isomerization into pyruvaldehyde and lactic acid could proceed via a bimolecular mechanism with the intermediate formation of dimeric intermediates as suggested in a recent paper [17].

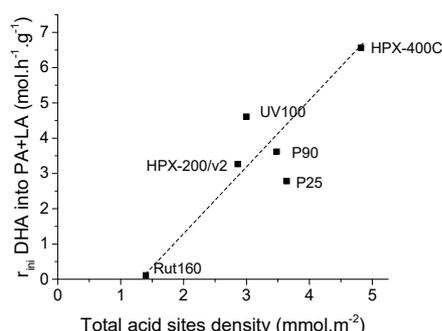


Figure III. 10: Increase of initial rates of pyruvaldehyde and lactic acid formation with TiO₂'s total acid sites density.

It is also worth noticing that the dashed linear line which is simply a guide for eyes to highlight the progressive increase of initial PA and LA rates formation doesn't pass through the origin point but crosses the X axis at a value ~1.5 μmol.m⁻². Presumably, this could be consistent with the assumption that the water tolerance of the TiO₂ surface as regards to triose sugar adsorption and then its conversion would require a minimum density of Lewis acid sites. Below this limit, the water/triose competitive adsorption would be favorable to water adsorption

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

and a TiO₂ surface would appear as less water tolerant. As a matter of fact, when we plot the initial rate of PA and LA formation against the acid sites density of the strongest original acid sites, characterized by a heat of ammonia adsorption higher than 130 kJ.mol⁻¹ as determined by microcalorimetry, the dashed line goes through the origin (Figure III. 11).

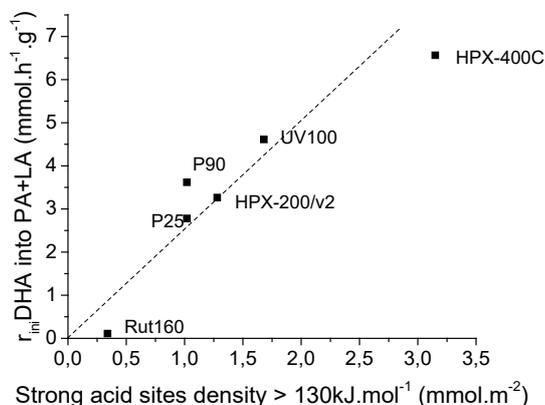


Figure III. 11: Linear increase of the initial rates of pyruvaldehyde and lactic acid formation with TiO₂'s original strong acid sites density (sites with heat of ammonia adsorption > 130 kJ.mol⁻¹ as determined by calorimetry of ammonia adsorption).

This better correlation would suggest that an additional parameter would intervene for a more efficient adsorption/conversion of triose sugar in water. The higher the strength of the original Lewis acid sites, the more efficient would be the coordination of triose sugar as regards to neutral water.

Lactic acid yields as a function of DHA conversion percentages are illustrated in Figure III. 12. It may be seen that, at a given DHA conversion percentage, LA yield was the highest for P25, intermediate for the other anatase TiO₂ catalysts (pure or mixtures) and almost nil for rutile TiO₂ (Rut160 and HPX-400C).

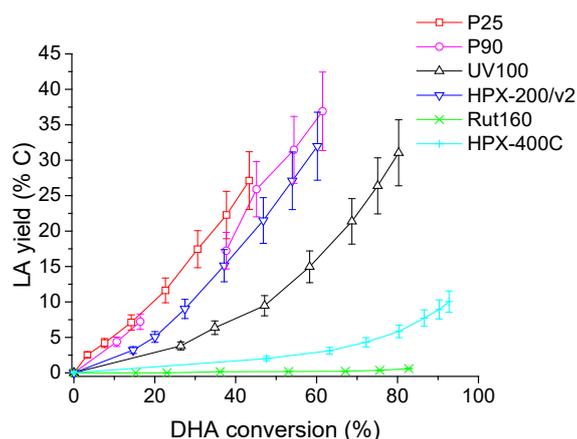


Figure III. 12: Evolution of lactic acid (LA) yield with DHA conversion in the presence of the six TiO₂.

It is also interesting to note that the sum of the products yields detected by HPLC is significantly lower than the DHA conversion level on the three most active catalysts (HPX-400C, Rut160 and HPX-200/v2) i.e. the catalysts which are not selective in LA. Most likely, the lack to the carbon balance must be oligomers, soluble or not in water, consistent with the colored reaction media obtained with the most active catalysts. Note that bad carbon balance

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

are often observed in the previous published work and that was previously ascribed to catalyst coking or oligomers formations in some cases [20]. We plotted the sum of these undetected products (most likely oligomers not detected by HPLC) and hexoses selectivities and the sum of PA and LA selectivities at equivalent DHA conversion level (40 %) in Figure III. 13. The progressive increase of hexoses+oligomers selectivities against the progressive decrease of PA+LA selectivities is observed. This opposite behavior appears to be roughly linked to the original acid/base balance measured on the TiO₂ samples (Figure III. 13). The rutile TiO₂, characterized by the lowest acid/base balance (Table III. 2) was among the most active TiO₂ for DHA conversion but led also to the worst carbon balance. This is most likely due to the formation of products not analyzed by HPLC and formed by successive condensation of hexoses/trioses easily catalyzed by the high densities of basic sites.

To rationalize all the above reported correlation between the original acid or base properties of the TiO₂ samples and their activities/selectivities in the reaction of DHA conversion in water, a mechanism is proposed (Scheme III. 2) which involves two opposite pathways: one catalyzed by basic sites leading to fructose and further oligomers and the other one promoted by strong Lewis acid sites leading to DHA isomerization into LA. The equilibrium between these two ways depends on the acid/base balance.

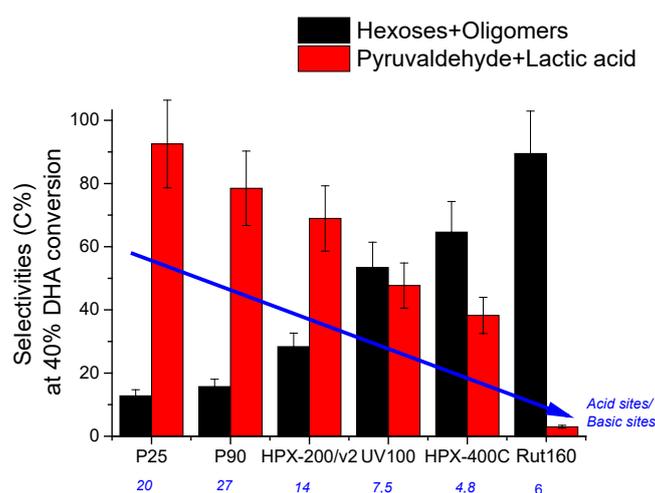
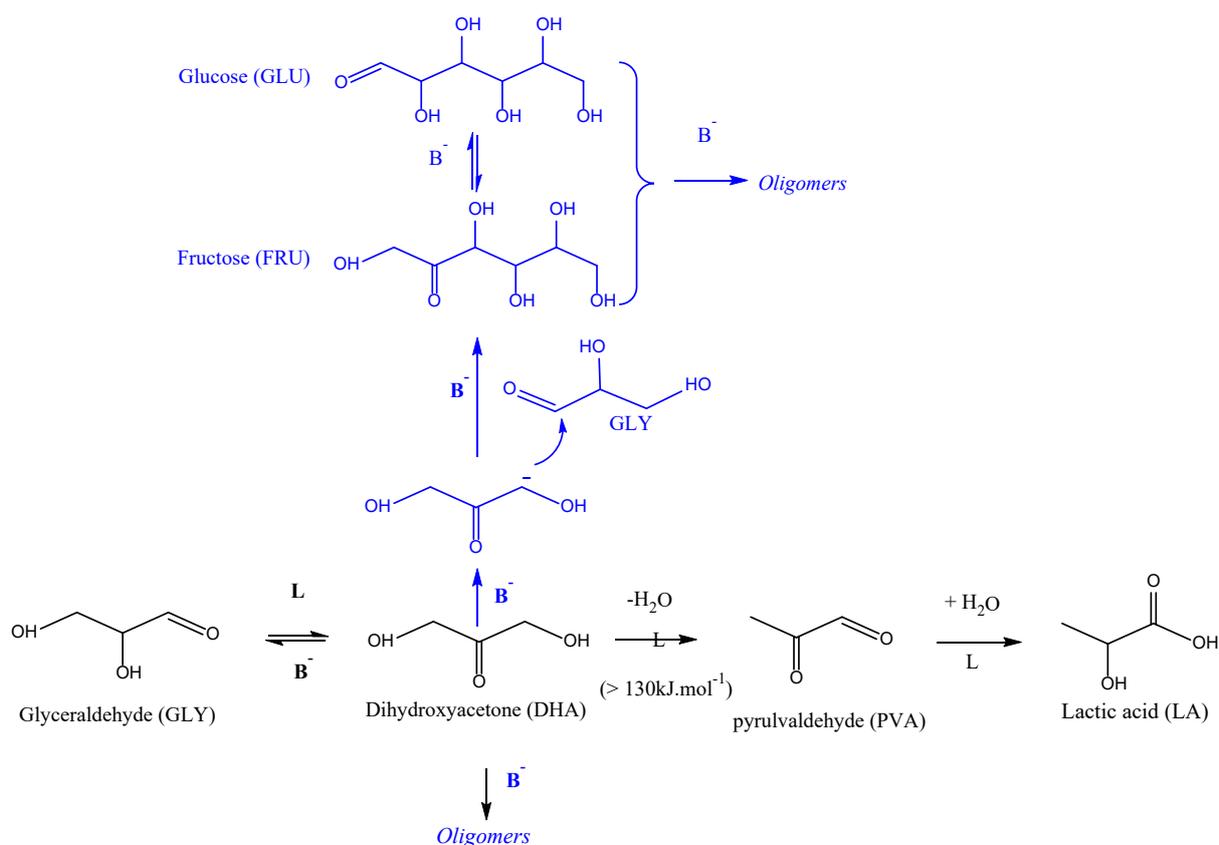


Figure III. 13: Opposite evolutions of hexoses+oligomers (undetected products) and PA+LA selectivities (at 40 % DHA conversion) roughly correlated to TiO₂'s acid/base ratio balance.

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

Scheme III. 2: Proposed mechanism which would prevail on the bifunctional Lewis acid-base surface of anatase and/or rutile TiO₂.



Conclusion

To conclude, six TiO₂ catalysts were characterized by different methods to determine correlation between their acid-base properties and their morphology in the aim of understanding their (photo)catalytic activity studied elsewhere.

First, well established methods in gas phase (pyridine, NH₃ and CO₂ adsorption monitored by FTIR and microcalorimetry) showed that all the TiO₂ have only Lewis acid sites (no Brønsted acid sites) and have acid and basic sites with different amounts (μmol/g), densities (μmol/m²) and strength. The acidity and basicity don't depend on the catalyst' specific surface area nor on its crystalline phase. However, rutiles (Rut160 and HPX-400C) have lower acid/basic sites balance than TiO₂ containing anatase (P25, P90, UV100 and HPX-200/v2).

Then, the TiO₂ catalysts' sites tolerance to water was studied by means of the model reaction of dihydroxyacetone (DHA) conversion in water. DHA rate disappearance doesn't depend on TiO₂ crystalline phase nor on TiO₂ specific surface area. However, it depends on the density of TiO₂' basic sites that catalyse efficiently DHA aldol condensation into hexoses (fructose and glucose) and that are shown to be water tolerant. In another hand, DHA transformation gave also pyruvaldehyde and lactic acid with initial rate formation proportional to the density of acid sites especially the strongest ones. Meaning that the more the Lewis acid sites are strong, the more DHA is better adsorbed than water on TiO₂ surface. And so, the more acid sites are strong, the more they are tolerant to water.

Chapitre III : TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water

Finally, DHA transformation in water may proceed by two opposite pathways: to aldol condensation products in presence of TiO₂ (rutiles) with the lowest acid/base balance and to pyruvaldehyde and lactic acid in presence of TiO₂ with the highest acid/base balances.

Therefore, the commercial TiO₂ catalysts are efficient acid-base catalysts workable in water and they could be interesting catalysts for the valorization of biomass with hydrothermal processes.

Acknowledgements

The authors acknowledge the French ANR agency for its financial support.

References

- [1] M. Che, J. C. Vadrine, *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*. John Wiley & Sons, 2012.
- [2] M. Hara, « Heterogeneous Lewis Acid Catalysts Workable in Water », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 87, n° 9, p. 931-941, sept. 2014, doi: 10.1246/bcsj.20140131.
- [3] Z. Wang, P. Fongarland, G. Lu, N. Essayem, « Reconstructed La-, Y-, Ce-modified MgAl-hydrotalcite as a solid base catalyst for aldol condensation: Investigation of water tolerance », *J. Catal.*, vol. 318, p. 108-118, oct. 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2014.07.006.
- [4] M. Guisnet, P. Bichon, N. S. Gnep, N. Essayem, « Transformation of propane, n-butane and n-hexane over H3PW12O40 and cesium salts. Comparison to sulfated zirconia and mordenite catalysts », p. 8.
- [5] N. Essayem, Y. Ben Taârit, C. Feche, P. Y. Gayraud, G. Sapaly, C. Naccache, « Comparative study of n-pentane isomerization over solid acid catalysts, heteropolyacid, sulfated zirconia, and mordenite: dependence on hydrogen and platinum addition », *J. Catal.*, vol. 219, n° 1, p. 97-106, oct. 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(03)00162-3.
- [6] C. Drouilly *et al.*, « Role of oxygen vacancies in the basicity of ZnO: From the model methylbutynol conversion to the ethanol transformation application », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 453, p. 121-129, févr. 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2012.11.045.
- [7] M. Guisnet, L. Pinard, « Characterization of acid-base catalysts through model reactions », *Catal. Rev.*, vol. 60, n° 3, p. 337-436, juill. 2018, doi: 10.1080/01614940.2018.1446683.
- [8] A. M. Frey *et al.*, « Influence of base strength on the catalytic performance of nano-sized alkaline earth metal oxides supported on carbon nanofibers », *J. Catal.*, vol. 305, p. 1-6, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.04.019.
- [9] M. Karaki, A. Karout, J. Toufaily, F. Rataboul, N. Essayem, B. Lebeau, « Synthesis and characterization of acidic ordered mesoporous organosilica SBA-15: Application to the hydrolysis of cellobiose and insight into the stability of the acidic functions », *J. Catal.*, vol. 305, p. 204-216, sept. 2013, doi: 10.1016/j.jcat.2013.04.024.
- [10] D. Mei, J. A. Lercher, « Effects of Local Water Concentrations on Cyclohexanol Dehydration in H-BEA Zeolites », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 41, p. 25255-25266, oct. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07738.
- [11] E. Jolimaitre, D. Delcroix, N. Essayem, C. Pinel, M. Besson, « Dihydroxyacetone conversion into lactic acid in an aqueous medium in the presence of metal salts: influence of the ionic thermodynamic equilibrium on the reaction performance », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, n° 5, p. 1349-1356, mars 2018, doi: 10.1039/C7CY02385E.
- [12] L. Vilcocq, R. Koerin, A. Cabiac, C. Especel, S. Lacombe, D. Duprez, « New bifunctional catalytic systems for sorbitol transformation into biofuels », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 148-149, p. 499-508, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.11.016.
- [13] E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. S. Holm, J. Xiong, R. M. West, C. H. Christensen, « Zeolite-catalyzed isomerization of triose sugars », *ChemSusChem*, vol. 2, n° 7, p. 625-627, 2009, doi: 10.1002/cssc.200900099.
- [14] Y. Koito, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, « Efficient Conversion of Pyruvic Aldehyde into Lactic Acid by Lewis Acid Catalyst in Water », *Chem. Lett.*, vol. 42, n° 8, p. 873-875, 2013, doi: 10.1246/cl.130319.

- [15] E. M. Albuquerque, L. E. P. Borges, M. A. Fraga, C. Sievers, « Relationship between Acid-Base Properties and the Activity of ZrO₂-Based Catalysts for the Cannizzaro Reaction of Pyruvaldehyde to Lactic Acid », *ChemCatChem*, vol. 9, n° 14, p. 2675-2683, juill. 2017, doi: 10.1002/cctc.201700305.
- [16] K. M. A. Santos, E. M. Albuquerque, L. E. P. Borges, M. A. Fraga, « Discussing Lewis and Brønsted acidity on continuous pyruvaldehyde Cannizzaro reaction to lactic acid over solid catalysts », *Mol. Catal.*, vol. 458, p. 198-205, 2018, doi: 10.1016/j.mcat.2017.12.010.
- [17] G. Innocenti, E. Papadopoulos, G. Fornasari, F. Cavani, A. J. Medford, C. Sievers, « Continuous Liquid-Phase Upgrading of Dihydroxyacetone to Lactic Acid over Metal Phosphate Catalysts », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 20, p. 11936-11950, oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03761.
- [18] M. A. Hossain *et al.*, « Catalytic isomerization of dihydroxyacetone to lactic acid by heat treated zeolites », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 611, p. 117979, févr. 2021, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117979.
- [19] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, « Titania as an Early Transition Metal Oxide with a High Density of Lewis Acid Sites Workable in Water », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 31, p. 16028-16033, 2013, doi: 10.1021/jp404523r.
- [20] R. M. West *et al.*, « Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars », *J. Catal.*, vol. 269, n° 1, p. 122-130, 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2009.10.023.
- [21] M. S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, « Conversion of Sugars to Lactic Acid Derivatives Using Heterogeneous Zeotype Catalysts », *Science*, vol. 328, n° 5978, p. 602-605, 2010, doi: 10.1126/science.1183990.
- [22] T. Komanoya, A. Suzuki, K. Nakajima, M. Kitano, K. Kamata, M. Hara, « A Combined Catalyst of Pt Nanoparticles and TiO₂ with Water-Tolerant Lewis Acid Sites for One-Pot Conversion of Glycerol to Lactic Acid », *ChemCatChem*, vol. 8, n° 6, p. 1094-1099, 2016, doi: 10.1002/cctc.201501197.
- [23] A. P. Kulkarni, D. S. Muggli, « The effect of water on the acidity of TiO₂ and sulfated titania », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 302, n° 2, p. 274-282, avr. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.01.033.
- [24] J. Araña, A. P. Alonso, J. M. D. Rodríguez, G. Colón, J. A. Navío, J. P. Peña, « FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO₂ catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 1-2, p. 204-213, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.11.027.
- [25] M. Watanabe *et al.*, « Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473K », *Carbohydr. Res.*, vol. 340, n° 12, p. 1925-1930, sept. 2005, doi: 10.1016/j.carres.2005.06.017.
- [26] G. Martra, « Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 200, n° 1-2, p. 275-285, 2000, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00641-4.
- [27] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, « Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 295, n° 2, p. 150-156, nov. 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- [28] F. Dufour *et al.*, « Morphological control of TiO₂ anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient photocatalysts? », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 174-175, p. 350-360, sept. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.013.

- [29] I. Abdouli, M. Eternot, F. Dappozze, C. Guillard, N. Essayem, « Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO₂: Superficial properties-activities relationships », *Catal. Today*, mars 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2020.03.040.
- [30] P. Pichat, « Contribution à l'étude de l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur des oxydes isolants à l'aide de la spectrométrie Infra-Rouge », Lyon I University, 1966.
- [31] R. O. L. Souza, D. P. Fabiano, C. Feche, F. Rataboul, D. Cardoso, N. Essayem, « Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts », *Catal. Today*, vol. 195, n° 1, p. 114-119, nov. 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2012.05.046.
- [32] C. Moreau, J. Lecomte, A. Roux, « Determination of the basic strength of solid catalysts in water by means of a kinetic tracer », *Catal. Commun.*, vol. 7, n° 12, p. 941-944, déc. 2006, doi: 10.1016/j.catcom.2006.04.001.
- [33] K. Nakajima *et al.*, « Facile Formation of Lactic Acid from a Triose Sugar in Water over Niobium Oxide with a Deformed Orthorhombic Phase », *ACS Catal.*, vol. 8, n° 1, p. 283-290, janv. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03003.
- [34] Y. N. Palai, A. Shrotri, M. Asakawa, A. Fukuoka, « Silica supported Sn catalysts with tetrahedral Sn sites for selective isomerization of glucose to fructose », *Catal. Today*, vol. 365, p. 241-248, avr. 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.04.032.

Supplementary information

TiO₂ catalyzed dihydroxyacetone (DHA) conversion in water: a model reaction to probe the basicity in addition to the Lewis acidity workable in water.

Insaf ABDOULI*, Frederic DAPPOZE, Marion ETERNOT, Chantal GUILLARD, Nadine ESSAYEM,

University Lyon, University Claude Bernard, CNRS, IRCELYON, UMR5256, Villeurbanne 69626 (France)

*insaf.abdouli@ireclyon.univ-lyon1.fr

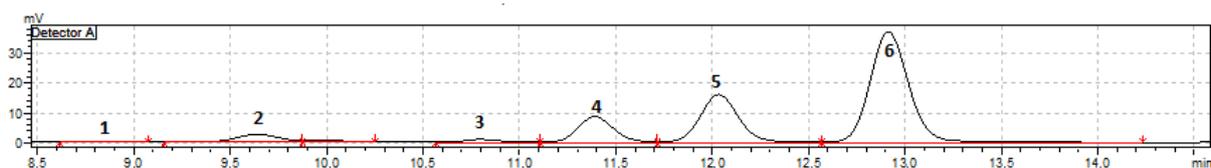


Figure S. III. 1. HPLC Chromatograph of products after reaction for 400 minutes catalyzed by P25 (1: glucose, 2: fructose, 3: glyceraldehyde, 4: pyruvaldehyde, 5: lactic acid, 6: dihydroxyacetone).

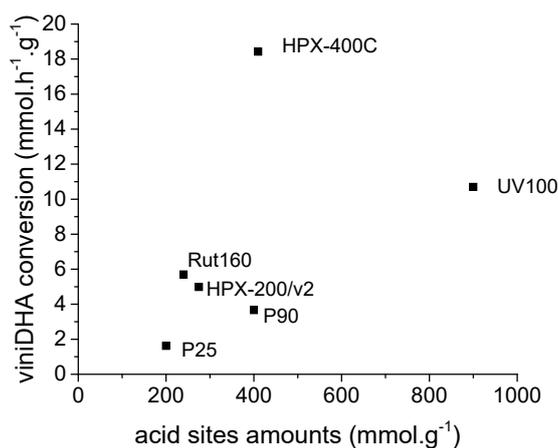


Figure S. III. 2. Initial rate of DHA conversion as a function of TiO₂'s acid sites amount determined in gas phase.

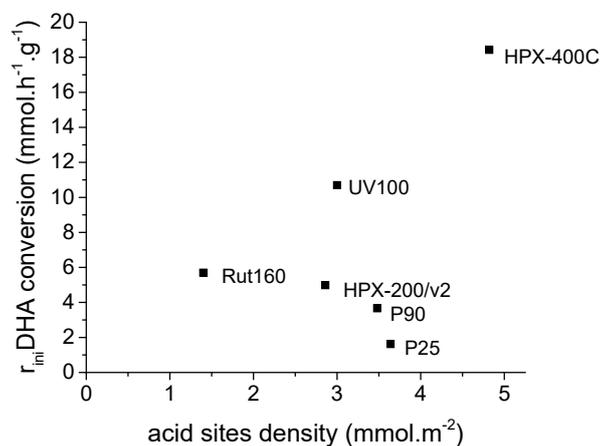


Figure S. III. 3. Initial rate of DHA conversion as a function of TiO₂'s acid sites density determined in gas phase.

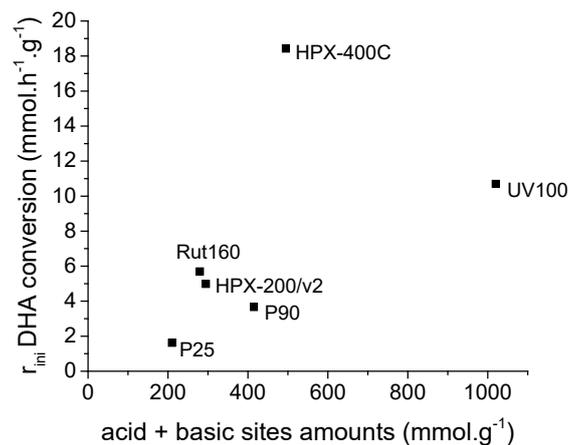


Figure S. III. 4. Initial rate of DHA conversion as a function of the sum of TiO_2 's acid and basic sites amounts determined in gas phase.

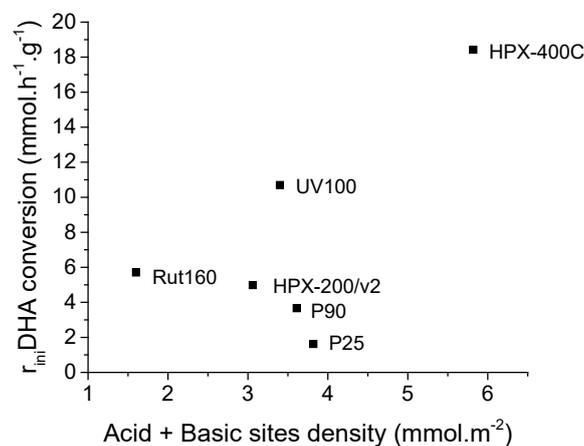


Figure S. III. 5. Initial rate of DHA conversion as a function of the sum of TiO_2 's acid and basic sites densities determined in gas phase.

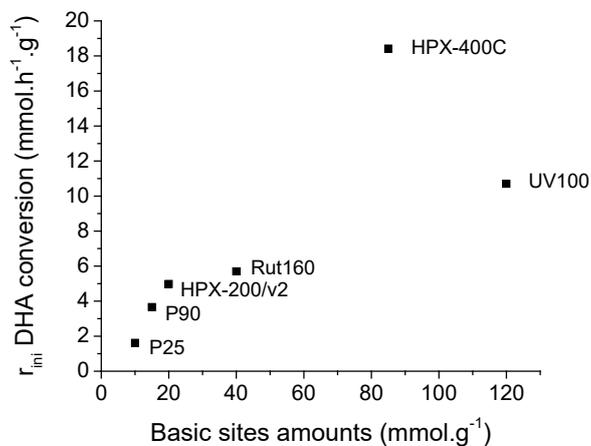


Figure S. III. 6. Initial rate of DHA conversion as a function of TiO_2 's basic sites amount determined in gas phase.

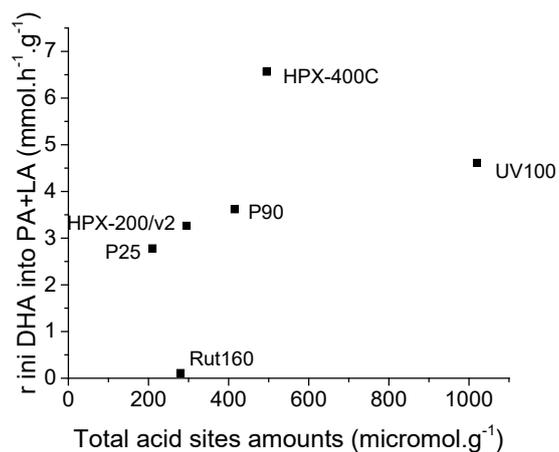


Figure S. III. 7. Initial rate of pyruvaldehyde (PA) and lactic acid (LA) formation as a function of TiO_2 's acid sites amount determined in gas phase.

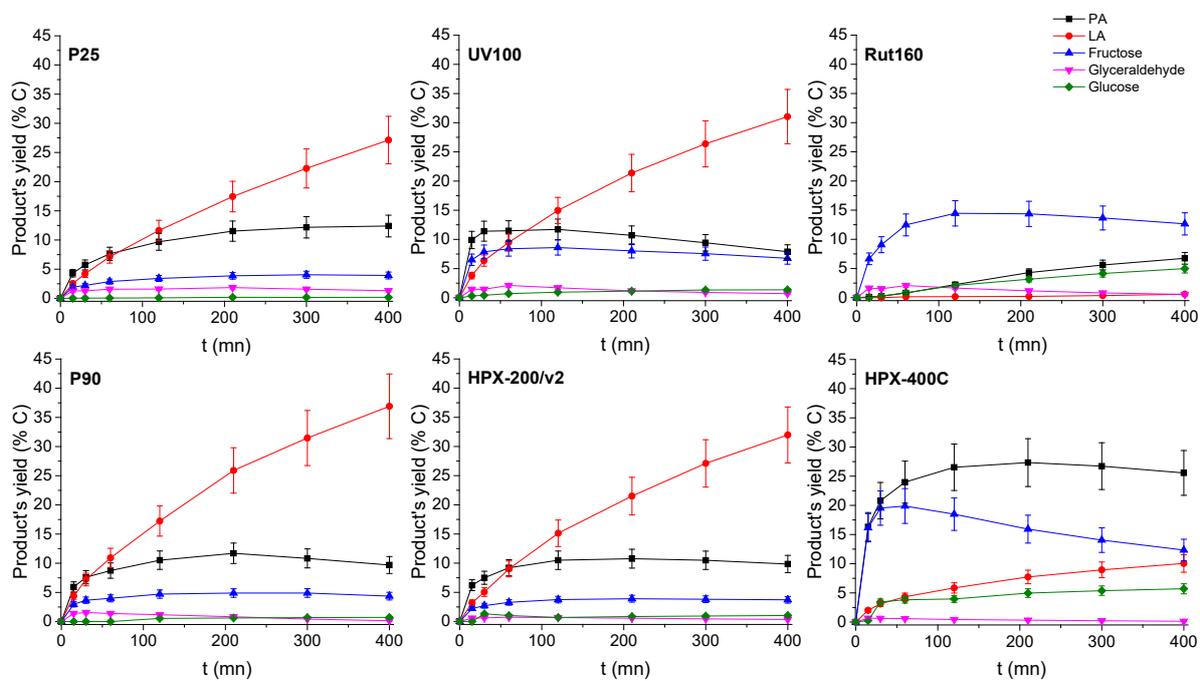


Figure S. III. 8. Products' yield time course in the presence of the six TiO_2 s.

Conditions: $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{air}} = 1\text{ atm}$, $V_{\text{water}} = 200\text{ mL}$, $[\text{DHA}] = 0.1\text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2] = 10\text{ g.L}^{-1}$.

Chapitre IV. Transformation du glucose sous air

IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la transformation du glucose sous air par les traitements hydrothermal et photocatalytique séparés et couplés afin de déterminer l'effet du couplage (conversion, sélectivité) et de comprendre le mécanisme de chaque traitement. Ce chapitre se décline en quatre parties : la première porte sur la transformation photocatalytique du glucose, la deuxième porte sur la transformation hydrothermale du glucose, la troisième porte sur la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse et la quatrième est consacrée à la comparaison des trois transformations du glucose sous air.

IV.2. Transformation photocatalytique du glucose

IV.2.1. Effet du type d'irradiation (UV ou visible) sur l'activité photocatalytique du P25

L'effet du type d'irradiation sur les propriétés photocatalytiques du P25 a été étudié. Le TiO₂ Degussa P25 a une énergie de bande interdite de 3,1 eV [1], ce qui correspond à un seuil d'absorption de 400 nm et ne permet donc pas l'absorption des photons situés au-delà de cette valeur. D'un autre côté, quelques études ont montré que le glucose forme un complexe avec TiO₂ permettant la séparation des charges et ainsi une photoactivité sous lumière visible [2]. Cependant cette activité est faible voir même négligeable dans l'eau en présence du P25 sur la dégradation du glucose [3], [4]. La conversion du glucose sous lumière visible avec une irradiance de 37,11 mW.cm⁻² a atteint environ 40 % au bout de 24 h. Mais la conversion était plus faible que sous irradiation UV avec une irradiance de 6,25 mW.cm⁻² qui permet de convertir plus de 90 % du glucose en 24 h (Figure IV. 1). Donc l'irradiation UV permet la photoactivation du P25 pour la conversion du glucose avec un flux énergétique moins important que la lumière visible. Quant aux produits, ils sont les mêmes sous les deux types d'irradiation (Figure IV. 2). De plus, à même conversion, les rendements en acide gluconique, arabinose et érythrose sont les mêmes (en tenant en compte des barres d'erreurs) suggérant que le mécanisme est le même (Figure IV. 2). L'allure de la courbe d'évolution du rendement de l'acide gluconique, de l'arabinose et de l'érythrose en fonction de la conversion (Figure IV. 2) montre que ces produits sont des intermédiaires de la transformation du glucose. En effet, leurs rendements augmentent puis diminuent jusqu'à des rendements quasi-nuls à une conversion d'environ 90 % sous UV suite à la minéralisation quasi-totale du glucose puisque le bilanC (bilan carbone) à cette conversion est de seulement 15 % (Tableau IV. 1).

La production de CO₂ est plus importante sous UV que sous lumière visible (110 et 5 μmol) montrant une minéralisation plus efficace (Figure IV. 3). La plus importante minéralisation sous UV est confirmée par la mesure du bilanC après 24 h d'irradiation (Tableau IV. 1). Mais, ces bilanC ont été atteints à des conversions de 40 % sous visible et 100 % sous UV. En comparant les bilanC à la même conversion, soit environ 40 %, le bilanC obtenu sous UV est de 90 % (Tableau IV. 2) équivalent à celui obtenu sous visible.

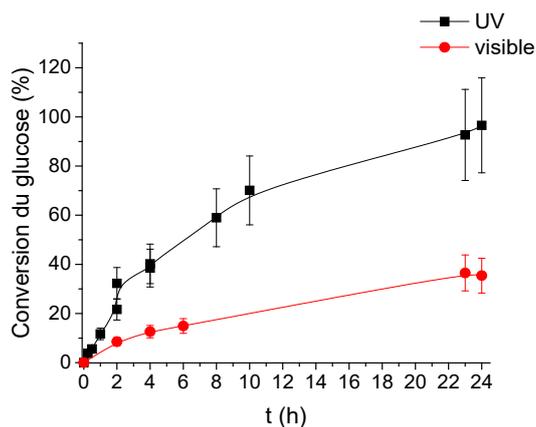


Figure IV. 1 : Effet du type d'irradiation sur la conversion photocatalytique du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, T ambiante, $P_{air}= 5 \text{ bars}$.

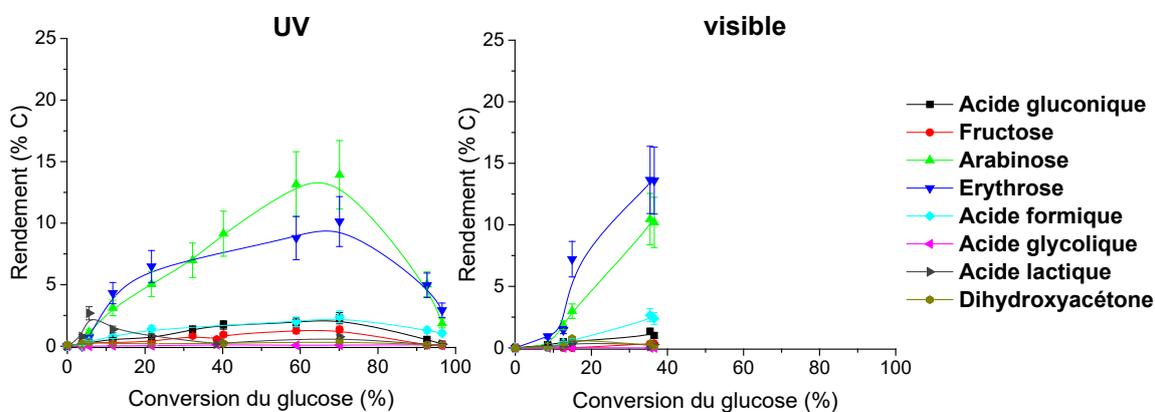


Figure IV. 2 : Effet du type d'irradiation sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions photocatalytiques en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, T ambiante, $P_{air}= 5 \text{ bars}$.

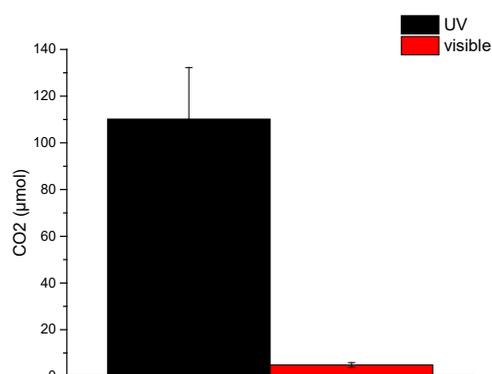


Figure IV. 3 : Effet du type d'irradiation sur la production de CO₂ après 24 h d'oxydation photocatalytique du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, T ambiante, $P_{air}= 5 \text{ bars}$.

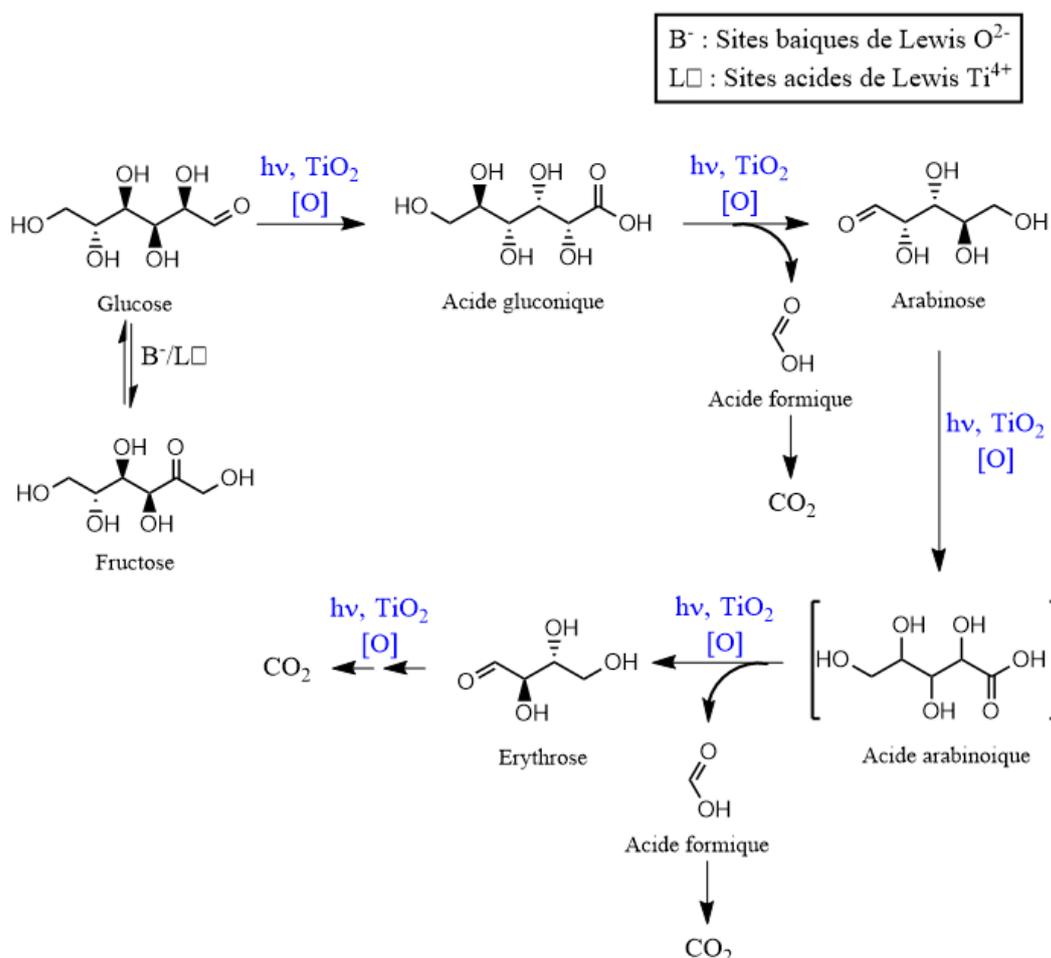
Tableau IV. 1 : BilanC 24 h après la transformation photocatalytique du glucose en présence du P25 sous irradiation UV ou visible.

Irradiation	BilanC (COT) après 24 h (%)	BilanC (HPLC) après 24 h (%)
UV	15 ± 1	10 ± 2
Visible	92 ± 5	94 ± 19

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, P_{air}= 5 bars.

La Figure IV. 2, illustrant l'évolution des rendements des produits en présence du P25, montre que l'acide gluconique est un produit primaire de la transformation photocatalytique du glucose. Il résulte de l'oxydation de la fonction aldéhyde du glucose en une fonction acide carboxylique. Ensuite, l'arabinose est formée par décarboxylation de l'acide gluconique. L'arabinose est par la suite oxydée en érythrose en passant vraisemblablement par l'acide arabinoïque comme intermédiaire (non observé). Ces transformations sont illustrées sur le Schéma IV. 1. Ces transformations sont en accord avec les travaux de M. Omri [5] et de L. Da Vià [3]. Le fructose également observé provient de l'isomérisation du glucose [6] catalysée par les sites acido-basiques du TiO₂ P25.

Schéma IV. 1 : Voie réactionnelle de la transformation photocatalytique du glucose en présence de TiO₂.



IV.2.2. Comparaison de l'activité catalytique de six oxydes de titane commerciaux

La transformation photocatalytique du glucose a été étudiée en présence de six oxydes de titane commerciaux sous 5 bars d'air et sous irradiation UV. Les réactions ont été conduites pendant 4 h seulement pour éviter la minéralisation quasi-complète du glucose afin de comprendre l'effet des propriétés des TiO_2 sur la formation des intermédiaires. *A noter que sur le TiO_2 de référence (P25), nous avons montré que les résultats étaient très proches sous 5 ou 15 bars d'air (cf. annexe II).*

Au bout de 4 h, la conversion du glucose est de 79, 40, 36, 35, 32 et 29 % en présence de HPX-400C, P25, HPX-200/V2, P90, UV100 et Rut160, respectivement (Figure IV. 4). La surface spécifique du TiO_2 n'a pas d'effet direct sur la conversion photocatalytique puisque les deux photocatalyseurs UV100 et Rut160 qui ont les S_{BET} les plus importantes (300 et 175 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ont abouti aux conversions les plus faibles (32 et 29 %). De plus, contrairement aux résultats généralement obtenus en photocatalyse sur différentes familles de molécules [4]–[6], le photocatalyseur le plus actif n'est pas, dans nos conditions expérimentales et en présence de glucose, un catalyseur contenant un mélange d'anatase et de rutile, ni un catalyseur de structure 100 % anatase mais un TiO_2 de structure rutile mais sans généralisation possible puisque l'autre TiO_2 rutile est l'un des moins actifs dans la série. Dans nos conditions expérimentales, la conversion photocatalytique du glucose semble dépendre de la densité en sites acides de Lewis du catalyseur (Figure IV. 5) (ici on considère la conversion du glucose après 4 h plutôt que la vitesse initiale de conversion parce que l'erreur d'analyse des concentrations faibles est de $\pm 20\%$). Si on considère l'adsorption, il semble également que plus le catalyseur est dense en sites acides de Lewis plus il adsorbe le glucose (Figure IV. 6).

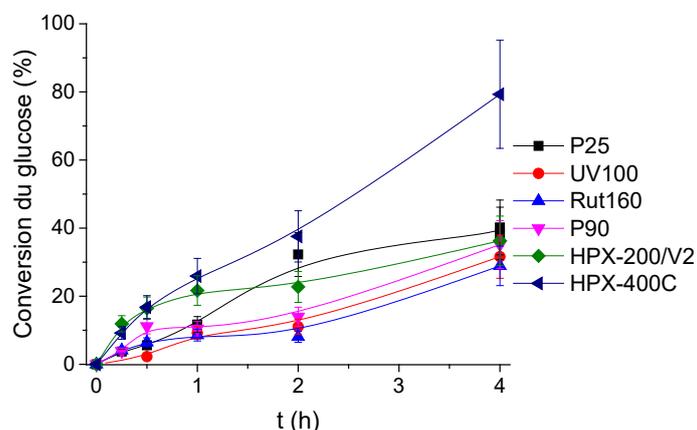


Figure IV. 4 : Evolution de la conversion photocatalytique du glucose au cours du temps en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : $[\text{glucose}] = [\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, T ambiante, $P_{\text{air}} = 5 \text{ bars}$, irradiation UV.

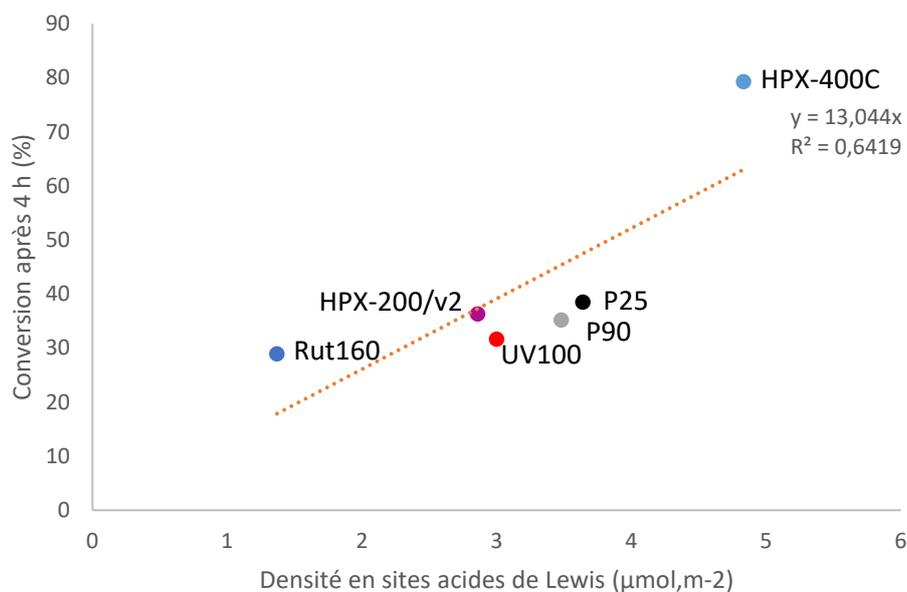


Figure IV. 5 : Relation entre la conversion photocatalytique du glucose et la densité en sites acides de Lewis du catalyseur.

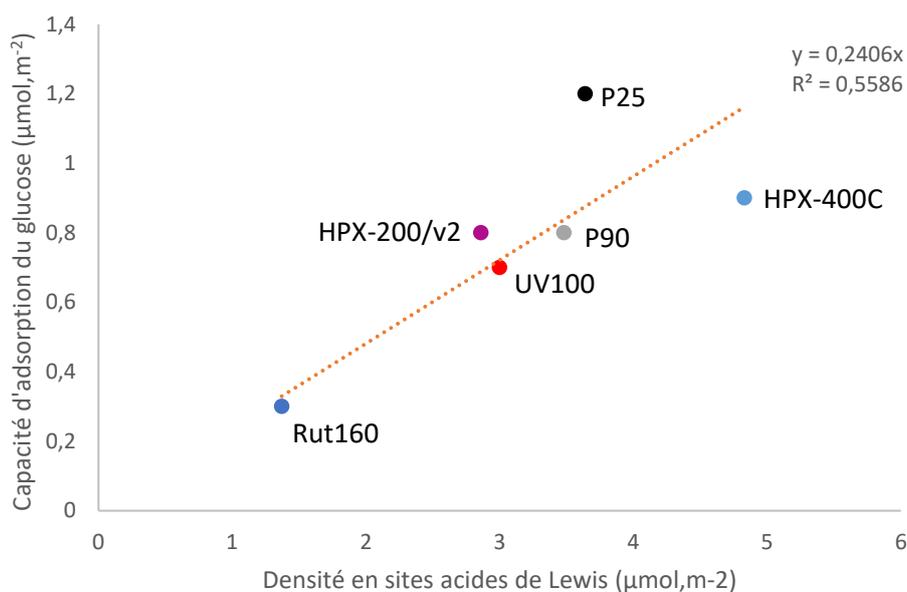


Figure IV. 6 : Relation entre la capacité d'adsorption du glucose du catalyseur et sa densité en sites acides de Lewis.

Les produits de la conversion photocatalytique du glucose sont les mêmes en présence des six TiO₂ commerciaux : l'arabinose, l'érythrose, l'acide formique sont les produits majoritaires, les produits minoritaires détectés sont l'acide glycolique, l'acide lactique et la dihydroxyacétone (Figure IV. 7). Et aucune différence significative de l'évolution des produits n'est remarquée en fonction de la nature des phases anatase/rutile. Donc la voie réactionnelle décrite plus haut pour le P25 (Schéma IV. 1) reste valable pour les autres TiO₂. A une conversion d'environ 20 %, les rendements d'arabinose sont de 8 %C en présence de Rut160 et HPX-400C, 7 %C en présence d'UV100, 6 %C en présence de P25 et P90 et de 2 %C en présence d'HPX-200/v2. A une conversion d'environ 30 %, les rendements d'érythrose sont

de 22, 13, 10, 5, 4 et 1 %C en présence de Rut160, HPX-400C, UV100, P25, P90 et HPX-200/v2. Les rendements d'érythrose étant plus élevés en présence des TiO₂ les plus basiques (Rut160, HPX-400C et UV100), la basicité de ces matériaux semble jouer un rôle sur les voies de dégradation du glucose et en particulier sur la formation de l'érythrose.

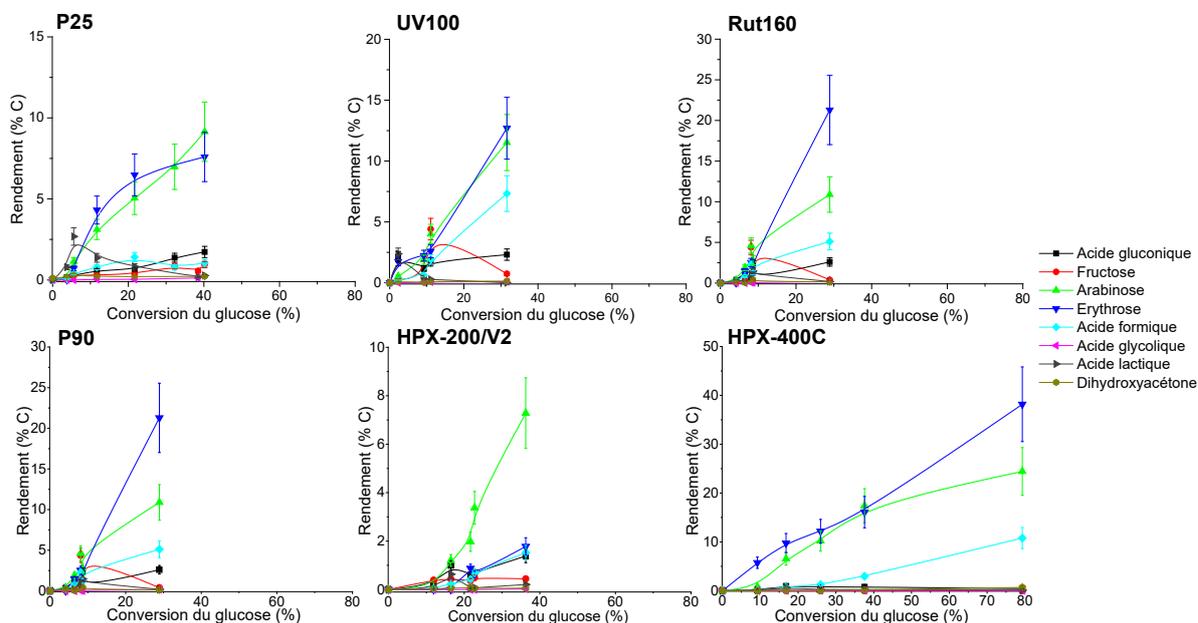


Figure IV. 7 : Evolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose dans les conditions photocatalytiques en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

Au bout de 4 h, le bilanC varie entre 80 % et 100 % en présence des six TiO₂ sans que l'on puisse le corrélérer facilement avec une propriété de surface spécifique (Tableau IV. 2). Donc la minéralisation du glucose est négligeable. En effet, une quantité négligeable de CO₂ a été formée (moins de 9 μmol).

Tableau IV. 2 : BilanC 4 h après la transformation photocatalytique du glucose en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Catalyseur	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
P25	83 ± 5	100 ± 20
P90	86 ± 5	97 ± 20
UV100	100 ± 5	100 ± 20
HPX-200/v2	81 ± 5	83 ± 20
Rut160	100 ± 5	100 ± 20
HPX-400C	85 ± 5	100 ± 20

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

IV.3. Transformation hydrothermale du glucose

IV.3.1. Transformation hydrothermale du glucose en présence du P25

La transformation hydrothermale du glucose a été tout d'abord étudiée en présence du P25 pendant 24 h afin de comprendre le mécanisme de la transformation du glucose. La Figure IV.

8, illustrant l'évolution des rendements des produits en présence du P25, montre que le fructose est un produit primaire de la transformation hydrothermale du glucose. Il est connu que ce produit est un isomère du glucose formé grâce aux sites acides de Lewis et/ou basiques du TiO_2 [10]–[12]. Sa formation stagne et diminue au cours de l'avancement de la réaction. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'isomérisation glucose-fructose est une réaction équilibrée. L'érythrose présente une évolution proche de celle du fructose, et pourrait être formé par réaction de rétro-aldolisation (RA) du glucose catalysée par les sites basiques. Parmi les produits observés (Figure IV. 8), l'acide gluconique devient le produit majoritaire à plus forte conversion et atteint un rendement de 30 % à 70 % de conversion du glucose. Il est issu de l'oxydation de la fonction aldéhyde du glucose, généralement obtenu en conditions hydrothermale par catalyse métallique en présence de base solubles [12], [13]. Il est aussi connu qu'une catalyse basique, sans métaux, monofonctionnelle peut catalyser l'oxydation aérobie d'une fonction alcool via la formation intermédiaire d'aldéhyde conduisant à la formation d'un acide carboxylique [14]. Dans le cas de l'oxydation aérobie d'une fonction aldéhyde par catalyse métallique en présence de base, il a été proposé que le mécanisme passe par l'hydratation de la fonction aldéhyde catalysée par la base, l'intermédiaire gem-diol étant ensuite déshydrogéné en acide carboxylique [15]. La basicité de surface des TiO_2 , tolérante au milieu aqueux comme vu dans le chapitre III, pourrait catalyser aussi bien la formation du fructose, de l'érythrose et de l'acide gluconique et autres acides carboxyliques, comme l'acide acétique. Le 5-HMF et l'acide lévulinique font partie des produits minoritaires détectés à forte conversion. Ces produits sont inattendus puisqu'ils sont produits par déshydratation du fructose par des catalyse acides de Brønsted [16] or ces sites sont absents sur le P25. Alors la formation du 5-HMF et de l'acide lévulinique pourrait être catalysée par les protons générés par l'autoprotolyse de l'eau à 120 °C. En effet, à une conversion d'environ 15 %, 0,3 %C d'acide lévulinique (Figure IV. 9) est produit en absence de catalyseur contre 0,6 %C en présence du P25 (Figure IV. 8). Et la production plus élevée de l'acide lévulinique en présence du P25 peut être expliquée par la disponibilité plus élevée de l'intermédiaire « fructose » en présence du P25 (Figure IV. 8). Le Schéma IV. 2 illustre les différentes étapes de la transformation hydrothermale du glucose en produits observés (Figure IV. 8) catalysées par les sites acido-basiques du TiO_2 , en particulier la basicité de surface tolérante à l'eau, mais aussi avec participation des acides de Brønsted formés (acides carboxyliques).

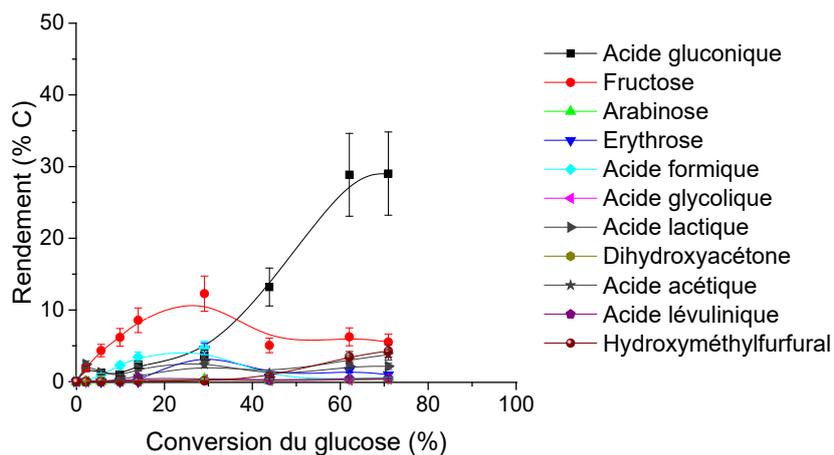


Figure IV. 8 : Evolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose dans les conditions hydrothermales en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

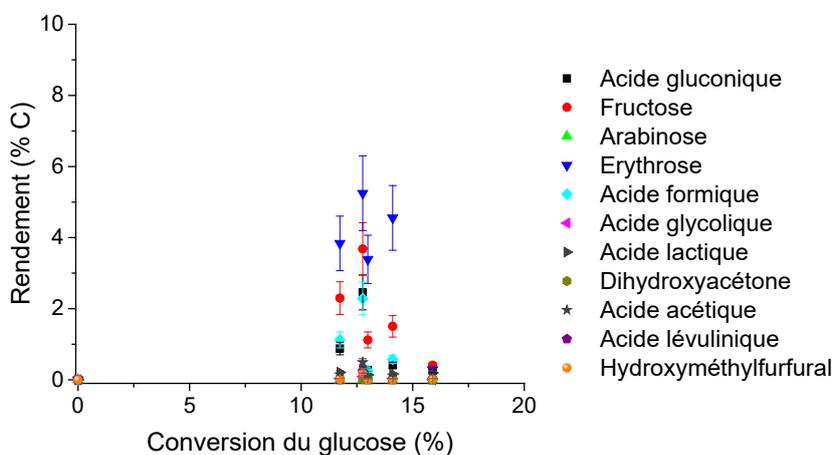
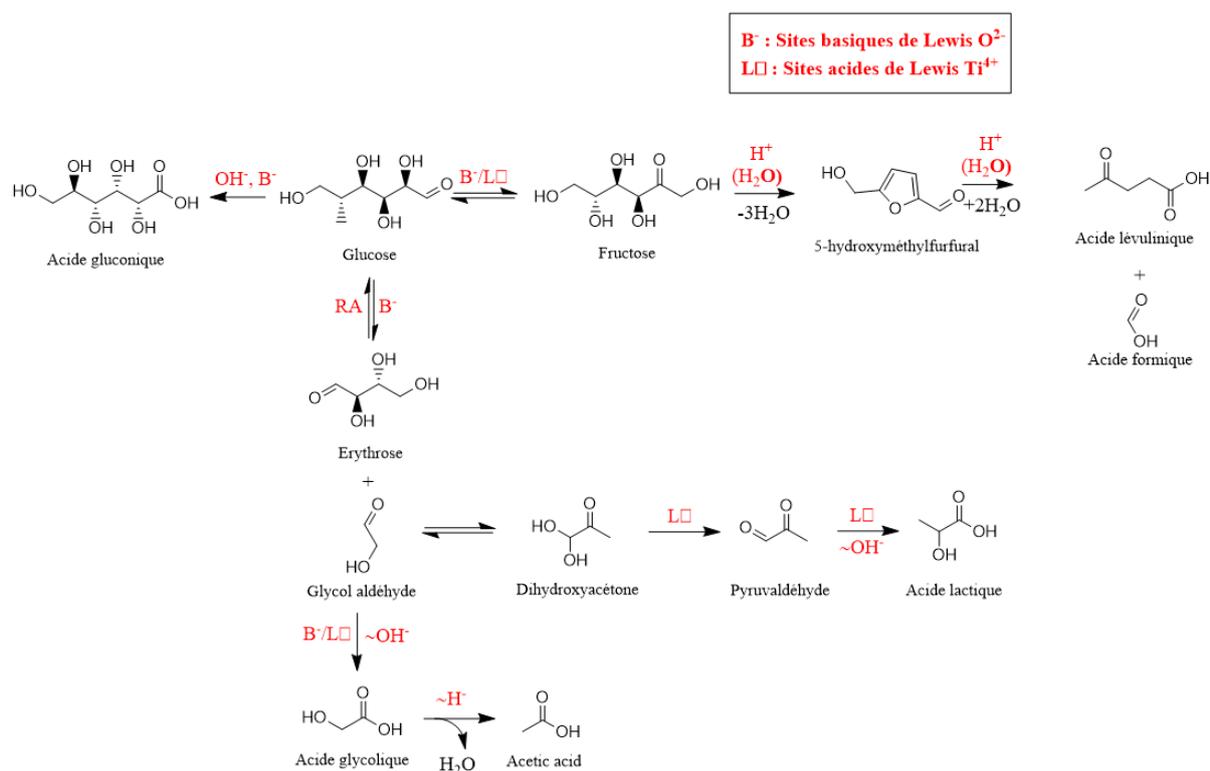


Figure IV. 9 : Evolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose dans les conditions hydrothermales en absence de catalyseur.

Conditions : $[glucose]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

Schéma IV. 2 : Voie réactionnelle de la transformation hydrothermale du glucose en présence de TiO_2 .

IV.3.2. Comparaison de l'activité catalytique de six oxydes de titane commerciaux

La transformation hydrothermale du glucose a été étudiée en présence de six oxydes de titane commerciaux sous 5 bars d'air et à 120 °C. Au bout de 4 h, la conversion du glucose était de 70 % en présence de l'UV100 et du Rut160 et 48, 35, 32 et 29 % en présence du P90, HPX-400C, HPX-200/v2 et P25, respectivement (Figure IV. 10). La conversion du glucose atteinte à 4 h comme la vitesse initiale de conversion semblent dépendre de la surface spécifique du catalyseur puisque l'UV100, le Rut160 et le P90 de S_{BET} les plus élevées (300, 175 et 115 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) convertissent le plus le glucose alors que les catalyseurs les moins actifs, le P25, l'HPX-200 et l'HPX-400 ont des S_{BET} inférieures à 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Une relation entre la vitesse initiale de conversion du glucose et les propriétés acido-basiques n'a pas été trouvée probablement parce que le glucose subit différentes transformations primaires dépendantes de l'acido-basité qui sont en compétition : isomérisation en fructose, oxydation en acide gluconique et oligomérisation [17]. En particulier, il est intéressant de noter que l'ordre d'activité observée dans la conversion de la DHA n'est pas celle observée en utilisant le glucose comme réactif. En particulier, l'HPX-400, le TiO_2 le plus actif dans la conversion de la DHA, est le moins actif pour convertir le glucose. Il est aussi possible que la pression d'air puisse changer les propriétés acido-basiques de surface (cf. annexe IV).

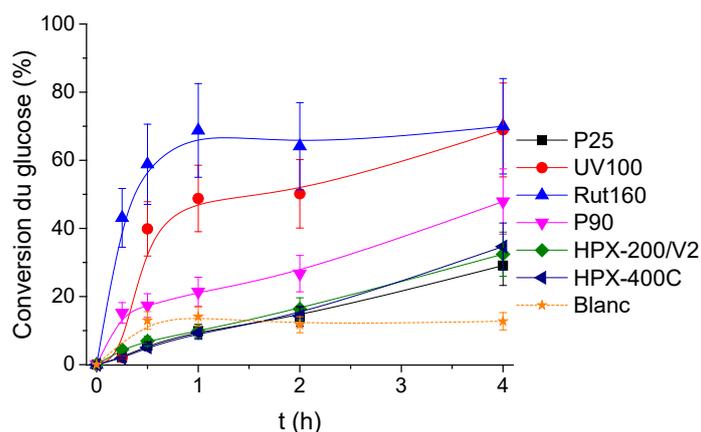


Figure IV. 10 : Evolution de la conversion hydrothermale du glucose au cours du temps en présence des six oxydes de titane commerciaux et en absence de catalyseur.

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, P_{air}= 5 bars.

Les produits observés en phase liquide (Figure IV. 11) et en phase gaz sont de même nature quel que soit le TiO₂ : acide gluconique, fructose, arabinose, érythrose, acide formique, acide glycolique, acide lactique, dihydroxyacétone, acide acétique, acide lévulinique, 5-HMF, acétaldéhyde, CO et CO₂. Les voies réactionnelles possibles, décrites plus haut pour TiO₂ P25 (Schéma IV. 2) restent ainsi valables pour les autres TiO₂.

Les produits majoritaires, à 4 h de réaction, sont l'acide gluconique, le fructose ou l'érythrose, dont la formation s'explique par une étape initiale de catalyse basique. En présence du P25 et du Rut160 (Figure IV. 11), le produit majoritaire était le fructose. Le fructose serait formé en présence du P25 grâce à ses sites acides de Lewis actifs dans l'eau et non pas grâce à ses sites basiques qui ne sont pas très actifs dans l'eau. Tandis qu'en présence du Rut160, le fructose serait formé grâce à ses sites basiques très actifs dans l'eau et non pas grâce à ses sites acides de Lewis qui sont inactifs dans l'eau. Les sites basiques actifs du Rut160 ont favorisé la formation du fructose plutôt que la formation de l'acide gluconique. En effet, le Rut160 a abouti à des rendements en acide gluconique plus faibles que ceux du fructose. Le P25 ayant des sites basiques peu actifs dans l'eau, il a abouti à des rendements faibles en acide gluconique. Ces deux catalyseurs ont abouti à des rendements faibles en acides carboxyliques d'où le fructose a été faiblement converti en 5-HMF et en acide lévulinique.

En présence de l'UV100 et du HPX-400C (Figure IV. 11), les produits majoritaires étaient l'acide gluconique, le fructose et l'acide formique. Le fructose a été formé en présence de l'UV100 grâce à ses sites acides de Lewis et basiques actifs dans l'eau. Tandis qu'en présence du HPX-400C, il a été produit grâce à ses sites basiques très actifs dans l'eau. Les sites basiques de ces deux catalyseurs ont aussi catalysé la formation de l'acide gluconique.

En présence du P90 et du HPX-200/v2 (Figure IV. 11), les produits majoritaires étaient l'acide gluconique, le fructose et l'érythrose. Le fructose a été formé en présence de ces deux catalyseurs grâce à leurs sites acides de Lewis très actifs dans l'eau plutôt que leurs sites

basiques qui étaient peu actifs dans l'eau. Les sites basiques peu actifs de ces deux catalyseurs ont pu catalyser la formation de l'acide gluconique ainsi que l'érythrose.

L'UV100 et le Rut160, qui ont converti le plus le glucose, ont aussi formé le plus du CO₂ (produit d'oxydation totale) après 4 h (Figure IV. 12) et ont conduit aux bilanC les plus bas au bout de 4 h (environ respectivement 70 et 85 %) (Tableau IV. 3). Le P25, qui a converti le moins le glucose, a formé le moins de CO₂ (Figure IV. 12) et a abouti à un bilanC de 100 % (Tableau IV. 3). En présence des autres oxydes de titane, le bilanC au bout de 4 h était de 90-100 % (Tableau IV. 3). En présence du Rut160, il semble qu'une formation d'oligomères solubles a eu lieu puisque le bilanC déterminé par mesure du COT était de 86 % alors que celui déterminé par calcul (HPLC) était de 69 %.

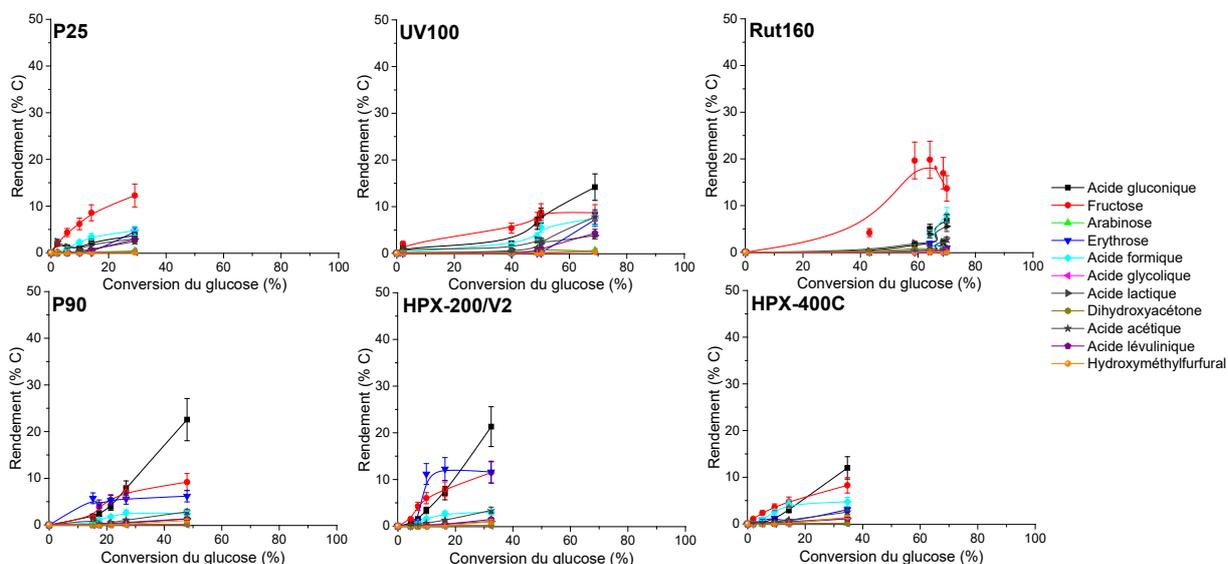


Figure IV. 11 : Evolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose dans les conditions hydrothermales en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : $[glucose]=[TiO_2]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

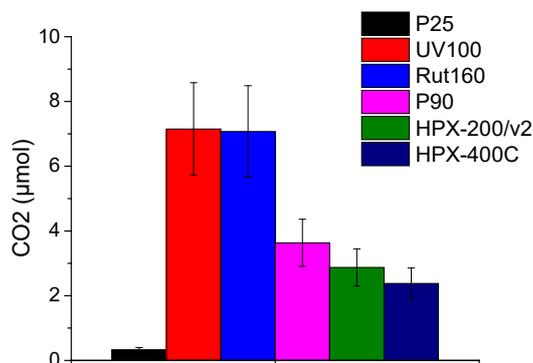


Figure IV. 12 : Quantité de CO₂ produite après 4 h d'oxydation hydrothermale du glucose en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : $[glucose]=[TiO_2]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

Tableau IV. 3 : BilanC après 4 h la transformation hydrothermale du glucose en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Catalyseur	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
P25	100 ± 5	100 ± 20
P90	90 ± 5	99 ± 20
UV100	70 ± 5	86 ± 17
HPX-200/v2	100 ± 5	100 ± 20
Rut160	86 ± 5	69 ± 14
HPX-400C	100 ± 5	100 ± 20

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, P_{air}= 5 bars.

IV.3.3. Effet de la température

L'effet de la température sur la transformation hydrothermale du glucose a été étudié en présence du P25. Pour cela, trois températures ont été appliquées : 90, 120 et 150 °C. La Figure IV. 13 montre que la conversion du glucose a augmenté logiquement en augmentant la température. Les produits observés en phase liquide (Figure IV. 14) et en phase gaz (CO₂, acétaldéhyde et CO) étaient les mêmes pour les trois températures étudiées. A 90 et 120 °C, le produit majoritaire était le fructose alors qu'à 150 °C le produit majoritaire était l'acide gluconique (Figure IV. 14). La Figure IV. 14 montre qu'à la même conversion, la température n'a pas d'effet sur le rendement de l'acide gluconique. Quant au fructose (Figure IV. 14), le rendement à la même conversion ne change pas en augmentant la température de 90 à 120 °C mais augmente considérablement en augmentant la température à 150 °C.

Le CO₂ a été détecté en plus grande quantité à 150 °C (25 µmol) qu'à 90 et 120 °C (0,4 µmol) (Figure IV. 15). Mais, le bilanC était de 90 % (déterminé par COT et par HPLC : Tableau IV. 4) à 90 et à 150 °C. Donc la quantité de CO₂ plus élevée détectée à 150 °C par analyse GC est en accord avec la valeur du bilanC qui doit indiquer que le CO₂ soit plus produit à 150 °C. Par contre, le bilanC de 90 % mesuré aussi à 90 °C pourrait s'expliquer par la formation d'oligomères insolubles. Et le bilanC d'environ 100 % mesuré à 120 °C indique que la minéralisation du glucose est quasi nulle d'où la faible quantité de CO₂.

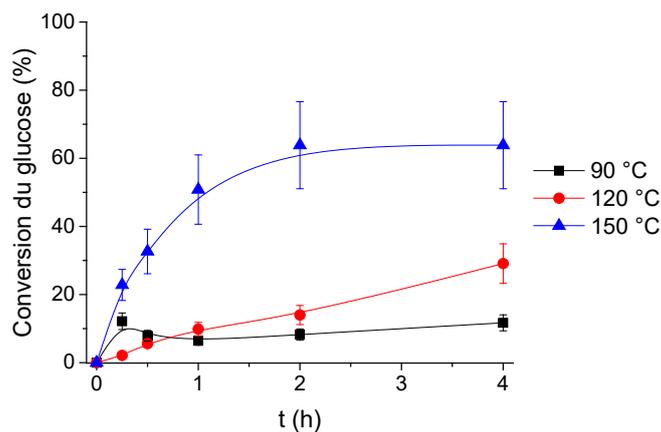


Figure IV. 13 : Effet de la température sur l'évolution de la conversion hydrothermale du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

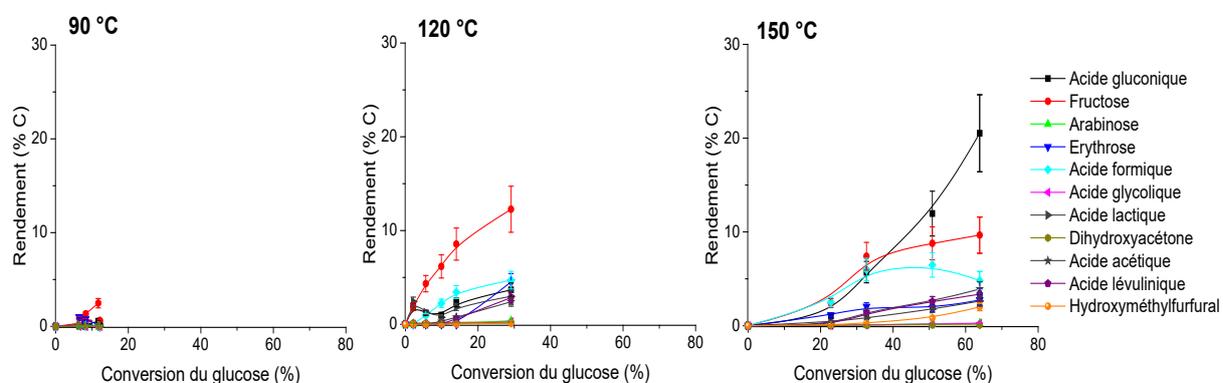


Figure IV. 14 : Effet de la température sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions hydrothermales en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

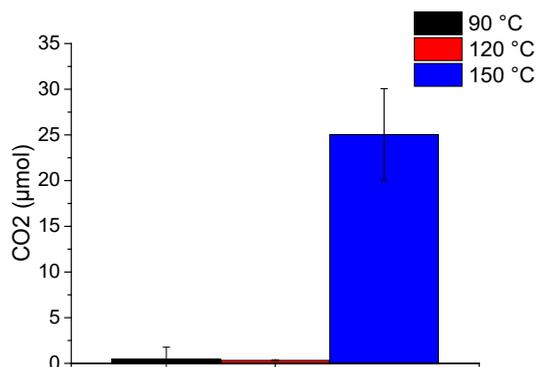


Figure IV. 15 : Effet de la température sur la composition de la phase gaz après 4 h d'oxydation hydrothermale du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

Tableau IV. 4 : Effet de la température sur le bilanC 4 h après la transformation hydrothermale du glucose en présence du P25.

Température (°C)	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
90	91 ± 5	92 ± 19
120	100 ± 5	100 ± 20
150	93 ± 5	87 ± 18

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

IV.3.4. Effet du platine sur l'activité de l'UV100

L'effet du dépôt de platine (1 %) à la surface d'un TiO_2 (UV100) sur la transformation hydrothermale du glucose à 120 °C et sous 5 bars d'air a été étudié. La Figure IV. 16 montre qu'initialement, la présence de platine favorise la conversion, puis après environ 30 minutes de réaction, la vitesse de conversion diminue sensiblement et la conversion reste inférieure d'environ 20 % à celle obtenue sans métal noble. La présence de platine modifie également la distribution des produits sans toutefois changer leur nature (Figure IV. 17). L'érythrose et l'acide gluconique sont les produits majoritaires en présence de Pt, alors que sans le métal noble, le fructose est le produit majoritaire. En absence de métal noble on observe également la formation de l'acide formique en quantité relativement importante. D'autre part, le bilanC obtenu après 4 h de réaction est meilleur avec le Pt/UV100 (95 %) qu'avec l'UV100 (70 %) (Tableau IV. 5). Cette différence ne peut pas être due à une oxydation du glucose en CO_2 moins élevée puisque ce dernier était produit en quantité égale (Figure IV. 18) mais pourrait être expliquée par la formation de polymères en absence de Pt.

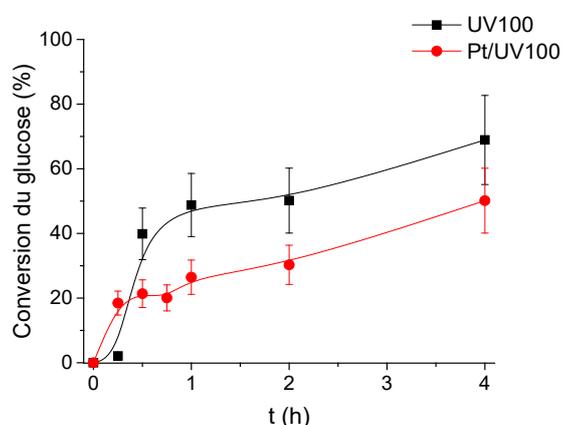


Figure IV. 16 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur la conversion du glucose sous conditions hydrothermales.

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ °C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

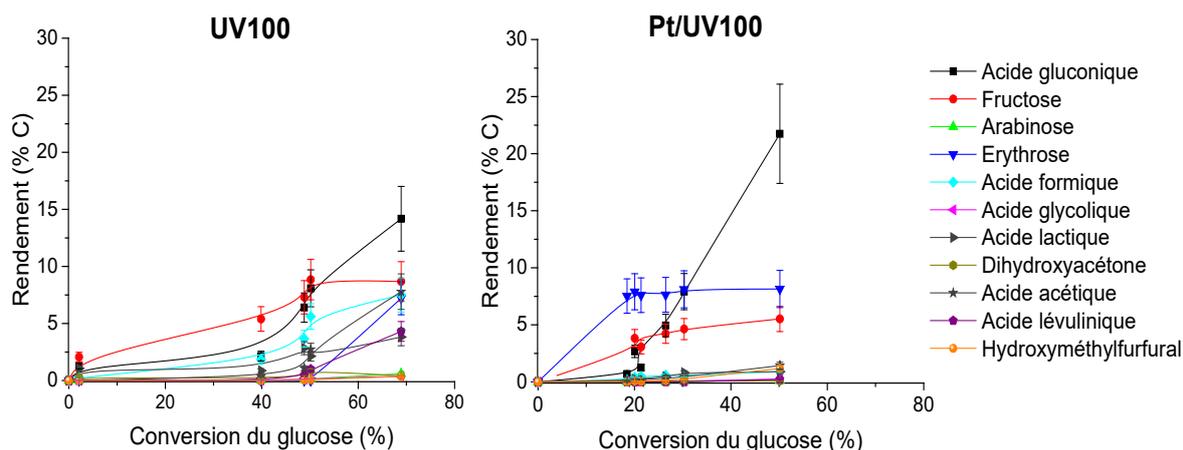


Figure IV. 17 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions hydrothermales.

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

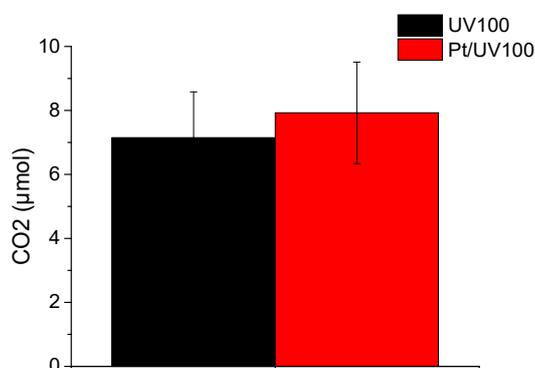


Figure IV. 18 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur la production de CO_2 après 4 h d'oxydation hydrothermale du glucose.

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

Tableau IV. 5 : BilanC 4 h après la transformation hydrothermale du glucose en présence de l'UV100 avec et sans platine.

Catalyseur	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
UV100	70 ± 5	86 ± 17
Pt/UV100	96 ± 5	90 ± 18

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

IV.4. Transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse

IV.4.1. Comparaison de l'activité catalytique de six oxydes de titane commerciaux

La transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse a été étudiée en présence des six oxydes de titane commerciaux sous 5 bars d'air et à $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le Rut160 a converti initialement le plus rapidement le glucose jusqu'à environ 80 % en 1 h puis la conversion a stagné à 80 % jusqu'à 4 h (Figure IV. 19). La stagnation de la conversion du glucose peut être due à un équilibre entre le glucose et son isomère le fructose.

La Figure IV. 19 montre que la conversion du glucose en fonction du temps de réaction a été augmentée significativement pour tous les autres TiO_2 par rapport aux conditions hydrothermales seules. Mais, l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion diffère (Figure IV. 20). Alors qu'on retrouve l'érythrose et le fructose comme produits majoritaires respectivement en présence du P25 et du Rut160. En présence des autres TiO_2 , l'arabinose et l'acide formique sont majoritairement formés à côté de l'acide gluconique qui est le plus important en présence de l'UV100. Ces produits sont les traceurs de l'oxydation photocatalytique du glucose qui procède par décarboxylation progressive en C1. D'un autre côté, l'allure des courbes montre avec certains matériaux une baisse des produits analysés par HPLC avec l'avancement de la réaction, en particulier l'UV100 qui semble minéraliser plus rapidement le glucose que le P25. En effet, après 4 h, le bilanC est de 18 % en présence du P25 contre 1,5 % en présence de l'UV100 (Tableau IV. 6) et la production de CO_2 est plus importante en présence de l'UV100 (Figure IV. 21).

L'HPX-200/v2 et le HPX-400C qui ont des propriétés acido-basiques très différentes convertissent de façon similaire le glucose (Figure IV. 19). Cependant comme précédemment le bilanC n'est pas bouclé et diffère pour ces deux matériaux. Ce bilanC reste cependant bien supérieur à ceux obtenus pour l'UV100 et le P25 (Tableau IV. 6). Après 4 h de réaction les bilanC sont de 60 et 90 % pour le HPX-200/v2 et le HPX-400C, respectivement (Tableau IV. 6). Ce résultat est en accord avec la quantité de CO_2 (Figure IV. 21).

Le P90, de surface similaire aux deux matériaux HPX-200/v2 et HPX-400C, permet de convertir plus rapidement le glucose (Figure IV. 19). Et comme précédemment le bilanC n'est pas bouclé, il est de 30 % (COT) (Tableau IV. 6).

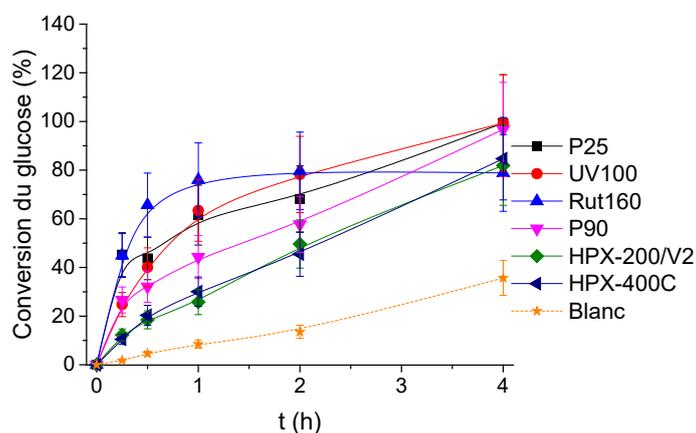


Figure IV. 19 : Evolution de la conversion hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse au cours du temps en présence des six oxydes de titane commerciaux et en absence de catalyseur.

Conditions : $[\text{glucose}] = [\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{air}} = 5 \text{ bars}$, irradiation UV.

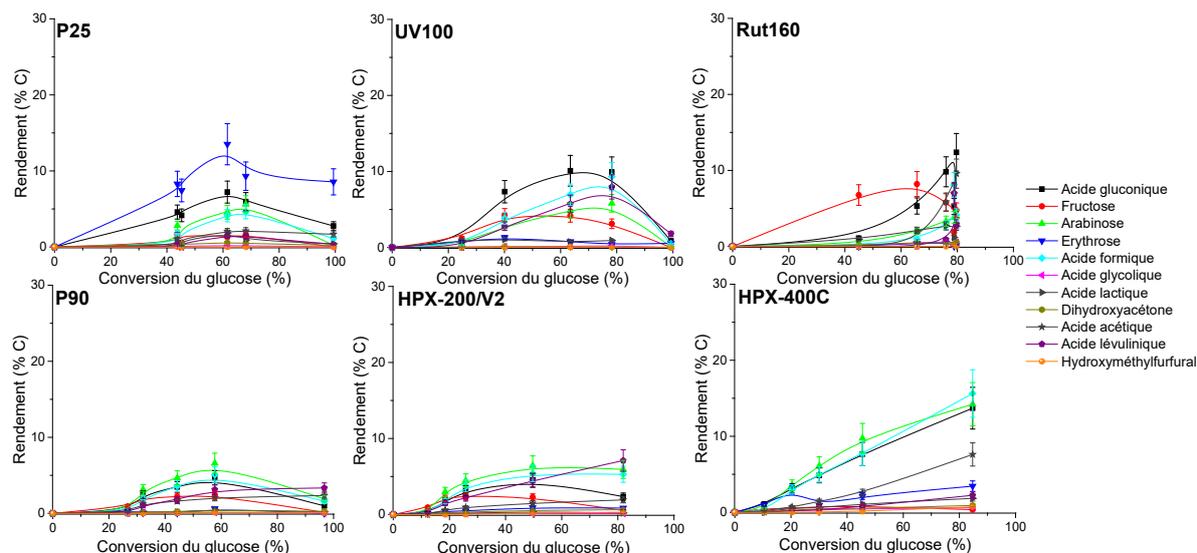


Figure IV. 20 : Evolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose dans les conditions hydrothermales sous irradiations en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

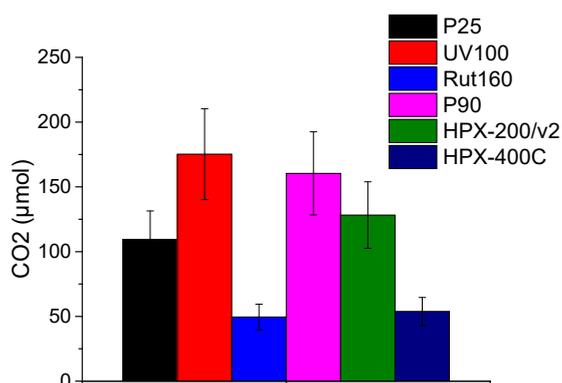


Figure IV. 21 : Quantité de CO₂ produite après 4 h d'oxydation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

Tableau IV. 6 : Bilan 4 h après la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Catalyseur	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
P25	18 ± 1	16 ± 3
P90	32 ± 2	15 ± 3
UV100	1.5 ± 1	3 ± 1
HPX-200/v2	60 ± 5	43 ± 9
Rut160	100 ± 5	56 ± 11
HPX-400C	90 ± 5	77 ± 15

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

IV.4.2. Effets des principaux paramètres de la transformation hydrothermale assistée par photocatalyse

IV.4.2.1. Effet du platine sur l'activité catalytique de l'UV100

L'effet du dépôt de platine (1 %) à la surface d'un TiO₂ (UV100) sur la transformation hydrothermale du glucose assisté par la photocatalyse à 120 °C et sous 5 bars d'air a été étudié. La Figure IV. 22 montre que, contrairement aux conditions hydrothermales seules, la conversion n'est quasiment pas modifiée par le platine et a atteint environ 90 % au bout de 4 h. Par contre, la distribution des produits a changé même s'ils sont de même nature (Figure IV. 23). A la même conversion, le rendement de l'acide gluconique était plus élevé en présence de l'UV100 qu'en présence du Pt/UV100 (Figure IV. 23). Ceci peut être expliqué par l'oxydation rapide de l'acide gluconique en érythrose dont la formation était plus élevée en présence du Pt (Figure IV. 23). A environ 50 % de conversion, l'oxydation plus poussée du glucose et des produits intermédiaires (acide gluconique et érythrose) semble être inhibée. En effet, le rendement de ces derniers intermédiaires ne baisse pas ou peu en présence du Pt/UV100 contrairement en présence de l'UV100. L'UV100 a conduit à une minéralisation quasi-totale du glucose au bout de 4 h. En effet, le bilanC était de 1,5 % (Tableau IV. 7). Alors que Pt/UV100 a conduit à une valorisation du glucose en produit d'intérêt comme l'acide lévulinique puisque : i) le rendement de l'acide lévulinique n'a pas chuté comme en présence de l'UV100 (Figure IV. 23), ii) le bilanC (HPLC) était de 40 % (le bilanC déterminé par la mesure du COT était de 70 %) ce qui implique la formation de 30 % d'oligomères solubles en présence de Pt (Tableau IV. 7) et iii) il a produit moins de CO₂ que l'UV100 (Figure IV. 24).

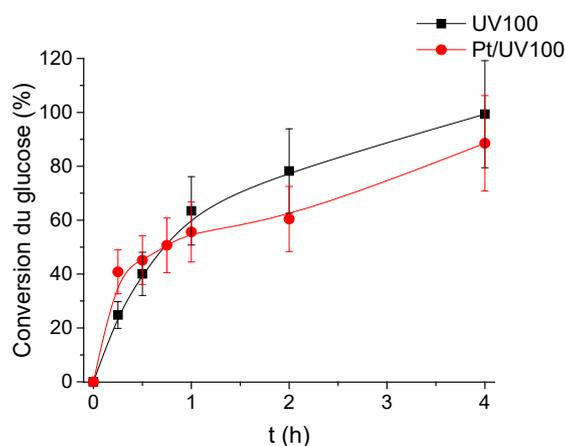


Figure IV. 22 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur la conversion du glucose sous conditions hydrothermales assistées par la photocatalyse.

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ °C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$, irradiation UV.

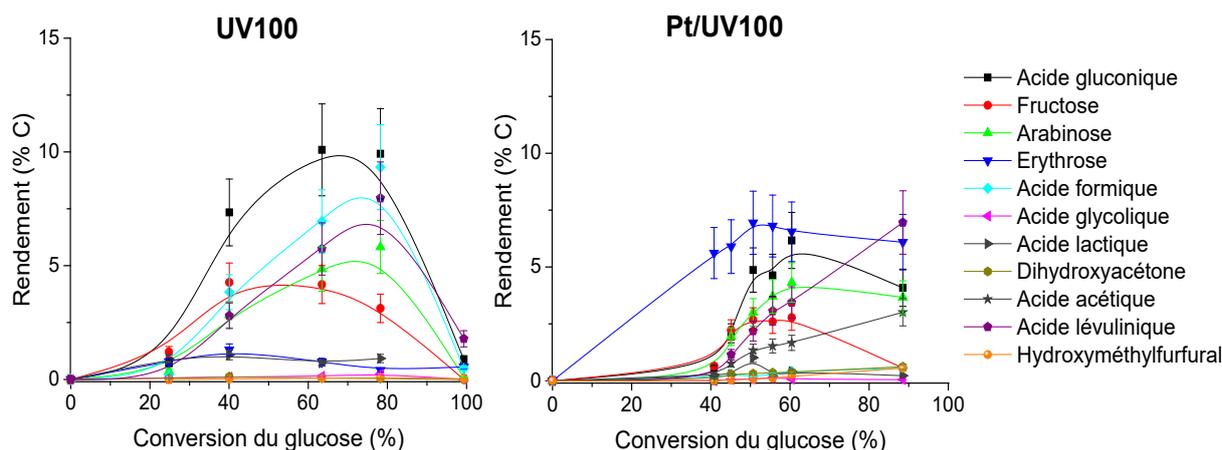


Figure IV. 23 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions hydrothermales assistées par la photocatalyse.

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$, irradiation UV.

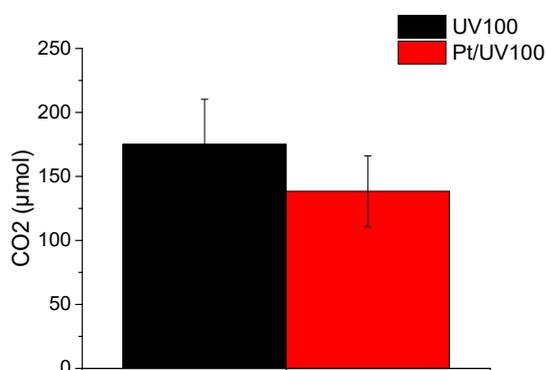


Figure IV. 24 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur la production du CO_2 après 4 h d'oxydation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse.

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$, irradiation UV.

Tableau IV. 7 : BilanC 4 h après la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence de l'UV100 avec et sans platine.

Catalyseur	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
UV100	1.5 ± 1	3 ± 1
Pt/UV100	70 ± 4	38 ± 8

Conditions : $[glucose]=[Pt]UV100=0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$, irradiation UV.

IV.4.2.2. Effet du type d'irradiation : UV ou visible

Comme pour la photocatalyse, l'effet du type d'irradiation sur la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse a été étudié en présence du P25, sous 5 bars d'air et à $120 \text{ }^\circ\text{C}$. La Figure IV. 25 montre que la conversion du glucose est plus rapide initialement sous irradiation UV que sous lumière visible et atteint 100 % sous les deux types d'irradiation. Les produits observés en phase liquide (Figure IV. 26) et en phase gaz (Figure IV. 27) sont les mêmes mais avec une distribution différente. Le produit primaire d'oxydation du glucose, qui est l'acide gluconique, est produit avec un rendement plus élevé sous lumière

visible que sous irradiation UV à la même conversion (Figure IV. 26). Ceci peut être dû à une oxydation photocatalytique par décarboxylation lente sous lumière visible. En effet, l'érythrose et le fructose qui sont des produits d'oxydation sont produits avec des rendements plus bas sous lumière visible que sous irradiation UV (Figure IV. 26). De plus, le fructose, le 5-HMF et l'acide lévulinique (Figure IV. 26) sont produits avec des rendements plus élevés sous lumière visible que sous irradiation UV. D'un autre coté le bilanC est de 50 et 3 % respectivement sous lumière visible et sous irradiation UV (Tableau IV. 8). Le CO₂ a été moins produit sous lumière visible (Figure IV. 27). Alors, la lumière visible permet de mieux valoriser le glucose en molécules plateformes tandis que l'irradiation UV permet la minéralisation plus rapide du glucose.

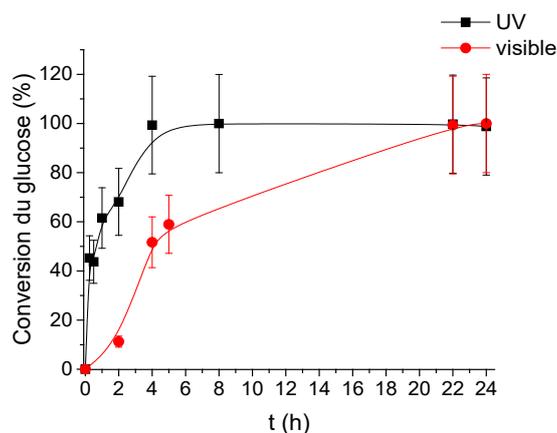


Figure IV. 25 : Effet du type d'irradiation sur la conversion hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

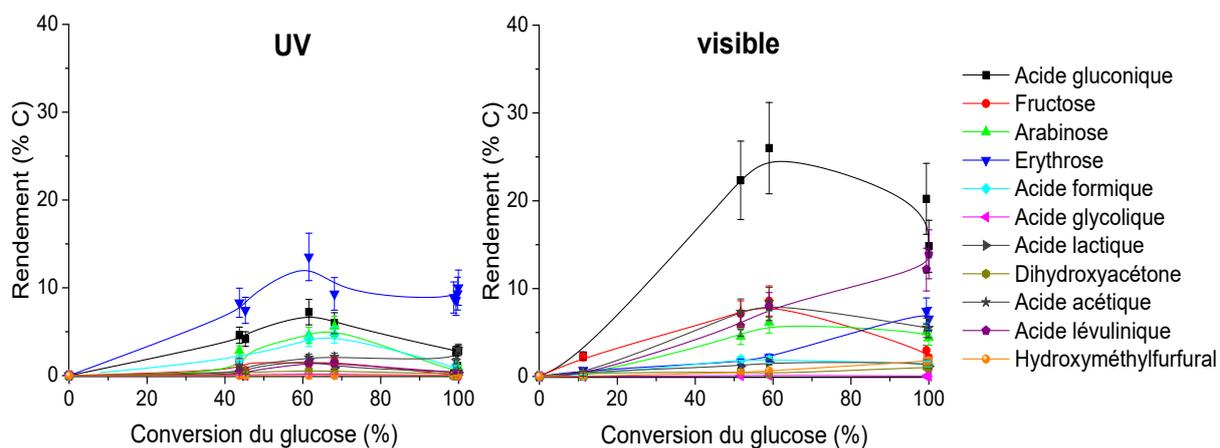


Figure IV. 26 : Effet du type d'irradiation sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions hydrothermales assistées par la photocatalyse en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$.

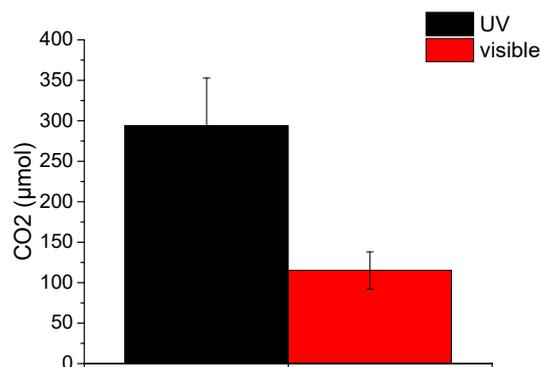


Figure IV. 27 : Effet du type d'irradiation sur la production du CO₂ après 24 h d'oxydation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence du P25.

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, P_{air}= 5 bars.

Tableau IV. 8 : BilanC 24 h après la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence du P25 sous irradiation UV ou visible.

Irradiation	BilanC (COT) après 24 h (%)	BilanC (HPLC) après 24 h (%)
UV	3 ± 1	11 ± 2
Visible	50 ± 3	53 ± 11

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, P_{air}= 5 bars.

IV.4.2.3. Effet de la température

L'effet de la température sur la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse a été étudié en présence du P25. Pour cela, trois températures ont été appliquées : 90, 120 et 150 °C. La Figure IV. 28 montre que la conversion du glucose est légèrement améliorée en augmentant la température de 90 à 120 °C et ne change pas en augmentant la température de 120 à 150 °C. Au bout de 4 h, la conversion du glucose a atteint 80 % à 90 °C et 100 % à 120 et 150 °C. Les produits observés en phase liquide (Figure IV. 29) et en phase gaz (CO₂, acétaldéhyde et CO) étaient de même nature. Bien que la conversion soit la même à 120 et 150 °C, les rendements des produits en phase liquide, détectés par HPLC, étaient supérieurs à 150 °C comme si la température avait favorisé leur désorption et limité la minéralisation ou les réactions successives qui conduisent à des oligomères. A 150 °C, les produits majoritaires étaient l'acide gluconique, l'acide lévulinique et l'acide acétique (Figure IV. 29). A 120 °C, le produit majoritaire était l'érythrose (Figure IV. 29). Et à 90 °C, les produits majoritaires sont l'érythrose et l'arabinose, qui sont des produits de photocatalyse (Figure IV. 29).

La température a un impact important sur le bilanC mais il ne varie pas progressivement avec la température (Tableau IV. 9). En augmentant la température à 150 °C, le bilanC est pratiquement bouclé alors qu'il est le plus faible à 120 °C (18 %) et est intermédiaire à 90 °C (53 %). Est-ce dû à une meilleure minéralisation à 120 °C qu'à 90°C ou encore à la désorption rapide de la plupart des produits à 150 °C limitant ainsi sensiblement la minéralisation ? Ce

point reste à être approfondi. A 150 °C, le glucose est majoritairement transformé en produits d'intérêt tels que l'acide gluconique et l'acide lévulinique (28 et 27 %C) (Figure IV. 29).

De façon surprenante, les quantités de CO₂ analysées en fin d'expériences sont similaires à 120 °C et 150 °C (Figure IV. 30).

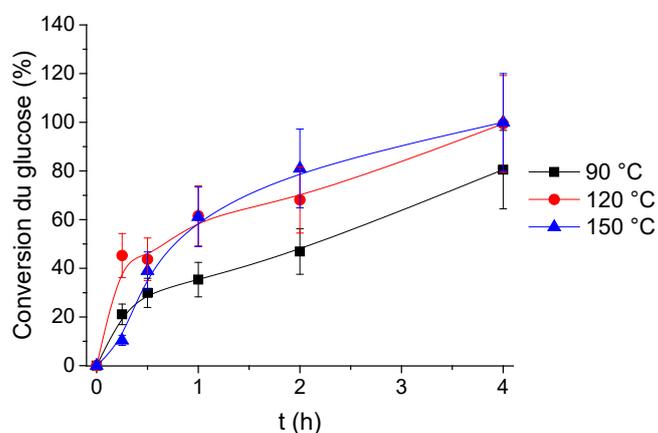


Figure IV. 28 : Effet de la température sur l'évolution de la conversion du glucose par le traitement hydrothermal assisté par la photocatalyse en présence du P25.

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

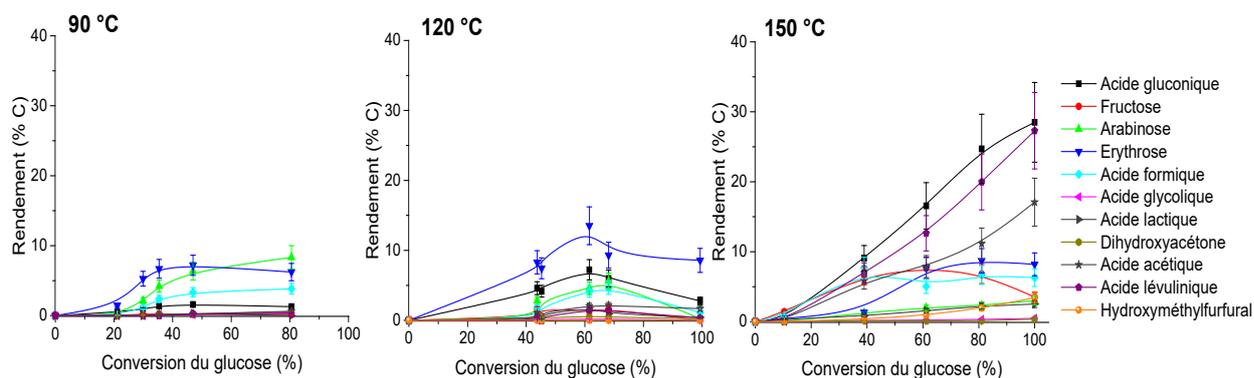


Figure IV. 29 : Effet de la température sur l'évolution des rendements des produits de transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en fonction de la conversion en présence du P25.

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

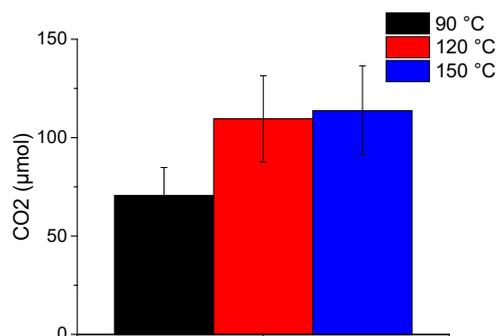


Figure IV. 30 : Effet de la température sur la production du CO₂ après 4 h d'oxydation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence du P25.

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

Tableau IV. 9 : Effet de la température sur le bilanC 4 h après la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse.

Température (°C)	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
90	52 ± 3	42 ± 9
120	18 ± 1	16 ± 3
150	80 ± 4	100 ± 20

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, irradiation UV.

IV.5. Comparaison des trois procédés de transformation du glucose sous air

Après l'étude de la transformation hydrothermale, photocatalytique et hydrothermale assistée par la photocatalyse, ces techniques de transformation du glucose ont été comparées pour comprendre l'apport du couplage des transformations hydrothermale et photocatalytique en présence de chacun des six oxydes de titane commerciaux.

A partir des Figures IV. 31 et 32 illustrant une comparaison de l'évolution de la conversion du glucose et du CO₂ (produit de minéralisation) respectivement en fonction du temps et du Tableau IV. 10 comparant les bilanC après 4 h de transformation du glucose par les trois procédés étudiés en présence des six TiO₂ commerciaux, on peut conclure qu'en assistant la transformation hydrothermale du glucose par la photocatalyse :

- Les TiO₂ (Rut160 et HPX-400C) rutile n'améliorent ni la conversion ni la disparition du carbone organique et améliorent que très peu la formation de CO₂.
- Les TiO₂ anatase (UV100 et HPX-200/v2) et mélanges anatase et rutile (80/20) (P25 et P90) permettent une amélioration de la conversion du glucose, de la disparition du carbone organique (baisse notable du bilanC) et de la formation du CO₂.
- La surface des TiO₂ anatase semble avoir un impact important sur la conversion et la minéralisation du glucose, voire indirectement, le nombre total de sites acides de Lewis qui sont des sites d'adsorption du glucose.

Tableau IV. 10 : Comparaison du bilan C 4 h après la transformation du glucose par les trois procédés en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Catalyseur	Bilan C (COT) après 4 h (%) de la transformation		
	photocatalytique	hydrothermale	hydrothermale assistée par la photocatalyse
P25	83 ± 5	100 ± 5	18 ± 1
P90	86 ± 5	90 ± 5	32 ± 2
UV100	100 ± 5	70 ± 5	1.5 ± 1
HPX-200/v2	81 ± 5	100 ± 5	60 ± 5
Rut160	100 ± 5	86 ± 5	100 ± 5
HPX-400C	85 ± 5	100 ± 5	90 ± 5

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, 120 °C et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, 120 °C et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

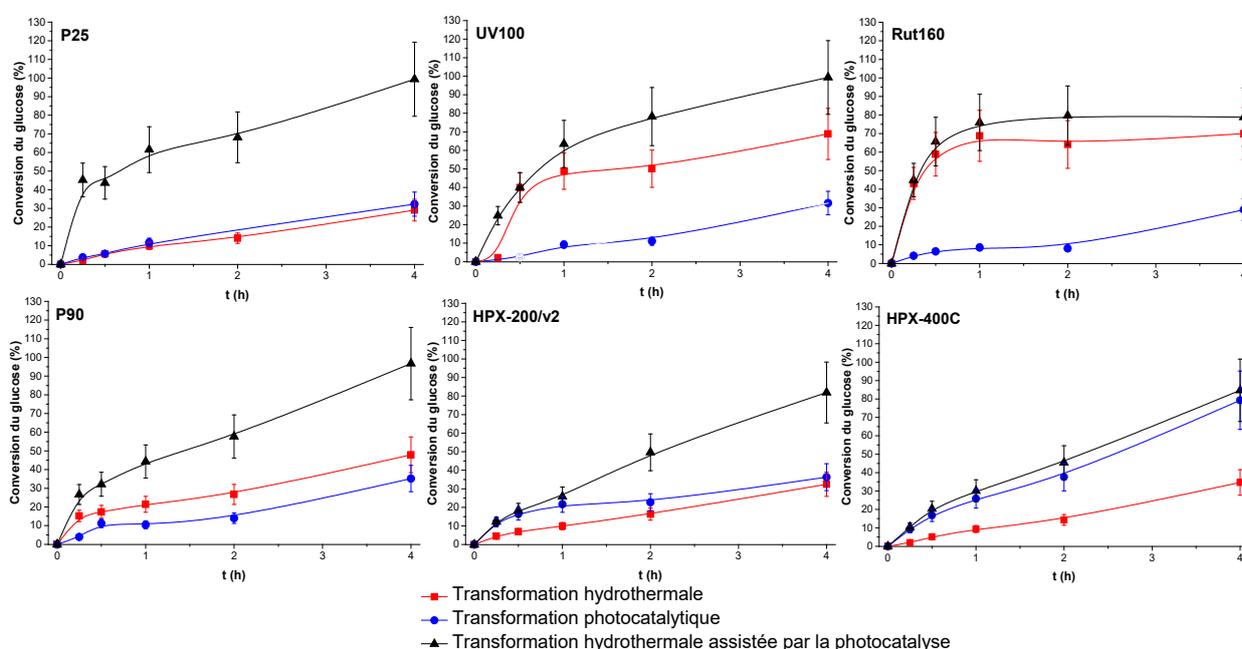


Figure IV. 31 : Comparaison de la conversion du glucose au cours du temps par les trois procédés en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, 120 °C et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, 120 °C et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

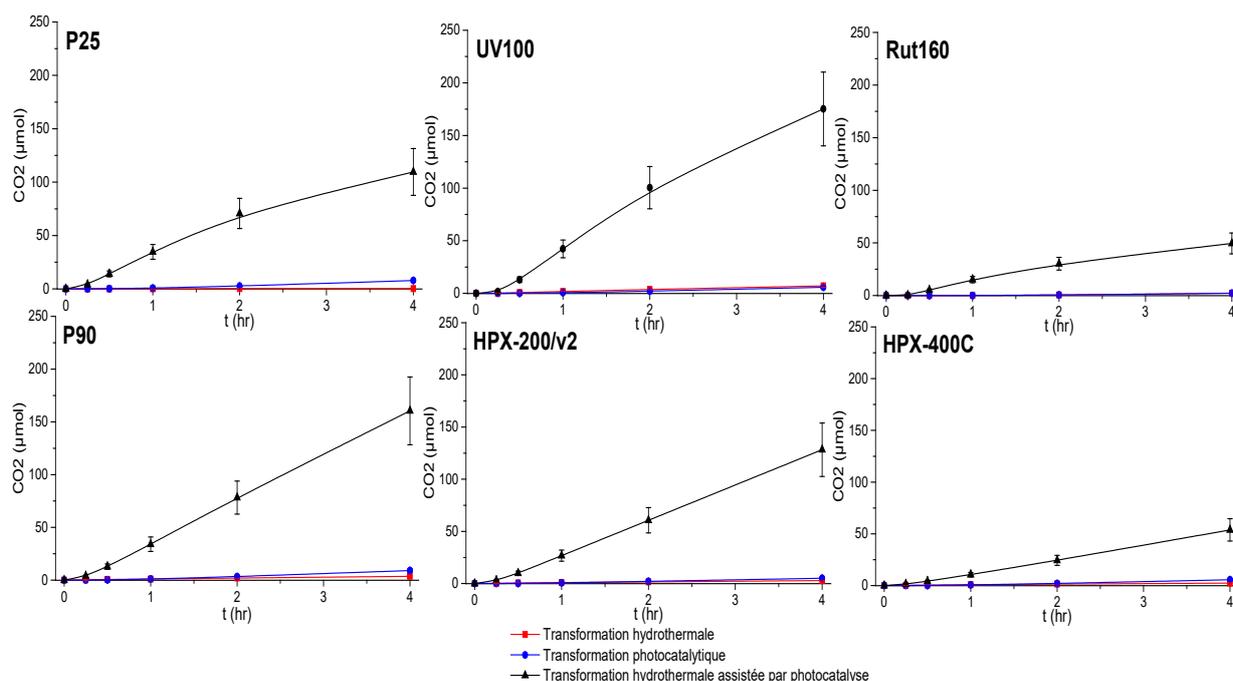


Figure IV. 32 : Comparaison de l'évolution de la production du CO₂ au cours du temps produit par les trois procédés en présence des six oxydes de titane commerciaux.

Conditions : [glucose]=[TiO₂]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, 120 °C et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, 120 °C et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

Les Figures IV. 33-38 montrent une comparaison de l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion pour les trois techniques de transformation du glucose en présence du P25 et de l'UV100. Les produits sont les mêmes sauf l'acide acétique, l'acide lévulinique et le 5-HMF qui ne sont pas produits par photocatalyse. De plus, en couplant les deux procédés, aucun nouveau produit n'a été observé indiquant que la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse serait un couplage des voies réactionnelles des transformations hydrothermale et photocatalytique comme illustré par le Schéma IV. 3.

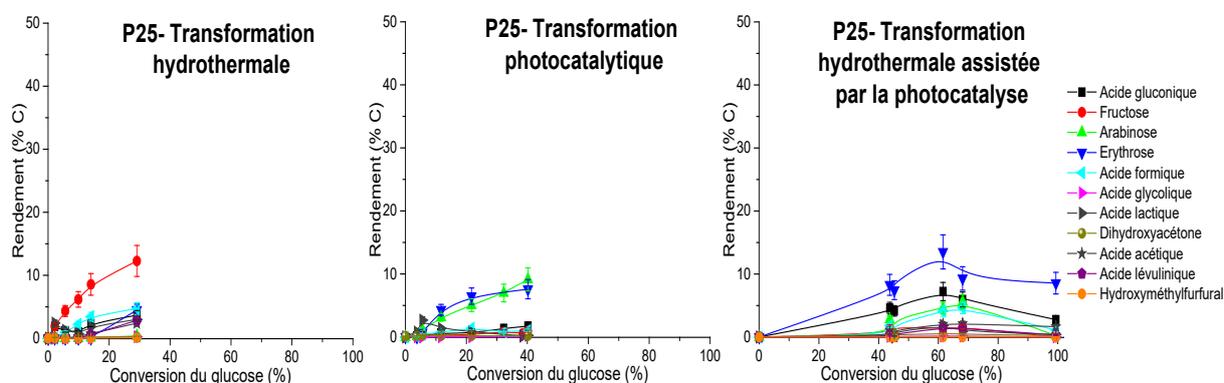


Figure IV. 33 : Comparaison de l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose par les trois procédés en présence du P25.

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, P_{air}= 5 bars, 120 °C et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, 120 °C et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

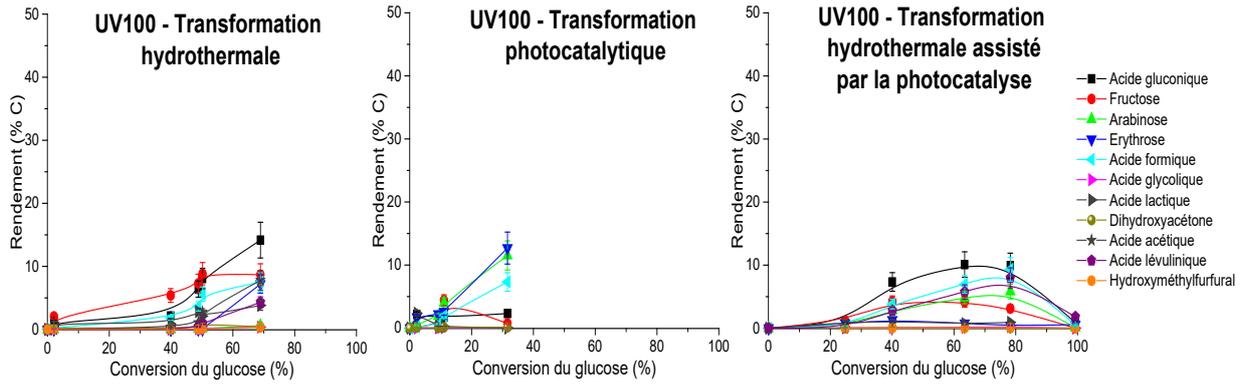


Figure IV. 34 : Comparaison de l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose par les trois procédés en présence de l'UV100.

Conditions : $[glucose]=[UV100]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}= 5 \text{ bars}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

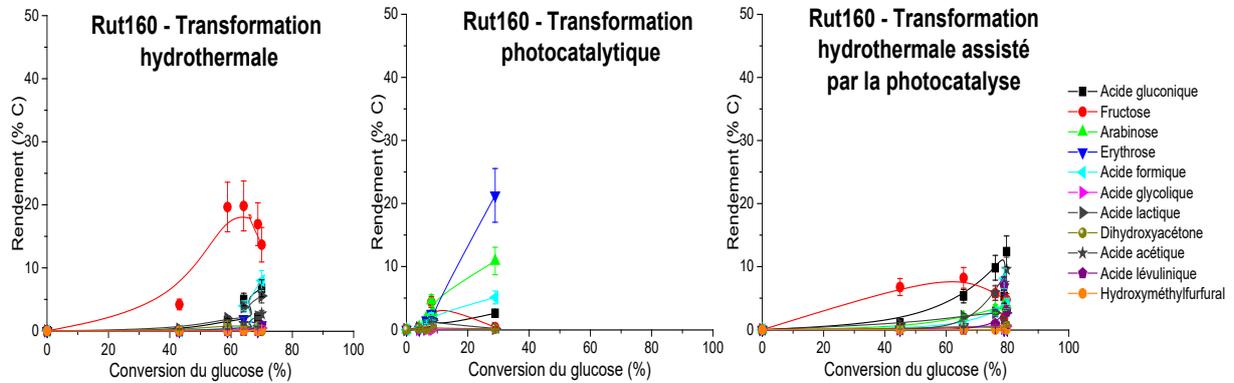


Figure IV. 35 : Comparaison de l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose par les trois procédés en présence du Rut160.

Conditions : $[glucose]=[Rut160]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}= 5 \text{ bars}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

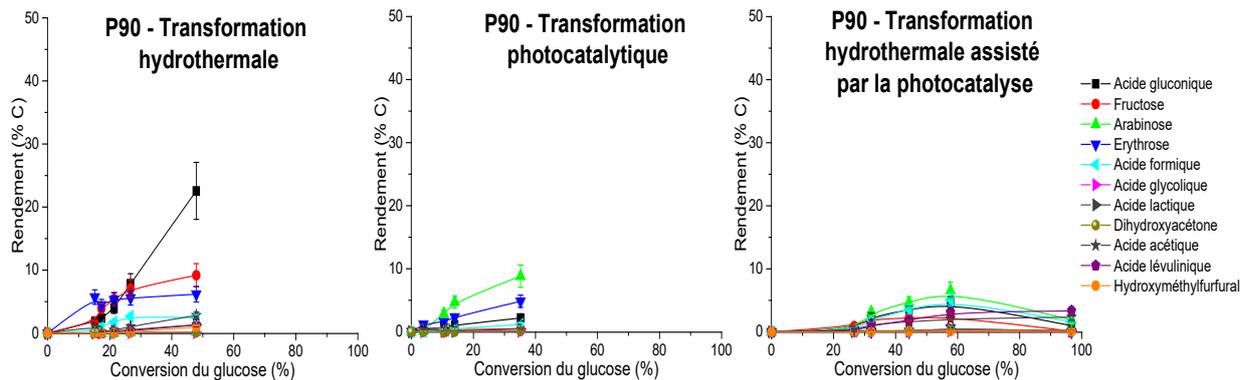


Figure IV. 36 : Comparaison de l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose par les trois procédés en présence du P90.

Conditions : $[glucose]=[P90]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}= 5 \text{ bars}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

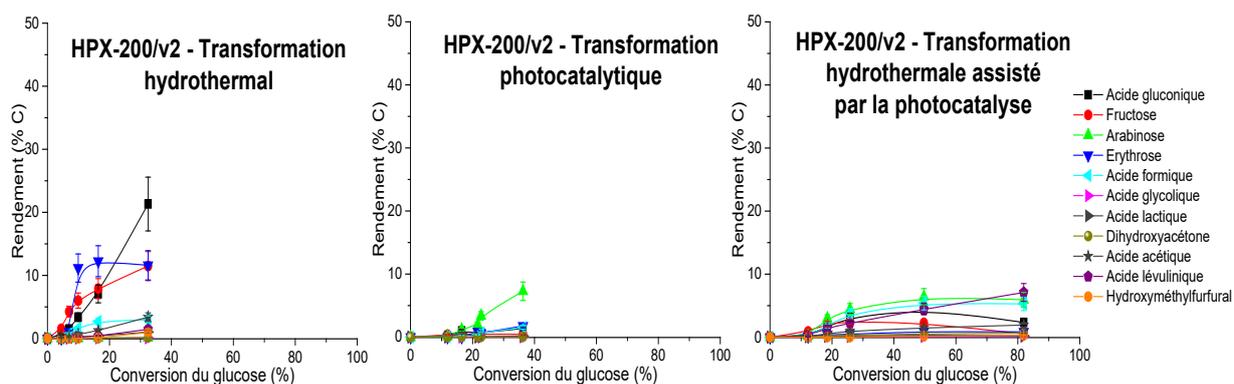


Figure IV. 37 : Comparaison de l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose par les trois procédés en présence du HPX-200/v2.

Conditions : $[glucose]=[HPX-200/v2]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

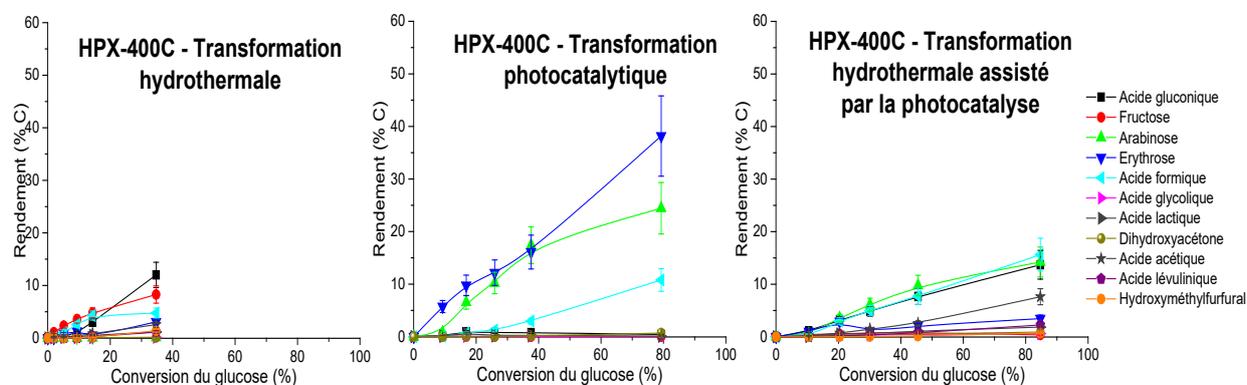
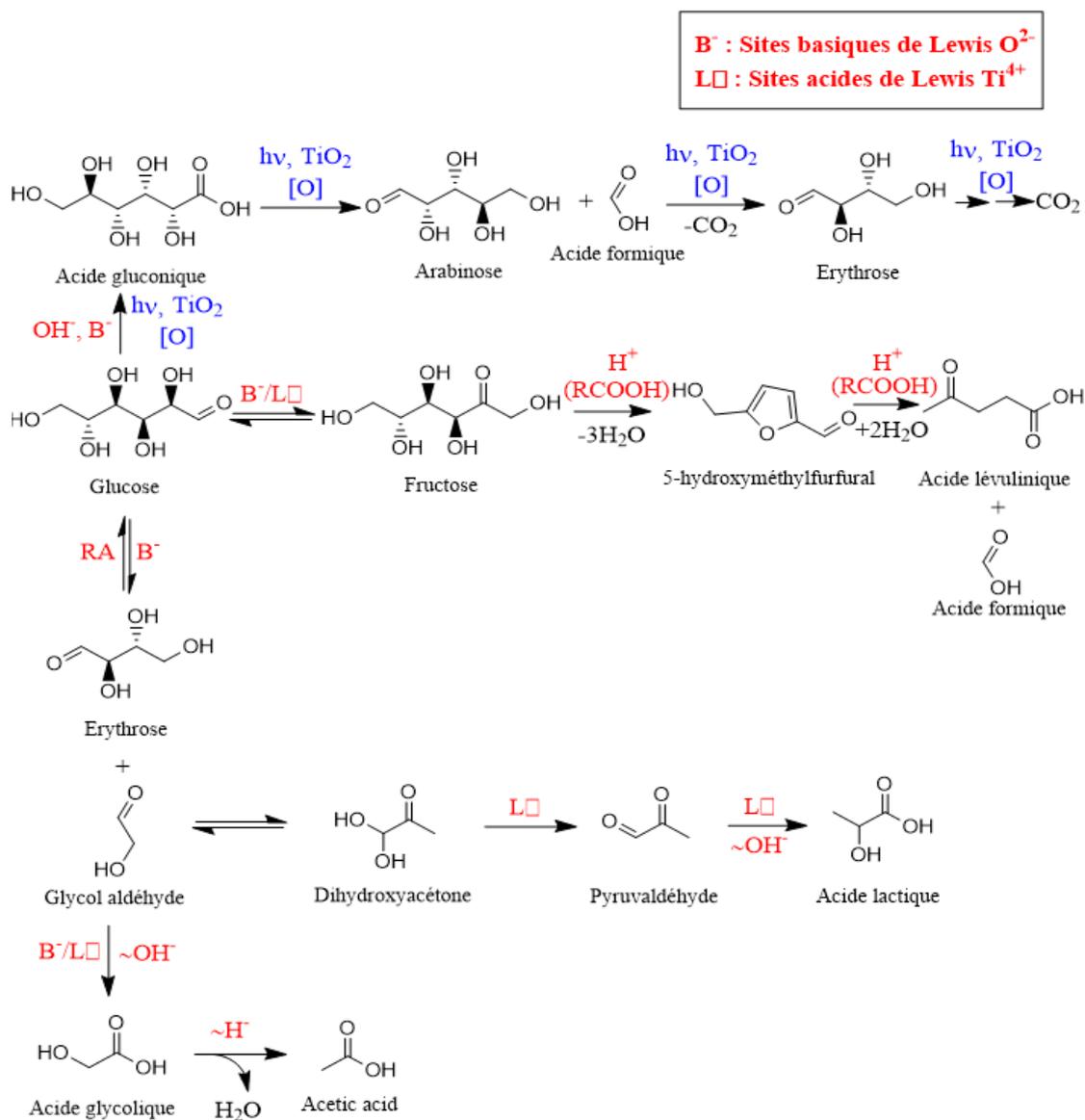


Figure IV. 38 : Comparaison de l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose par les trois procédés en présence du HPX-400C.

Conditions : $[glucose]=[HPX-400C]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{air}=5 \text{ bars}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et sans irradiation pour la transformation hydrothermale, T ambiante et irradiation UV pour la transformation photocatalytique, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et irradiation UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

Schéma IV. 3 : Voie réactionnelle de la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence de TiO_2 .



Conclusion

La transformation photocatalytique du glucose sous air a été étudiée sous irradiation UV et visible. Bien que l'oxydation du glucose (rendements des produits et production de CO_2) soit équivalente sous ces deux types de lumières à la même conversion, la conversion du glucose ainsi que son oxydation étaient plus rapides sous irradiation UV que sous lumière visible. D'un côté, en présence de différents oxydes de titane commerciaux (anatase/rutile), la conversion du glucose était indépendante de la surface spécifique du catalyseur mais elle dépendait plutôt de sa densité en sites acides de Lewis qui jouait le rôle de sites d'adsorption. Et la transformation du glucose était aussi indépendante de sa phase cristalline. En effet, les anatases n'étaient pas toujours plus photoactifs que les rutiles et les produits observés étaient les mêmes suivant la même voie réactionnelle.

La transformation hydrothermale du glucose sous air en présence de différents oxydes de titane commerciaux (anatase/rutile), montre que tous les produits primaires de sa transformation peuvent être issus d'une étape de catalyse basique comme son isomérisation en fructose, la formation de l'acide gluconique par hydratation de la fonction aldéhyde du glucose ou l'érythrose formé par rétro-aldolisation. Ceci est en accord avec la tolérance au milieu aqueux des sites basiques des TiO_2 montré lors de l'étude de la réaction modèle de la conversion de la DHA.

La transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse a conduit à la formation des mêmes produits des transformations hydrothermale et photocatalytique sans formation de nouveaux produits. L'assistance de la transformation hydrothermale par la photocatalyse a conduit à une minéralisation du glucose importante à 120 °C en présence des catalyseurs contenant la phase anatase (surtout l'UV100) et faible en présence des rutiles. L'effet du type d'irradiation a été aussi étudié : UV et visible. Bien que la conversion du glucose soit lente initialement sous lumière visible, elle a conduit à la même conversion au bout de 24 h (100 %) avec des rendements des produits plus élevés (essentiellement pour l'acide gluconique et lévulinique qui sont des produits d'intérêt) et un meilleur bilan carbone que sous irradiation UV. Mais, la minéralisation reste non négligeable sous lumière visible : 50 %.

Références

- [1] A. L. Luna, M. A. Valenzuela, C. Colbeau-Justin, P. Vázquez, J. L. Rodriguez, J. R. Avendano, S. Alfaro, S. Tirado, A. Garduno, J. M. De la Rosa, « Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO–TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation », *Appl. Catal. A: General*, vol. 521, p. 140-148, 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.10.044.
- [2] G. Kim, S.-H. Lee, W. Choi, « Glucose–TiO₂ charge transfer complex-mediated photocatalysis under visible light », *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 162, p. 463-469, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.07.027.
- [3] L. Da Vià, C. Recchi, T. E. Davies, N. Greeves, J. A. Lopez-Sanchez, « Visible-Light-Controlled Oxidation of Glucose using Titania-Supported Silver Photocatalysts », *ChemCatChem*, vol. 8, no 22, p. 3475-3483, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201600775>.
- [4] L. Da Vià, C. Recchi, E. O. Gonzalez-Yañez, T. E. Davies, J. A. Lopez-Sanchez, « Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO₂ », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202, p. 281-288, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.035.
- [5] M. Omri, F. Sauvage, S. Golonu, A. Wadouachi, G. Pourceau, « Photocatalyzed Transformation of Free Carbohydrates », *Catalysts*, vol. 8, no 12, Art. no 12, 2018, doi: 10.3390/catal8120672.
- [6] M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, « Photocatalytic formation of H₂ and value-added chemicals in aqueous glucose (Pt)-TiO₂ suspension », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no 14, p. 5934-5947, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.103.
- [7] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M. Z.-C. Hu, « Effects of Particle Size of TiO₂ on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, no 2, p. 373-379, 1999, doi: 10.1021/ie980378u.
- [8] H. Kominami, S. Murakami, J. Kato, Y. Kera, B. Ohtani, « Correlation between Some Physical Properties of Titanium Dioxide Particles and Their Photocatalytic Activity for Some Probe Reactions in Aqueous Systems », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no 40, p. 10501-10507, 2002, doi: 10.1021/jp0147224.
- [9] R. Azouani, « Élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible », Université Paris-Nord - Paris XIII, 2009.
- [10] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata, « Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473K: Relationship between reactivity and acid–base property determined by TPD measurement », *Applied Catalysis A: General*, vol. 295, no 2, p. 150-156, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- [11] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, « Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating », *Catalysis Communications*, vol. 9, no 13, p. 2244-2249, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.04.025.

- [12] S. Guo, Q. Fang, Z. Li, J. Zhang, J. Zhang, G. Li, « Efficient base-free direct oxidation of glucose to gluconic acid over TiO₂-supported gold clusters », *Nanoscale*, vol. 11, p. 1326-1334, 2019, doi: 10.1039/C8NR08143C.
- [13] H. Shi, P. S. Thapa, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, « Oxidation of Glucose Using Mono- and Bimetallic Catalysts under Base-Free Conditions », *Org. Process Res. Dev.*, vol. 22, n° 12, p. 1653–1662, 2018, doi: 10.1021/acs.oprd.8b00302.
- [14] J. Wang, C. Liu, J. Yuan, A. Lei, « Transition-metal-free aerobic oxidation of primary alcohols to carboxylic acids », *New J. Chem.*, vol. 37, no 6, p. 1700-1703, 2013, doi: 10.1039/C3NJ00045A.
- [15] S. E. Davis, B. N. Zope, R. J. Davis, « On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts », *Green Chem.*, vol. 14, no 1, p. 143-147, 2012, doi: 10.1039/C1GC16074E.
- [16] V. Choudhary, S. H. Mushrif, C. Ho, A. Anderko, V. Nikolakis, N. S. Marinkovic, A. I. Frenkel, S. I. Sandler, D. G. Vlachos, « Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no 10, p. 3997-4006, 2013, doi: 10.1021/ja3122763.
- [17] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, « Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals », *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 46, no 38, p. 7164-7183, 2007, doi: 10.1002/anie.200604274.

Chapitre V. Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

Insaf ABDOULI*, Frederic DAPPOZZE, Marion ETERNOT, Nadine ESSAYEM, Chantal GUILLARD

University Lyon, University Claude Bernard, CNRS, IRCELYON, UMR5256, Villeurbanne 69626 (France)

*insaf.abdouli@ireclyon.univ-lyon1.fr

Abstract:

The effect of UV irradiation on titanium dioxide catalyzed glucose conversion in value added molecules was studied at high temperatures, 120-150 °C, in anaerobic conditions. The reaction was implemented in a batch reactor designed to combine high temperature/pressure and irradiation. Inhibition of the titanium dioxide catalytic performances to produce gluconic acid was observed upon UV irradiation which allows the selective formation of levulinic acid in high yield, ~60 % at 150 °C, together with the co-production of ethylene and hydrogen in the gas phase. The formation of levulinic acid could be explained by the creation of Brønsted acidity in the reaction medium upon irradiation. The reasons of this phenomenon are discussed considering that UV could modify the electronic properties of titanium dioxide by electron-holes pairs formation and the possible H⁺ promotion.

Keywords

ethylene; hydrogen; hydrothermal process assisted by photocatalysis; levulinic acid; titanium dioxide

V.1. Introduction

Bio-based chemicals production from biomass resources has been widely investigated to substitute fossil resources. 12 biobased molecules have been selected by the US Department of Energy as building blocks or platform chemicals: xylitol, sorbitol, 3-hydroxybutyrolactone, glutamic acid, glycerol, itaconic acid, aspartic acid, 3-hydroxy propionic acid, glucaric acid, 2,5-furan dicarboxylic acid, succinic acid and levulinic acid [1]. Those molecules production has been studied starting from lignocellulosic biomass or from its major components: monosaccharides (glucose, xylose...) under different process conditions (temperature, pressure, solvent, catalyst...).

Levulinic acid is a platform molecule due to its reactive carbonyl and carboxylic groups that allow its transformation into a wide range of chemicals (methyltetrahydrofuran, valerolactone...), fuel additives (Butyl levulinates [2]), and polymer materials [1]. Its production is well established at the commercial scale by the Biofine process based on H_2SO_4 catalyzed carbohydrates dehydration at 190-200 °C [3]. The process achieves levulinic acid yield of ~50 wt% and formic acid yields of 20 wt% from hexoses. Only strong mineral acid such as H_2SO_4 or HCl catalyzes efficiently the direct conversion of glucan or glucose into levulinic acid and formic acid while less corrosive solid acid catalysts such as H-ZSM5 present generally a lower activity than H_2SO_4 [4]. Among the few articles dealing with heterogeneously catalyzed hexoses conversion into levulinic acid [5,6], Nb based mesoporous oxide was found to give a relatively high levulinic acid yield, of 64 %, from glucose at 180 °C in 3 h. It is generally accepted that the mechanism of hexoses conversion into levulinic acid proceeds via the well know intermediate, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) obtained from fructose dehydration by a Brønsted acid catalyzed step [7,8] which is further rehydrated over the same type of acid catalyst to form levulinic acid and formic acid [9,10]. When glucose is used as feedstock, the use of Lewis acid [10,11] and/or basic catalyst [12,13] is often necessary to isomerize first glucose into fructose, fructose being much more rapidly dehydrated into 5-HMF than glucose.

Ethylene is another interesting platform molecule that is a very reactive gas conventionally obtained by cracking petroleum [13,14]. It is the most produced organic molecule in the world used in many fields such as for polyethylene (PET) production. But the cracking process is high energy consuming [15] and high CO_2 emitter [14]. So, developing new less energy consuming and less pollutant processes to produce ethylene received significant attention. Ethylene production has been largely studied from ethanol by dehydration in presence of acid catalysts as an alternative for cracking process [15–19]. This transformation is ethylene selective at high temperature [18]. Ethanol dehydration in gas phase produces almost 100 % ethylene at temperatures higher than 190 °C [15,17–19]. For example, Chen et al. achieved a selectivity of 100 % in ethylene in presence of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, only at temperatures higher than 440 °C [20] or at lower temperatures, ~300 °C over H-ZSM-5 [21]. Ethylene was also obtained by photocatalytic degradation, at ambient temperature, of acrylic and propionic acids but in very low quantities [22]. Photocatalysis is a low energy consuming process. In fact, it is generally conducted under ambient temperature and atmospheric pressure to mineralize pollutants [23,24] and more recently to produce hydrogen from biomass [25,26].

Hydrogen has been attracting attention as energy vector. Actually, it is mostly produced from fossil resources (coal, oil and natural gas) with CO_2 as by-product [25–27]. Because of environmental concerns and fossil resources depletion, many efforts have been made to produce hydrogen by low carbon emitter processes for energy use (mobility...). In this context,

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

due to its low energy consumption, photocatalysis appears as a promising process to produce hydrogen from a variety of substrates such as alcohols [27] and biomass derivatives (cellulose, carbohydrates) [25,28–31] in presence of different photocatalysts. The most used photocatalysts are based on noble metals (Au, Pt, Pd...) supported on titanium dioxide [25,30,31].

Thus, in this work, the production of those two platform molecules (levulinic acid and ethylene) together with hydrogen was studied from glucose in presence of commercial titanium dioxide catalysts (TiO_2) by an innovative process. This novel process consists in the combination of hydrothermal and photocatalytic processes. Combined and separated processes were compared to show the combination contribution. They were performed in the same reactor and under the same conditions of atmosphere, pressure, volume, stirring and glucose-catalyst concentrations.

V.2. Materials and methods

V.2.1. Materials

Glucose was purchased from Merck and all the chemicals used for the calibration with HPLC were purchased from Aldrich.

For this study, two commercial titanium dioxide catalysts were used: a pure anatase (UV100: $300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) from Sachtleben Chemie and a pure rutile (Rut160: $175 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) from Nanostructured and Amorphous Materials Incorporation. Rut160 was pretreated for 20 h at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ under air before use to remove carbon pollution. Rut160 also contains Si (5 wt%).

V.2.2. Glucose valorization

Glucose valorization was studied by hydrothermal and photocatalytic combined process and by each separated one in the same reactor. The reactor is a stainless-steel autoclave equipped with a glass window in its bottom allowing to work under irradiation, high temperature and pressure (Figure V. 1). All reactions were conducted in the presence of 0.5 g/L of glucose aqueous solution, with a weight ratio Glucose/Catalyst of 1 and under **15 bar of argon** and the mixture was mechanically stirred at 500 rpm. Only temperature and irradiation varied: i) hydrothermal reactions were conducted at **120 or 150 °C** without irradiation, ii) photocatalytic reactions were conducted at ambient temperature and under UV irradiation (**PLL-lamp: 18 W, 365 nm and $6.2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$**) and iii) **hydrothermal reactions assisted by photocatalysis** were conducted at **120 or 150 °C** and under the same **UV irradiation** than photocatalytic reactions.

The reactions are started as follows: first water and TiO_2 are placed in the autoclave and brought to the reaction temperature, then the adequate glucose amount was introduced (solubilized in few mL of water) and UV irradiation started immediately if necessary, this is the zero time of the reaction.

In order to investigate the stability and recyclability of commercial TiO_2 , the catalyst was separated from reactional medium by centrifugation and then washed by water and dried at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. The dried catalyst was used in glucose hydrothermal transformation assisted by photocatalysis ($120 \text{ }^\circ\text{C}$ and under UV irradiation).

Glucose conversion (%) and products yields (%C) are calculated as follows:

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

$$\text{Conversion (\%)} = (\text{Glucose consumed}) / (\text{initial Glucose}) * 100$$

$$\text{Product i Yield (\%C)} = (\text{Product i molar concentration}) / (\text{Glucose initial molar concentration}) * (\text{Product i carbon number}) / 6 * 100$$

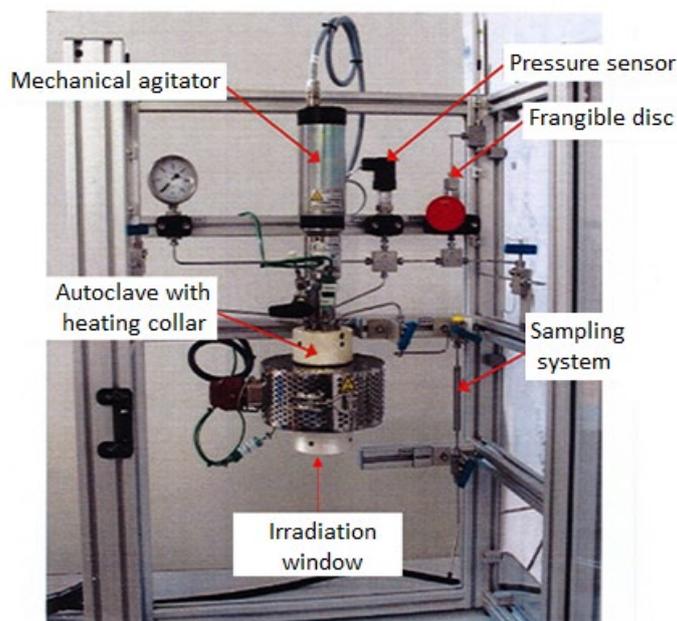


Figure V. 1: Used reactor.

V.2.3. Analytical procedures

V.2.3.1. High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)

During the glucose transformation reactions, the glucose and the products in aqueous phase, were quantified by HPLC Shimadzu Prominence system equipped with a refractive index detector (RID), a photometric diode array detector (PDAD) and the products separation was done with a COREGEL 107H column maintained at 40 °C. The mobile phase is acidified water (H₂SO₄ 1.7 mM). The RID was used to detect the monosaccharides, the aldehydes and the ketones. While the PDAD was used to detect the carboxylic acids and furanic compounds at 210 nm (Figure S. V. 1) [32]. Butyric acid was used as internal standard.

V.2.3.2. Gas chromatography with mass spectrometry detector (GC-MS)

The identification of some products was done by analysing pure standards aqueous solutions diluted in acetonitrile (20:80v/v) with GC-MS in particular to check the formation of levulinic acid (Figure S. V. 2). A Shimadzu GC-2010 Plus equipped with a mass spectrometer detector (QP2010 SE), a capillary column (SLB-5ms, L × I.D. 30 m × 0.25 mm, df 0.25 μ) and a splitless injection system was used. Injection temperature was 280 °C. The flow of carrier gas (helium) through the column was 1.8 mL/min and the head pressure on the column was maintained at 101kPa. Temperature program was as follows: 40 °C hold for 5 min, 20 °C.min⁻¹ to 70 °C, hold for 5 min, 20 °C.min⁻¹ to 100 °C, hold for 5 min, 20 °C.min⁻¹ to 120 °C, hold for 10 min, 20 °C.min⁻¹ to 150 °C, hold for 10 min, of 20 °C.min⁻¹ to 200 °C, hold for 10 min. And mass spectrometer was set as follows: ion source temperature at 200 °C and voltage relative to the tuning result of 0.2 kV.

V.2.3.3. Total organic carbon

To determine the carbon balance in liquid phase at the end of the reaction, a Shimadzu TOC-VSCH total organic carbon (TOC) was used to quantify the total mass of carbon in the liquid phase (residual glucose and products). It consisted in the mineralization of the organic compounds at 720 °C catalyzed by Pt/Al₂O₃ into CO₂ that was then quantified by IR detector. The carbon balance was then calculated by dividing the TOC measured at the end of reaction (final TOC) by the initial TOC [32].

$$C \text{ balance (\%)} = \text{final TOC}/\text{initial TOC} * 100$$

V.2.4. Gas phase analysis

Gas phase analysis was performed using a Clarus 590 gas phase chromatogram (Perkin Elmer). The gas products are first separated with a PoraPlot Q column (25m x 0.53mm x 20µm df - Agilent J&W Technologies). The flow is then divided and directed in parallel to two detectors: on one side a Polyarc (R) system (Activated Research Company) (293 °C, air flow of 2.5 ml/min and H₂ flow of 35mL/min) coupled to a flame ionization detector (FID), on the other side to an automated selection valve feeding an RT-Msieve5A molecular sieve type column (30m x 0.32mm x 30µm df - Restek) and a pulsed discharge helium ionization detector (PDHID) (VICI). The lighter compounds (H₂, Ar, O₂, N₂, CH₄, CO) are sent over the molecular sieve, and the rest of the flow goes to the vent. The Polyarc system is formed by two successive catalytic beds to oxidize the organic analytes (C₂H₄...) to CO₂ before reducing them to CH₄ and detected by FID. The initial oven temperature was 50 °C, increasing by 20 °C.min⁻¹ to 150 °C after which the temperature was held until the end of analysis. The injection port temperature was 150 °C and FID and PDHID temperature were 250 °C. And for FID, air and H₂ flows were 450 and 10 mL.min⁻¹, respectively.

V.3. Results and discussion

V.3.1. Physico-chemical properties of the commercial TiO₂

The physico-chemical properties of the commercial TiO₂, UV100 and Rut160, were investigated elsewhere [32]. They are recalled in Table V. 1.

Table V. 1: Main physico-chemical properties of commercial TiO₂: UV100 and Rut160 [32].

	UV100	Rut160 ^[a]
Crystalline phase^[b]	Anatase	Rutile
Crystallite size^[b] (nm)	7.5	8.5
Glucose adsorption capacity^[c] (µmol.m⁻²)	0.7	0.3
Acid sites density^[d] (µmol.m⁻²)	3	1.37
Basic sites density^[e] (µmol.m⁻²)	0.4	0.23
Basic/Acid sites ratio	0.13	0.17
Specific surface area^[f] (m².g⁻¹)	300	175

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

[a] pretreatment: 2 h at 400 °C. [b] from XRD patterns. [c] aqueous phase, 30 °C. [d] calorimetry of NH₃ adsorption. [e] calorimetry of CO₂ adsorption, [f] Brunauer, Emmett and Teller (BET): pretreatment for 2 h at 300 °C (Temperature ramp: 5 °C.mn⁻¹), N₂ adsorption.

To summarize, UV100 has a pure anatase phase and Rut160 only the rutile one. The BET surface area of UV100 is almost twice that of Rut160. The capacity of glucose adsorption in aqueous phase of UV100 is also twice that of Rut160 and was previously correlated to its higher Lewis acid sites density [32]. As regards to their acid-base properties, pyridine adsorption monitored by FTIR has detected only Lewis acid sites [32], besides NH₃ and CO₂ adsorption monitored by calorimetry has shown that Rut160 has a more basic surface than UV100 with basic/acid sites ratios equal to 0.17 and 0.13, respectively.

V.3.2. Comparison of combined processes to separated ones

V.3.2.1. Anatase (UV100) and rutile (Rut160) catalytic activity

The performance of hydrothermal process assisted by photocatalysis (120 °C) was compared to pure hydrothermal (120 °C) and pure photocatalytic (ambient T) processes for glucose transformation. The kinetic of glucose conversion by hydrothermal process assisted by photocatalysis at 120 °C, in presence of UV100 (anatase) (Figure V. 2.A) and Rut160 (rutile) (Figure V. 2.B), followed the same trend as the UV free hydrothermal process performed also at 120 °C, with very close initial rates of glucose disappearance and the complete glucose conversion after 24 h of reaction. This is more efficient than the photocatalytic process, performed at ambient temperature, with a glucose conversion below 20 % and 10 % after 24 h over UV100 and Rut160, respectively.

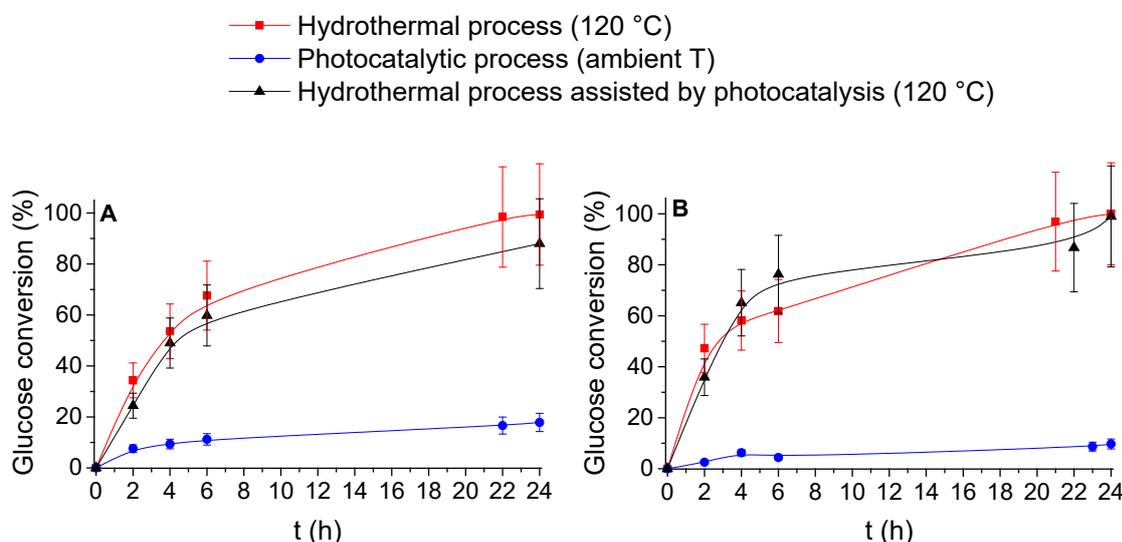


Figure V. 2: Glucose conversion time course under hydrothermal conditions and/or photocatalytic conditions in presence of UV100 (A) and Rut160 (B).

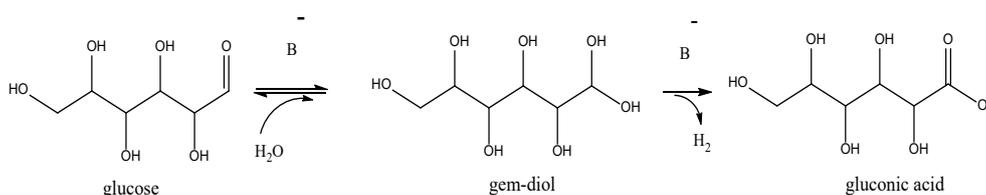
Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C and UV free for hydrothermal process, ambient temperature and UV irradiation for photocatalytic process, 120 °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis.

Even if the rate of glucose conversion was similar by the combined process and by the hydrothermal one, the nature of the major product and their evolution in liquid phase with glucose conversion were different as shown in Figure V. 3 for UV100 or Figure V. 4 for Rut160, but no new product was observed. The observed products were: fructose, arabinose, erythrose, dihydroxyacetone, 5-HMF and several carboxylic acids: gluconic, formic, glycolic,

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

lactic, acetic and levulinic acids. In our previous work, the same products were observed from glucose transformation in the hydrothermal or photocatalytic processes performed under air in presence of UV100 and Rut160 [32]. Since the present studies are performed under Ar atmosphere, using degassed water, this first observation on the same nature of products formed from glucose under Ar or air atmosphere could suggest that molecular oxygen would not be the main source of oxygen for gluconic acid formation. Most likely, water could be the oxygen vector as previously demonstrated for aerobic 5-HMF oxidation into furan dicarboxylic acid (FDCA) using H_2^{18}O over TiO_2 supported Au catalyst [33]. This would proceed via a simple hydration of the aldehyde group of glucose catalyzed by the superficial basic sites of TiO_2 (Scheme V. 1).

Scheme V. 1: Proposed base catalyzed hydration of the C1 aldehyde group of glucose into gem-diol and its further dehydrogenation into gluconic acid.



Even if UV100 was almost inactive under photocatalytic conditions, at ambient T, because of electron-holes pairs' recombination under inert atmosphere (Ar) (Figure S. V. 3), assisting hydrothermal process at 120 °C by photocatalysis changed radically the nature of the major product from gluconic acid to levulinic acid (Figure V. 3). Indeed, under anaerobic condition at 120 °C, under UV free conditions, 30 % yield of gluconic acid was achieved after 24 h with the intermediate formation of fructose up to a maximum yield of 12 %. Upon UV irradiation at 120 °C, levulinic acid becomes the main product, with a yield of 35 % observed after 24 h while the gluconic acid became a minor product after 24 h, at nearly full glucose conversion in both processes. Besides, fructose presents a maximum yield of 12 % at half glucose conversion up to its complete disappearance with the reaction progress. Note that it is well known that equilibrium glucose-fructose is a base or Lewis acid catalyzed step, and both type of sites exist on UV100 and Rut160 TiO_2 . Thus, the evolution of the fructose yield with the course of the reaction could indicate the behavior of an intermediate product but could be simply due to the glucose depletion with time. Moreover, formic and acetic acids were more produced with the combined process and 5-HMF was less produced, in agreement with its likely transformation into levulinic acid. With the hydrothermal process, only 2.5 % yield of formic acid and 2.2 % yield of acetic acid were obtained at conversion of 80 %, while at this conversion level with the hydrothermal process assisted by photocatalysis, 11 % of formic acid and 8 % of acetic acid were obtained. Let us recall that formic acid is co-produced with levulinic acid in the Brønsted acid catalyzed hexoses conversion in levulinic acid [3].

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

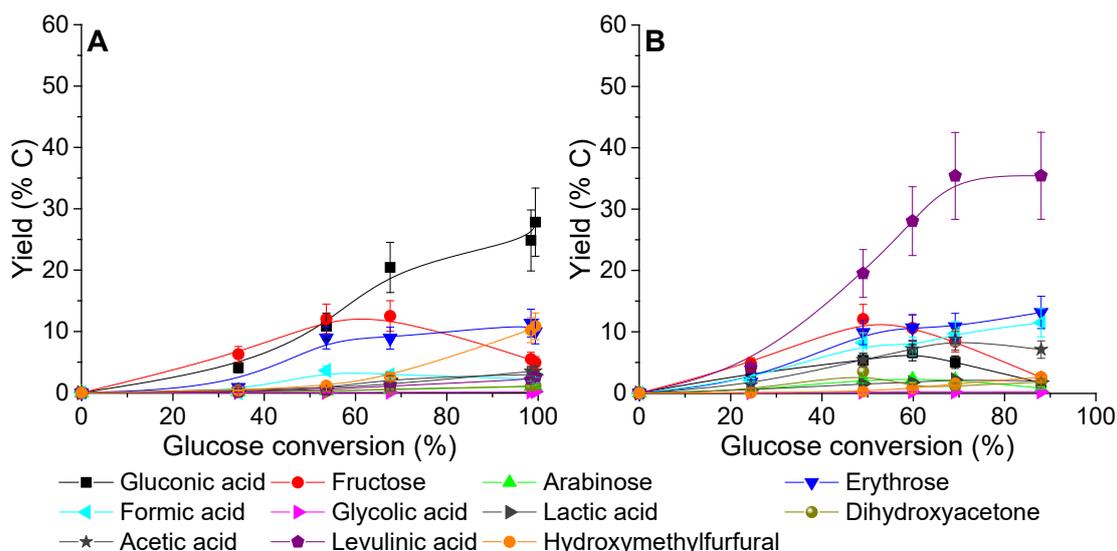


Figure V. 3: Product's yield evolution with glucose conversion by hydrothermal process not assisted (A) and assisted (B) by photocatalysis in presence of UV100.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C, UV irradiation (no irradiation for hydrothermal process).

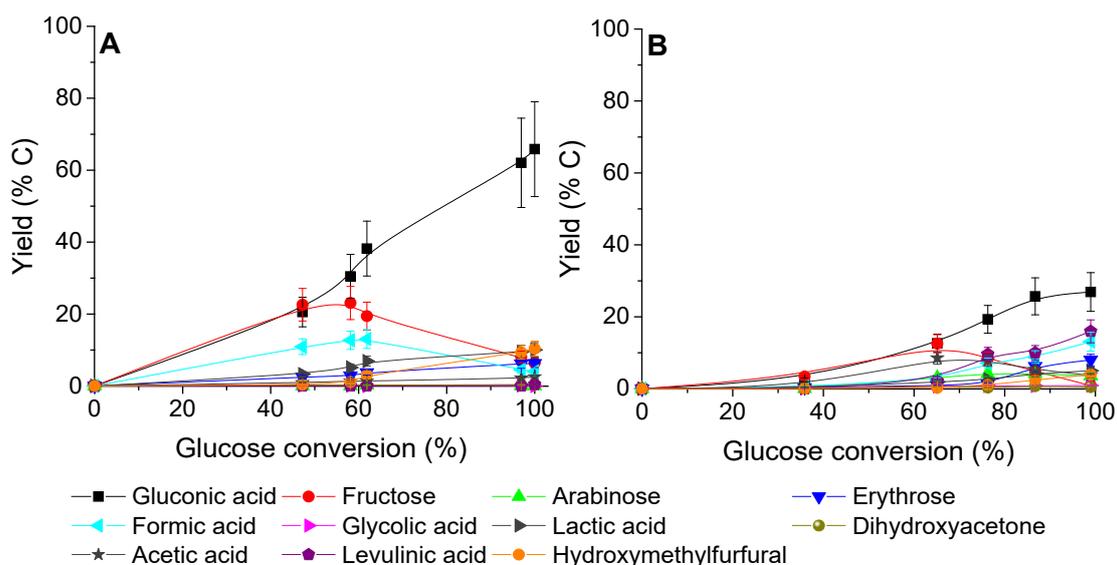


Figure V. 4: Product's yield evolution with glucose conversion by hydrothermal process not assisted (A) and assisted (B) by photocatalysis in presence of Rut160.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C, UV irradiation (no irradiation for hydrothermal process).

Carbon balance in presence of UV100 at 24 h, at full glucose transformation, was around 95 % with the UV free hydrothermal process and 80 % with the combined process (Table V. 2). This difference can be explained by products formation in gas phase in higher quantities by the combined process than the UV free hydrothermal one (Figure V. 5). CO₂, CO and H₂ were observed with both processes (Figure V. 5). Interestingly, ethylene which is a very interesting platform molecule was produced only by the combined process in presence of UV100: 32 μmol (Figure V. 5).

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

Table V. 2: Liquid carbon balance (from TOC analysis) after 24 h.

Catalyst	Carbon balance after 24 h (%)		
	Hydrothermal process	Photocatalytic process	Hydrothermal process assisted by photocatalysis
UV100	96 ± 5	91 ± 5	78 ± 4
Rut160	100 ± 5	100 ± 5	96 ± 5

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C and UV free for hydrothermal process, ambient temperature and UV irradiation for photocatalytic process, 120 °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis.

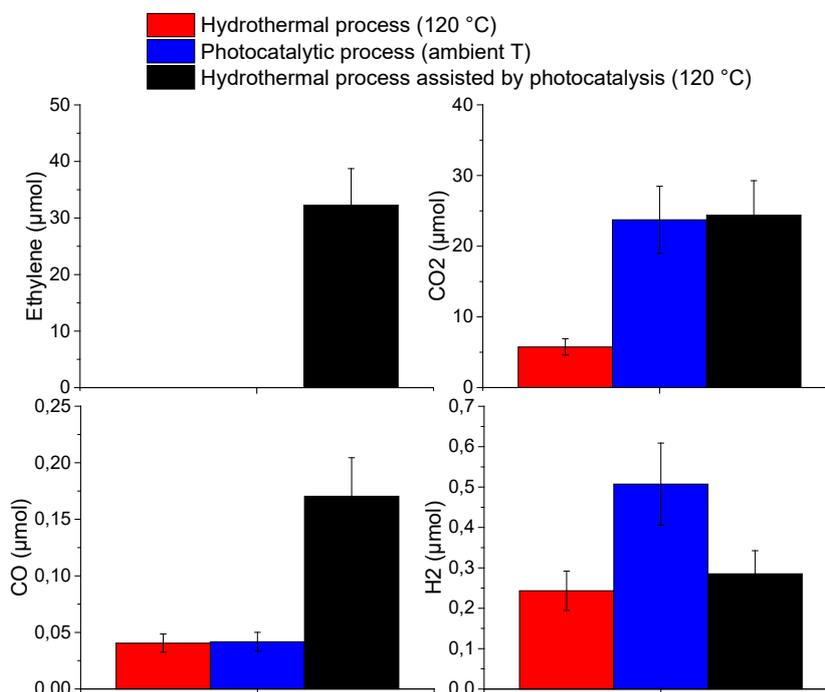


Figure V. 5: Gas phase composition after 24 h under hydrothermal and/or photocatalytic conditions with UV100 under 15 bar of Ar.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C and UV free for hydrothermal process, ambient temperature and UV irradiation for photocatalytic process, 120 °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis.

By contrast to UV100, assisting glucose hydrothermal treatment by photocatalysis didn't change the nature of the main products in presence of Rut160 (Figure V. 4). However, the products distribution and their total amounts detected by HPLC changed upon UV irradiation. A very high gluconic acid yield of 70 % was achieved at complete glucose conversion with the UV free hydrothermal process. Such a high yield was unexpected because gluconic acid is a direct glucose oxidative product and the hydrothermal process was conducted under Ar, air being flushed several times before starting the reaction and water being degassed. Gluconic acid yield reached a maximum yield of 7 % at 70 % glucose conversion under air (5 bar) (Figure S. V. 4 in supplementary information) in equivalent temperature conditions, while it reached 45 % under Ar at the same glucose conversion of 70 % (Figure V. 4). This can be explained by its further oxidation under air. Moreover, Rut160 produced much more gluconic acid than

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

UV100: at 100 % glucose conversion, the gluconic acid yields were respectively 70 and 30 %. In our previous work [32], we investigated in details the acid base properties of UV100 and Rut160. Rut160 has a more basic surface than UV100 [32]. More precisely, its Lewis basic/acid sites balance is higher (Table V.1). Accordingly, it seems reasonable to propose that in anaerobic and hydrothermal conditions, the superficial basic sites (O^{2-}) of Rut160, interacting with water, would provide active basic hydroxyl groups which would be very efficient for gluconic acid formation, in other word to promote base catalyzed hydration of the C1-aldehyde group of glucose into a gem-diol and then into gluconic acid as shown in Scheme V.1. This proposition is well supported by the role of water disclosed by Davis et al. in the aerobic aldehyde group oxidation of 5-HMF to get FDCA [33]. One can underline that the gluconic acid yield, around 70 %, is of the same order of magnitude than those obtained with supported noble metals (Pt, Pd) used in presence of soluble bases [34] or in base free conditions for Au containing bimetallic catalysts [35,36]. As regards to the previous metallic catalytic systems, the use of a basic TiO_2 such as Rut160 presents as main advantage to be a noble metal free catalyst, avoiding the use of homogeneous bases and in addition which overcomes the noble metal leaching problems, the main drawbacks of metallic catalysts used in oxidation reactions in hydrothermal conditions.

Upon UV irradiation, at full glucose conversion, the gluconic acid yield was reduced by a half while the levulinic and formic acid yields increased significantly. The products evolution follows the same tendency to that observed over UV100 upon UV irradiation but the extent of the changes is limited: at the reaction end, gluconic acid remains the major product with a yield reduced from 70 % without UV down to 30 % with UV and the levulinic acid yield achieved ~15 % after 24 h. Moreover, over Rut160, one can observe that the sum of the products' yields detected by HPLC was reduced upon UV irradiation by comparison to the UV free conditions. This can be explained by more soluble oligomers' formation (not detected by HPLC) by the combined process compared to the hydrothermal one. Indeed, the carbon balance determined by the total organic carbon (TOC) measurement at the end of the reaction was close to 100 % (Table V. 2) for Rut160 with those two processes.

In gas phase, hydrogen, carbon dioxide and monoxide were detected under hydrothermal and/or photocatalytic conditions in presence of Rut160 (Figure V. 6). But ethylene was not observed with combined processes unlike UV100.

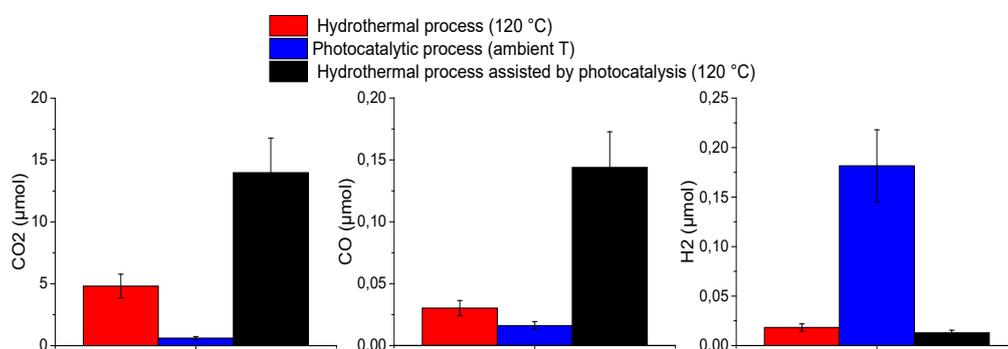


Figure V. 6: Gas phase composition after 24 h under hydrothermal and/or photocatalytic conditions with Rut160 under 15 bar of Ar.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C and UV free for hydrothermal process, ambient temperature and UV irradiation for photocatalytic process, 120 °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis.

V.3.2.2. Temperature effect

Glucose transformation was also studied at 150 °C to determine the temperature effect combined with UV irradiation on selectivity in presence of the most selective catalyst in levulinic acid and ethylene: UV100. As at 120 °C, the kinetic of glucose conversion by hydrothermal process at 150 °C assisted by photocatalysis was almost the same than by hydrothermal process (Figure S. V. 6 in supplementary information). Besides, glucose conversion was initially more rapid at 150 °C than at 120 °C and reached 100 % after 5 h of reaction at 150 °C while more than 6 h are required at 120 °C (Figure V. 7).

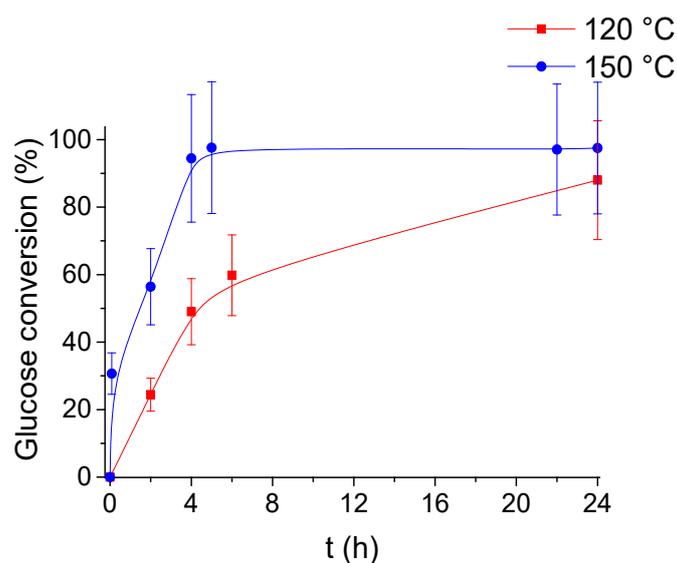


Figure V. 7: Temperature effect on glucose conversion time course by hydrothermal process (120 °C and 150 °C) assisted by photocatalysis in presence of UV100.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ or 150 °C, UV irradiation.

Similarly, the UV irradiation doesn't change the nature of the products at 150 °C but it changed their distribution, their evolutions and their total amounts (Figure V. 8):

- i) The major product changed from gluconic acid in absence of UV irradiation to levulinic acid under UV irradiation.
- ii) Again, formic and acetic acids were more produced with the combined process. For hydrothermal process, 3 % of formic acid and 2 % of acetic acid were obtained at high conversion, 90 %. While at this conversion level, with the hydrothermal process assisted by photocatalysis, 14 % of formic acid and 6 % of acetic acid are obtained.
- iii) 5-HMF was less produced when hydrothermal process was assisted by photocatalysis most likely due to its transformation into levulinic acid obtained at the maximized yield of 60 % at glucose conversion of 95 %.

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

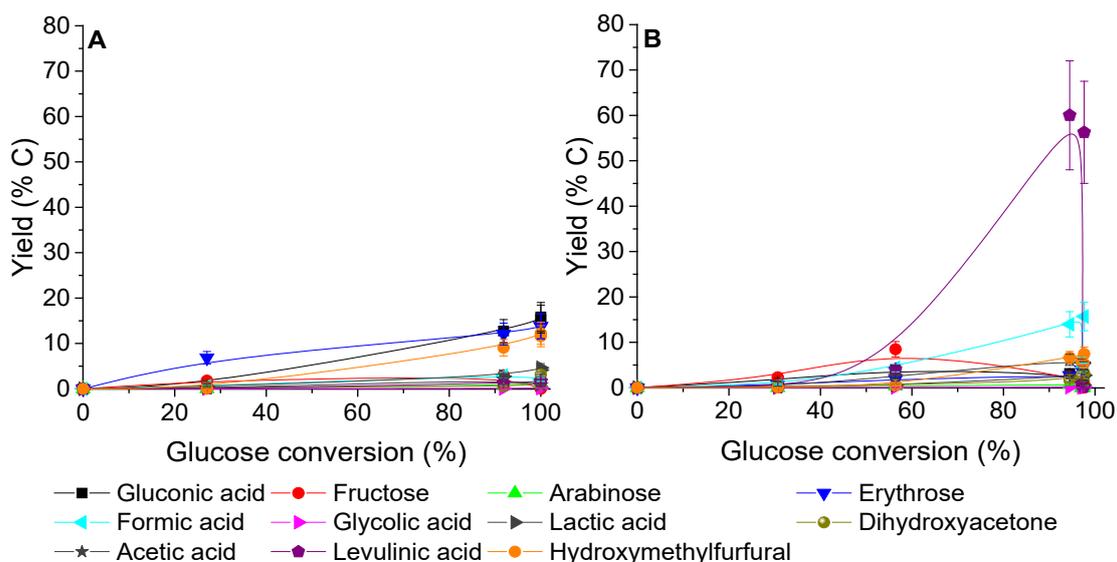


Figure V. 8: Product's yield evolution with glucose conversion by hydrothermal process not assisted (A) and assisted (B) by photocatalysis in presence of UV100 at 150 °C.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=150$ °C, UV irradiation (no irradiation for hydrothermal process).

When the reaction was prolonged reaching the complete glucose conversion after 24 h for the combined process, the levulinic acid yield decreased drastically to 0.1 % (Figure V. 8 and ethylene and hydrogen were much more produced at 150 °C than at 120 °C (Figure V. 9). Three times more ethylene was produced by increasing the temperature from 120 °C to 150 °C, 32 versus 94 μmol respectively). Hydrogen was produced in significant amount at 150 °C, with a total amount of 180 μmol at 150 °C against 0.28 μmol at 120 °C. It appears that glucose transformation by hydrothermal process assisted by photocatalysis can be conducted selectively to produce levulinic acid when it is stopped at 95 % of conversion or to hydrogen and ethylene when it is prolonged at complete glucose conversion.

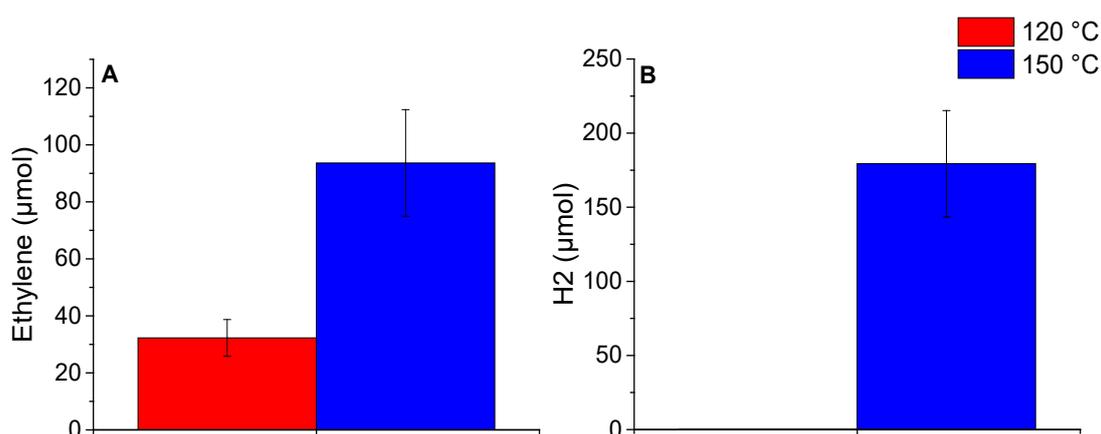


Figure V. 9: Temperature effect on ethylene (A) and H₂ (B) production by hydrothermal process assisted by photocatalysis in presence of UV100.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ or 150 °C, UV irradiation.

Note that for the UV free hydrothermal process, the temperature' increase from 120 to 150 °C didn't favor the levulinic acid production with a yield lower than 4 % (Figure S. V. 7 in supplementary information) by contrast to the hydrothermal process assisted by

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

photocatalysis where rising the temperature from 120 to 150 °C increased the maximum levulinic acid yield from a plateau at 35 % to 60 % at ~ 90 % conversion (Figure V. 10).

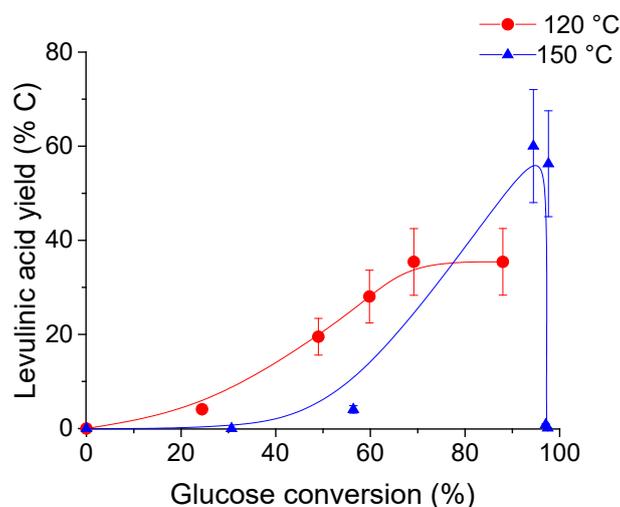


Figure V. 10: Temperature effect on levulinic acid yield evolution with the glucose conversion by hydrothermal process assisted by photocatalysis in presence of UV100.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ or 150 °C, UV irradiation.

An important general remark can be drawn from the data displayed in Figures V. 3 and 8: assisting glucose hydrothermal process by UV irradiation at high temperature, 150 °C, is disclosed as an efficient way to improve the selectivity of the hydrothermal process in value added molecules. This combined process overcomes the main drawback of the hydrothermal ways for carbohydrates valorization: the inescapable carbon losses as polymers formation (humins) which makes this process non-selective.

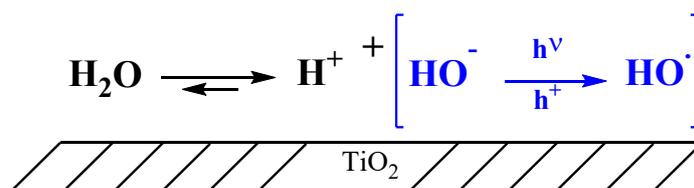
The nature of the favored product upon UV irradiation at 150 °C, levulinic acid, a product usually obtained via strong mineral acid catalyzed hexoses transformation, raises many questions because the original TiO₂ surface has not the required strong Brønsted acidity. Let us recall here that we have previously shown by pyridine adsorption followed by FTIR that both TiO₂, UV100 and Rut160, present only Lewis acid sites, at least, after dehydration at relatively low temperature, 150 °C [32].

Thus, our catalytic data strongly suggest that the UV irradiation could be at the origin of a strengthening of the Brønsted acidity of the reaction medium. The question is: what is (are) the phenomenon(a) at the origin of the acidity enhancement?

A first explanation could be related to the many carboxylic acids formed in the reaction medium via the previously assumed base catalyzed glucose and other derived aldoses (arabinose, erythrose) hydration. This could provide the required homogeneous Brønsted acidity. However, few articles reported that levulinic acid could be obtained from hexose using homogenous carboxylic acids [37]. Otherwise, in presence of carboxylic acid aqueous solutions whatever be the nature or its concentration, R. L. De Souza et al. obtained effectively 5-HMF from fructose [7] and they observed that those acids can hardly catalyze the successive step of 5-HMF rehydration in levulinic and formic acid. The former products are generally obtained using stronger acid solutions based on H₂SO₄ as previously recalled.

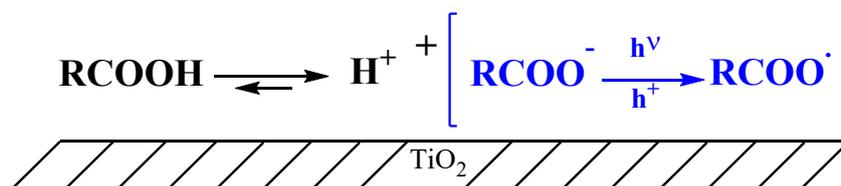
Another explanation could rely on the direct consequence of the UV irradiation on the TiO₂ surface, producing electron-hole pairs and their possible impact on water self protolysis occurring in the first hydration layers of the irradiated TiO₂ surface. This could result in a right shifting of water self protolysis equilibrium via hydroxyl groups neutralization by the hole (h⁺) as previously reported [38]. This situation could simply provide the strong Brønsted acidity required on the TiO₂ surface which, combined with the thermal activation brought by the high temperature, could explain the formation of levulinic acid from glucose upon UV irradiation (Scheme V. 2).

Scheme V. 2: Assumed impact of the UV irradiation on a possible right shifting of water self protolysis equilibrium on the first few layers of hydration of TiO₂ with a possible Brønsted acid sites creation on the hydrated TiO₂ surface.



Following the same idea, we cannot exclude that the first carboxylic acids formed in the reaction media could also be “neutralized” by the holes, h⁺, created upon TiO₂ UV irradiation and provide on the TiO₂ surface a relative “free” proton capable to promote levulinic acid formation. (Scheme V. 3).

Scheme V. 3: Proposed impact of the UV irradiation on a possible right shifting of carboxylic acid dissociation equilibrium on the TiO₂ surface with a possible Brønsted acid sites creation on the TiO₂ surface.



In order to consolidate or not these assumptions and to understand more the origin of the levulinic acid formation upon UV irradiation, the reactivity of various possible intermediates under UV irradiation at high temperature was studied.

V.3.2.3. Attempts to understand the origins of levulinic acid formation

Levulinic acid formation was remarkably enhanced by assisting glucose hydrothermal treatment by photocatalysis with both anatase (UV100) and rutile (Rut160) catalysts as shown in Figure V. 11 at 120 °C and in Figure V. 12 at 150 °C. At equivalent conversion level of 70 %, UV100 produced more levulinic acid (35 %) than Rut160 (5 %) at 120 °C (Figure V. 11) and a maximum yield of levulinic acid of ~60 % is reached at 150 °C over UV100 (Figure V. 12).

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

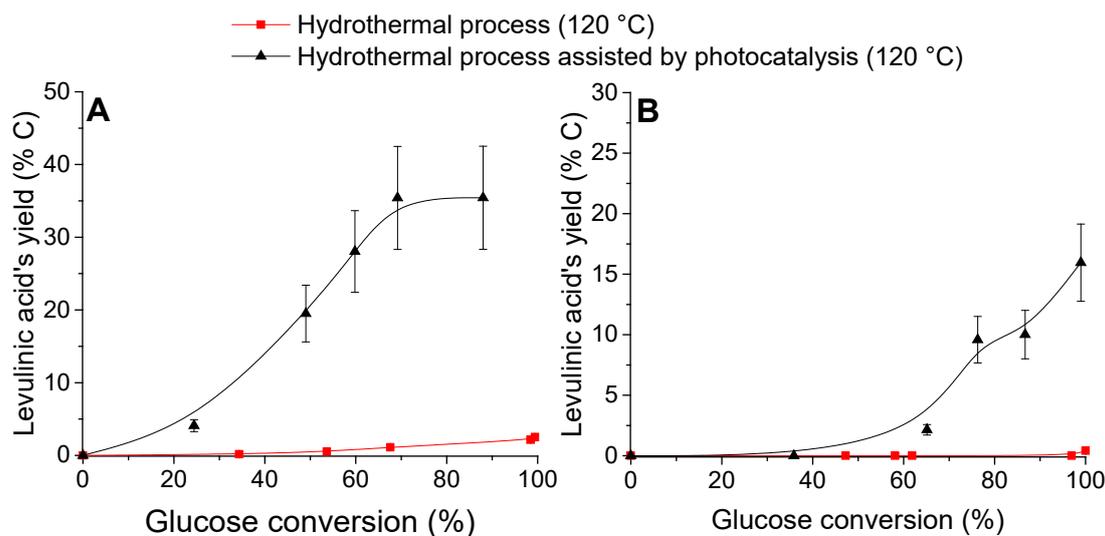


Figure V. 11: Comparison of levulinic acid production by the hydrothermal process assisted or not by photocatalysis in presence of: UV100 (A) and Rut160 (B) at 120 °C.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis, UV free and 120 °C for hydrothermal process.

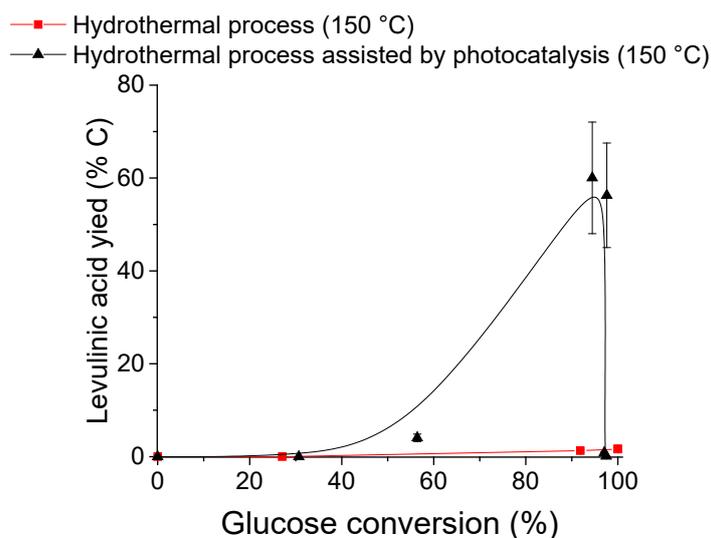


Figure V. 12: Comparison of levulinic acid production by the hydrothermal process assisted or not by photocatalysis in presence of UV100 at 150 °C.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=150$ °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis, UV free and 150 °C for hydrothermal process.

It was generally accepted in the literature that levulinic acid is formed by hydration of 5-HMF, obtained by dehydration of fructose (glucose isomer), efficiently catalyzed by strong Brønsted acids such as H₂SO₄ or HCl [3,5,39].

To understand more the levulinic acid formation pathway, we studied the conversion of fructose in presence of the most efficient catalyst for levulinic acid formation: UV100. First, the coupling effect was verified. Fructose conversion by hydrothermal process assisted by photocatalysis was compared to the two separated processes, UV free hydrothermal one at

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

120 °C and the photocatalytic one at ambient temperature. The three processes led to an initial fast fructose consumption even the photocatalytic one performed at ambient temperature. The fructose conversion reached a plateau at a conversion level of 60 % after 2 h with the pure photocatalytic process at ambient temperature while the two other processes at 120 °C led to the complete fructose conversion after 24 h (Figure S. V. S8 in supplementary information). As for glucose, assisting hydrothermal process by photocatalysis changed the nature of the major products from gluconic acid and 5-HMF to levulinic acid, and formic acids under the combined process (Figure V. 13). Note that, under UV free conditions, more 5-HMF are obtained from fructose, in agreement with its higher reactivity than glucose. However, equivalent levulinic acid yields were obtained in the hydride process whatever be the hexose (Figure V. 13 vs Figure V. 3). We have also studied the conversion of 5-HMF by hydrothermal process assisted by photocatalysis in presence of UV100, without and with addition of formic/acetic acids, in amount equivalent to their maximum concentration obtained by glucose transformation by the hybrid process. Interestingly, it is shown that 5-HMF is hardly converted within the hybrid process leading to a low yield of Levulinic acid with or without addition of formic/acetic acid in the reaction media (Figure S. V. S11 in supplementary information). The different behaviors between the hexoses and 5-HMF for levulinic acid formation when hydrothermal conditions are combined to the UV irradiation might originated in distinct adsorption capacities which probably is a prerequisite to take advantages of the electronic modification of the TiO₂ surface upon irradiation via a favored substrate adsorption on its surface. Accordingly, UV100 was previously shown to adsorb more glucose than Rut160 (Table V. 1).

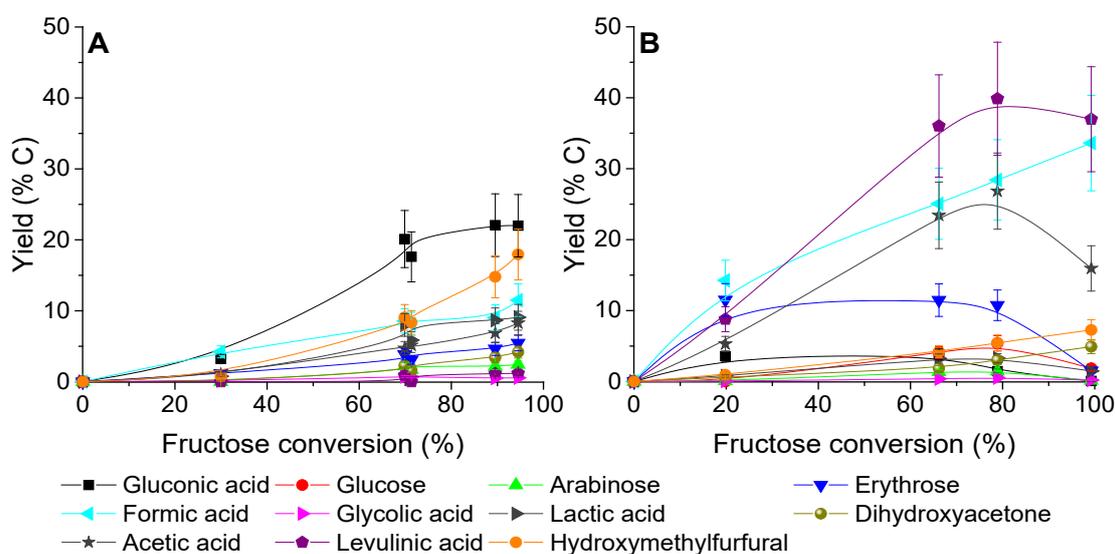


Figure V. 13: Product's yield evolution with fructose conversion by hydrothermal process not assisted (A) and assisted (B) by photocatalysis in presence of UV100.

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[fructose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis, UV free and 120 °C for hydrothermal process.

Finally, to get a better understanding of the irradiation effect on levulinic acid production, we studied glucose conversion by hydrothermal process assisted by photocatalysis by irradiating the reactor only 4 hours after reaction zero time. The kinetic of glucose conversion was almost the same under hydrothermal conditions without irradiation and with irradiation at 4 h (Figure S. V. 12 in supplementary information). First, one can underline that UV irradiation not only

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

inhibits gluconic acid formation, but the amount of gluconic acid formed during the first 4 h are decomposed (Figure V. 14.A) while levulinic acid yield increased remarkably (Figure V. 14.D). Some other products observed in aqueous phase changed also upon UV irradiation i) fructose yield also decreased in a more pronounced way (Figure V. 14.B), ii) 5-HMF yield increased but much less than without irradiation (Figure V. 14.C) most likely because of its faster transformation into levulinic acid under UV irradiation than under UV free hydrothermal conditions and iii) the sum of formic and acetic acids yields increased remarkably after irradiation (Figure V. 14.E).

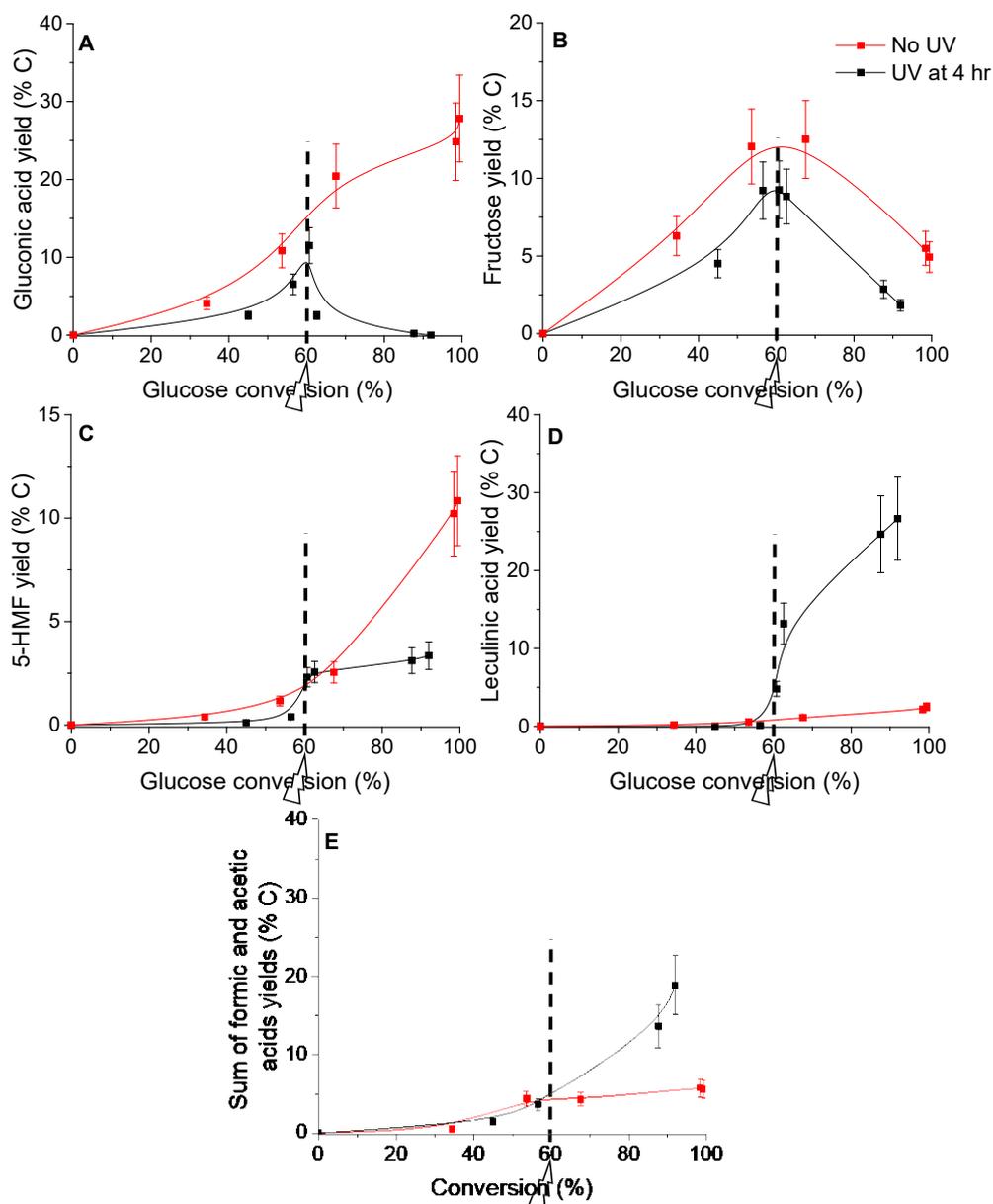


Figure V. 14: Comparison of gluconic acid (A), fructose (B), 5-HMF (C), levulinic acid (D) and sum of formic and acetic acids (E) yield evolution with glucose conversion by hydrothermal process without irradiation (red) and with irradiation at 4 h (black).

Conditions: $P=15$ bar of Ar, $[glucose]=[TiO_2]=0.5$ g.L⁻¹, $T=120$ °C, UV irradiation.

In commercial processes such as the Biofine process, strong mineral acids such as sulfuric acid are used to produce levulinic acid at high temperature, around 200 °C, from the C6 sugars of lignocellulosic biomass under 14 bar. The byproducts are furfural and formic acid [3,40]. Levulinic acid yield close to the theoretical one is obtained, ~50 wt% together with 20 wt% yield of formic acid based on hexoses. Levulinic acid production from glucose [5,9,39,41–44], fructose [9] or 5- hydroxymethylfurfural [41,42] has been also studied in presence of different types of catalysts (heterogeneous [5,9,42–44] or homogeneous [9,26,27] Brønsted acid catalysts) under hydrothermal conditions. It was observed that levulinic acid was generally produced in low yields at mild temperature and its yield increased at high temperature (> 170 °C). In fact, Ramli et al. observed only a levulinic acid yield of 13 % at a conversion of 40 % at 120 °C in presence of Fe/HY, a heterogeneous catalyst with Lewis and Brønsted acid sites and they achieved higher glucose conversion (100 %) and levulinic acid yield of 55 % when temperature was increased to 180 °C [42,43]. Thanks to UV irradiation, we succeeded to produce yields more than 35 % of levulinic acid under mild temperature, 120 °C, and ~60 % at 150 °C with the heterogeneous TiO₂ catalyst having only Lewis acid sites and basic sites (UV100). While without irradiation, levulinic acid yield was lower than 10 % at 120 °C with UV100. Thus, this innovative process, hydrothermal process assisted by photocatalysis, can give higher levulinic acid yield than usual hydrothermal treatment performed in presence of heterogeneous Brønsted acid catalysts avoiding the use of strong mineral acid such as H₂SO₄. These data provide indirect evidences that the UV irradiation in the presence of UV100 at 120-150 °C would make the TiO₂ suspension in aqueous media much more acidic than without UV irradiation. Possible explanations are given above with the participation of the surficial holes, h⁺, created upon irradiation on the TiO₂ surface. However, at this stage we do not have direct proofs of the Brønsted acidity enhancement upon UV irradiation.

V.3.2.4. Catalyst reusability

The reusability and stability of catalyst is important for hydrothermal applications. For this purpose, the repeatability of UV100 in the hydrothermal transformation of glucose into levulinic acid assisted by photocatalysis was examined. As shown in Fig. 15, glucose conversion and levulinic acid yield were almost the same after 24 h even if some organic compounds are deposited on recovered catalyst surface (νC-H characteristic vibrations between 3000-2800 cm⁻¹ in Figure S. V. 13 in supplementary information). So, UV100 seems to be stable under hydrothermal conditions and reusable. Of course, several reuse cycles would have been necessary to determine its real stability.

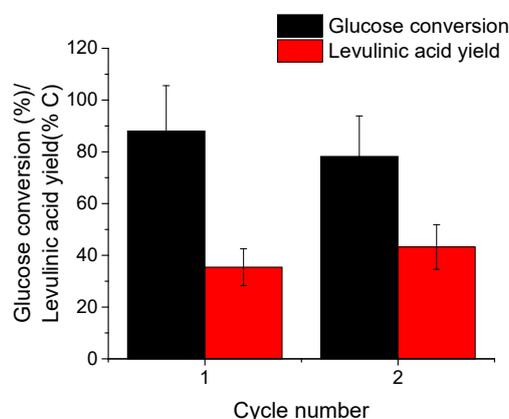


Figure V. 15: Reusability of UV100 for hydrothermal transformation of glucose assisted by photocatalysis.

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

Conditions: P=15 bar of Ar, [glucose]=[UV100]=0.5 g.L⁻¹, T=120 °C, UV irradiation.

V.3.3. Proposed overall pathway of glucose transformation by hydrothermal process assisted by photocatalysis

In the following, we have tried to rationalize the observed products distribution and their evolutions with or without UV, suggesting different reaction pathways which would be favored based on the conditions of irradiation and the nature of TiO₂.

From the products yields evolution in presence of UV100 (anatase) (Figure V. 3), one can see that assisting hydrothermal process under Ar atmosphere by photocatalysis inhibited gluconic acid (Figure V. 14.A) and its derivatives formation and highly favored levulinic acid formation. This drastic change could be explained by a change in catalyst's surface properties due to a change in electronic properties. In particular the formation of holes (h⁺) in the TiO₂ at high temperature and under UV irradiation, is proposed to be the driving force for the formation of "free" protons, from water (Scheme V. 2) and/or from carboxylic acids (Scheme V. 3) whose acid strength would be high enough to promote levulinic acid formation from hexoses (pathway 2 in Scheme V. 4) at the expense of the base catalyzed gluconic acid formation and other C5, C4 sugars (pathway1 in Scheme V. 4).

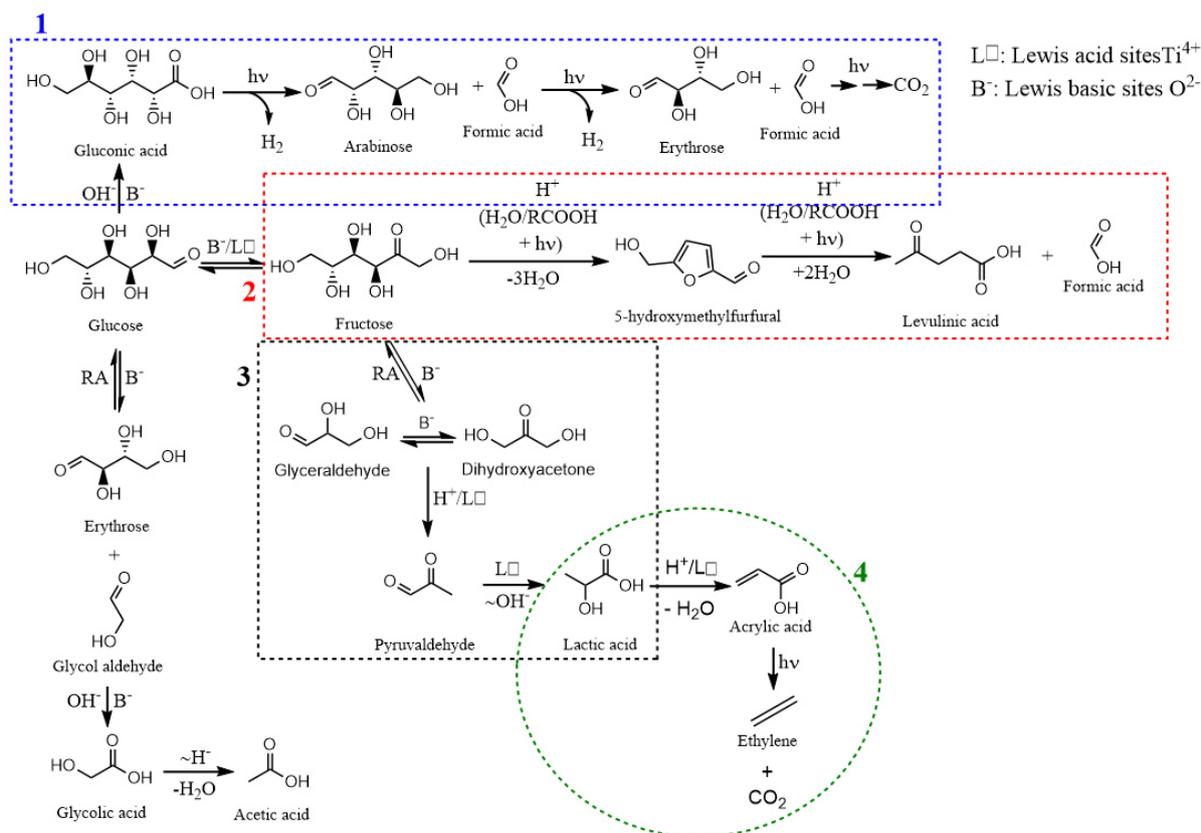
The formation of ethylene could be initiated by the base catalyzed retro-aldolisation of fructose into glyceraldehyde and/or dihydroxyacetone. The former ones could be further converted into lactic acid by Lewis acid sites (pathway 3 in Scheme V. 4). Lactic acid could be then dehydrated by Lewis acid sites and/or Brønsted acids into acrylic acid [45–48] which could be decarboxylated into ethylene under irradiation [22,49] (pathway 4 in Scheme V. 4).

The different behavior between UV100 and Rut160 could be explained considering their acid-base properties as follows:

- 1) The higher base/acid sites balance of Rut160 could explain its better catalytic performance for gluconic acid formation in UV free condition.
- 2) The higher density of Lewis acid sites of UV100, previously correlated to its higher capacity for glucose adsorption over Rut160 would explain its improved reactivity under UV irradiation, providing an optimum proximity between glucose adsorbed species and in situ generated H⁺ at the TiO₂ surface and its higher levulinic acid production.

Chapitre V : Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

Scheme V. 4: Proposed glucose transformation pathways by hydrothermal process assisted by photocatalysis in presence of TiO₂.



Conclusion

To conclude, assisting hydrothermal transformation of glucose by photocatalysis under mild temperature (120-150 °C) increased value added molecules yields and makes the hydrothermal process more selective minimizing its main drawback: the carbon losses in undesirable humins formation.

Levulinic acid production in liquid phase increased upon UV irradiation, especially in presence of TiO₂-UV100, at the expense of gluconic acid, with a parallel ethylene and hydrogen production in gas phase, especially at 150 °C.

Since levulinic acid is a molecule which require a strong Brønsted acidity to be formed from hexoses, our data could suggest that the reaction media is becoming more acidic upon irradiation. Indeed, the used titanium dioxide catalysts didn't have intrinsic Brønsted acid sites in reaction conditions; it is suggested that either the electronic changes of the TiO₂ under UV or the formation of carboxylic acids even if they're weak acids could be at the origin of the formation of levulinic acid. Other types of investigations such as theoretical studies or the direct in-situ demonstration of water protolysis are essential to confirm or not the hypothesis.

Finally, it is shown that in anaerobic condition, Rut160 (TiO₂ with a relative higher basic surface than UV100), is able to form selectively gluconic acid from glucose with a high yield of ~70 %. This is of high interest since this result is obtained without soluble bases addition and with a noble metal free TiO₂ precluding the inescapable noble metal leaching in hydrothermal conditions

Acknowledgements

The authors acknowledge the French ANR agency for its financial support.

References

- [1] T. Werpy, P.N.N. Laboratory, G. Petersen, N.R.E. Laboratory, Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I--Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, (n.d.) 76.
- [2] A. Démolis, N. Essayem, F. Rataboul, Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 1338–1352. <https://doi.org/10.1021/sc500082n>.
- [3] D.J. Hayes, S. Fitzpatrick, M.H.B. Hayes, J.R.H. Ross, The Biofine Process— Production of Levulinic Acid, Furfural, and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks, in: B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Ind. Process. Prod.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2005: pp. 139–164. <https://doi.org/10.1002/9783527619849.ch7>.
- [4] B. Girisuta, Levulinic acid from lignocellulosic biomass, University of Groningen, 2007.
- [5] H. Qu, B. Liu, G. Gao, Y. Ma, Y. Zhou, H. Zhou, L. Li, Y. Li, S. Liu, Metal-organic framework containing Brønsted acidity and Lewis acidity for efficient conversion glucose to levulinic acid, *Fuel Process. Technol.* 193 (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.035>.
- [6] Y. Liu, H. Li, J. He, W. Zhao, T. Yang, S. Yang, Catalytic conversion of carbohydrates to levulinic acid with mesoporous niobium-containing oxides, *Catal. Commun.* 93 (2017) 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.01.023>.
- [7] R.L. De Souza, H. Yu, F. Rataboul, N. Essayem, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System, *Challenges.* 3 (2012) 212–232. <https://doi.org/10.3390/challe3020212>.
- [8] Q. Hou, X. Qi, M. Zhen, H. Qian, Y. Nie, C. Bai, S. Zhang, X. Bai, M. Ju, Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural, *Green Chem.* 23 (2021) 119–231. <https://doi.org/10.1039/D0GC02770G>.
- [9] X. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith, Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2244–2249. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.025>.
- [10] Q. Hou, M. Zhen, W. Li, L. Liu, J. Liu, S. Zhang, Y. Nie, C. Bai, X. Bai, M. Ju, Efficient catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural by aluminum oxide in ionic liquid, *Appl. Catal. B Environ.* 253 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.003>.
- [11] K. Nakajima, R. Noma, M. Kitano, M. Hara, Selective glucose transformation by titania as a heterogeneous Lewis acid catalyst, *J. Mol. Catal. Chem.* 388–389 (2014) 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.012>.
- [12] J.M. Carraher, C.N. Fleitman, J.-P. Tessonnier, Kinetic and Mechanistic Study of Glucose Isomerization Using Homogeneous Organic Brønsted Base Catalysts in Water, *ACS Catal.* 5 (2015) 3162–3173. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00316>.
- [13] R.O.L. Souza, D.P. Fabiano, C. Feche, F. Rataboul, D. Cardoso, N. Essayem, Glucose–fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts, *Catal. Today.* 195 (2012) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.046>.
- [14] W. Mackenzie, Ethylene Global Supply Demand Analytics Service, (2018). <https://www.woodmac.com/news/editorial/ethylene-global-supply-demand-analytics-service/> (accessed March 22, 2021).

- [15] WORLDBAL_Documentation.pdf, (n.d.). http://wds.iea.org/wds/pdf/WORLDBAL_Documentation.pdf (accessed March 22, 2021).
- [16] R. Batchu, V.V. Galvita, K. Alexopoulos, Tatyana.S. Glazneva, H. Poelman, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, Ethanol dehydration pathways in H-ZSM-5: Insights from temporal analysis of products, *Catal. Today.* 355 (2020) 822–831. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.018>.
- [17] R. Suerz, K. Eränen, N. Kumar, J. Wärnå, V. Russo, M. Peurla, A. Aho, D. Yu. Murzin, T. Salmi, Application of microreactor technology to dehydration of bio-ethanol, *Chem. Eng. Sci.* 229 (2021) 116030. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116030>.
- [18] W. Alharbi, E. Brown, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase, *J. Catal.* 319 (2014) 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.09.003>.
- [19] D. Fan, D.-J. Dai, H.-S. Wu, Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations, *Materials.* 6 (2012) 101–115. <https://doi.org/10.3390/ma6010101>.
- [20] G. Chen, S. Li, F. Jiao, Q. Yuan, Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors, *Catal. Today.* 125 (2007) 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.071>.
- [21] J.M. Jacobs, P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, Procédé d'obtention d'éthylène à partir d'éthanol, EP0175399A1, 1986. <https://patents.google.com/patent/EP0175399A1/fr> (accessed November 26, 2021).
- [22] L.M. Betts, F. Dappozze, C. Guillard, Understanding the photocatalytic degradation by P25 TiO₂ of acetic acid and propionic acid in the pursuit of alkane production, *Appl. Catal. Gen.* 554 (2018) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.011>.
- [23] J. Ambigadevi, P. Senthil Kumar, D.-V.N. Vo, S. Hari Haran, T.N. Srinivasa Raghavan, Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 104881. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104881>.
- [24] S. Helali, F. Dappozze, S. Horikoshi, T.H. Bui, N. Perol, C. Guillard, Kinetics of the photocatalytic degradation of methylamine: Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 255 (2013) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.12.022>.
- [25] M. de O. Melo, L.A. Silva, Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives, *J. Braz. Chem. Soc.* (2011). <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000800002>.
- [26] I. Barba-Nieto, K.C. Christoforidis, M. Fernández-García, A. Kubacka, Promoting H₂ photoproduction of TiO₂-based materials by surface decoration with Pt nanoparticles and SnS₂ nanoplatelets, *Appl. Catal. B Environ.* 277 (2020) 119246. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119246>.
- [27] H. Bahruji, M. Bowker, P.R. Davies, L.S. Al-Mazroai, A. Dickinson, J. Greaves, D. James, L. Millard, F. Pedrono, Sustainable H₂ gas production by photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 216 (2010) 115–118. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.06.022>.
- [28] H. Zhao, C.-F. Li, X. Yong, P. Kumar, B. Palma, Z.-Y. Hu, G. Van Tendeloo, S. Siahrostami, S. Larter, D. Zheng, S. Wang, Z. Chen, M.G. Kibria, J. Hu, Coproduction of hydrogen and lactic acid from glucose photocatalysis on band-engineered Zn_{1-x}Cd_xS homojunction, *IScience.* 24 (2021) 102109. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102109>.

- [29] L. Zhang, W. Wang, S. Zeng, Y. Su, H. Hao, Enhanced H₂ evolution from photocatalytic cellulose conversion based on graphitic carbon layers on TiO₂/NiO_x, *Green Chem.* 20 (2018) 3008–3013. <https://doi.org/10.1039/C8GC01398E>.
- [30] B. Zhou, J. Song, Z. Zhang, Z. Jiang, P. Zhang, B. Han, Highly selective photocatalytic oxidation of biomass-derived chemicals to carboxyl compounds over Au/TiO₂, *Green Chem.* 19 (2017) 1075–1081. <https://doi.org/10.1039/C6GC03022J>.
- [31] M. Bellardita, E.I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, Photocatalytic formation of H₂ and value-added chemicals in aqueous glucose (Pt)-TiO₂ suspension, *Int. J. Hydrog. Energy.* 41 (2016) 5934–5947. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.103>.
- [32] I. Abdouli, M. Eternot, F. Dappozze, C. Guillard, N. Essayem, Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO₂: Superficial properties-activities relationships, *Catal. Today.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.040>.
- [33] S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts, *Green Chem.* 14 (2012) 143–147. <https://doi.org/10.1039/C1GC16074E>.
- [34] A. Abbadi, H. van Bekkum, Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of d-glucose to d-gluconic acid, *J. Mol. Catal. Chem.* 97 (1995) 111–118. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00078-6](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00078-6).
- [35] M. Liu, X. Jin, G. Zhang, Q. Xia, L. Lai, J. Wang, W. Zhang, Y. Sun, J. Ding, H. Yan, C. Yang, Bimetallic AuPt/TiO₂ Catalysts for Direct Oxidation of Glucose and Gluconic Acid to Tartaric Acid in the Presence of Molecular O₂, *ACS Catal.* 10 (2020) 10932–10945. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02238>.
- [36] P. Qi, S. Chen, J. Chen, J. Zheng, X. Zheng, Y. Yuan, Catalysis and Reactivation of Ordered Mesoporous Carbon-Supported Gold Nanoparticles for the Base-Free Oxidation of Glucose to Gluconic Acid, *ACS Catal.* 5 (2015) 2659–2670. <https://doi.org/10.1021/cs502093b>.
- [37] K. Dussan, B. Girisuta, M. Lopes, J.J. Leahy, M.H.B. Hayes, Conversion of Hemicellulose Sugars Catalyzed by Formic Acid: Kinetics of the Dehydration of D -Xylose, L -Arabinose, and D -Glucose, *ChemSusChem.* 8 (2015) 1411–1428. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403328>.
- [38] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.* 53 (1999) 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- [39] H.S. Kim, S.-K. Kim, G.-T. Jeong, Catalytic conversion of glucose into levulinic and formic acids using aqueous Brønsted acid, *J. Ind. Eng. Chem.* 63 (2018) 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.038>.
- [40] F. Conti, S. Begotti, F. Ippolito, Procédé De Production D'acide Lévilinique, 2018. <https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO2018235012&tab=PCTDESCRIPTION> (accessed May 26, 2021).
- [41] N.A.S. Ramli, N.A.S. Amin, Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.044>.
- [42] N.A.S. Ramli, N.A.S. Amin, Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.031>.

- [43] N. Ya'aini, N.A.S. Amin, S. Endud, Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose, *Microporous Mesoporous Mater.* 171 (2013) 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.01.002>.
- [44] H. Kitajima, Y. Higashino, S. Matsuda, H. Zhong, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith, Isomerization of glucose at hydrothermal condition with TiO₂, ZrO₂, CaO-doped ZrO₂ or TiO₂-doped ZrO₂, *Catal. Today.* 274 (2016) 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.049>.
- [45] T.M. Aida, A. Ikarashi, Y. Saito, M. Watanabe, R.L. Smith, K. Arai, Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures, *J. Supercrit. Fluids.* 50 (2009) 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.006>.
- [46] N. Sobuś, I. Czekaj, Lactic acid conversion into acrylic acid and other products over natural and synthetic zeolite catalysts: theoretical and experimental studies, *Catal. Today.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.021>.
- [47] X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, X. Zhang, Catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid over modified ZSM-5 catalysts, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 934–941. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.039>.
- [48] Y. Matsuura, A. Onda, K. Yanagisawa, Selective conversion of lactic acid into acrylic acid over hydroxyapatite catalysts, *Catal. Commun.* 48 (2014) 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.01.009>.
- [49] D.J. Titheridge, M.A. Barteau, H. Idriss, Reaction of Acrylic Acid on TiO₂(001) Single Crystal Surfaces. Evidence of Different Pathways for Vinyl and Carboxyl Groups, *Langmuir.* 17 (2001) 2120–2128. <https://doi.org/10.1021/la000931o>.

Supplementary information

Hydrothermal process assisted by photocatalysis: towards a novel hybrid mechanism driven glucose valorization to levulinic acid, ethylene and hydrogen

Insaf ABDOULI*, Frederic DAPPOZZE, Marion ETERNOT, Nadine ESSAYEM, Chantal GUILLARD

University Lyon, University Claude Bernard, CNRS, IRCELYON, UMR5256, Villeurbanne 69626 (France)

*insaf.abdouli@ireclyon.univ-lyon1.fr

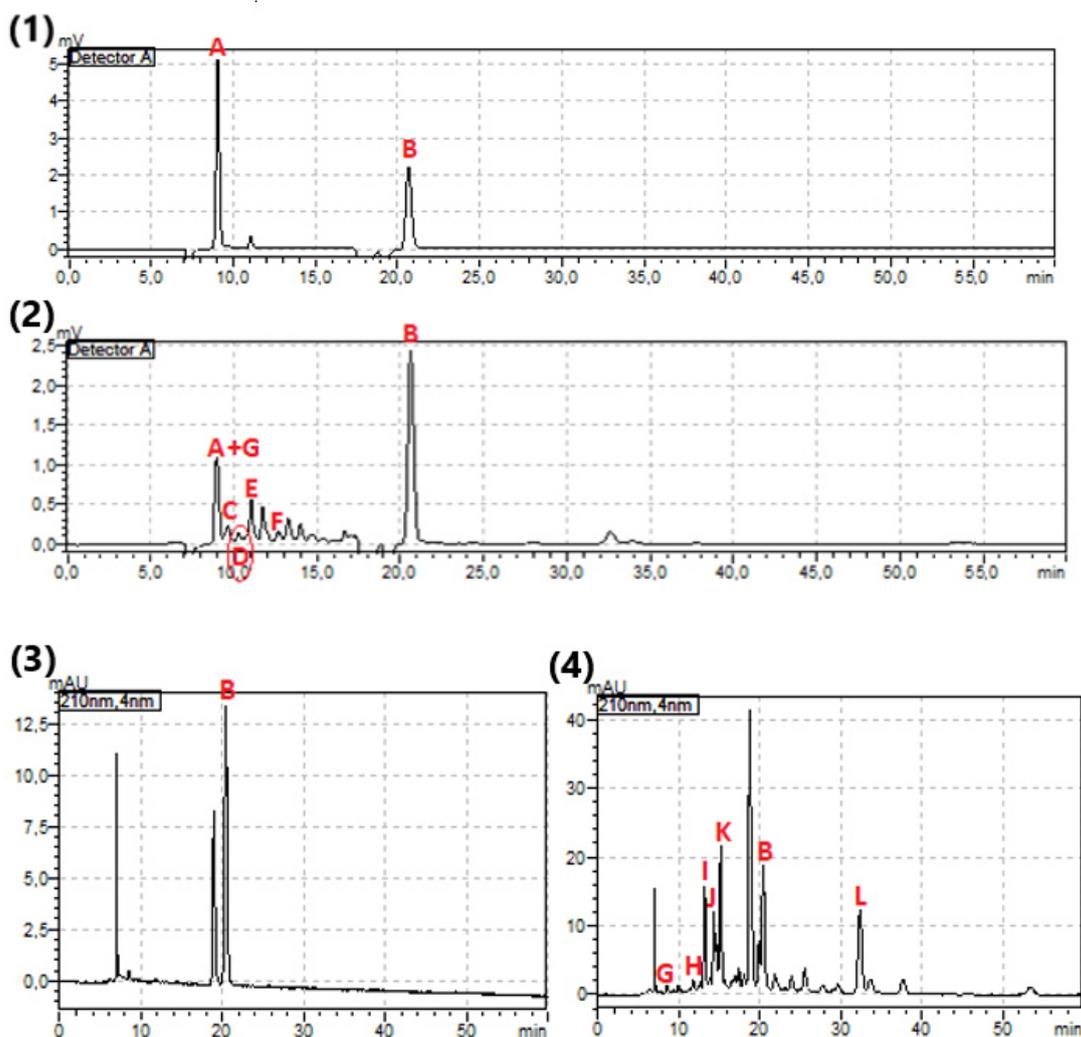


Figure S. V. 1. RID (1 and 2) and PDAD (3 and 4) chromatograms of reactional medium at time zero (1 and 3) and 24 hrs (2 and 4) after glucose transformation by hydrothermal process assisted by photocatalysis at 120 °C in presence of UV100: glucose, (B) butyric acid, (C) fructose, (D) arabinose, (E) erythrose, (F) dihydroxyacetone, (G) gluconic acid, (H) lactic acid, (I) formic acid, (J) acetic acid, (K) levulinic acid and (L) 5-HMF.

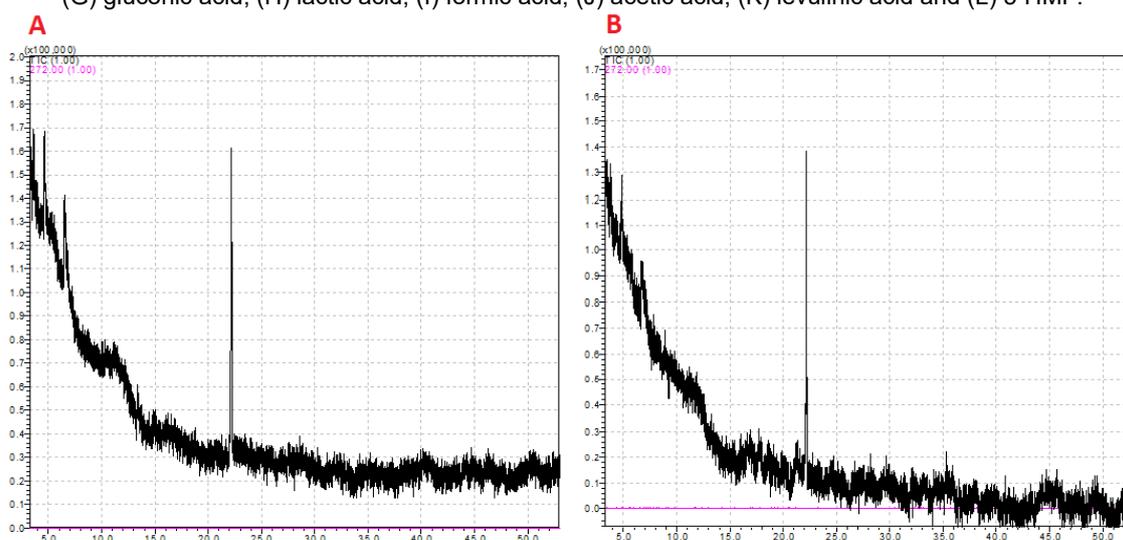


Figure S. V. 2. Levulinic acid detection by GC-MS reactional medium 24 h after glucose transformation by hydrothermal process assisted by photocatalysis at 120 °C in presence of UV100 (A) and pure standard of aqueous levulinic acid (B) diluted in acetonitrile.

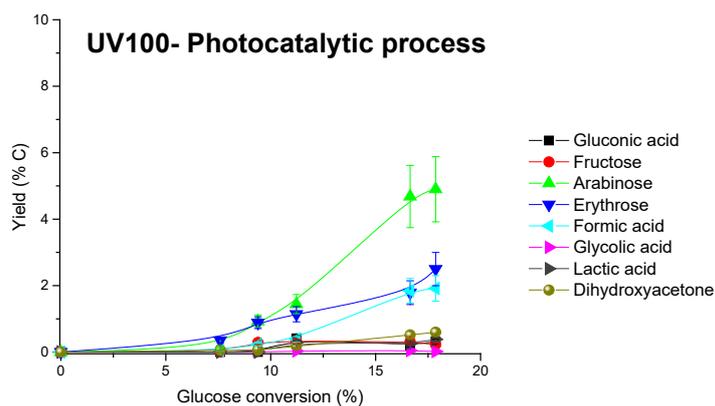


Figure S. V. 3. Product's yield evolution with glucose conversion by photocatalytic process in presence of UV100. Conditions: P=15 bar of Ar, [glucose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, ambient T, UV irradiation.

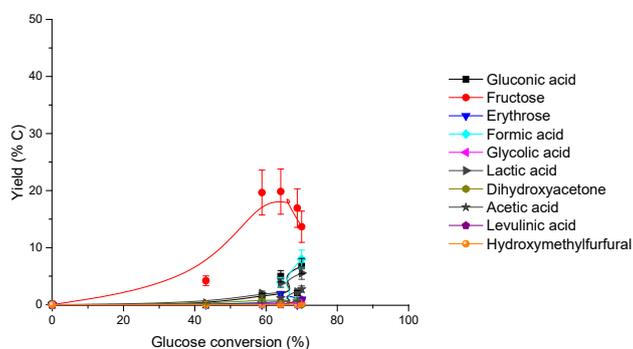


Figure S. V. 4. Product's yield evolution with glucose conversion in presence of Rut160 under hydrothermal conditions and under air.

Conditions: P=5 bar of air, [glucose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, T=120 °C.

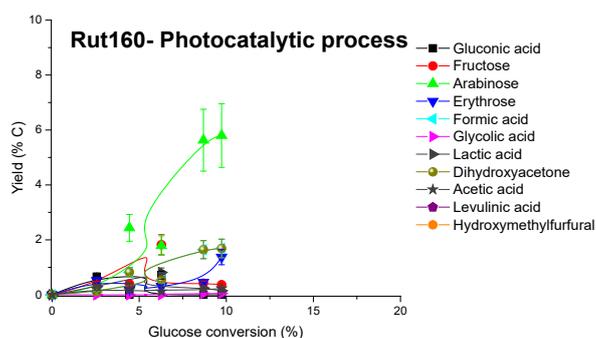


Figure S. V. 5. Product's yield evolution with glucose conversion by photocatalytic process in presence of Rut160.

Conditions: P=15 bar of Ar, [glucose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, ambient T, UV irradiation.

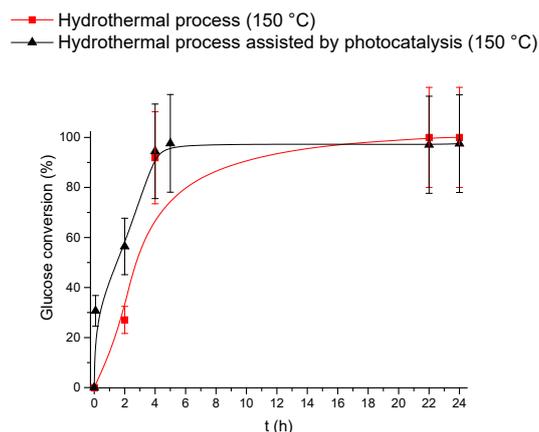


Figure S. V. 6. Glucose conversion time course under hydrothermal conditions (150 °C) with/without UV irradiation presence of UV100.

Conditions: P=15 bar of Ar, [glucose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, T=150 °C , UV irradiation (no irradiation for hydrothermal process).

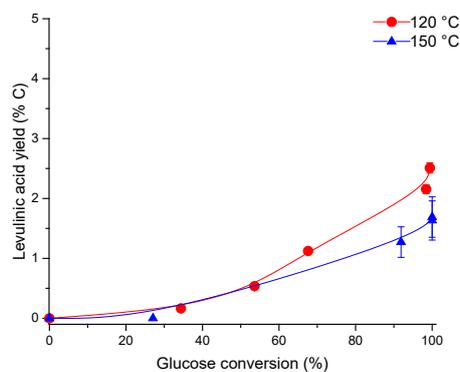


Figure S. V. 7. Temperature effect on levulinic acid yield evolution with glucose conversion by hydrothermal process in presence of UV100.

Conditions: P=15 bar of Ar, [glucose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, T=120 or 150 °C.

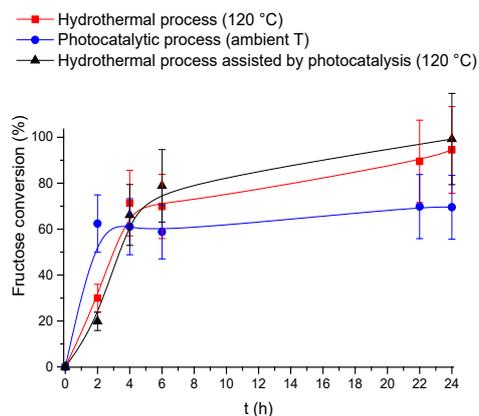


Figure S. V. 8. Fructose conversion time course under hydrothermal conditions and/or photocatalytic conditions in presence of UV100.

Conditions: P=15 bar of Ar, [fructose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, T=120 °C and UV irradiation for hydrothermal process assisted by photocatalysis, UV free and 120 °C for hydrothermal process, UV irradiation and ambient T for photocatalytic process.

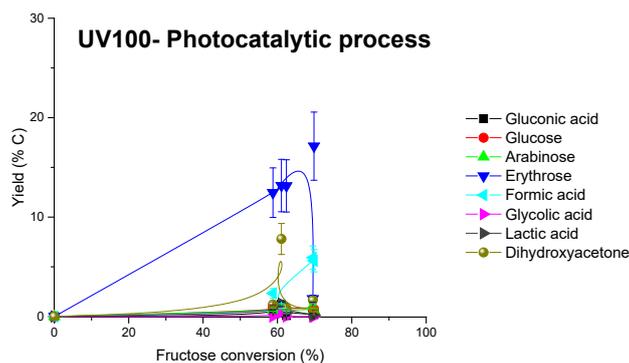


Figure S. V. 9. Product's yield evolution with fructose conversion by photocatalytic process in presence of UV100. Conditions: P=15 bar of Ar, [glucose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, ambient T, UV irradiation.

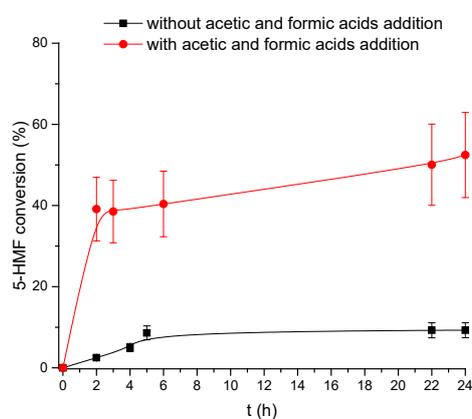


Figure S. V. 10. 5-HMF conversion time course by hydrothermal process assisted by photocatalysis in presence of UV100 without and with addition of acetic/formic acids.

Conditions: P=15 bar of Ar, [5-HMF]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, T=120 °C and UV irradiation, [acetic acid]=0.09 g/L, [formic acid]=0.036 g/L.

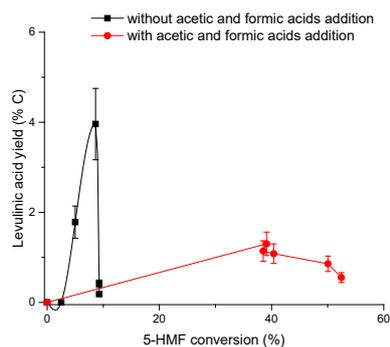


Figure S. V. 11. Levulinic acid evolution with 5-HMF conversion by hydrothermal process assisted by photocatalysis in presence of UV100 without and with addition of acetic/formic acids.

Conditions: P=15 bar of Ar, [5-HMF]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, T=120 °C and UV irradiation, [acetic acid]=0.09 g/L, [formic acid]=0.036 g/L.

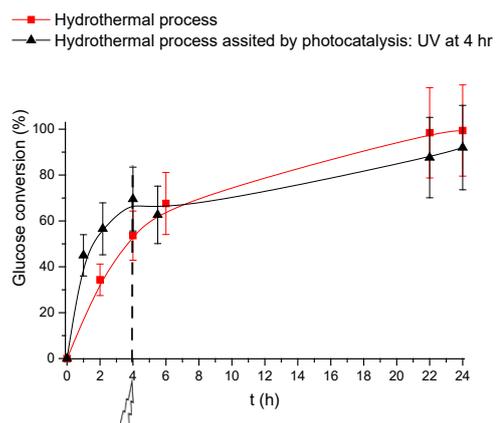


Figure S. V. 12. Glucose conversion time course by hydrothermal process without irradiation (red) and with irradiation at 4 hr (black).

Conditions: P=15 bar of Ar, [glucose]=[TiO₂]=0.5 g.L⁻¹, T=120 °C, UV irradiation.

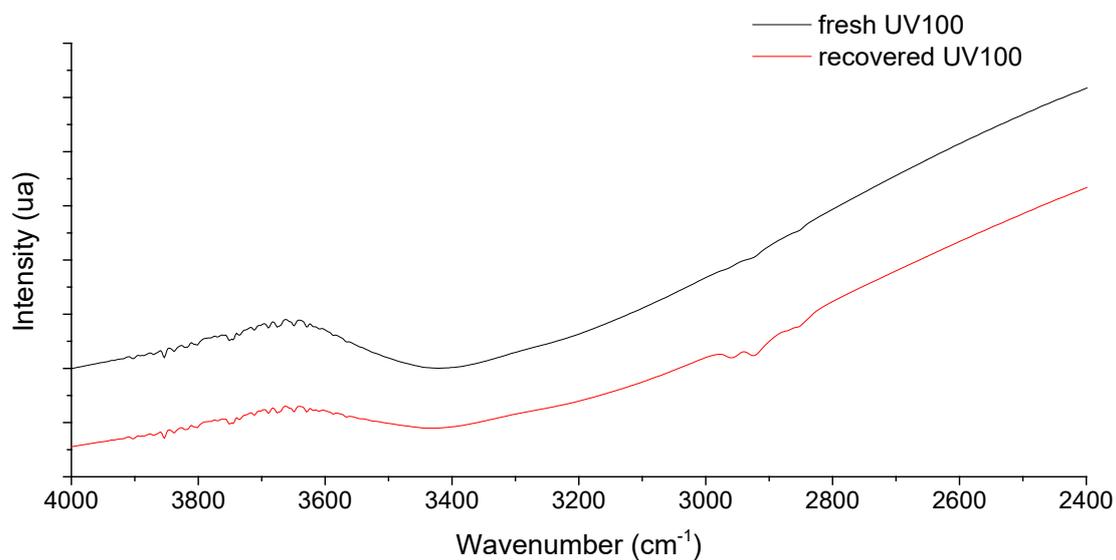


Figure S. V. 13. FTIR spectra of fresh and recovered UV100.

Pellets: 1 mg of UV100 in 120 mg of KBr.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail a été d'étudier la transformation du glucose, molécule modèle des substrats celluloses, par un procédé innovant et de comprendre les mécanismes réactionnels. Ce procédé consiste en la combinaison de deux procédés opérant dans des conditions différentes :

- Le procédé hydrothermal qui opère à une température et une pression élevées pour transformer des substrats avec des concentrations allant jusqu'à 100 g.L^{-1} .
- Le procédé photocatalytique qui opère en général à température ambiante et sous pression atmosphérique pour transformer des substrats avec des concentrations faibles (de l'ordre de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$).

Pour cela, des oxydes de titane commerciaux ont été utilisés comme catalyseurs. Ce choix s'est basé sur les propriétés acido-basiques et électroniques des TiO_2 les rendant actifs sous conditions hydrothermales et photocatalytiques.

Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés acido-basiques des catalyseurs commerciaux (propriétés qui gouvernent les transformations hydrothermales). Les types de sites acides ont été d'abord déterminés par adsorption de pyridine suivie par FTIR. Cette technique de caractérisation a montré que les six TiO_2 commerciaux ont des sites acides de Lewis mais pas de sites acides de Brønsted. La quantification et la distribution de la force de ces sites ont été par la suite étudiées par adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie. La quantification et la distribution de la force des sites basiques ont été déterminées par microcalorimétrie en adsorbant du dioxyde de carbone comme molécule sonde. En complément, l'activité des sites acides dans l'eau a été étudiée en utilisant une réaction modèle : la conversion de la dihydroxyacétone (DHA) dans l'eau en acide lactique (LA) en passant par le pyruvaldéhyde (PA) comme intermédiaire. Le mécanisme de cette réaction a été largement décrit dans la littérature comme dépendant de l'acidité des catalyseurs dans l'eau. L'étude de cette réaction a montré que la tolérance des sites acides de Lewis à l'eau des six oxydes de titane commerciaux étudiés dépend de leur force acide. En effet, les TiO_2 qui présentent les densités les plus élevées en sites acides forts de Lewis (comme le P25 et le P90) ont conduit plus sélectivement au PA et à l'AL contrairement à ceux qui ont les densités les plus faibles en sites acides de Lewis forts (comme le Rut160). Ceci peut être expliqué par la meilleure adsorption de la DHA comparativement à l'eau par ces sites acides forts permettant ainsi sa conversion. En parallèle à cette voie gouvernée par les sites acides forts de Lewis, nous avons montré la présence d'une autre voie de transformation de la DHA qui dépend de la basicité des catalyseurs. Cette voie conduit à des hexoses et autres oligomères dont la cellobiose en présence des TiO_2 ayant les ratios sites acides/basiques les plus faibles (comme le HPX-400C et le Rut160 qui sont des rutilites). Cette étude a montré aussi que les TiO_2 rutilites sont plus basiques que ceux contenant la phase anatase. Et les sites basiques des TiO_2 sont tolérants au milieu aqueux.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié la transformation du glucose par le procédé hydrothermal et/ou photocatalytique sous atmosphère oxydante (air) et en présence des six oxydes de titanes commerciaux choisis (anatase et/ou rutile) :

- L'étude de la transformation photocatalytique du glucose en présence de ces TiO_2 sous UV a montré que les TiO_2 anatase ne sont pas forcément plus photoactifs que les rutilés puisque le HPX-400 C (rutile) convertit le plus le glucose et que la conversion du glucose dépend de la densité en sites acides de Lewis (sites d'adsorption) à la surface du catalyseur. L'étude de l'effet du type d'irradiation sur la transformation photocatalytique du glucose a montré que l'oxydation du glucose est plus rapide sous UV que sous lumière visible.
- L'étude de la transformation hydrothermale a montré que la surface spécifique est un des paramètres dont dépend la conversion du glucose, les différentes étapes de transformation du glucose sont catalysées par les sites acides et/ou basiques tolérant à l'eau (isomérisation catalysée par les sites basiques et/ou acides de Lewis, formation de l'acide gluconique et de l'érythrose catalysée par les sites basiques). Il n'a pas été possible de faire apparaître de relations claires entre performances catalytiques des TiO_2 vis-à-vis de la conversion du glucose et propriétés acido-basiques.
- En assistant la transformation hydrothermale du glucose par la photocatalyse, une augmentation des vitesses de conversion du glucose est observée systématiquement sur tous les TiO_2 et la nature des produits formés reste la même que pour la transformation du glucose par ces deux procédés séparés. Néanmoins, la distribution des produits était totalement différente. En particulier la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse sous air qui a conduit à une minéralisation importante du glucose en CO_2 en présence des TiO_2 contenant la phase anatase, surtout, en présence de l'UV100 et du P25. L'UV100 est le plus performants des TiO_2 en minéralisation totale dans le procédé couplé à 120 °C.

Dans le chapitre 5, nous avons étudié la transformation du glucose par le procédé hydrothermal et/ou photocatalytique sous atmosphère inerte (Ar) et en présence de l'UV100 (anatase) et du Rut160 (rutile) :

- Sous conditions hydrothermales (en absence d'oxygène, de bases solubles et de métal), le Rut160 (TiO_2 rutile) abouti à une sélectivité élevée en acide gluconique (70 % à une conversion de 100 %) grâce à ses sites basiques.
- Contrairement aux conditions aérobies, assister la transformation hydrothermale par la photocatalyse sous Ar conduit à une amélioration importante de la sélectivité en molécules d'intérêt, notamment l'acide lévulinique (surtout en présence de l'UV100), observée tout en minimisant la perte de carbone par formation d'humines qui est une des limites de la transformation hydrothermales. Cette amélioration de sélectivité en acide lévulinique pourrait être due à la génération d'une acidité de Brønsted sous UV qui est indispensable pour transformer le glucose en acide lévulinique en passant par une étape de réhydratation de l'intermédiaire 5-HMF étape qui nécessite des sites acides de Brønsted forts. En plus de l'obtention d'une sélectivité élevée en acide lévulinique sous irradiation UV, de l'éthylène a

été produit en phase gaz et la production d'hydrogène a été améliorée (surtout en augmentant la température de 120 à 150 °C).

Tous ces résultats issus du procédé couplé selon la nature de l'atmosphère et des TiO₂, ouvrent la voie vers d'autres applications telles que l'étude de la minéralisation d'effluents industriels variés par le procédé hybride (voir résultats préliminaires de la minéralisation de liqueur noire dans l'annexe VI) ou encore l'étude d'autres réactions qui requiert une catalyse acide de Brønsted.

Une étude complémentaire de l'acidité des TiO₂ sous irradiation UV serait d'une grande importance pour valider notre proposition relative à la génération d'une acidité de Brønsted sous irradiation. En effet cette proposition est déduite des changements de sélectivités observées alors qu'une observation directe consoliderait cette proposition. Ceci permettrait une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels.

Vu les différents résultats (minéralisation ou valorisation) selon l'atmosphère (air ou Ar), il serait intéressant d'étudier la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse sous atmosphère réductrice (H₂) pour la production de molécules d'intérêt telles que des dérivés du sorbitol (voir résultats préliminaires dans l'annexe VII).

Enfin, il serait intéressant d'étudier la transformation hydrothermale de la cellulose assistée par la photocatalyse.

Annexes

Annexe I

Teneur en Pt

La quantité du Pt déposé sur UV100 a été vérifiée par ICP-OES (Spectrométrie d'Emission par Plasma à Courant Induit) en utilisant un appareil « Horiba Jobin Yvon, ACTIVA ». Cette analyse a montré que la teneur en Pt est de 1,05 %pds.

Dispersion et tailles des particules du Pt

La dispersion et la taille des particules du Pt ont été étudiées par microscopie électronique à transmission (MET). D'après la Figure A.I.1 montrant des images MET de Pt/UV100, on peut déduire que le platine est déposé sur la surface du catalyseur sous forme de nanoparticules bien cristallisées de 2-4 nm.

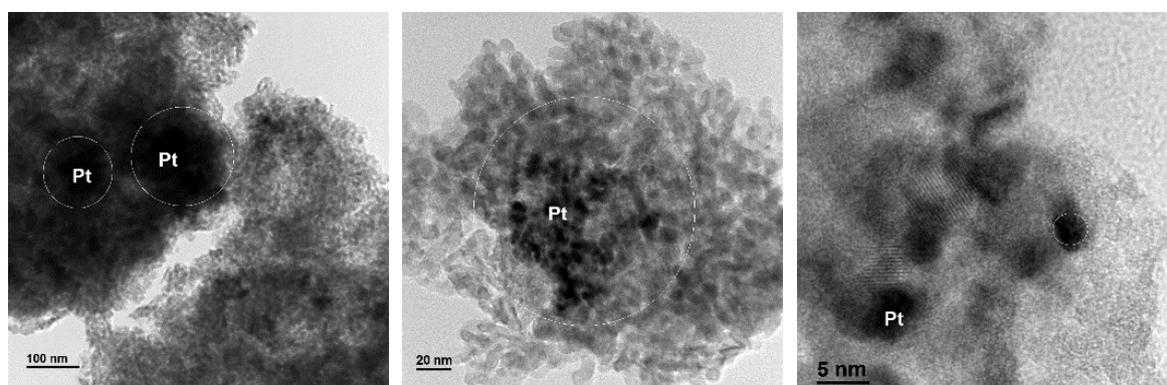


Figure A.I.1 : Images MET de Pt/UV100.

Annexe II : Effet de la pression d'air et du dépôt de Pt sur un TiO₂ (UV100) sur la transformation photocatalytique du glucose sous air

Effet de la pression sur la transformation photocatalytique du glucose

La pression d'air dans le réacteur est un paramètre important a priori. En effet, la pression d'air a un effet sur la quantité d'oxygène dissout dans l'eau. Et pour oxyder le glucose, le réacteur étant fermé, il est nécessaire d'avoir une quantité suffisante d'oxygène moléculaire. De plus, l'oxygène permet de favoriser la séparation des charges photogénérées. Pour cela nous avons étudié la transformation photocatalytique du glucose sous deux pressions : 5 et 15 bars d'air. Et comme le volume vide au-dessus de la solution aqueuse est de 70 mL, la quantité d'oxygène disponible est de 0,003 et 0,009 mol à 5 et 15 bars, respectivement, en plus des 0,00001 mol d'oxygène dissout dans la solution aqueuse. Pour oxyder totalement 0,5 g/L de glucose (50 mL), il faut 0,0008 mol d'oxygène. Alors à ces deux pressions, il y a un excès d'oxygène (voir calcul en annexe III).

En tenant compte de l'erreur expérimentale et d'analyse, la pression d'air ne semble pas avoir d'effet ni sur la conversion du glucose (Figure A. II. 1) ni sur la composition de la phase liquide (Figure A. II. 2) et de la phase gaz (Figure A. II. 3). En effet, la quantité de CO₂ produite est d'environ 100 µmol pour les deux pressions.

A la fin de la photodégradation du glucose sous 5 et 15 bars (conversion d'environ 100 %), les rendements de tous les produits ont chuté et 85 % du glucose ont été minéralisés. En effet, le bilanC est d'environ 15 % (Tableau A. II. 1). Alors à 5 ou 15 bars, il y avait un léger déficit d'oxygène moléculaire pour pouvoir atteindre une minéralisation totale ou il fallait poursuivre la photodégradation du glucose plus longtemps que 24 h pour dégrader les intermédiaires restants (érythrose, arabinose, acide formique...). La différence entre le bilanC déterminé par la mesure du COT et celui déterminé par calcul (la somme des rendements des produits et le pourcentage de glucose restant déterminés par analyse HPLC) peut être due à la formation de certains produits non détectés par analyse HPLC. D'un autre côté, pour ce degré de minéralisation, une production de 710 µmol de CO₂ a été estimée par calcul mais seulement 100 µmol ont été détectés par l'analyse GC. Ceci pourrait être expliqué par la dissolution du CO₂ manquant dans l'eau sous 5 et 15 bars à température ambiante.

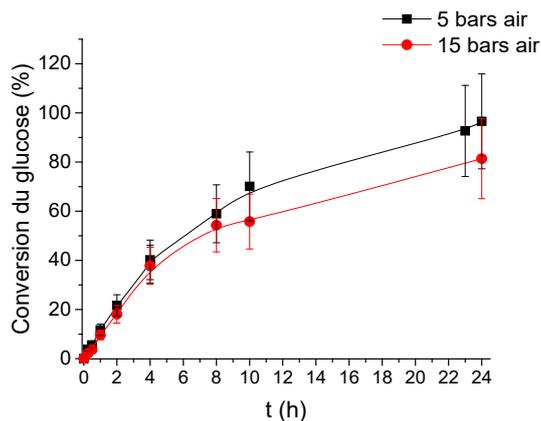


Figure A. II. 1 : Effet de la pression sur la conversion photocatalytique du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, T ambiante, irradiation UV.

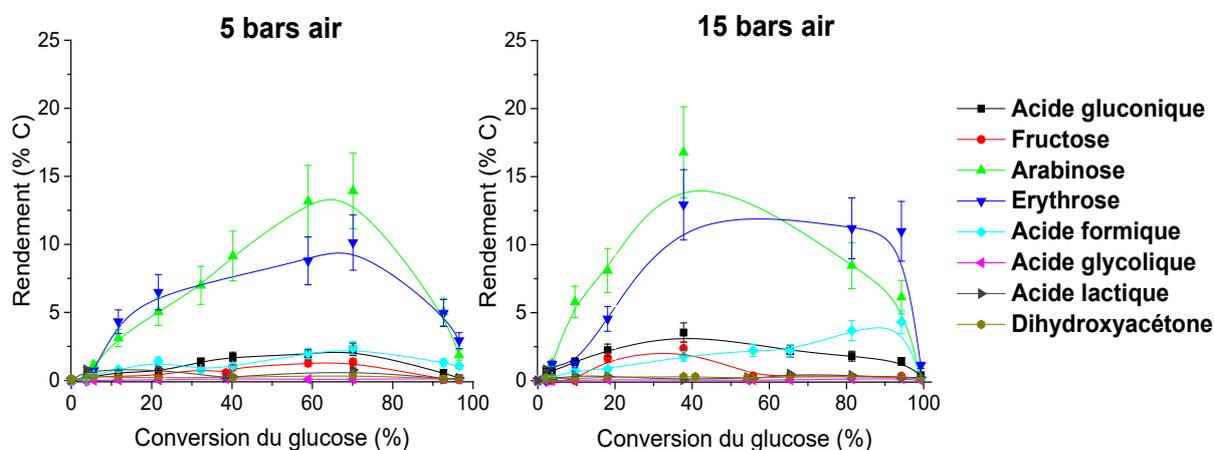


Figure A. II. 2 : Effet de la pression d'air sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions photocatalytiques en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, T ambiante, irradiation UV.

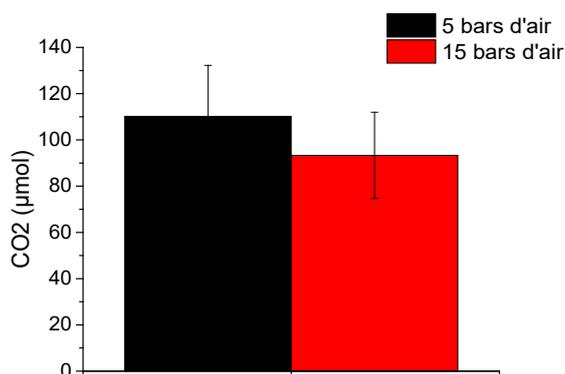


Figure A. II. 3 : Effet de la pression sur la production du CO₂ après 24 h d'oxydation photocatalytique du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, T ambiante, irradiation UV.

Tableau A. II. 1 : Effet de la pression sur le bilanC 24 h après la transformation photocatalytique du glucose en présence du P25.

Pression d'air (bars)	BilanC (COT) après 24 h (%)	BilanC (HPLC) après 24 h (%)
5	15 ± 1	10 ± 2
15	22 ± 1	4 ± 1

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, irradiation UV.

Effet du platine sur l'activité photocatalytique de l'UV100

Afin d'améliorer la séparation des charges, un métal comme le Pt est en général déposé à la surface du TiO₂. Dans la littérature, il a été rapporté que le Pt permet de limiter la recombinaison des électrons et des trous photogénérés afin d'améliorer le transfert des trous au substrat organique permettant ainsi une amélioration de son oxydation [1]–[3]. W. Y. Gan et al. ont observé une amélioration de l'oxydation du glucose (avec des concentrations entre 0,01 et 0,04 g.L⁻¹) en déposant du Pt sur un TiO₂ (films, anatase) [1]. Pour cela, l'effet du dépôt de platine (1 %) à la surface d'un TiO₂ (UV100) sur la transformation photocatalytique du glucose sous 5 bars d'air a été étudié. La Figure A. II. 4 montre qu'au début de l'irradiation la conversion du glucose est accélérée en présence d'un dépôt de Pt et augmente jusqu'à une conversion de 37 % alors qu'elle augmente lentement au début et jusqu'à 32 % en absence de Pt. Cette différence de conversion au bout de 4 h est négligeable en tenant compte des erreurs. Les produits observés sont les mêmes (Figure A. II. 5). Mais en présence de Pt/UV100, l'acide gluconique et l'arabinose ont des rendements quasi-nuls jusqu'à une conversion de 15 % puis augmentent tout en restant plus faibles qu'en présence de l'UV100. Cependant, à des conversions inférieures à 15 %, les rendements d'érythrose sont égaux avec et sans le Pt, plus importants avec Pt à des conversions supérieures à 15 % et atteignent par la suite le même rendement avec Pt que sans Pt (environ 12 %C) (Figure A. II. 5). Alors le Pt accélère l'oxydation du glucose ainsi que celle des intermédiaires. En effet, le bilanC diminue de 10 % (Tableau A. II. 2) et la production du CO₂ augmente légèrement (Figure A. II. 6) en présence de Pt. Mais les rendements de l'acide gluconique et de l'arabinose augmentent à partir de 15 % de conversion alors que la production de l'érythrose stagne au-delà de 25 % de conversion (Figure A. II. 5). Ceci serait dû à l'oxydation du Pt.

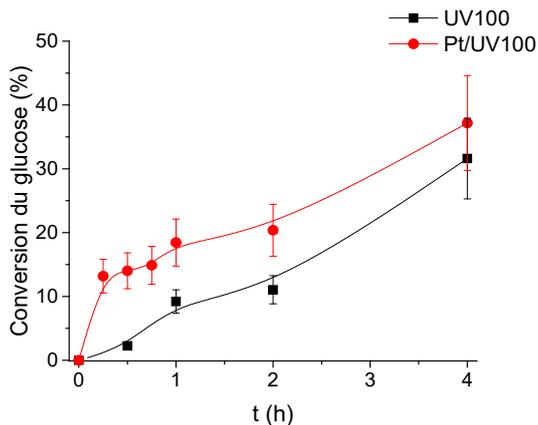


Figure A. II. 4 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur la conversion du glucose sous conditions photocatalytiques.

Conditions : [glucose]=[Pt]UV100=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, irradiation UV.

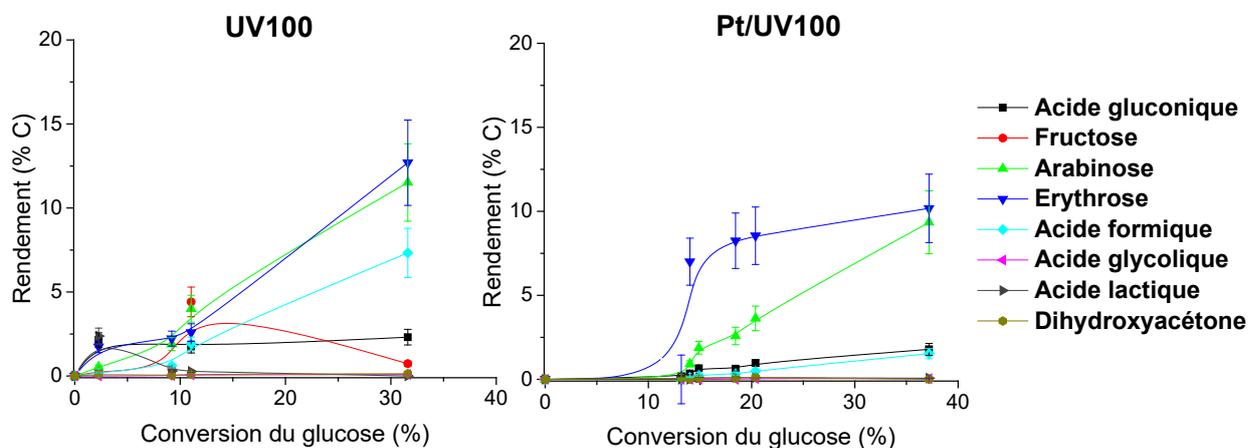


Figure A. II. 5 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions photocatalytiques.

Conditions : [glucose]=[Pt]UV100=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, irradiation UV.

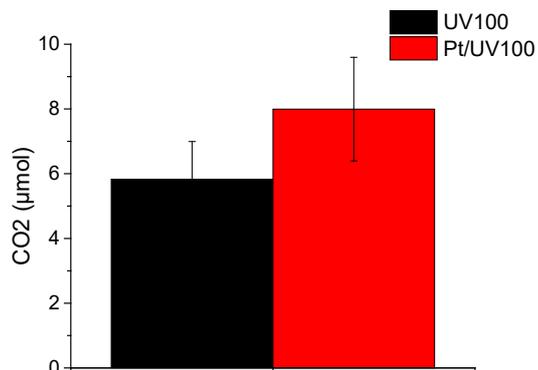


Figure A. II. 6 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur la production du CO₂ après 4 h d'oxydation photocatalytique du glucose.

Conditions : [glucose]=[Pt]UV100=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, irradiation UV.

Tableau A. II. 2 : BilanC 4 h après la transformation photocatalytique du glucose en présence de l'UV100 avec et sans platine.

Catalyseur	BilanC (COT) après 4 h (%)	BilanC (HPLC) après 4 h (%)
UV100	100 ± 5	100 ± 20
Pt/UV100	88 ± 5	82 ± 17

Conditions : [glucose]=[Pt]UV100]=0,5 g.L⁻¹, T ambiante, irradiation UV.

Références

- [1] W. Y. Gan, D. Friedmann, R. Amal, S. Zhang, K. Chiang, H. Zhao, « A comparative study between photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of Pt deposited TiO₂ thin films for glucose degradation », *Chem. Eng. J.*, vol. 158, n° 3, p. 482-488, avr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.01.030.
- [2] U. Siemon, D. Bahnemann, J. J. Testa, D. Rodríguez, M. I. Litter, N. Bruno, « Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂ », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 148, n° 1-3, p. 247-255, mai 2002, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00050-3.
- [3] F. Denny, J. Scott, K. Chiang, W. Y. Teoh, R. Amal, « Insight towards the role of platinum in the photocatalytic mineralisation of organic compounds », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 263, n° 1-2, p. 93-102, févr. 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2006.08.031.

Annexe III

Quantité d'oxygène apporté par l'air (n_{O_2}) :

$$n_{O_2} = \frac{x \cdot P \cdot V}{R \cdot T}$$

x : fraction de l'oxygène dans l'air (21 %)

P : pression d'air (en Pa) (1 bar = 10^5 Pa)

V : volume occupé par l'air ou volume vide du réacteur au-dessus de la solution aqueuse ($7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ 462 1 J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

Quantité d'oxygène dissout dans la solution aqueuse :

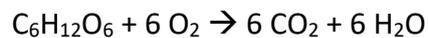
$$n_{O_2} = \frac{C_{m O_2} \cdot V}{M_{O_2}}$$

$C_{m O_2}$: teneur en oxygène de l'eau (8 mg/L)

V : volume de l'eau (0,05 L)

M_{O_2} : masse molaire de l' O_2 (32 g/L)

Quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder 0,5 g/L de glucose :



$$n_{O_2} = 6 \cdot n_{glucose} = 6 \cdot \frac{C_{m glucose} \cdot V}{M_{glucose}}$$

$n_{glucose}$: nombre de mole de glucose

$C_{m glucose}$: concentration massique du glucose (0,5 g/L)

V : volume de la solution aqueuse de glucose (0,05 L)

$M_{glucose}$: masse molaire du glucose (180,156 g/mol)

Annexe IV : Effet de la pression d'air sur la transformation hydrothermale du glucose

Comme pour le traitement photocatalytique, l'effet de la pression d'air sur la transformation hydrothermale du glucose a été étudié en présence du P25 à 120 °C sous deux pressions : 5 et 15 bars. La conversion est la même pour les deux pressions et a atteint 80 % au bout de 24 h (Figure A. IV. 1). Les produits observés sont les mêmes : acide gluconique, fructose, arabinose, érythrose, acide formique, acide glycolique, acide lactique, dihydroxyacétone, acide acétique, acide lévulinique et 5-HMF (Figure A. IV. 2). Le produit majoritaire est l'acide gluconique dont le rendement varie pareillement en fonction de la conversion pour les deux pressions et est produit avec un rendement de 30 % à une conversion de 80 % (Figure A. IV. 2). Le rendement du produit d'isomérisation (le fructose) était plus élevé sous 5 bars jusqu'à une conversion de 30 % et à des conversions plus élevées, son rendement était pareil sous les deux pressions (Figure A. IV. 2). Le rendement du 5-HMF (un produit d'intérêt) était pareil à 5 et à 15 bars, mais faible : 5 %C à une conversion de 80 % (Figure A. IV. 2). Et le rendement en acide lévulinique qui est aussi un produit d'intérêt était plus faible à 5 bars qu'à 15 bars d'air (Figure A. IV. 2).

Aux deux pressions considérées, une faible minéralisation est observée. En effet, peu de CO₂ est détecté (Figure A. IV. 3) et le bilanC déterminé par la mesure du COT est proche de 100 % après 24h de traitement hydrothermal (Tableau A. IV. 1). La formation d'oligomères est probablement à l'origine du plus faible bilanC observé par HPLC (Tableau A. IV. 1).

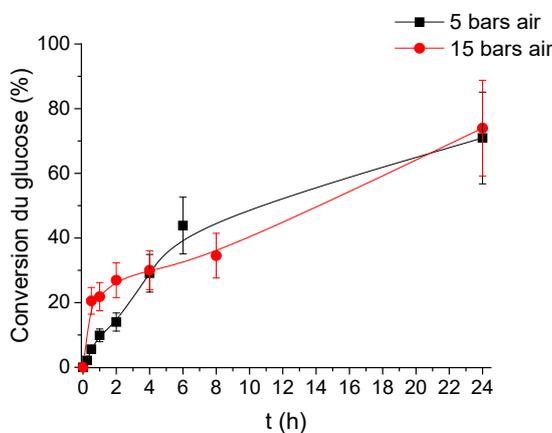


Figure A. IV. 1 : Effet de la pression sur la conversion hydrothermale du glucose en présence du P25.

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C.

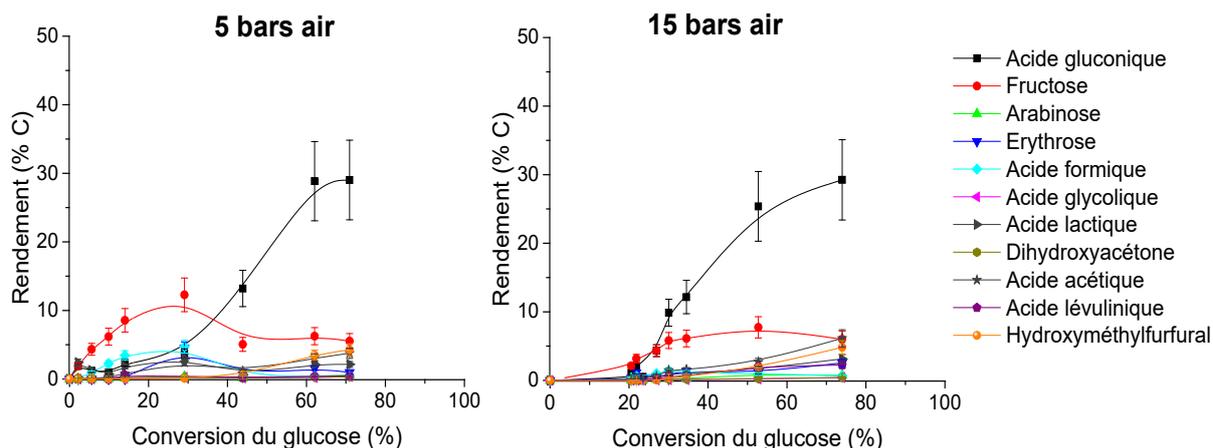


Figure A. IV. 2 : Effet de la pression d'air sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose en présence du P25 sous conditions hydrothermales.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

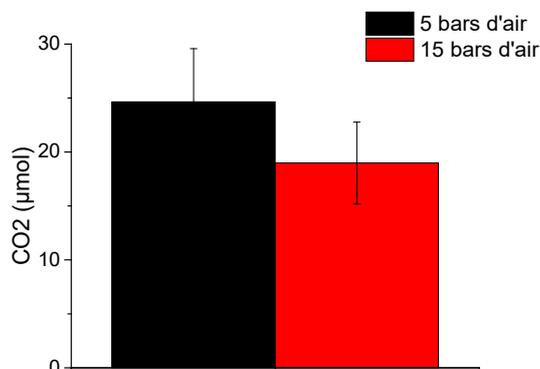


Figure A. IV. 3 : Effet de la pression sur la production du CO_2 après 24 h d'oxydation hydrothermale du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tableau A. IV. 1 : Effet de la pression sur le bilan C 24 h après la transformation hydrothermale du glucose en présence du P25.

Pression d'air (bars)	BilanC (COT) après 24 h (%)	BilanC (HPLC) après 24 h (%)
5	98 ± 5	77 ± 15
15	100 ± 5	70 ± 14

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Annexe V : Effet de la pression d'air sur la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse

L'effet de la pression d'air sur la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse a été étudié en présence du P25 à 120 °C sous deux pressions : 5 et 15 bars. La conversion était la même pour les deux pressions et a atteint 100 % (Figure A. V. 1). Les produits observés étaient les mêmes : acide gluconique, fructose, arabinose, érythrose, acide formique, acide glycolique, acide lactique, dihydroxyacétone, acide acétique, acide lévulinique et 5-HMF (Figure A. V. 2). Les évolutions des produits et leurs proportions en fonction de la conversion étaient quasiment les mêmes (Figure A. V. 2). En fin de réaction (après 24 h), le bilan C était d'environ 5 % sous 5 bars et d'environ 15 % sous 15 bars (Tableau A. V. 1). Donc le glucose a été minéralisé à 95 et 85 % sous 5 et 15 bars, respectivement. Le ratio de CO₂ produit sous 5 bars par rapport à celui sous 15 bars devait être de 1,12 alors qu'il était de 4,06 (Figure A. V. 3). Cette différence peut être due à des oligomères solubles.

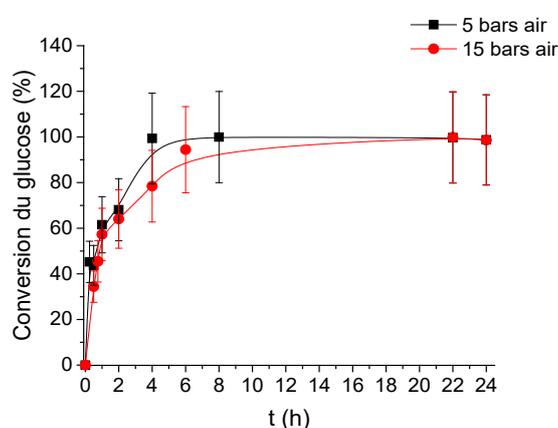


Figure A. V. 1 : Effet de la pression sur la conversion hydrothermale assistée par la photocatalyse du glucose en présence du P25.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ °C}$, irradiation UV.

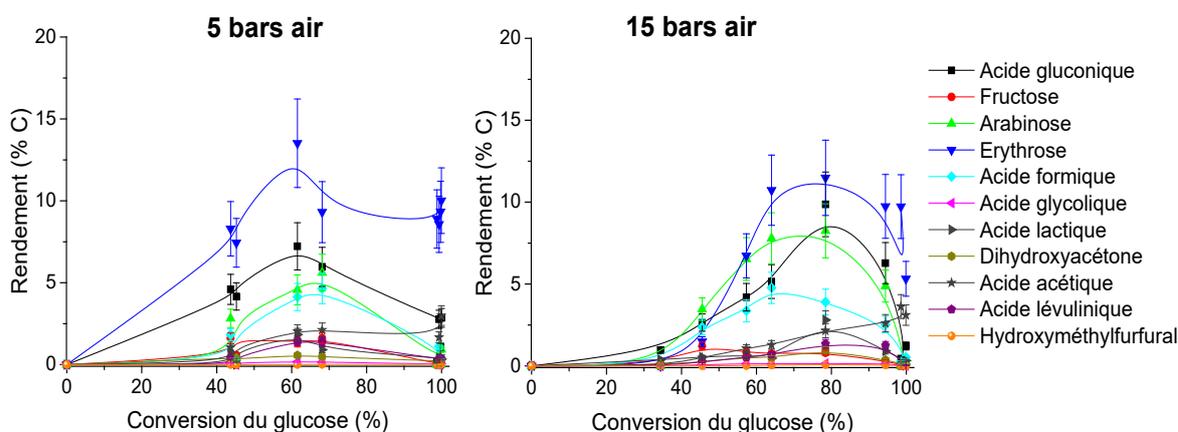


Figure A. V. 2 : Effet de la pression sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions hydrothermales assistées par la photocatalyse.

Conditions : $[glucose]=[P25]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $T=120 \text{ °C}$, irradiation UV.

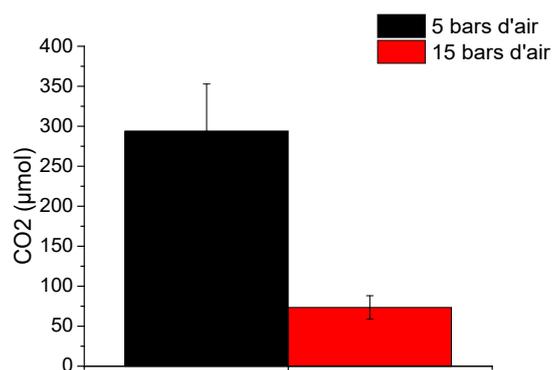


Figure A. V. 3 : Effet de la pression sur la production du CO₂ après 24 h d'oxydation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence du P25.

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, irradiation UV.

Tableau A. V. 1 : Effet de la pression sur le bilanC 24 h après la transformation hydrothermale du glucose assistée par la photocatalyse en présence du P25

Pression d'air (bars)	BilanC (COT) après 24 h (%)	BilanC (HPLC) après 24 h (%)
5	3 ± 1	11 ± 2
15	17 ± 1	16 ± 3

Conditions : [glucose]=[P25]=0,5 g.L⁻¹, T=120 °C, irradiation UV.

Annexe VI : Minéralisation de la liqueur noire

Pour confirmer son intérêt pour la minéralisation d'effluents industriels, la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse a été aussi appliquée à la dégradation (oxydation totale) de la liqueur noire qui est un effluent industriel complexe. Pour ceci, la liqueur noire a été diluée jusqu'à l'obtention d'un COT d'environ 230 ppm (à peu près le même COT que les solutions de glucose traitées).

Comme pour le glucose, en assistant la transformation hydrothermale de la liqueur noire par la photocatalyse en présence du P25, la production du CO₂ a considérablement augmenté (Figure A. VI. 1).

Au bout de 4 h (à 120 °C, sous 5 bars d'air et sous irradiation UV), seulement 19 % (bilanC= 81 %) de la liqueur noire ont été minéralisés. En la traitant pour des durées plus longues, la liqueur noire est d'avantage minéralisée puisque la production du CO₂ augmente et le bilanC diminue comme illustré sur la Figure A. VI. 2. Au bout de 24 h, 70 % (COT=30 %) de liqueur noire ont été minéralisés (Figure A. VI. 2). Alors la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse pourrait être efficace pour la minéralisation d'effluents industriels variés. Mais, il faudrait aussi étudier la minéralisation de solutions plus concentrées.

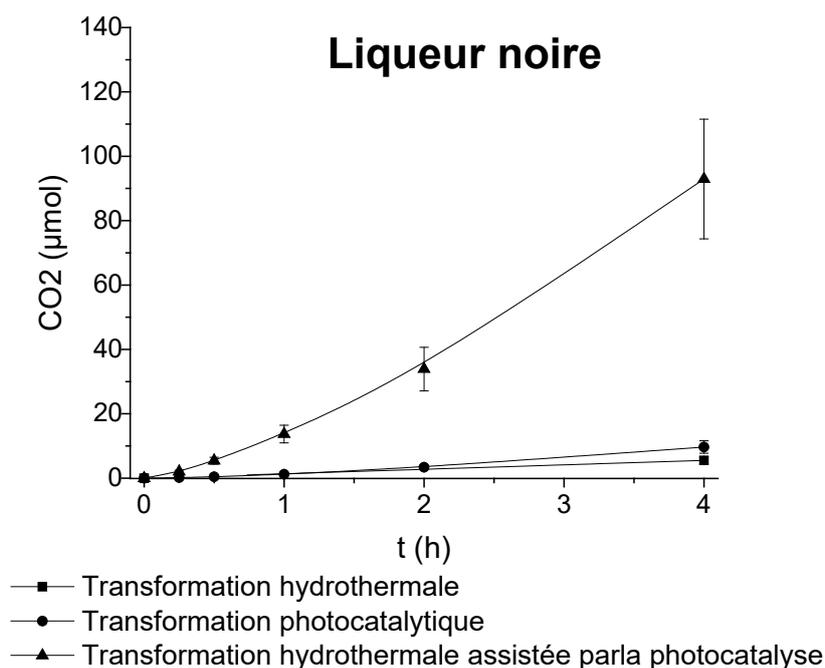


Figure A. VI. 1 : Evolution de la production du CO₂ au cours du temps à partir de la transformation de la liqueur noire sous conditions hydrothermales et/ou photocatalytiques.

Conditions : [liqueur noire]≈230 ppm, [P25]=0.5 g.L⁻¹, P_{air}=5 bars, V_{eau}=50 mL, 120 °C pour la transformation hydrothermale, T_{amb} et sous UV pour la transformation photocatalytique, 120 °C et sous UV pour la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

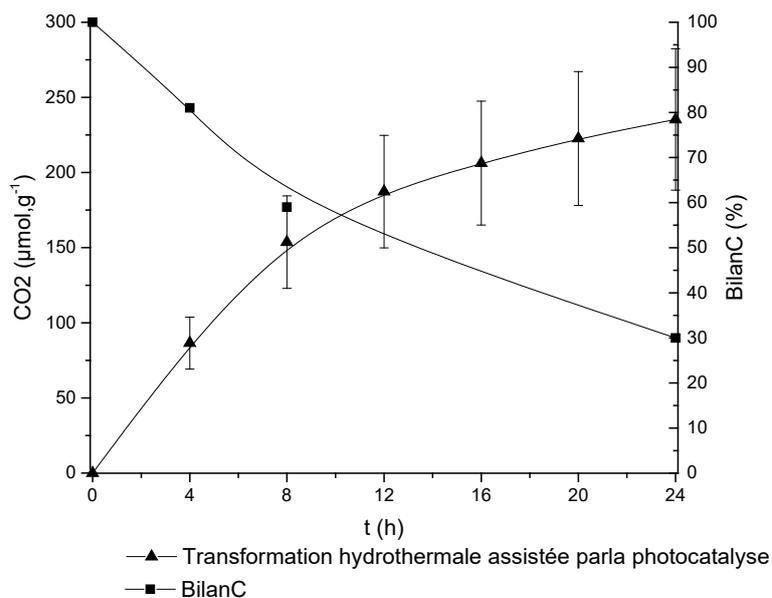


Figure A. VI. 2 : Evolution de la production du CO₂ et du bilanC au cours du temps lors de la transformation hydrothermale de la liqueur noire assistée par la photocatalyse.

Conditions : [liqueur noire] ≈ 230 ppm, [P25] = 0.5 g.L⁻¹, P_{air} = 5 bars, V_{eau} = 50 mL, 120 °C et sous UV.

Annexe VII : Transformation du glucose sous H₂

La transformation du glucose sous atmosphère réductrice (H₂) a été aussi étudiée par le procédé hydrothermal assisté ou non par la photocatalyse. Pour cette étude l'UV100 (TiO₂ anatase) a été utilisé comme catalyseur.

Dans la littérature, la transformation hydrothermale du glucose a pour objectif principal la production de sorbitol généralement en présence d'un métal supporté. Pour ceci, nous avons d'abord vérifié la nécessité du métal. Nous avons donc étudié la transformation du glucose par le procédé hydrothermal assisté par la photocatalyse en présence et en absence de 1 % de Pt sur l'UV100. La Figure A. VII. 1 montre que la conversion du glucose est légèrement inférieure en présence de Pt. La Figure A. VII. 2 montre que les produits observés sont de même nature avec une distribution différente sauf pour le sorbitol qui n'est produit qu'en présence du Pt. On note qu'en présence de Pt, les baisses importantes du fructose et de l'acide lévulinique.

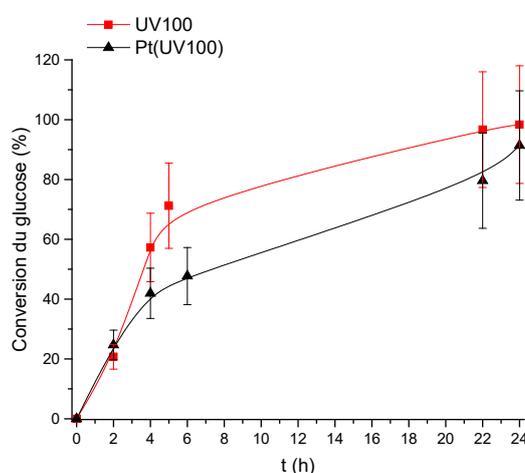


Figure A. VII. 1 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur la conversion du glucose par la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

Conditions : $[glucose] = [TiO_2] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{H_2} = 15 \text{ bars}$, $V_{eau} = 50 \text{ mL}$, 120 °C et sous UV.

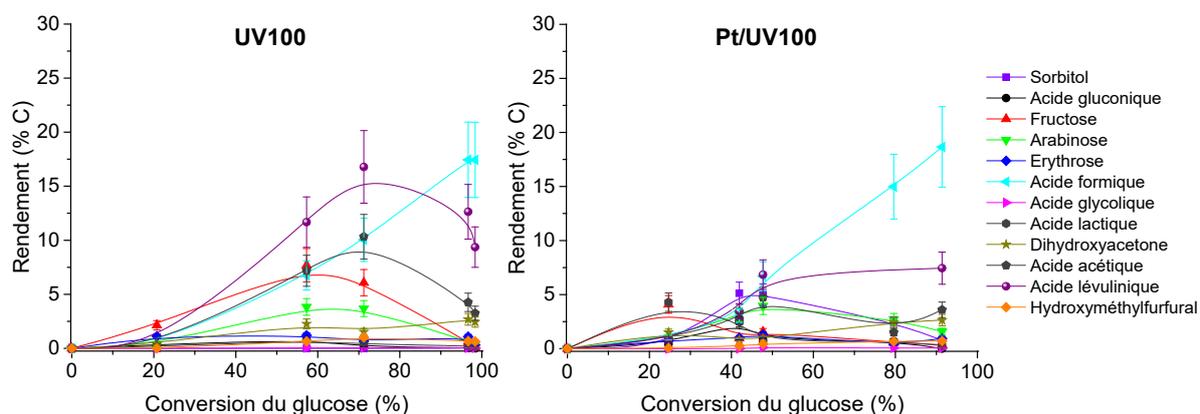


Figure A. VII. 2 : Effet du platine (1 %) déposé à la surface de l'UV100 sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose par la transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse.

Conditions : $[glucose] = [TiO_2] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{H_2} = 15 \text{ bars}$, $V_{eau} = 50 \text{ mL}$, 120 °C et sous UV.

Après avoir vérifié la nécessité du Pt pour catalyser l'hydrogénation du glucose en sorbitol, nous avons étudié l'effet de l'irradiation UV sur la transformation hydrothermale. La Figure A. VII. 3 montre qu'en assistant la transformation hydrothermale par la photocatalyse la conversion du glucose ne change pas mais la Figure A. VII. 4 montre un changement de la distribution des produits avec un bilanC inchangé (Tableau A. VII. 1). Comme sous atmosphère inerte (Ar), sous irradiation UV la formation de l'acide gluconique est inhibée et la formation de l'acide lévulinique et de l'acide formique est améliorée (Figure A. VII. 4). Quant au sorbitol, il est très peu produit en absence d'irradiation alors que sa production augmente sous irradiation jusqu'à un rendement de 5 %C à une conversion d'environ 50 % (Figure A. VII. 5). Le rendement de sorbitol chute à des conversions supérieures à 50 % probablement à cause de sa transformation en d'autres produits (comme l'isosorbide ou autres produits d'hydrogenolyse...) qui doivent être déterminés avec une analyse plus poussée (par exemple avec GC-MS).

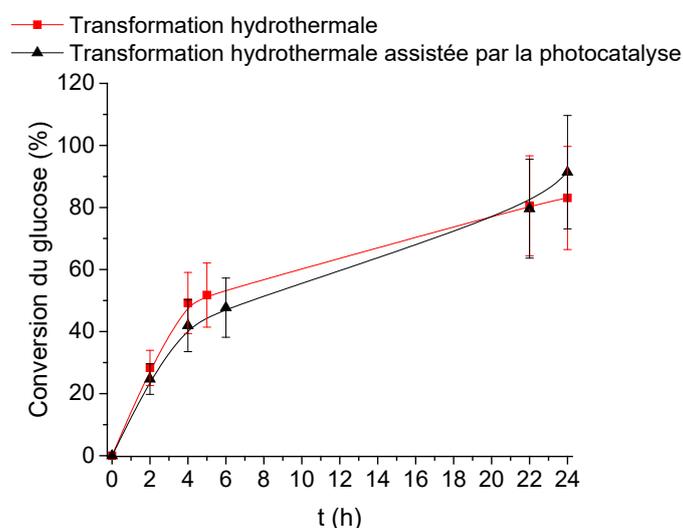


Figure A. VII. 3 : Effet des UV sur la conversion du glucose sous conditions hydrothermales en présence du Pt/UV100.

Conditions : $[glucose] = [Pt/UV100] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{H_2} = 15 \text{ bars}$, $V_{eau} = 50 \text{ mL}$, 120 °C et sous UV (sans UV pour la transformation hydrothermale).

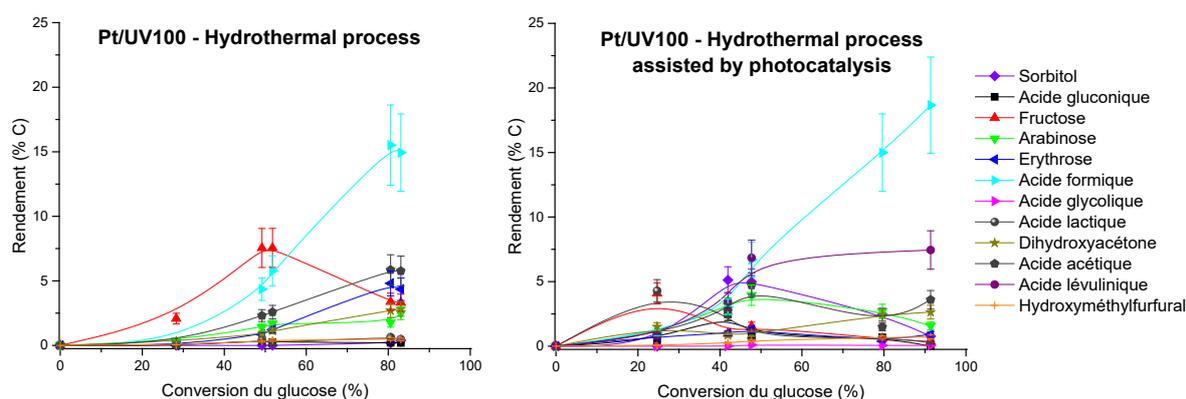


Figure A. VII. 4 : Effet des UV sur l'évolution des rendements des produits en fonction de la conversion du glucose sous conditions hydrothermales en présence du Pt/UV100.

Conditions : $[glucose] = [Pt/UV100] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{H_2} = 15 \text{ bars}$, $V_{eau} = 50 \text{ mL}$, 120 °C et sous UV (sans UV pour la transformation hydrothermale).

Tableau A. VII. 1 : Effet des UV sur le bilanC après 24 h de transformation hydrothermale du glucose en présence du Pt/UV100.

Transformation	BilanC après 24 h (%)
Hydrothermale	89
Hydrothermale assistée par la photocatalyse	86

Conditions : $[glucose] = [Pt/UV100] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{H_2} = 15 \text{ bars}$, $V_{eau} = 50 \text{ mL}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous UV (sans UV pour la transformation hydrothermale).

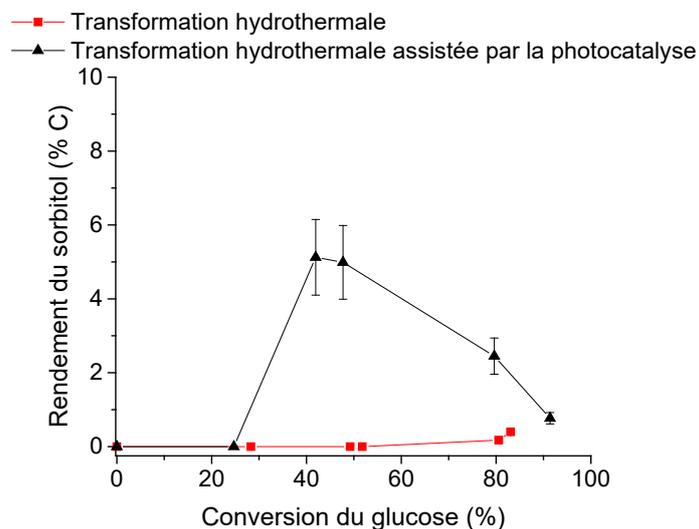


Figure A. VII. 5 : Effet des UV sur l'évolution du rendement du sorbitol en fonction de la conversion du glucose sous conditions hydrothermales en présence du Pt/UV100.

Conditions : $[glucose] = [Pt/UV100] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $P_{H_2} = 15 \text{ bars}$, $V_{eau} = 50 \text{ mL}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous UV (sans UV pour la transformation hydrothermale)

Titre : Transformation hydrothermale de substrats cellulosiques assistée par photocatalyse

Résumé :

Ces travaux de thèse portent sur la transformation du glucose en présence de catalyseurs acido-basiques (six oxydes de titane commerciaux) par un procédé innovant. Ce procédé est basé sur le couplage de procédés hydrothermaux et photocatalytiques. L'étude des propriétés acido-basiques des catalyseurs a montré que les TiO_2 utilisés ont tous des sites acides de Lewis mais pas de sites acides de Brønsted ; les sites acides de Lewis sont des sites d'adsorption du glucose ; les sites acides de Lewis les plus forts (TiO_2 contenant la phase anatase) sont les plus tolérants à l'eau et les plus actifs dans l'eau et les TiO_2 contenant la phase rutile sont les plus basiques. La comparaison de la transformation du glucose par les procédés séparés et couplés a montré un changement de la vitesse de réaction voire de la sélectivité en produits selon la nature des oxydes de titane et la nature de l'atmosphère gazeuse. La transformation hydrothermale assistée par la photocatalyse (irradiation UV) favorise la minéralisation du glucose sous air et la formation sélective de l'acide lévulinique sous Ar. Ce changement de sélectivité est attribué à la création probable, dans le milieu réactionnel, par les UV à température élevée, d'une acidité de Brønsted indispensable pour la formation de ce dernier produit.

Mots clés : transformation hydrothermale assistée par photocatalyse ; glucose ; acidité ; basicité ; TiO_2 ; minéralisation ; acide lévulinique

Title: Hydrothermal transformation of cellulosic substrates assisted by photocatalysis

Abstract:

This thesis reports the glucose transformation in presence of acid-base catalysts (six commercial titanium oxides) by an innovative process. This process consists in the combination of hydrothermal and photocatalytic processes. The catalysts' acid-base properties studies showed that all the used TiO_2 have Lewis acid sites but no Brønsted acid sites; Lewis acid sites are glucose adsorption sites; the strongest Lewis acid sites (TiO_2 containing anatase phase) are the most tolerant to water and the most workable in water. TiO_2 containing rutile phase are the most basic. The comparison of glucose transformation by the combined and/or separated hydrothermal and photocatalytic processes showed a change in the reaction rate and in the products' selectivity depending on the TiO_2 sample and on the reaction atmosphere. Hydrothermal transformation assisted by photocatalysis favors the glucose mineralization under air while it favors levulinic acid selective production under Ar. This change in selectivity ascribed to the possible creation of Brønsted acidity, in the reaction medium, that is mandatory for levulinic acid formation.

Key words: hydrothermal transformation assisted by photocatalysis; glucose; acidity; basicity; TiO_2 ; mineralization; levulinic acid