Etude en spectroscopie d'absorption X de catalyseurs de fluoration à base de chrome

I. Birken, H. Dexpert, F. Villain, J. Martin, M. Bertucci, E. Lacroix

► To cite this version:

I. Birken, H. Dexpert, F. Villain, J. Martin, M. Bertucci, et al.. Etude en spectroscopie d'absorption X de catalyseurs de fluoration à base de chrome. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-571-C4-579. 10.1051/jp4:1996454 . jpa-00254337

HAL Id: jpa-00254337

<https://hal.science/jpa-00254337>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Etude en spectroscopie d'absorption X de catalyseurs de fluoration à base de chrome

I. Birken, H. Dexpert, F. Villain, J.M. Martin*, M. Bertucci** et E. Lacroix**

LURE, Bât. 209D, Centre Universitaire, 91405 Orsay cedex, France

* Ecole Centrale de Lyon, LTDS, URA 855 du CNRS, BP. 163, 69131 Ecully cedex, France

** Elf Atochem, CRRA, rue Henri Moissan, BP. 63, 69310 Pierre Bénite, France

Résumé: Actuellement, les CFC (Chlorofluorocarbones) sont bannis en raison de leur contribution au phénomène de "trou dans la couche d'ozone". Les produits de substitution possibles dans certaines applications sont des composés hydrofluorés ne contenant plus d'atomes de chlore. Pour les synthétiser, il faut avoir recours à des catalyseurs de fluoration performants, travaillant dans des conditions sévères. Ces catalyseurs à base d'oxyde et de fluorure de chrome sont massiques ou supportés principalement sur carbone ou alumine. Ils sont amorphes à l'échelle de la diffraction X depuis l'imprégnation jusqu'à l'activation. Pour ce type de matériaux mal organisés, la Spectroscopie d'Absorption X (SAX) est un outil de caractérisation particulièrement bien adapté puisqu'elle ne nécessite pas d'ordre à longue distance. Cette technique n'est véritablement développée que dans les centres de rayonnement synchrotron.

Nous décrivons ici, le cas de catalyseurs supportés sur du charbon, dont la charge massique en chrome est de 6 %. Après imprégnation sur le support, la phase initiale d'oxyde de chrome VI est fortement réduite par le carbone en oxyde de chrome III. Cette réduction se prolonge lors du séchage sous azote et des premières minutes d'activation sous HF. L'activation conduit rapidement à une espèce proche de CrF_3 , amorphe, qui semble cependant encore contenir de l'oxygène. La nature de cet oxygène sera discutée.

Abstract: CFC (chlorofluorocarbons) seem to be associated with the ozone depletion. Attempts have been tackled to turn towards substitutes which do no longer contain chlorine atoms. The corresponding processes need performing fluorination catalysts working in severe conditions. These catalysts, based on trivalent chromium oxide and fluoride, are either bulky or supported mainly on alumina or carbon. They are amorphous at the X-ray diffraction scale from impregnation to activation. X-ray Absorption Spectroscopy (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure), using synchrotron radiation, gives information about short-range order and is thus well-adapted for non crystalline materials.

We describe here the case of Cr(6% in weight)/C. After impregnation of an aqueous solution of CrO_3 on carbon, and drying under N_2 , the initial Cr(VI) phase is nearly totally reduced into Cr(III). The activation process by HF occurs very soon, the catalyst tends towards an amorphous CrF_3 , although it still remains oxygen. The nature of this oxygen will be discussed.

1. INTRODUCTION

Les catalyseurs Cr/C étudiés sont amorphes à l'échelle de la diffraction X, à tous les stades de la réaction sauf dans la phase ultime de vieillissement.

La phase active est dispersée sur un support de grande surface spécifique, la teneur de l'élément à caractériser, le chrome, est faible (6% en poids). Ainsi, pour un grand nombre de techniques, le signal du support peut interférer avec celui de la phase active au point même de masquer ce dernier.

Dans ce contexte, la Spectroscopie d'Absorption X (XAFS) est une technique de choix:

- elle ne requiert pas d'ordre à longue distance; elle est donc tout à fait adaptée à l'étude des composés mal ordonnés (solides amorphes, solutions, gaz)
- elle est spécifique d'un élément donné.

- à l'aide de composés modèles de structure connue et grâce aux méthodes d'analyse disponibles sur micro-ordinateurs, il est possible d'obtenir très rapidement les informations structurales recherchées, y compris en cours d'expérience (analyses en ligne).

- avec le développement des centres de rayonnement synchrotron, optimisés pour la production de ce rayonnement, les expériences se multiplient et se diversifient. Une des caractéristiques de ces dernières années est le développement des études *in situ* sous contraintes diverses (température, pression, atmosphère contrôlée...) identiques ou proches des conditions réactionnelles pratiquées en laboratoire ou dans l'industrie.

La XAFS recouvre deux aspects de l'étude des structures fines observées dans les spectres d'absorption:

- l'EXAFS (Extended Absorption Fine Structure) donne accès à la distribution radiale locale autour d'un atome absorbant donné. Il est ainsi possible de déterminer nature et nombre d'atomes voisins, distances et facteurs de Debye-Waller.

- le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est l'étude des structures fines près du seuil. Encore souvent qualitative, elle donne de précieux renseignements sur la structure électronique et sur la stéréochimie du centre absorbant.

Bien que théoriquement connue depuis le début du siècle [1], la XAFS ne s'est réellement développée qu'à partir des années 70, à la fois pour des raisons expérimentales (faible intensité des tubes de rayons X disponibles) et pour des raisons théoriques (difficultés d'interprétation des structures observées, structures dites de Kronig). Grâce aux centres de rayonnement synchrotron qui fournissent une lumière très intense, polarisée, continue de l'IR aux rayons X durs, et grâce à l'interprétation théorique développée par Lytle, Stern et Sayers [2], la XAFS est devenue une technique expérimentale reconnue et de plus en plus utilisée.

2. PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X

Le principe de la technique est simple: un faisceau monochromatique de photons X, d'énergie $E=h\nu$, est envoyé sur le matériau à étudier. Il y a absorption des photons X, d'où transition des électrons des couches internes des atomes (1s au seuil K, 2s au seuil L_I...) vers les niveaux vides. Le coefficient d'absorption $\mu(E)$, grandeur qui rend compte du phénomène, est proportionnel à la probabilité de transition. Les discontinuités présentées par le spectre d'absorption d'un matériau dans un grand domaine d'énergie correspondent aux seuils d'absorption successifs. Ces derniers sont caractéristiques d'une couche interne donnée, pour un type d'atome donné.

Sur la figure 1, nous avons représenté le spectre du composé de référence $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ au seuil K du chrome. Le spectre d'absorption décrit l'absorbance ($A = \ln(I_0/I)$, I_0 intensité incidente, I intensité transmise) en fonction de l'énergie des photons incidents.

figure 1: spectre d'absorption X de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, au seuil K du chrome
X-ray absorption spectrum of $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ at chromium K edge

Trois régions sont observées:

- a) avant seuil, l'énergie des photons X est inférieure à l'énergie d'ionisation. Le coefficient d'absorption décroît en fonction de l'énergie E.

- b) au voisinage du seuil, des pics de préseuil peuvent être observés, par exemple pour le chrome VI en symétrie tétraédrique. Ils correspondent à des transitions autorisées vers des états liés vacants ($3d^0$ pour le chrome VI). Lorsque l'énergie d'ionisation est atteinte, l'absorbance augmente brusquement: l'électron (d'un niveau $1s$ pour un seuil K) est éjecté vers les couches externes vides puis vers le continuum. Cette zone de structures fines est appelée XANES. Elle reste complexe à analyser car elle est souvent gouvernée par des processus de diffusion multiple. Cependant, une approche phénoménologique [3] (présence de tel ou tel pic, décalage en énergie...) permet, dans bien des cas, de tirer des informations sur la structure électronique et la stéréochimie du centre absorbant.

-c) la zone s'étendant de 1000 à 1500 eV après le seuil constitue le domaine EXAFS du spectre. Les modulations du coefficient d'absorption observées sont dues aux interférences de l'onde associée au photo-électron éjecté avec l'onde réfléchi par les atomes voisins. L'extraction de ces modulations et leur traitement par transformation de Fourier permettent de remonter à la distribution radiale des proches voisins de l'atome absorbant.

Remarque: il est à noter que la spectroscopie d'absorption X est un outil de caractérisation macroscopique, les résultats sont représentatifs d'une moyenne de l'échantillon. D'autres techniques complémentaires sont mises en oeuvre comme la Microscopie Electronique en Transmission couplée avec la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), afin d'obtenir des informations locales, à l'échelle nanométrique. Ces techniques ne seront pas détaillées ici.

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Préparation du catalyseur

Le catalyseur est préparé par imprégnation, à température ambiante, d'un support carboné de grande surface spécifique, $\approx 900 \text{ m}^2/\text{g}$, par d'une solution aqueuse de CrO_3 , de façon à obtenir une charge pondérale en chrome de 6%. Le catalyseur est ensuite séché une nuit, à 120°C , sous flux d'azote. A ce stade, le catalyseur est référencé Cr/C-imp.

L'étape suivante, appelée activation, est une étape capitale puisqu'elle permet d'obtenir le catalyseur "prêt à l'emploi". Dans notre cas elle consiste

- à sécher le catalyseur sous flux d'azote à 300°C pendant quelques heures, afin d'éliminer l'eau résiduelle. Un échantillon a été prélevé à cette étape, il est référencé Cr/C-séché

- puis à activer le catalyseur sous HF pur ou un mélange $\text{HF}+\text{N}_2$, généralement à 350°C pendant quelques heures. Ceci est indispensable afin que le catalyseur soit actif. De plus, sa fluoration ultérieure pendant la réaction libérerait de l'eau, génératrice de problèmes de corrosion en milieu fluorhydrique. Un catalyseur activé 3 heures est référencé Cr/C-activé.

3.2. Analyses par Spectroscopie d'Absorption X

Le seuil étudié est le seuil K du chrome (5989 eV pour le chrome métallique). Les mesures ont été effectuées au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) sur le poste expérimental XAS III. Le rayonnement synchrotron, fourni par l'anneau de stockage DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo), opère à une énergie de $1,85 \text{ GeV}$ et un courant moyen de 250 mA . Le monochromateur de XAS III était équipé d'un double cristal de Si 311 désaccordé de 30% afin de rejeter les harmoniques. Le système de détection est constitué de deux chambres à ionisation sous dépression d'air. Les spectres ont été enregistrés en transmission en mode pas à pas:

- les seuils entre 5950 et 6100 eV avec des pas de 0,3 eV et un temps de comptage de 2s par point.

- l'EXAFS entre 5900 et 6900 eV avec un pas de 2 eV et un temps de comptage de 2s par point. Les échantillons ont été préparés de la manière suivante: broyage fin puis mélange avec de la cellulose (Merck) et pastillage sous pression.

Les données ont été traitées classiquement à l'aide de la chaîne de programmes développée par A. Michalowicz sur Macintosh [4]:

Pour le XANES,

- soustraction du fond et normalisation du spectre au milieu de la première oscillation après seuil.

Pour l'EXAFS,

- soustraction du fond, extraction de la composante oscillante $\chi(E)$ et normalisation par la méthode de Lengeler et Eisenberger [5] puis conversion de $\chi(E)$ dans l'espace des vecteurs d'onde k .

- transformation de Fourier de $k^3 \chi(k)$ avec une fenêtre d'apodisation de Kaiser ($\tau=3$). On obtient ainsi la RDF, pseudo distribution radiale.

- extraction de l'information couche par couche en filtrant chaque pic de la RDF et en effectuant une transformation de Fourier inverse.

- simulation de chaque couche par une procédure d'ajustement des moindres carrés (programme MINUIT [6]). La simulation conduit au nombre de voisins N , à la distance absorbant-voisin R et au facteur de Debye-Waller σ , qui rend compte de l'écart à la distance moyenne R . Les autres paramètres sont fixés d'après les simulations obtenues avec les composés de référence en utilisant les facteurs d'amplitude de rétrodiffusion et de déphasage théoriques de Mc Kale [7].

4. RESULTATS

4.1. Composés de référence

- Les composés de référence utilisés sont les oxydes de chrome CrO_3 et Cr_2O_3 , un fluorure de chrome commercial CrF_3 (STREM chemicals) annoncé amorphe et un fluorure de chrome synthétisé en laboratoire (A. Tressaud, Laboratoire de Chimie du Solide, Université Bordeaux I).

- Analyse des seuils:

* le spectre de CrO_3 (Cf. figure 2) est caractéristique des espèces en symétrie tétraédrique; de plus, Cr(VI) étant de configuration $3d^0$, les orbitales d sont totalement vacantes, la probabilité de transition est forte, d'où un préseuil d'intensité élevée et une absence de raie blanche dans le seuil.

figure 2: spectre XANES de CrO_3 au seuil K du chrome
XANES spectrum of CrO_3 at chromium K edge

* les spectres de seuil de Cr_2O_3 et des deux CrF_3 sont eux, caractéristiques des espèces octaédriques (Cf. figures 3a, 3b et 3c): préseuil inexistant ou de faible intensité (la transition vers les orbitales 3d partiellement occupées est interdite) et raie blanche importante dans le seuil. Le caractère amorphe, des composés donnant les spectres 3a et 3b, s'applique à l'échelle de la diffraction X (XRD). Nous verrons ultérieurement, avec les analyses EXAFS, ce qu'il en est pour l'ordre local. Les nombreuses structures observées juste après le seuil de CrF_3 cristallisé correspondent à un important phénomène de diffusion multiple.

figure 3: spectres XANES au seuil K du chrome a) Cr_2O_3 amorphe, b) CrF_3 amorphe et c) CrF_3 cristallisé
XANES spectra at chromium K edge of a) amorphous Cr_2O_3 , b) amorphous CrF_3 and c) crystallized CrF_3

La présence d'un préseuil intense est donc caractéristique de Cr (VI), il est même possible de relier linéairement la hauteur de ce préseuil à la quantité de Cr (VI) présente [8].

- Les résultats EXAFS sont présentés avec ceux des catalyseurs aux différents stades du procédé.

4.2. Catalyseur imprégné, Cr/C-imp.

Comme l'indique le spectre de seuil de la figure 4a, après l'imprégnation le catalyseur est déjà fortement réduit. D'après la hauteur du préseuil il resterait environ 1/3 de Cr VI. Cependant, les spectres EXAFS et XANES ne peuvent pas être reproduits par une combinaison linéaire de spectres de Cr_2O_3 et CrO_3 .

figure 4: spectres au seuil K du chrome a), XANES de Cr/C-imp, b) pseudo distributions radiales de Cr/C-imp (—), CrO_3 (-----) et Cr_2O_3 (---)
spectra at chromium K edge a) XANES of Cr/C-imp, b) pseudo radial distribution functions of Cr/C-imp (—), CrO_3 (-----) and Cr_2O_3 (---)

La figure 4b nous montre que Cr_2O_3 n'est pas complètement amorphe, dans la mesure où deux pics sont visibles. Le catalyseur possède également un ordre à courte distance. Le premier pic de la RDF correspond à la première sphère de coordination de voisins oxygène à deux distances; le second pic correspond à une contribution Cr—Cr. Les résultats des simulations du catalyseur et des deux composés de référence les plus proches, CrO_3 et Cr_2O_3 , sont reportés ci-après, dans le tableau 1.

tableau 1: résultats des simulations EXAFS pour Cr_2O_3 , CrO_3 et Cr/C-imp
EXAFS simulations for Cr_2O_3 , CrO_3 and Cr/C-imp

composé	couche	N	R (Å)	σ (Å)
Cr_2O_3	Cr—O	6	2,00	0,08
	Cr—Cr	2,8	2,97	0,09
CrO_3	Cr—O	2	1,60	0,04
	Cr—O	2	1,78	0,05
Cr/C-imp	Cr—O	1	1,67	0,08
	Cr—O	4	2,00	0,06
	Cr—Cr	1,9	2,99	0,08

4.3. Catalyseur séché, Cr/C-séché.

figure 5: spectres XANES au seuil K du chrome de Cr/C-imp (-----), Cr/C-séché (____) et Cr_2O_3 "amorphe" (.....)
XANES spectra at chromium K edge of Cr/C-imp (-----), Cr/C-dried (____) and "amorphous" Cr_2O_3 (.....)

Le spectre de seuil du catalyseur séché sous flux inerte à 300°C (Cf.figure 5) montre qu'à ce stade, le chrome est pratiquement totalement réduit à l'état de chrome III. Le spectre est très proche de celui de Cr_2O_3 amorphe. Seul un zoom de la zone de préseuil permet de déceler la présence de traces de Cr VI.

Ce résultat est confirmé par l'analyse EXAFS. La figure 6 compare les RDF de Cr_2O_3 "amorphe" et Cr/C-séché. Dans les deux cas, la première couche peut être simulée par 6 atomes d'oxygène à 2,00 Å. La contribution de la deuxième couche est celle de voisins chrome situés à 2,97 Å, dans les deux cas le nombre de coordination est d'environ 3.

figure 6: Pseudo distributions radiales de Cr/C-séché (—) et Cr_2O_3 "amorphe" (---)
pseudo radial distribution functions of Cr/C-dried (—) and "amorphous" Cr_2O_3 (---)

A ce stade, le catalyseur est proche d'un oxyde de chrome III, amorphe à l'échelle de la diffraction X, mais qui possède un ordre local puisque deux couches sont visibles en EXAFS.

4.4. Catalyseur activé, Cr/C-activé.

Lors de l'activation sous HF, les atomes de fluor vont progressivement se substituer aux atomes d'oxygène. Le chrome reste au degré d'oxydation III et en symétrie octaédrique (Cf. figure 7a). Son seuil est très proche de celui de CrF_3 amorphe et non de celui de CrF_3 cristallisé. L'EXAFS confirme ce résultat puisque seule la première sphère de coordination est visible dans la RDF (Cf. figure 7b). Cette fois-ci, les composés apparaissent amorphes aux deux échelles, celle de la diffraction X comme celle de l'EXAFS.

figure 7: comparaison de Cr/C-activé (—) et CrF_3 amorphe (---)
a) XANES, b) pseudo-distributions radiales
comparison of Cr/C-activated (—) and amorphous CrF_3 (---)
a) XANES, b) pseudo radial distribution functions

Le catalyseur semble donc évoluer vers un composé de type fluorure amorphe, très proche du composé de référence CrF_3 commercial. Nous tenons cependant à signaler que celui-ci, d'après

nos analyses élémentaires, et les analyses MET-EELS, contient de l'oxygène. Bien qu'elles donnent un rapport atomique F/Cr proche de 3, l'oxygène serait présent en quantité non négligeable, avec un rapport O/Cr d'environ 1.

Il pourrait donc s'agir d'un fluorure hydraté ou d'un hydroxyfluorure plutôt que d'un trifluorure stoechiométrique.

Concernant les simulations EXAFS, il est à noter que pour des distances identiques, ou très proches, O et F ne peuvent pas être facilement distingués. Eléments voisins dans la classification périodique, ils ont des facteurs de phase et d'amplitude de rétrodiffusion très proches, donc des contributions EXAFS similaires. Le pic unique dans la RDF de Cr/C-activé, ou de CrF_3 amorphe, ne peut pas être simulé par un octaèdre parfait constitué de 6 atomes de fluor à 1,93 Å du chrome, comme c'est le cas pour la référence de CrF_3 cristallisé. La simulation tend à donner une distance moyenne plus grande de 1,97 Å. Une bonne simulation peut aussi être obtenue avec 5 voisins O à 2,00 Å et 1 voisin F à 1,93 Å.

5. CONCLUSIONS

Pour les catalyseurs Cr/C, nous avons vu que lors de l'imprégnation, le chrome est fortement réduit par le support carboné (présence de Cr III majoritaire et de Cr VI). Il ne s'agit cependant pas d'un simple mélange de Cr_2O_3 et CrO_3 . Le séchage, sous un flux d'azote à 300°C, conduit à un composé proche de Cr_2O_3 , amorphe en diffraction X. A ce stade, le catalyseur n'est cependant pas complètement amorphe dans la mesure où deux sphères de coordination (couches Cr—O et Cr—Cr) sont encore visibles dans la pseudo distribution radiale autour du chrome. Après activation sous HF, seule la première sphère de coordination subsiste en EXAFS, il y a amorphisation ou dispersion de la phase active. Cet unique pic dans la RDF se situe à une distance plus grande que celle trouvée dans un CrF_3 cristallisé. La simulation peut être effectuée avec 6 voisins O,F à 1,97 Å ou bien avec deux contributions, l'une à 1,93 Å (distance Cr—F dans le composé de référence), l'autre à 2,00 Å (distance Cr—O dans le composé de référence).

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées:

- il s'agit d'un mélange de phases Cr_2O_3 et CrF_3 , ce mélange doit être intime puisque les analyses locales MET-EELS (sur 100 nm) montrent que l'oxygène et le fluor sont présents simultanément.

- la substitution des atomes d'oxygène (dans l'octaèdre CrO_6 initial) par les atomes de fluor n'est pas complète. Le composé actif serait alors un oxyfluorure, au degré d'oxydation III.

- la première sphère de coordination du chrome est constituée de 6 voisins fluor mais l'octaèdre est distordu du fait de la présence d'atomes oxygène dans la deuxième sphère de coordination. Ces atomes pourraient être liés au support (liaison de type Cr—F...H...O—C ?), ou bien appartenir à des molécules d'hydratation non liées au support. Dans les deux cas, il s'agirait d'atomes d'oxygène assez éloignés, de plus on peut supposer un assez grand désordre statique (disparité des angles de liaison, des longueurs...) , d'où un facteur de Debye-Waller élevé et l'absence d'un second pic dans la RDF. Dans ce cas l'espèce active serait un fluorure hydraté.

Pour affiner ces hypothèses, nous poursuivons les études MET-EELS sur les catalyseurs Cr/C, et des études plus approfondies (ATG, XPS...) sur le composé de référence CrF_3 (STREM chemicals) sont en cours, ce dernier représente en effet un bon modèle de l'espèce chimiquement active du catalyseur.

Grâce au rayonnement synchrotron, la Spectroscopie d'Absorption X nous a donc permis d'obtenir des informations sur des catalyseurs Cr/C. Ces systèmes sont délicats à caractériser avec d'autres techniques car la teneur en chrome est faible (6%) et les espèces sont amorphes à l'échelle de la diffraction X. Dans notre cas, la principale limitation de l'EXAFS vient de la difficulté à différencier l'oxygène du fluor dans la première sphère de coordination du chrome. Par contre, l'étude parallèle des spectres XANES nous a donné de précieuses informations quant au degré d'oxydation et à la nature chimique du composé du chrome, les signatures spectrales d'un oxyde et d'un fluorure de Cr (III), même amorphes, sont en effet bien distinctes.

Références

- [1] Kronig R. de L., *Zeit. Phys.*, **70** (1931) 317-323.
- [2] a- Sayers D. A., Stern E. A., Lytle F. W., *Phys. Rev. Lett.*, **27** (1971) 1204-1207.
b- Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E. A., *Phys. Rev. B*, **11** (1975) 4825-4835.
- [3] Cartier C., thèse, Université de Paris Sud, Orsay, 1988.
- [4] Michalowicz A., EXAFS pour le Mac dans logiciels pour la chimie (Soc. Fr. Chimie, Paris, 1991) 102.
- [5] Lengeler B., Eisenberger P., *Phys. Rev. B*, **21 n°10** (1980) 4507-4520.
- [6] James F., Roas M., MINUIT, CERN Computing Center, Program Library, CERN/DD, internal report 75/20, 1976.
- [7] Mc Kale A. G., Veal B. W., Paulikas A. P., Chan S. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 3763-3768.
- [8] Bleuzen A., Thèse Université de Paris VI, Paris 1994.