



HAL
open science

Valorisations énergétique et matière du revêtement de sol stratifié par pyrolyse & gazéification

Jérôme Lemonon

► **To cite this version:**

Jérôme Lemonon. Valorisations énergétique et matière du revêtement de sol stratifié par pyrolyse & gazéification. Autre. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0338 . tel-01751018

HAL Id: tel-01751018

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751018>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine
École doctorale : Ressources Produits Procédés Environnement
Laboratoires d'Études et de Recherches sur le Matériau Bois
Collegium Sciences et Technologies

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences du Bois et des Fibres

Présentée par :

Jérôme LEMONON

Valorisations énergétique et matière du revêtement de sol stratifié par pyrolyse & gazéification

Soutenue publiquement à Epinal, le 29 novembre 2013, devant le jury composé de :

Rapporteurs

- Claire COURSON, Maître de Conférences HDR (Université de Strasbourg)
- Frédéric MARIAS, Professeur (Université de Pau et des Pays de l'Adour)

Examineurs

- Alain KIENNEMANN, Professeur, (Université de Strasbourg)
- André ZOULALIAN, Professeur, (Université de Lorraine)
- Florent JABOUILLE, Maître de Conférences, (Université de Poitiers)
- Guillain MAUVIEL, Maître de Conférences, (Université de Lorraine)
- Dominique PERRIN, Maître de Conférences HDR, directeur de thèse, (Université de Lorraine)
- Yann ROGAUME, Professeur, co-directeur de thèse, (Université de Lorraine)

Page blanche

Page blanche

REMERCIEMENTS

[C'est une triste chose de songer que la nature parle et que le genre humain n'écoute pas.]

Victor HUGO

Homme de lettre et politique français (1802 – 1885)

Au-delà de l'aspect scientifique, de nombreux facteurs contribuent au bon déroulement d'une thèse. Pour cette raison, je ne pouvais débiter ce manuscrit sans adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont participé à cette aventure.

En premier lieu, je tiens à remercier mes co-directeurs de thèse, Yann ROGAUME et Dominique PERIN, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant de travailler sur ce sujet très intéressant. Merci pour l'aide et les solutions apportées ainsi que pour le temps que vous m'avez consacré.

Merci également aux membres du jury, présidé par André ZOULALIAN, qui ont contribué par leurs remarques et critiques à l'enrichissement de l'étude présentée, avec notamment des discussions constructives quant à d'éventuelles perspectives aux travaux réalisés.

Merci au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche ainsi qu'à la région Lorraine pour le support financier de ces travaux. Merci également à l'entreprise Unilin et plus particulièrement à Aurélien DESPRES et à José MEIRLAEN pour la matière première (revêtement de sol stratifié) fournie pour cette étude.

Au risque d'en oublier, je souhaite à présent remercier toutes les personnes qui, de manière plus ou moins directe, m'ont apporté leur aide au quotidien durant ces années de thèse :

Merci tout d'abord à Pierre GIRODS, pour l'aide précieuse fournie pour les expériences à réaliser sur le banc d'essais que tu connais si bien, et pour cause ! Merci également à Caroline ROGAUME pour son aide et son soutien.

Merci aux documentalistes pour leurs compétences mises à disposition en matière de recherche bibliographique.

Merci à Marie-Laure ANTOINE et Christelle PERRIN, notamment pour le temps consacré à la mise en œuvre de la méthode Kjeldahl. Les résultats obtenus n'auraient sans doute pas été les mêmes sans votre contribution ! Merci également aux stagiaires qui ont participé à cette phase de l'étude.

Merci à André DONNOT pour m'avoir initié à la thermogravimétrie, aux phénomènes d'adsorption et à la porosimétrie. Merci également à Xavier DEVAUX et Claire COURSON (ainsi qu'à Ingrid ZAMBONI) pour m'avoir accueilli et aidé dans leur laboratoire respectif (IJL à Nancy et ICPEES à Strasbourg) lors du déroulement de ces différentes caractérisations.

Toujours dans le cadre des essais, merci à Jean-Paul KARAMA pour les longues heures passées devant le réacteur en vue de l'obtention des masses nécessaires de combustible permettant la poursuite des travaux dans de bonnes conditions. Merci également aux stagiaires pour leur contribution dans la caractérisation des produits finaux.

Merci à l'équipe technique pour l'aide à la recherche et à la réalisation de solutions qui ont permis la mise en œuvre des différents dispositifs d'analyse.

Concernant le volet administratif, merci à Christine FIVET pour ses conseils et sa bonne humeur ainsi qu'à Linda BOSSERR, pour son aide et sans qui je n'aurais très certainement jamais eu l'opportunité de rejoindre Nancy en bateau...

Merci à toutes celles et tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion de partager cette expérience :

- Les « Anciens », pour votre bonne humeur et vos conseils avisés : Alexandre, Aurélien, César, Claude, Hamid, Hong, Johan, Ludovic (merci pour les nombreux coups de main !), Marion, Pantéa, Pascal, Rami, etc...

- Les « Contemporains » : Andrzej et Ania, Carmen, Cecilia, Flavia, Florian, Gisèle et Rodrigo, Gilles, Helisoa, Jorge, Julia, Li, Luda, Mariella, Matthieu et Magda, Weigang, Xavier, Zhou, etc...

- Les « successeurs » : Benjamin, Benoît et Gaétan pour ne citer que ceux de l'équipe. Courage à vous et profitez pleinement de cette expérience inoubliable à plusieurs titres.

Je remercie enfin ma famille, française et chilienne, pour le soutien apporté et dont elle me témoigne encore aujourd'hui. Merci tout particulièrement à Paola et Miléna, pour la patience extraordinaire dont vous avez fait preuve, notamment lors de la finalisation de ces travaux.

Merci et pardon à toutes celles et tous ceux qui ont un jour ou l'autre apporté une pierre à cet édifice et dont le nom n'apparaîtrait pas ici.

TABLES

[*There are in nature neither rewards nor punishments, there are consequences.*]

Robert G. INGERSOLL
Homme politique états-unien (1833 – 1899)

Table des matières

REMERCIEMENTS	5
TABLES	9
Table des matières	11
Table des illustrations.....	15
Table des tableaux	23
INTRODUCTION	25
CONTEXTE DE L'ETUDE.....	29
1. Evolution démographique.....	31
2. Bilans énergétiques	32
2.1. International	32
2.2. France	32
3. Potentiel des déchets	34
3.1. Législation	34
3.2. Quelques chiffres	37
3.3. Installations et technologies de traitement	40
4. Biomasses et bois adjuvés.....	46
4.1. Généralités	46
4.2. Revêtement de sols stratifié	46
4.3. Elément azote	50
4.4. Oxydes d'azote	51
4.4.1. Généralités.....	51
4.4.2. Sources	51
4.4.3. Impacts sur la santé et l'environnement.....	52
5. Objectifs de l'étude.....	55
6. Références bibliographiques	59
ETAPE DE DEPOLLUTION	63
1. Etat de l'art	67
1.1. Matériaux.....	67
1.1.1. Bois.....	67
1.1.2. Résines.....	75
1.1.3. Revêtement de sol stratifiés	81

1.2. Traitement pyrolytique	83
BOIS ET BIOMASSE	83
1.2.1. Produits	83
1.2.2. Enjeux et dispositifs	85
1.2.3. Limites	87
1.2.4. Phénomènes	88
1.2.5. Impacts de nature chimique sur la réaction de pyrolyse	90
1.2.6. Impacts de nature physique sur la réaction de pyrolyse	102
1.2.7. Mécanismes et modélisation de la pyrolyse	110
COMPOSES AZOTES	123
1.2.1. Constituants principaux des résines aminoplastes : urée et mélamine	123
1.2.2. Résines aminoplastes et matériaux à base de résines	129
1.3. Dosage de l'azote	131
1.3.1. Méthode de Kjeldahl	131
1.3.2. Autres méthodes	137
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux	137
2.1. Préparation des échantillons	137
2.1.1. Bois, panneaux et revêtement de sol	137
2.1.2. Papiers	139
2.1.3. Résines	139
2.2. Caractérisation des échantillons	139
2.2.1. Compositions élémentaire et minérale	139
2.2.2. Humidité	140
2.2.3. Pouvoir calorifique	140
2.2.4. Taux de cendres	143
2.2.5. Taux de matière volatile et de carbone fixe	143
2.3. Dispositifs d'analyses	144
2.3.1. Analyses thermogravimétriques	144
2.3.2. Réacteur à fonctionnement séquentiel et dispositifs de mesure	151
2.3.3. Dispositif et adaptation de la méthode de Kjeldahl	154
3. Résultats et interprétations	160
3.1. Caractérisation des échantillons	160
3.2. Analyses thermogravimétriques du matériau et de ses constituants	164
3.2.1. Domaines de dégradation	164
3.2.2. Cinétique de la pyrolyse	168
3.2.3. Interprétation des profils de dégradation	174
3.3. Identification des produits pyrolytiques	176
3.3.1. Gaz incondensables	176
3.3.2. Gaz condensables	179
3.3.3. Charbons	180
3.4. Optimisation de la dépollution	181
3.4.1. Choix et suivi d'un traceur (ammoniac)	182
3.4.2. Taux d'élimination d'azote vs taux de dégradation massive de la matière	183

3.4.3. Aspect énergétique.....	186
3.4.4. Observations par spectrométrie infrarouge en phase solide	187
3.4.5. Bilan sur l'azote par la méthode de Kjeldahl.....	191
3.5. Production sur un pilote à fonctionnement semi-continu.....	194
3.5.1. Présentation du dispositif.....	194
3.5.2. Réglages et production	195
4. Conclusion intermédiaire de l'étape de dépollution.....	199
5. Références bibliographiques	201
VALORISATIONS ENERGETIQUE ET MATIERE.....	219
Valorisation énergétique par pyrolyse	223
1. Etat de l'art	223
1.1. Charbon.....	223
1.2. Gaz condensables.....	226
1.3. Gaz incondensables	228
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux	231
2.1. Déroulement de l'étude	231
2.2. Analyses chromatographiques.....	232
2.3. Analyses infrarouge	234
2.4. Essais en lit fixe	236
3. Résultats et interprétations	239
4. Références bibliographiques	251
Valorisations matière.....	253
Fabrication de panneaux de particules	253
1. Etat de l'art	253
1.1. Panneaux à base de bois	253
1.2. Traitement thermique du bois.....	255
1.2.1. Histoire du traitement thermique.....	255
1.2.2. Types de traitement	256
1.2.3. Traitement thermique dans l'Industrie.....	256
1.3. Impacts du traitement thermique sur le matériau.....	256
1.3.1. Perte de masse.	256
1.3.2. Anatomie	257
1.3.3. Chimie	257
1.3.4. Humidité d'équilibre.....	260
1.3.5. Stabilité dimensionnelle.....	261
1.3.6. Mouillabilité et altération de la surface	261
1.3.7. Durabilité	262
1.4. Traitement des panneaux	262
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux	268

2.1. Fabrication des panneaux.....	269
2.2. Echantillonnage.....	270
2.3. Résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau	270
2.4. Détermination du facteur de gonflement	271
3. Résultats et interprétations	271
3.1. Cohésion interne	271
3.2. Coefficient de gonflement.....	273
4. Références bibliographiques	277
Fabrication de charbons actifs	281
1. Etat de l'art	281
1.1. Généralités	281
1.1.1. Historique.....	281
1.1.2. Applications	281
1.1.3. Domaines d'utilisation	282
1.2. Caractéristiques physico-chimiques.....	282
1.2.1. Porosité.....	282
1.2.2. Classifications des pores	283
1.2.3. Techniques d'analyse de la porosité	284
1.2.4. Propriétés chimiques.....	287
1.3. Fabrication	288
1.3.1. Précurseurs.....	288
1.3.2. Processus et paramètres d'activation.....	289
1.4. Optimisation des caractéristiques des charbons actifs en fonction du précurseur	292
1.4.1. Biomasse	292
1.4.2. Bois.....	298
1.4.3. Composés azotés	299
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux	300
2.1. Echantillons	300
2.2. Choix de la voie d'activation.....	301
2.3. Réacteur d'activation.....	301
2.4. Protocole d'essais.....	302
3. Résultats et interprétations	304
3.1. Détermination des burn-off.....	304
3.2. Caractérisation par analyses élémentaires.....	306
3.3. Effets liés à la présence d'éléments inorganiques.....	307
3.4. Caractérisation surfacique des charbons actifs par la méthode BET	309
4. Conclusion intermédiaire des valorisations énergétique et matière.	311
5. Références bibliographiques	313
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	317
Résumé / Abstract	324

Table des illustrations

<i>Figure 1</i> : Scénarii de l'évolution de la population mondiale en fonction de différentes prévisions de taux de fécondité.....	31
<i>Figure 2</i> : Part des différentes sources énergétiques dans la demande mondiale en 1973 (a) et 2011 (b) et dans les pays membres de l'OCDE en 2011 (c).....	32
<i>Figure 3</i> : Evolution de la répartition des sources de production d'énergie primaire en France de 1970 à 2012.	33
<i>Figure 4</i> : Part de chaque filière dans la production primaire d'énergie renouvelable en France pour l'année 2012.	33
<i>Figure 5</i> : Les énergies renouvelables dans la production énergétique française (situations et objectifs fixés par le Grenelle de l'environnement).	34
<i>Figure 6</i> : Différentes campagnes de sensibilisation à la réduction des déchets.	36
<i>Figure 7</i> : Schéma de valorisation de mobilier industriel usagé proposé par Valdelia.	36
<i>Figure 8</i> : Répartition de la production de déchets sur le territoire de l'UE en termes de secteurs industriels (a) et de type de déchets (b).	37
<i>Figure 9</i> : Evolution des technologies de traitement des déchets au sein de l'UE.	38
<i>Figure 10</i> : Part des différents secteurs dans la production des déchets en France.	38
<i>Figure 11</i> : Evolution de la nature des déchets industriels produits entre 2006 et 2008.	39
<i>Figure 12</i> : Evolution de la production d'ordures ménagères par habitant en France entre 1960 et 2009.....	39
<i>Figure 13</i> : Evolution de la collecte des déchets en fonction du type de collecte.....	40
<i>Figure 14</i> : Coûts des différentes étapes de la filière des déchets.	40
<i>Figure 15</i> : Différentes voies de valorisation/recyclage des déchets.....	41
<i>Figure 16</i> : Schéma simplifié d'un incinérateur (source : documentation Valorena Nantes).....	41
<i>Figure 17</i> : Schéma de principe du procédé Softher®.....	43
<i>Figure 18</i> : Schéma de principe du procédé Chartherm.....	44
<i>Figure 19</i> : Schéma de principe du procédé EDDITH de l'unité Arthélyse d'Arras.	45
<i>Figure 20</i> : Evolution du marché de certains types de revêtements de sol en France entre 2003 et 2012.	47
<i>Figure 21</i> : Ventes mondiales de revêtements de sol produits par les entreprises membres de l'EPLF.	48
<i>Figure 22</i> : Constitution d'une lame de revêtement de sol stratifiée.....	48
<i>Figure 23</i> : Différents facteurs à l'origine du succès du RDS.	49
<i>Figure 24</i> : Cycle de l'azote sur entre les différentes sphères de la planète.....	50
<i>Figure 25</i> : Mécanisme réactionnel des NOx et de leurs réservoirs (+NOy) dans la troposphère.....	51
<i>Figure 26</i> : Emissions de NOx en 2008 dans la région Ile-de-France (Airparif).	52
<i>Figure 27</i> : Emission de NOx dans les pays membres de l'AEE.....	52
<i>Figure 28</i> : Schématisation du trajet du rayonnement solaire à l'origine du phénomène de l'effet de serre.....	53
<i>Figure 29</i> : Formation des composés à l'origine des pluies acides ([Perman, 2003]).	54
<i>Figure 30</i> : Contexte général de l'étude proposée.....	55
<i>Figure 31</i> : Schéma du procédé de valorisations énergétique et matière proposé.....	56
<i>Figure 32</i> : Les différents plans et couches anatomiques du bois.	67

Figure 33 : Plans ligneux caractéristiques d'un résineux (a) et d'un feuillu (b).	68
Figure 34 : Structure d'un bois de résineux : de l'arbre à la molécule [Harrington, 1996].	69
Figure 35 : Schéma d'une paroi cellulaire végétale et répartition des principaux polymères dans les différentes couches [Schwarze, 2007].	69
Figure 36 : Représentation de la cellulose : de l'unité de base à la fibrille.	70
Figure 37 : Représentations de quelques oses (a) et d'exemple d'hémicelluloses caractéristiques d'un feuillu (b) et d'un résineux (c).	71
Figure 38 : Les trois alcools précurseurs et unités de bases correspondantes de la lignine	72
Figure 39 : Différentes liaisons entre les unités phénylpropanes de la lignine et ordre d'idée de proportion de chacune pour les résineux (R) et les feuillus (F). [Patil et al., 2013; Santos et al., 2013]	73
Figure 40 : Modèles structurels de lignine d'épicéa de [Adler, 1977] (a) et de feuillus de [Sakakibara, 1980] (b).	73
Figure 41 : Proposition schématique de l'organisation interne de la paroi secondaire d'une plante. [Bidlack et al., 1992]	74
Figure 42 : Répartitions massique et économique du marché des résines à bois.	76
Figure 43 : Représentation chimique des trois composés principaux rencontrés dans la formulation des résines aminoplastes.	76
Figure 44 : Fixation de formaldéhyde sur une molécule d'urée : formation de méthylolurées.	77
Figure 45 : Réactions de polycondensation entre les méthylolurées.	77
Figure 46 : Schéma théorique (a) et exemple réel (b) de la réticulation des résines UF.	78
Figure 47 : Fixation de formaldéhyde sur une molécule de mélamine (a) et exemple de composé méthylolé (n=6) : hexaméthylolmélamine (b).	79
Figure 48 : Réactions de polycondensation entre les composés méthylolés.	79
Figure 49 : Réticulation des résines MF	80
Figure 50 : Exemple de réseau structurel d'une résine MUF.	80
Figure 51 : Répartition massique (sur sec) des matériaux entrant dans la constitution du RDS.	81
Figure 52 : Répartition de différents types de combustibles solides en fonction de leurs analyses ultimes.	84
Figure 53 : Courbes thermogravimétriques (TG) et dérivées (DTG) de la pyrolyse de Pin et de Garapeira (10°C.mn-1, N ₂), [Bianchi et al., 2010].	86
Figure 54 : Différentes dispositions du creuset dans le four d'une thermobalance, [Daudon, 2001].	88
Figure 55 : Courbes TG (a) et DTG (b) de différentes natures de biomasse et d'un charbon, [Biagini et al., 2006].	89
Figure 56 : Courbes TG (a) et DTG (b) de pyrolyse de peuplier sous différentes vitesses de chauffe, [Slopiecka et al., 2012].	89
Figure 57 : Différents combustibles et constituants sur le diagramme de Van Krevelen.	91
Figure 58 : Impact de la teneur en lignine (L), potassium (K) et zinc (Z) sur la dévolatilisation de différentes biomasses, [Raveendran et al., 1995].	95
Figure 59 : Courbes DTG de résineux (a), feuillus (b) et de leurs principaux constituants (c), [Heikkinen et al., 2004]	96
Figure 60 : Impact de la mobilité de la liaison β -O-4 sur le comportement thermique : voies de synthèse de deux structures artificielles de lignine, [Uraki et al., 2012].	98
Figure 61 : schéma d'extraction traditionnel des composés du bois	99
Figure 62 : Schématisation des constituants principaux de la biomasse et matérialisation des liaisons interpolymériques étudiées par [Zhang et al., 2011]	101

Figure 63 : Courbes thermogravimétriques expérimentales et théoriques de la pyrolyse de mélanges de composés de biomasse : Cellulose / Lignine (a), Cellulose / Hémicellulose (b), Lignine / Hémicellulose (c) et Cellulose / Lignine / Hémicellulose (d) [Wang et al., 2008a].	101
Figure 64 : Profils de températures à différentes profondeurs sur un échantillon à 20 % d'humidité soumis à un flux de chaleur (a) et influence de l'humidité sur la température de surface (b) [Bilbao et al., 1996].	103
Figure 65 : Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température de réaction : a) cellulose [Luo et al., 2004], b) lignine [Nunn et al., 1985], c) bois (Erica Arborea) [Zabaniotou et al., 1994], d) biomasse (coquille de pistache) [Apaydin-Varol et al., 2007].	105
Figure 66 : Spectres infrarouge solide de charbons de bagasse obtenus par pyrolyse de 60mn entre 200 et 800°C. [Bilba & Ouensanga, 1996]	106
Figure 67 : Températures caractéristiques sur les courbes DTG normées de pyrolyse de hêtre à 5 et 80°C.mn ⁻¹ .	107
Figure 68 : Evolution du taux de dégradation thermique de la paille de moutarde par zone de température en fonction de la vitesse de chauffe. [Maiti et al., 2007].	107
Figure 69 : Distribution des produits pyrolytiques du bois en fonction de la température de réaction, de la vitesse de chauffe et du temps de séjour du combustible. [Déglise & Magne, 1987].	108
Figure 70 : Courbes TG et DTG de la dégradation thermique de bagasse de canne à sucre sous atmosphères (a) inerte (N ₂) et (b) oxydante (O ₂). [Ramajo-Escalera et al., 2006].	109
Figure 71 : Schéma de mécanisme de dégradation uni-réactionnelle en une étape.	111
Figure 72 : Schéma de mécanisme de dégradation multi-réactionnelle en une étape.	111
Figure 73 : Schéma de mécanisme de dégradation multi-réactionnelle en plusieurs étapes. ([Koufopoulos et al., 1991])	111
Figure 74 : Schéma de décomposition thermique de la cellulose selon [Shafizadeh, 1982].	112
Figure 75 : Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh (BS) de la pyrolyse de cellulose. [Broido, 1976].	112
Figure 76 : Schéma de décomposition de la cellulose selon [Lewellen et al., 1977].	113
Figure 77 : Schéma de décomposition de la cellulose issu de la revue de littérature de [Greenhalf et al., 2012].	114
Figure 78 : Schéma de formation des produits issus de la dégradation thermique de la lignine. [Greenhalf et al., 2012].	114
Figure 79 : Schéma réactionnel initial (a) et complété (b) de dégradation thermique du bois.	115
Figure 80 : Schéma de décomposition du bois proposé par [Shafizadeh & Chin, 1977].	115
Figure 81 : Schéma de décomposition thermique du bois proposé par [Branca & Di Blasi, 2003].	116
Figure 82 : Schéma de décomposition thermique du bois proposé par [Grioui et al., 2006].	116
Figure 83 : Evolution de la modélisation de la pyrolyse de la biomasse des années 1945 à 2010.	117
Figure 84 : Phases de dégradation pyrolytique de l'urée et produits émis.	123
Figure 85 : Courbes TG et DTG de la dégradation pyrolytique de l'urée, [Schaber et al., 2004].	123
Figure 86 : Evolution de la masse des produits de décomposition pyrolytique de l'urée, [Schaber et al., 2004].	124
Figure 87 : Schéma de dégradation thermique de la mélamine.	128
Figure 88 : Réactions de condensation de la mélamine selon [Jürgens et al., 2003].	128
Figure 89 : Courbes ATG et DTG de la pyrolyse et de la combustion de résines MF et UF.	129
Figure 90 : Spectres infrarouges des gaz de pyrolyse de résine UF à 294 et 500°C.	130
Figure 91 : Schéma de valorisation de déchets azotés proposé par [Girods et al., 2009].	131
Figure 92 : Evolution des appareils de Kjeldahl.	132
Figure 93 : Dispositif de distillation par aération proposé par [Kober & Graves, 1913].	135
Figure 94 : Protocole de préparation des échantillons de bois et de revêtement de sol.	138

Figure 95 : Lavage des échantillons de RDS à l'eau (a) et à l'acide nitrique (b).....	139
Figure 96 : Dispositif d'analyse et détail de la bombe calorimétriques.....	141
Figure 97 : Calorimètre semi-automatique et accessoires utilisés pour l'étude.....	142
Figure 98 : Schéma de la thermobalance SETSYS 12 (Setaram).....	145
Figure 99 : Détails de la microbalance (a) et de la nacelle (b) de l'appareil SETSYS 12- SETARAM.....	146
Figure 100 : Couplage entre thermobalance et spectromètres IRTF et de masse (TGA/IRTF/MS).....	147
Figure 101 : Schéma de la thermobalance STA 449 F3 Jupiter® (Netzsch).....	148
Figure 102 : Récapitulatif des programmes de température des différentes études thermogravimétriques.....	149
Figure 103 : Schéma de principe du réacteur.....	152
Figure 104 : Schéma de l'installation du laboratoire.....	152
Figure 105 : Dispositifs pour les étapes de minéralisation, distillation et titrage de la méthode de Kjeldahl.....	154
Figure 106 : Raisonnement pour le calcul du pourcentage massique d'azote avec la méthode de titration directe.....	156
Figure 107 : Dispositif utilisé pour l'application de la méthode de Kjeldahl.....	157
Figure 108 : Formule et représentation de la molécule de glycine.....	158
Figure 109 : Dispositif de mesure du pouvoir de captation de l'ammoniac par différents solvants sous différentes conditions.....	159
Figure 110 : Pouvoir de captation de l'ammoniac de l'eau (0°C) et de l'isopropanol (0 et -30 °C).....	160
Figure 111 : Répartition granulométrique massique des échantillons de RDS et de bois.....	161
Figure 112 : Teneurs en azote déterminées par la méthode de Kjeldahl en fonction de la classe granulométrique.....	161
Figure 113 : Teneurs en métaux des échantillons de bois, RDS et résines.....	163
Figure 114 : Teneurs en métaux des différents papiers du RDS.....	164
Figure 115 : Courbes DTG des principaux constituants du RDS.....	165
Figure 116 : Domaines de dégradation du bois et du RDS.....	166
Figure 117 : Domaines de dégradation des résines MUF et MF.....	166
Figure 118 : Domaines de dégradation de l'urée (a) et de la mélamine (b).....	167
Figure 119 : Linéarité entre température (1/T) et constantes de réaction (ln(k _i)) pour le bois (a) et le RDS (b).....	170
Figure 120 : Evolutions expérimentale et théorique de la fraction massique du bois en fonction de la température et de la durée de traitement.....	171
Figure 121 : Evolutions expérimentale et théorique de la fraction massique du RDS en fonction de la température et de la durée de traitement.....	171
Figure 122 : Dégradation thermique isotherme des résines MF.....	172
Figure 123 : Dégradation thermique isotherme des résines MUF.....	173
Figure 124 : Comparaison des profils de dégradation du RDS réel et reconstitué.....	173
Figure 125 : Comparaison entre les profils de dégradation isotherme du RDS et du bois.....	174
Figure 126 : Impact des différents lavages du RDS sur le comportement thermique du matériau.....	175
Figure 127 : Indice de recouvrement entre les courbes DTG des échantillons de RDS (référence et lavés) et celle du bois référence.....	176
Figure 128 : Spectres infrarouge en 3 dimensions de la pyrolyse de RDS entre 25 et 800°C (1°C.mm ⁻¹).....	177
Figure 129 : Evolution du paysage spectral entre 200 et 300°C (a) et suivi des traces de CO ₂ et de NH ₃ (b).....	177

Figure 130 : Suivi des quelques masses caractéristiques de composés issus de la dégradation thermique de RDS entre 25 et 800°C par spectrométrie.....	178
Figure 131 : Evolution des spectres infrarouge des gaz de pyrolyse du RDS à 275 (a) et 400°C (b).....	178
Figure 132 : Principaux condensables azotés issus de pyrolyse de RDS entre 250°C et 400 °C détectés par GC-MS.....	180
Figure 133 : Evolution de la masse d'ammoniac émise lors des différents traitements.....	182
Figure 134 : Evolution du débit d'ammoniac dans les gaz de pyrolyse en fonction des paramètres de traitement.....	183
Figure 135 : Bilans matière et élémentaire de chacun des traitements testés.....	184
Figure 136 : Effets de la durée et de la température sur l'efficacité de traitement en termes d'élimination d'azote (ligne continue) et de masse résiduelle de l'échantillon après traitement (lignes en pointillés).....	185
Figure 137 : Devenir de l'azote à l'issue des différents traitements pyrolytiques.....	186
Figure 138 : Bilans matière et énergétiques des résidus solides des différents traitements.....	186
Figure 139 : Bandes caractéristiques d'un spectre infrarouge en phase solide d'un échantillon de bois.....	187
Figure 140 : Comparaison des spectres infrarouge en phase solide du bois et du RDS.....	189
Figure 141 : Visualisation et correspondance des différentes zones sélectionnées sur le spectre.....	190
Figure 142 : Rapports entre l'aire de la zone spectrale relative aux composés azotés (N) et l'un des constituants du bois (cellulose (C), lignine (L1, L2 et L3) dans des combustibles ayant subi différents traitements.....	191
Figure 143 : Distribution de l'azote dans les produits de pyrolyse par la méthode de Kjeldahl.....	192
Figure 144 : Détermination de l'azote dans les charbons et comparaison avec les valeurs des analyses élémentaires.....	193
Figure 145 : Détermination de l'azote dans les condensables par la méthode de Kjeldahl.....	193
Figure 146 : Schéma de principe du pilote.....	194
Figure 147 : Réacteur à fonctionnement semi-continu (photo de l'installation).....	195
Figure 148 : Sélection du paramètre de réglage de la vis en fonction du pouvoir calorifique du combustible.....	196
Figure 149 : Comparaison par analyses élémentaires des combustibles issus des deux installations de dépollution.....	197
Figure 150 : Réduction de la teneur en goudrons dans les gaz issus de la pyrolyse de bois à 600°C en fonction de la température de craquage. ([Wongchang et al., 2013]).....	227
Figure 151 : Distribution des produits pyrolytiques de paille (a) et de noyau d'abricot (b) en fonction de la température de réaction. ([Li et al., 2004]).....	229
Figure 152 : Composition des gaz de pyrolyse de paille (a) et de noyau d'abricot (b) en fonction de la température de réaction. [Li et al., 2004]).....	229
Figure 153 : Evolution massique des composés du gaz de pyrolyse de bois entre 650 et 950°C. ([Commandré et al., 2011]).....	231
Figure 154 : Vue de la µGC R-3000 (SRA) et détail des différents organes d'un module analytique.....	232
Figure 155 : Identification des différents gaz de pyrolyse du RDS sur un chromatogramme type obtenu par la µGC.....	233
Figure 156 : Schéma de prélèvement pour les analyses de micro chromatographie en phase gazeuse.....	234
Figure 157 : Montage pour la mesure de débit.....	235
Figure 158 : Exemple de profil de débit obtenu par traitement vidéo.....	235
Figure 159 : Schéma du lit fixe.....	237
Figure 160 : Schéma d'échantillonnage des gaz pour analyses par chromatographie gazeuse.....	238
Figure 161 : Schéma des différentes analyses des gaz de pyrolyse issus du lit fixe.....	239

Figure 162 : Bilans matière des pyrolyses de valorisation énergétique en fonction de la température de traitement et de la nature de l'échantillon (T : prétraitement 275°C – 11mn / NT : sans prétraitement).....	240
Figure 163 : Influence du prétraitement sur les bilans matière des valorisations énergétiques des différents combustibles.....	241
Figure 164 : Volumes de gaz produits en fonction de la nature d'échantillon et de la température de traitement.....	242
Figure 165 : Impacts du prétraitement sur les productions de gaz pyrolytiques.....	243
Figure 166 : Impact des conditions de prétraitement sur le volume de gaz pour les trois températures de valorisation énergétique.....	245
Figure 167 : Valorisation énergétique du RDS non traité à 800°C : composition et débit de gaz produits.....	246
Figure 168 : Valorisation énergétique du RDS traité à 800°C : composition et débit de gaz produits.....	247
Figure 169 : Valorisation énergétique du RDS non traité à 1000°C : composition et débit de gaz produits.....	248
Figure 170 : différents points de l'installation impactés par la formation de particules solides.....	249
Figure 171 : Répartition des différents panneaux de bois en termes d'utilisations à l'échelle nationale.....	254
Figure 172 : Evolution de la production mondiale des panneaux de bois de 1960 à 2010.....	255
Figure 173 : Masse résiduelle de charbon à l'issue du traitement thermique de différentes biomasses en fonction de la durée et de la température de réaction.....	257
Figure 174 : Evolution des signaux RMN relatifs aux différents polymères en fonction de la température de traitement de bois de hêtre (a : hémicelluloses, b, c : cellulose, d : lignine).....	258
Figure 175 : Récapitulatif de l'apparition des différents volatiles issus de la dégradation polymérique du bois lors de son traitement thermique.....	259
Figure 176 : Evolution de l'humidité d'équilibre en fonction de l'humidité relative d'échantillons de bois sain et traités à différentes températures.....	261
Figure 177 : Dispositif permettant d'étudier l'impact de la présence d'eau lors du pressage des panneaux.....	263
Figure 178 : Spectres infrarouge de panneaux d'OSB à base de particules de pin prétraité à 220°C et référence.....	265
Figure 179 : Courbes d'adsorption/désorption d'humidité de pin sain et traité thermiquement.....	267
Figure 180 : Résultats de gonflement et de cohésion interne sur des panneaux de particules traités et non traités en fonction de la nature de la résine.....	268
Figure 181 : Paramètres de pressage des panneaux.....	270
Figure 182 : Cohésion interne des différents panneaux selon leur formulation.....	273
Figure 183 : Coefficients de gonflement des différents panneaux selon leur formulation.....	274
Figure 184 : Représentation schématique de différente couche de graphène.....	283
Figure 185 : Classement des pores selon l'IUPAC.....	283
Figure 186 : Méthodes d'analyses en fonction de la taille des pores (Inagaki).....	284
Figure 187 : Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique.....	285
Figure 188 : Formation d'une monocouche de gaz à la surface d'un solide poreux.....	285
Figure 189 : Différents groupes fonctionnels renfermant des hétéroatomes d'oxygène (a) et d'azote (b) au sein d'un réseau carboné.....	288
Figure 190 : Distribution des pores au sein d'un charbon actif sous formes de granulé (a) et de fibre (b).....	290
Figure 191 : Distribution du volume poreux (a) et développement de surface active (b) lors de l'activation sous air d'un charbon.....	291
Figure 192 : Schéma de valorisation de déchets de biomasse proposé par Savova, 2001).....	293

Figure 193 : Distribution du volume poreux au sein des charbons actifs en fonction de la voie de production.....	294
Figure 194 : Burn-off (losanges bleu) et surface BET (carrés mauves) en fonction du temps d'activation pour les bales d'avoine (a) et les rafles de maïs (b).....	295
Figure 195 : Influences du ratio O/C sur le rendement solide (a) et de la porosité initiale du matériau sur la dureté du charbon actif (b).	297
Figure 196 : Evolution cde la surface BET de charbons actifs issus de différentes biomasses en fonction du burn-off.....	298
Figure 197 : Schéma de valorisation de déchets de panneaux de particules et de résines proposé par Vanreppelen.	300
Figure 198 : Schéma du réacteur d'activation utilisé.	302
Figure 199 : Photo du Micromeritics Tristar utilisé pour la détermination des surfaces BET.	303
Figure 200 : Pourcentage de matière dé volatilisée à l'issue de la phase de pyrolyse.	304
Figure 201 : Evolution du burn off en fonction de la durée d'activation du RDS traité et non traité.	305
Figure 202 : Evolution du burn off en fonction de la durée d'activation du bois.....	305
Figure 203 : Teneur en cendres en fonction du matériau et du degré d'activation des charbons actifs (800°C)	307
Figure 204 : Vues du réacteur et de la nacelle après plusieurs activations de charbons actifs issus de RDS à 1000°C.	308
Figure 205 : Représentation de différentes biomasses en fonction de la nature de leurs cendres. ([Vassilev et al., 2013])......	309
Figure 206 : Surface spécifique des différents charbons actifs en fonction de leur burn-off.	310

Page blanche

Table des tableaux

Tableau 1 : Valeurs limites d'émissions des rejets atmosphérique pour l'incinération de déchets municipaux.	42
Tableau 2 : Les différents oxydes d'azote.	51
Tableau 3 : Composition massique moyenne en principaux polymères pour différentes biomasses [McKendry, 2002].....	70
Tableau 4 : Composition élémentaire et taux de cendres sur matière sèche de différentes biomasses. [McKendry, 2002].....	75
Tableau 5 : Additifs spécifiques présents dans une résine MF pour imprégnation de papier.	80
Tableau 6 : Analyses immédiates de quelques combustibles.	83
Tableau 7 : Teneurs massiques en composés inorganiques de quelques biomasses (ppm) ([Aglevor & Besler, 1996; Hosoya et al., 2007; Müller-Hagedorn et al., 2003; Rothpfeffer & Karlton, 2007; Saddawi et al., 2012; Suárez-García et al., 2002; Várhegyi et al., 2009a].....	92
Tableau 8 : Liaisons intra et inter polymériques susceptibles d'être rencontrées dans la biomasse, [Harmsen et al., 2010].....	99
Tableau 9 : Formes différentielles et intégrales d'expressions de vitesse pour différents modèles réactionnels (issu de [Khavam & Flanagan, 2005]).....	119
Tableau 10 : Caractéristiques du bois, MDF et RDS utilisés pour l'étude.	137
Tableau 11 : Caractéristiques des tamis utilisés pour la détermination de la répartition granulométrique des échantillons.	138
Tableau 12 : Caractéristiques des différents lavages.....	138
Tableau 13 : Densités surfaciques des différents papiers entrant dans la constitution du revêtement de sol étudié (g/m ²).	139
Tableau 14 : Récapitulatif des paramètres d'analyse des différents essais thermogravimétriques.	149
Tableau 15 : Caractéristiques des produits utilisés lors de la méthode de Kjeldahl.....	155
Tableau 16 : Facteurs et domaine d'étude.....	158
Tableau 17 : Liste des paramètres retenus pour la méthode de Kjeldahl.	159
Tableau 18 : Analyses élémentaires et ultimes des matériaux étudiés.	162
Tableau 19 : Paramètres cinétiques (a) et généraux (b) de modèle de pyrolyse du bois et du RDS entre 250 et 350 °C.....	169
Tableau 20 : Constantes de vitesses des réactions et paramètres variables du modèle proposé.....	169
Tableau 21 : Principaux condensables non azotés détectés par GC-MS issus de pyrolyse de RDS entre 250°C et 400 °C.	179
Tableau 22 : Analyses élémentaires et masse résiduelle des résidus après les différents traitements.....	181
Tableau 23 : Durées de traitement étudiées en fonction de la température.....	183
Tableau 24 : caractéristiques des zones (pics) repérées sur la Figure 139.....	188
Tableau 25 : Teneur en azote dans le RDS référence.	191
Tableau 26 : Masse résiduelle et réactivité des charbons en fonction de la montée en température et de la nature de l'échantillon. [Zanzi et al., 1996c].	224
Tableau 27 : Conditions et résultats d'analyses pyrolytique de biomasse ([Zanzi et al., 1996b]).....	225
Tableau 28 : Analyses élémentaires de charbons issus de la pyrolyse de bois d'Eucalyptus sous azote à différentes températures ([Guerrero et al., 2005]).	226

Tableau 29 : Caractéristiques physico-chimiques des deux échantillons (paille et noyau d'abricot). ([Li et al., 2004]).....	228
Tableau 30 : Nomenclature des échantillons et humidités sur brut des échantillons.....	232
Tableau 31 : Productions des différents gaz de pyrolyse par gramme d'échantillon humide et par gramme d'échantillon initial (prétraitement pris en compte).....	242
Tableau 32 : Récapitulatif des volumes de gaz produits (analyses μ GC et IRTF).....	244
Tableau 33 : Comparaison entre les valeurs déterminées par IRTF et par μ GC.....	244
Tableau 34 : bilans matière des différents essais en lit fixe.	250
Tableau 35 : Classification des panneaux de particules selon leur usage (Norme NF EN 312).	255
Tableau 36 : Evolution de la distribution en polymères lors d'un traitement thermique d'épicéa en fonction des paramètres de réaction.....	260
Tableau 37 : Récapitulatif des types de chacun des panneaux fabriqués.	275
Tableau 38 : Différents critères de classement des pores.....	284
Tableau 39 : Résultats des différentes transformations de production de charbons actifs à partir de rafles de maïs (Abdel-Nasser).	294
Tableau 40 : Analyses élémentaires et ultimes des différents précurseurs des charbons actifs.	301
Tableau 41 : Etapes du déroulement de l'activation d'un charbon.	302
Tableau 42 : Résultats d'analyses élémentaires des différents charbons actifs.....	306

INTRODUCTION

[Earth provides enough to satisfy every man's needs, but not every man's greed.]

Mohandas Karamchand (alias Mahatma) GANDHI
Homme politique indien (1869 – 1948)

A l'échelle de la planète, les besoins énergétiques actuels sont assurés pour près de 80% par l'extraction des ressources fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole) qui se sont constituées pendant plusieurs milliers d'années. Nombre d'études insistent sur le caractère épuisable de ces ressources et tablent sur des réserves exploitables sur un horizon de quelques dizaines d'années tout au plus. Le passage à l'échelle humaine de ces prédictions, accompagné de préoccupations de différents ordres (politique, social, économique, démographique, environnemental, etc...) ont définitivement contribué à une volonté forte de la mise en place d'une transition énergétique dans les plus brefs délais. Celle-ci fait irrémédiablement appel au développement de nouvelles ressources énergétiques parmi lesquelles les énergies renouvelables semblent constituer une alternative intéressante.

La préservation des ressources naturelles fait également partie des points clés dans l'assurance aux générations futures d'une vie dans de bonnes conditions. En termes d'énergie, cette considération suggère en premier lieu, et de manière évidente, une diminution de la consommation globale par le biais d'économies. Le puisement dans notre environnement de ces différentes ressources naturelles peut être également considérablement diminué par la mise en place de voies de recyclage et de valorisation de matériaux arrivés en fin de vie. Les déchets, particulièrement concernés par ces dispositifs, constituent en gisement au potentiel intéressant.

La gestion des déchets est devenue au fil du temps un problème à part entière dans nos sociétés. Elle comprend plusieurs étapes regroupant leur collecte, leur transport,... et enfin leur élimination. Parmi les diverses voies existantes, les autorités encouragent de plus en plus celles de réutilisation, de recyclage, de compostage,... En cas de destruction, les voies proposant des valorisations énergétique et matière sont parmi celles à privilégier. La technologie traditionnelle d'incinération présente le principal inconvénient d'un coût important en raison des traitements des rejets (fumées et cendres) à mettre en place.

Parmi les déchets, ceux contenant de la biomasse (bois notamment) constituent une part importante. Leur valorisation sur le modèle de celle du bois est par conséquent envisageable avec une prise en compte nécessaire des espèces polluantes qu'ils renferment ou susceptibles de se former lors de la transformation. Le cas des déchets contenant de l'azote (présent en particulier dans les différentes colles à bois) pose le problème du risque de formation d'oxyde d'azote (NOx) dont les impacts sont néfastes sur l'homme et l'environnement (problèmes de santé, pluies acides, effet de serre...).

L'étude exposée ici s'inscrit dans ce cadre général avec la proposition d'un procédé de valorisations énergétique et matière d'une catégorie de déchets particulière : le revêtement de sol stratifié. L'originalité de ce procédé s'affiche à travers une volonté de diversification des voies de valorisation en étudiant les solutions technologiques permettant leur mise en œuvre.

Le rapport propose une première partie contextuelle qui détaille les différents points de l'environnement général de l'étude. Celle-ci se termine par les objectifs fixés, dont les réponses sont apportées par deux parties principales :

- ✓ La première traite de la dépollution par une pyrolyse à basse température du revêtement de sol dans le but d'obtenir un « matériau sain » utilisable dans la suite du procédé,
- ✓ La seconde présente les trois voies de valorisations envisagées et est à ce titre subdivisée en trois sous-parties :
 - La première propose l'étude d'un traitement pyrolytique à haute température permettant l'obtention d'un gaz (vecteur énergétique) et d'un résidu solide, matière première de l'une des voies de valorisation suivantes,
 - La seconde étudie la faisabilité d'une fabrication de panneaux de particules à partir de revêtement de sol stratifié dépollué dans un objectif d'obtention d'un matériau « écologique » en limitant la présence d'azote,
 - La troisième s'intéresse à la production de charbons actifs, par une activation sous vapeur d'eau, à partir du matériau issu de la voie de valorisation énergétique précédente.

Les conclusions générales des travaux réalisés ainsi que des perspectives à envisager pour améliorer le procédé proposé complètent ce rapport.

CONTEXTE DE L'ETUDE

[Now we are facing another huge, huge enemy. And no one, no country can fight that enemy on his own ... an enemy called global warming, climate change.]

*Desmond TUTU
Archevêque sud-africain (1931 –)
Prix Nobel de la paix 1984*

Cette partie préambulaire présente les différents points contextuels sur lesquels s'appuie l'étude proposée et développée dans la suite du rapport. Les différents enjeux, illustrés de données récentes, alimentent le dernier paragraphe qui récapitule les objectifs de cette dernière.

1. Evolution démographique

Quatre naissances et deux enterrements... Pour conserver l'allusion immédiate au septième art, il s'agit ici du film de l'évolution de la population mondiale, seconde après seconde, estimée par l'Institut National des Etudes Démographiques (INED). Parmi les quatre premières, on compte celle du petit bosniaque Adnan et celle de la philippine Danica, nés respectivement en 1999 et 2011 et choisis symboliquement par les Nations Unis pour annoncer les seuils respectifs de 6 et 7 milliards d'humains sur la planète. Une telle série arithmétique traduit une augmentation de la population d'un peu plus de 1% sur ces dix dernières années. En maintenant ce rythme, la barre symbolique des 15 milliards serait atteinte en 2070, celle des 100 milliards, en 2250... Ce scénario fait partie de l'un des quatre proposés par les Nations Unis, illustrés sur la *Figure 1*. Le second, qui semble le plus probable aux dires des auteurs, table sur une moyenne mondiale de deux enfants par femme, avec pour conséquence une stabilisation de la population autour de 9 milliards d'ici une centaine d'années. Le déphasage spatio-temporel des transitions démographiques reste l'une des raisons principales qui expliquent un tel schéma d'évolution. Ce phénomène s'accompagne d'autres facteurs d'ordre politique, économique, social, scientifique, etc...

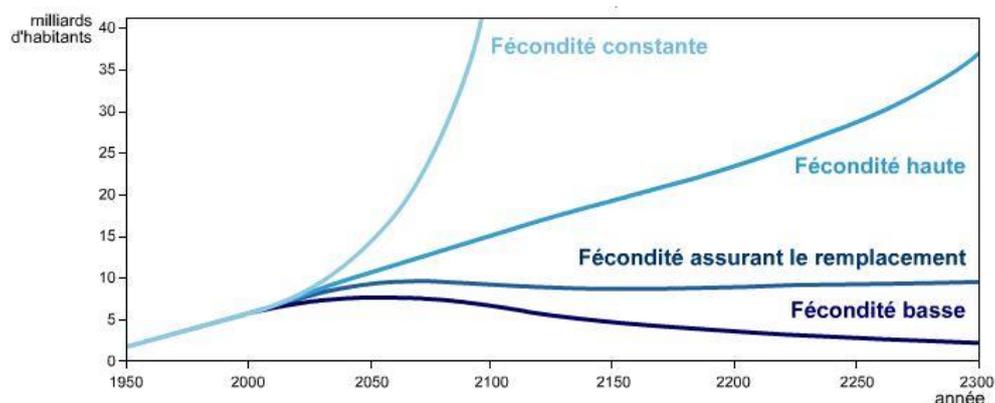


Figure 1 : Scénarii de l'évolution de la population mondiale en fonction de différentes prévisions de taux de fécondité.

Les scénarii envisagés avec des taux de fécondité différents conduisent à l'extinction programmée de l'espèce humaine par disparition ou par surpopulation. La dernière hypothèse d'un taux de fécondité gelé pendant trois siècles n'est guère plus optimiste avec une population avoisinant les 134 000 Milliards à l'issue de la période considérée.

La conclusion des différentes études démographiques mondiales s'accordent sur le fait que les êtres humains sont en passe de maîtriser la croissance de leur population. Néanmoins, l'hypothèse la plus probable d'une stabilisation aux alentours de 9 milliards entraîne irrémédiablement une reconsidération de la vie communautaire faisant appel en particulier à une meilleure gestion des ressources. L'INED propose d'ailleurs comme ouverture à l'exposition de leurs travaux la conclusion suivante : « A long terme, la survie de l'espèce humaine dépend autant sinon plus de la façon dont les hommes vivront que de leur nombre ». Parmi les moteurs de ces façons de vivre, un domaine devenu incontournable dans nos sociétés concentre définitivement une part importante des préoccupations de l'avenir : l'énergie.

2. Bilans énergétiques

2.1. International

Sur le plan international, les bilans énergétiques dressés annuellement par certains organismes comme l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) permettent de suivre les évolutions en termes de production et de consommation selon le type d'énergie. Les diagrammes de la *Figure 2* représentent à ce titre l'origine de la production énergétique dans le monde pour les années 1973 et 2011. Le premier enseignement est la part majeure occupée par les énergies fossiles, dont la baisse de 86% à 80% sur la quarantaine d'années considérées est compensée par le développement rapide de la part nucléaire (multipliée par 6). Si la part concernant les énergies renouvelables est restée stable (~12%), celle des énergies fossiles a subi une redistribution interne au fil de ces années avec une demande plus faible en pétrole au détriment de celles en gaz naturelle et en charbon. En restreignant l'étude de cette distribution à l'échelle des pays membres de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), la principale différence réside dans la part des énergies renouvelables qui ne représentent plus que 7.5%. Ce chiffre traduit la proportion relativement faible de ce type d'énergie si l'on écarte la part importante en provenance des pays en voie de développement avec une consommation principale sous forme de bois énergie pour la cuisson des aliments.

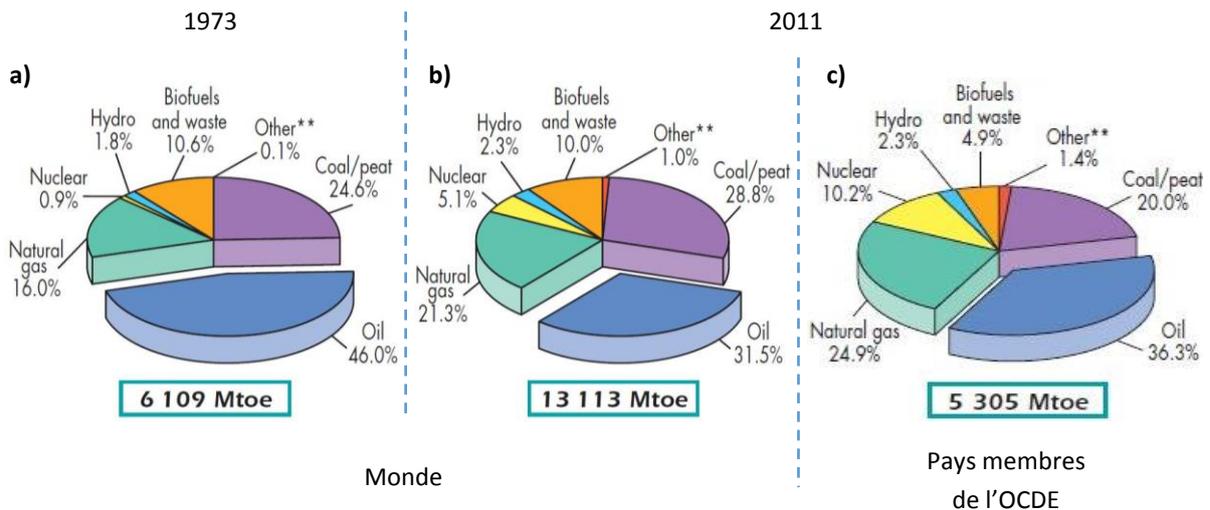


Figure 2 : Part des différentes sources énergétiques dans la demande mondiale en 1973 (a) et 2011 (b) et dans les pays membres de l'OCDE en 2011 (c).

2.2. France

Sur le plan national, le commissariat général au développement durable annonce dans son bilan énergétique de 2013 (sur l'année 2012) une consommation totale d'énergie primaire de l'ordre de 260 Mtep, entraînant une facture énergétique de quelque 69 milliards d'euros. La part fossile, qui représente 97% de ces dépenses, est à l'origine d'une dépendance énergétique de 50%. L'équilibre est obtenu par la partie nucléaire, qui s'élève à 70% de la production primaire totale, comme le montre la *Figure 3*.

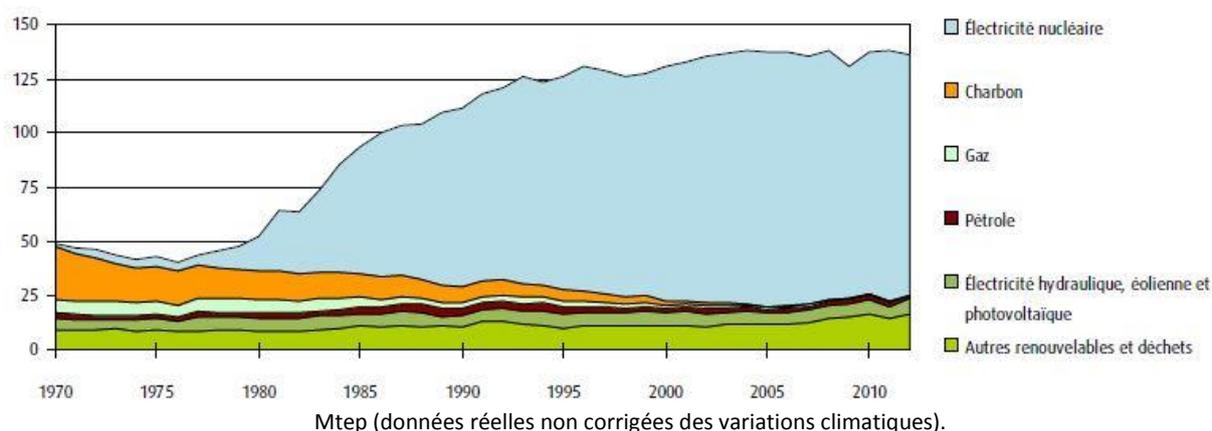


Figure 3 : Evolution de la répartition des sources de production d'énergie primaire en France de 1970 à 2012.

Les conditions climatiques de retour à la normale après une année 2011 plutôt sèche et chaude ont permis la reprise de la progression de la part d'énergies renouvelables avec une augmentation de près de 25% de la production hydraulique. Les autres sources renouvelables, dont les contributions respectives au quelque 4 Mtep supplémentaires (+14%) de l'année 2012 sont représentées sur le schéma de la *Figure 4*, ont toutes vu leur production augmenter. Le bois énergie reste prédominant (10Mtep, soit 45% de la production primaire d'énergie renouvelable) suivie par l'hydraulique (22%) puis d'autres produits issus de biomasse (biocarburants, déchets urbains renouvelables, biogaz, résidus agricoles...).

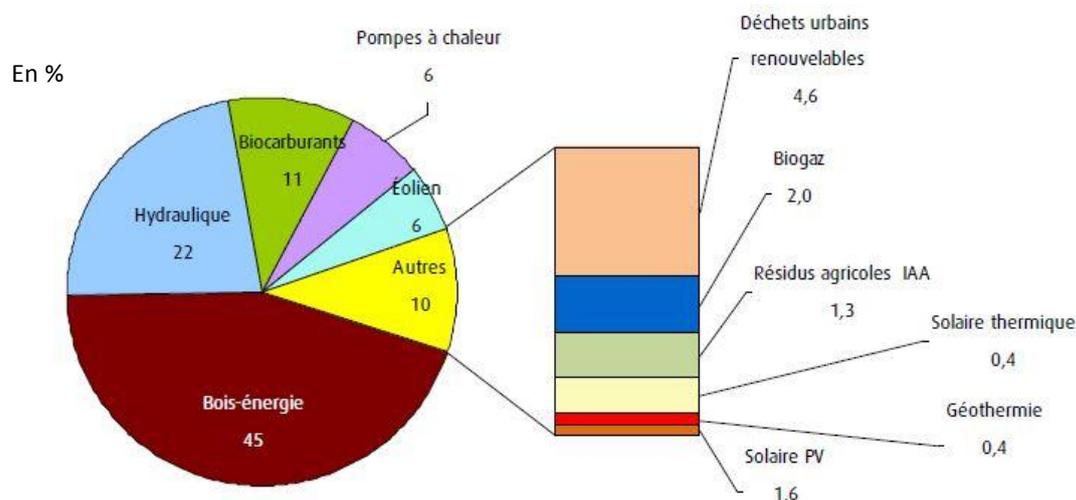


Figure 4 : Part de chaque filière dans la production primaire d'énergie renouvelable en France pour l'année 2012.

Cette reprise de croissance de la part des renouvelables permet de suivre l'un des objectifs du Grenelle de l'Environnement (initié en 2007), stipulant une augmentation de 15 à 35 Mtep de celle-ci dans le panel énergétique national d'ici 2020. Le graphique de la *Figure 5*, réalisé à partir des données extraites du COMOP n°10 du Grenelle de l'environnement, permet notamment de constater une progression encourageante à mi-parcours (avec les situations à la veille du lancement du dispositif (2006) et celles en 2012) qui devrait permettre d'atteindre les objectifs fixés. Les développements majeurs attendus concernent les domaines représentés en

vert clair regroupant les biocarburants, les industries/process, les cogénérations ou encore les réseaux de chaleur, qui font appel à une utilisation massive de biomasse.

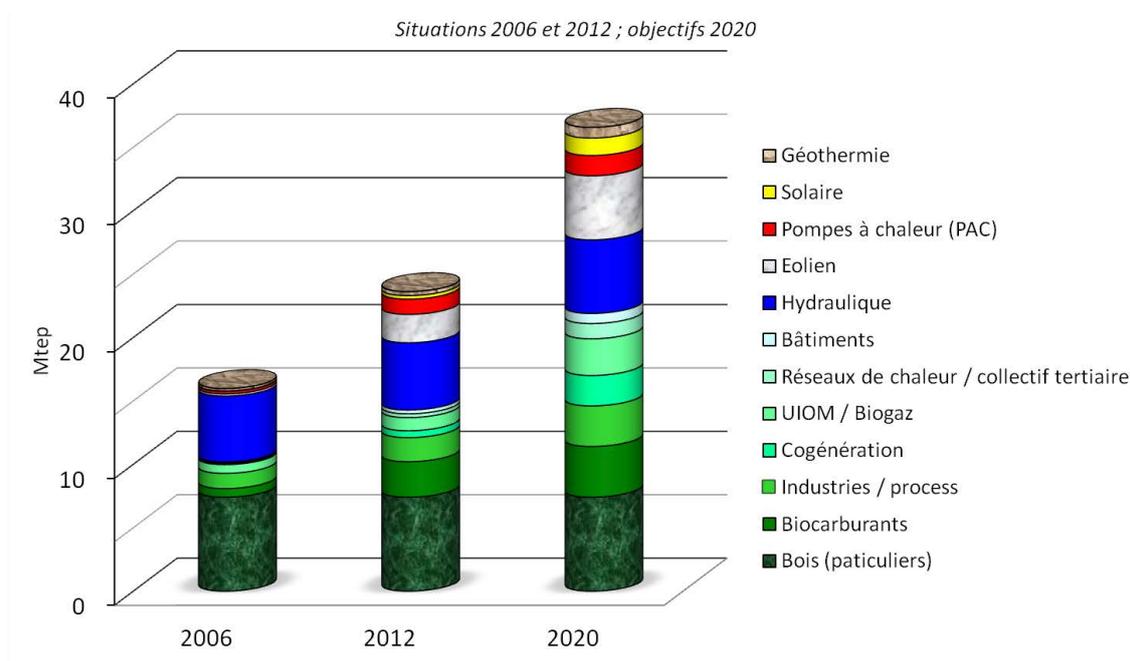


Figure 5 : Les énergies renouvelables dans la production énergétique française (situations et objectifs fixés par le Grenelle de l'environnement).

Les contextes démographique, économique et environnemental convergent finalement vers une solution de développement durable faisant appel à la nécessité de la mise en place d'une transition énergétique. Malgré une volonté quasiment unanime autour du globe à ce sujet, cette (r)évolution ne peut se réaliser sans l'apparition de quelques modifications dans les mentalités et comportements quotidiens de chacun. Les fondations d'un tel changement reposent en grande partie sur le développement de technologies alternatives, axées sur l'utilisation de ressources « nouvelles » et renouvelables. Parmi ces « nouveaux » centre d'intérêts, les déchets présentent un gisement au potentiel des plus prometteurs. Ils font l'objet du paragraphe suivant.

3. Potentiel des déchets

3.1. Législation

La production et la gestion des déchets font partie des préoccupations majeures de nos sociétés et sont à ce titre encadrées par différents textes de loi.

A l'échelle européenne, plusieurs directives visent à clarifier et uniformiser ce secteur d'activités complexe. Parmi celles-ci, on compte la directive, 2008/98/CE (abrogeant celle n° 2006/98/CE et elle-même modifiée en substance par le n°2009/31/CE) adoptée par le parlement européen et le conseil le 19 novembre 2008. Après exposition de quelques définitions, le texte reprend et affirme les orientations majeures de la politique de gestion des déchets avec notamment :

- ✓ Le principe du pollueur-payeur, stipulant que les coûts de cette gestion des déchets sont supportés par le producteur de déchets initial ou par le détenteur actuel ou antérieur des déchets,

- ✓ Le principe de proximité visant à gérer les déchets au plus près du lieu de production
- ✓ La responsabilité élargie du producteur, à l'initiative d'une démarche de conception et de fabrication de produits selon des procédés prenant pleinement en compte et facilitant l'utilisation efficace des ressources tout au long de leur cycle de vie.

La directive préconise également la hiérarchie suivante à mettre en œuvre dans l'ensemble des états membres :

1. prévenir la production de déchets
2. les préparer en vue de leur réemploi
3. les recycler
4. les valoriser
5. les éliminer de manière sûre et respectueuse de l'environnement

Le texte précise que l'incinération de déchets municipaux, répondant souvent au dernier point lorsqu'il ne s'agit pas de mise en centre d'enfouissement technique, peut être classée comme opération de valorisation sous certaines conditions, notamment sur des critères énergétiques : production de chaleur et/ou d'électricité. L'article 6 présente également un point intéressant concernant la fin du statut de déchet suite à une opération de valorisation ou de recyclage permettant d'obtenir un « nouveau » matériau respectant différentes conditions (d'utilisation, de sécurité...). En termes d'objectifs chiffrés, le texte fixe à un minimum de 50% en poids le réemploi et le recyclage des déchets ménagers et à un minimum de 70% pour les déchets de construction et de démolition (la valorisation matière s'ajoute aux deux autres issues dans ce cas).

Sur le plan national, l'ordonnance du 17/12/2010 transpose en droit français la directive précédente. Elle privilégie notamment la prévention de la production de déchets et introduit une hiérarchie dans leurs modes de traitement avec une priorité affichée quant à la réutilisation et au recyclage. Elle s'intéresse également à la partie amont de la filière en imposant d'ici 2015 une collecte séparée a minima du papier/métal/plastique et verre. Elle étend cette obligation à l'ensemble des déchets valorisables, pour autant que cela soit réalisable d'un point de vue technique, environnemental et économique. Elle propose également la création d'un plan national de prévention, repris par le décret du 11/07/2011 qui assure la fin de la transposition de la directive européenne avec la mise en application de la loi « Grenelle 2 » du 12/07/2010. Ce dernier fait suite au plan d'action déchets de 2009 à 2012 qui avait pour objectif l'application du premier volet du Grenelle de l'environnement. En réponse aux objectifs de réduction à la source de la production de déchets et de développement des activités de recyclage et de valorisation, ce plan propose trois actions :

- ✓ diminuer de 7% la production de déchets ménagers et assimilés par habitant sur 5 ans
- ✓ augmenter le taux de recyclage des déchets ménagers et industriels
- ✓ encourager la valorisation de ces déchets dans un objectif de diminution de la part vouée à l'incinération.

La hiérarchie établie dans la directive européenne est reprise avec un accent mis sur le premier point de prévention comme en témoigne les nombreuses actions menées dans un but de sensibilisation au grand public à la réduction des quantités de déchets (Semaine Européenne de Réduction des Déchets, « Réduisons vite nos déchets, ça déborde »...) (Figure 6).



Figure 6 : Différentes campagnes de sensibilisation à la réduction des déchets.

De nombreuses mesures sont prises concernant le financement par des taxes de la fin de vie de différents produits, avec la dernière en date, concernant le mobilier, entrée en vigueur le 01/05/2013. Cette éco-participation a pour but principal le financement d'un programme de collecte et de recyclage du mobilier domestique et des installations de recyclage à mettre au point. Le secteur professionnel est pris en charge par d'autres organismes tels que Valdelia (Valorisation des DEchets LIés à l'Ameublement), celui des particuliers par éco-mobilier. Le premier propose le schéma des différentes étapes de valorisation de la *Figure 7*. La collecte est organisée selon le poids ou le volume des déchets et débouche sur le centre de traitement après une étape éventuelle sur un site de regroupement, permettant de déplacer des quantités suffisamment importantes. Le recyclage final, non traité par l'éco-organisme, peut ensuite revêtir différentes formes (valorisation matière, incinération ...).

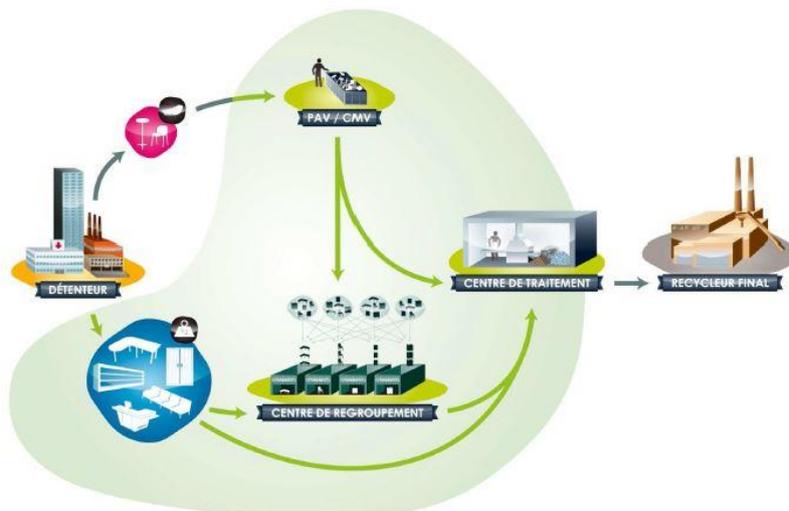


Figure 7 : Schéma de valorisation de mobilier industriel usagé proposé par Valdelia.

A l'issue de la présentation du cadre juridique aux échelles européenne et française, il convient à présent de connaître plus précisément la ressource (nature, quantité) qui alimente cette filière. Ce point constitue l'objet du paragraphe suivant.

3.2. Quelques chiffres

A l'échelle européenne, la production de déchets issus des activités économiques et des ménages s'élève à quelque 2.6 Milliards de tonnes. Les plus gros générateurs, apparaissant sur la *Figure 8a*, restent les secteurs de la construction (1/3 de l'ensemble soit 860 Millions de tonnes) et les industries d'excavation (1/3 également). 97% des déchets produits par ces deux secteurs sont cependant sous forme de minéraux inertes (terre excavée, gravats, déchets de démolition...) ce qui explique la répartition 2/3 - 1/3 des déchets minéraux - non minéraux sur la *Figure 8b*. La faible part représentée par les déchets agricoles et sylvicoles s'explique par la non comptabilité des quantités considérables (fumier, rémanents...) réutilisées dans les sols. La part des déchets non minéraux, qui reflète davantage la production globale, s'élève à 912 millions de tonnes soit une moyenne de quelque 1.8 tonnes par Européen.

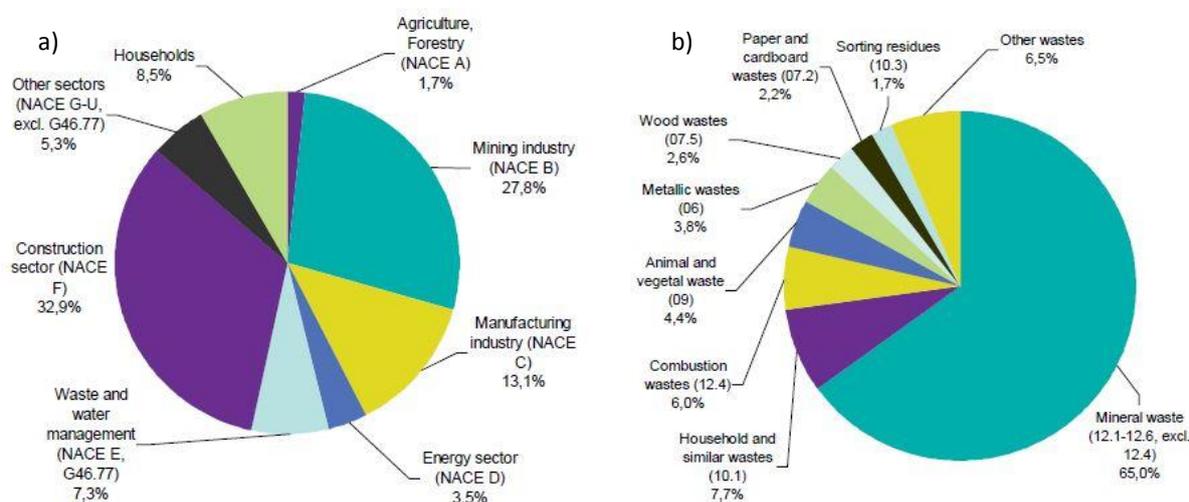


Figure 8 : Répartition de la production de déchets sur le territoire de l'UE en termes de secteurs industriels (a) et de type de déchets (b).

En englobant les déchets importés dans l'Union Européenne, quelque 2.4 Milliards de tonnes ont subi un traitement en 2010. La moitié fait appel au recours de techniques autres que l'incinération (notamment mise en décharge), l'autre fait l'objet d'opérations de valorisations (autres qu'énergétique). L'incinération, avec ou sans valorisation énergétique, concerne un peu plus de 5% de ces déchets.

Les effets progressifs des différentes directives adoptées en termes de politique de traitement des déchets municipaux se traduisent par une baisse significative de la part d'enfouissement au détriment des parts d'incinération, de recyclage et de compostage. Celle-ci s'explique également par une reconsidération des sites (décharges) pour lesquels l'énergie est récupérée (méthanisation principalement). Ainsi, en un peu plus d'une décennie, les quantités de déchets incinérés ont augmenté de plus de 60% (20% entre 2004 et 2008) correspondant à une évolution de 65 à 100 kg par habitant (*Figure 9*). Cette part représentant actuellement près de 20% de l'ensemble des traitements.

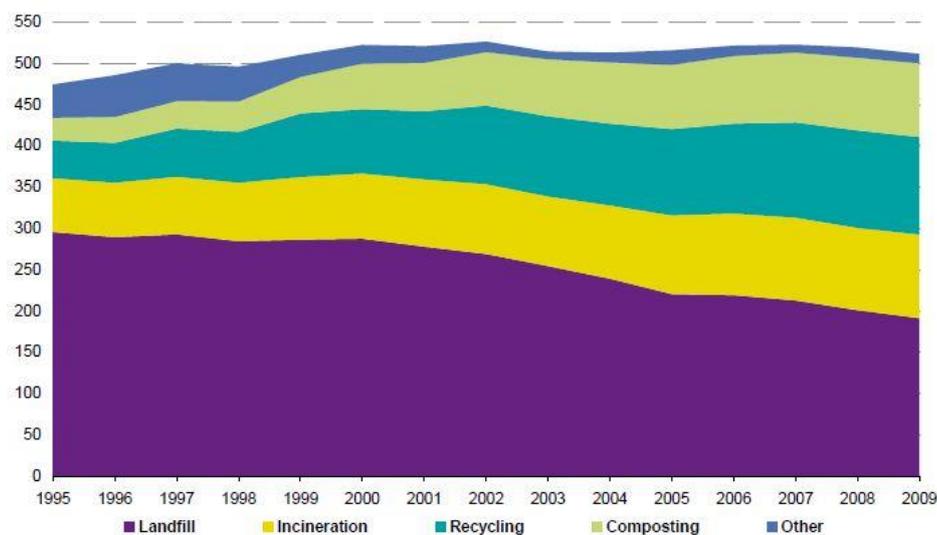


Figure 9 : Evolution des technologies de traitement des déchets au sein de l'UE.

A l'échelle nationale, la répartition de la production des 770 millions de tonnes produites en 2009 est proposée par la *Figure 10*.

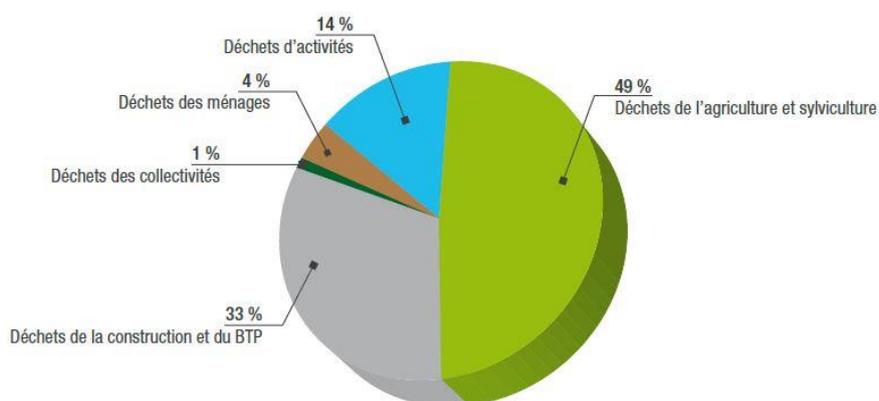


Figure 10 : Part des différents secteurs dans la production des déchets en France.

Les activités économiques représentent la part principale avec 730 millions de tonnes issues pour moitié de l'agriculture et de la sylviculture et pour 1/3 de la construction et du Bâtiments et Travaux Publics. Parmi ces déchets industriels, la *Figure 11* montre que ceux à base de biomasse (bois), qui représentent plus d'un tiers de l'ensemble, sont avec le verre les seules catégories en augmentation sur les deux années considérées (2006 et 2008).

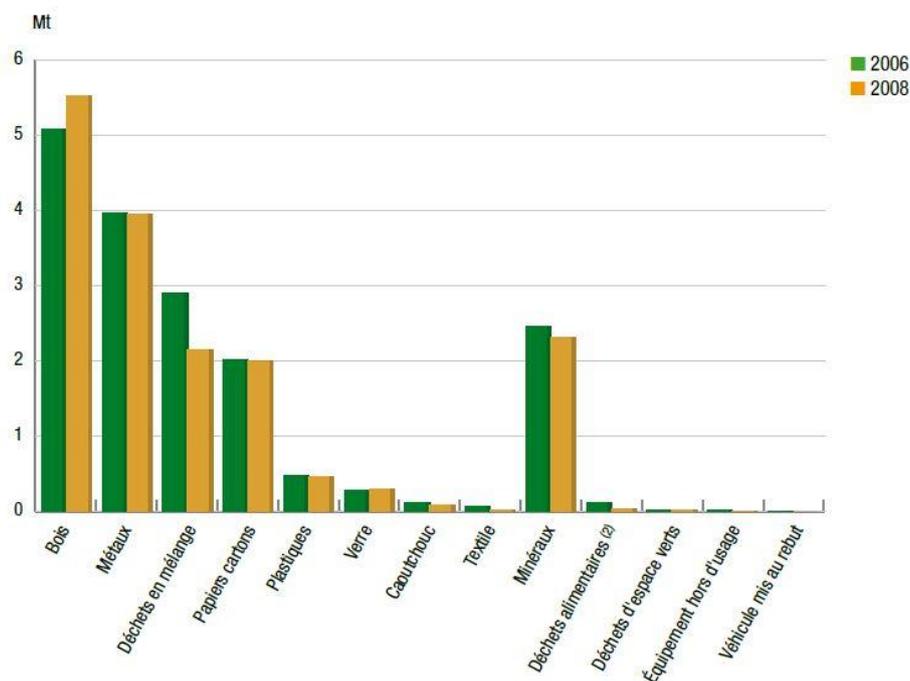


Figure 11 : Evolution de la nature des déchets industriels produits entre 2006 et 2008.

La part d'ordures ménagères et assimilées s'élève quant à elles à 300 kg/hab/an, poursuivant une décroissance initiée dans les années 2005, alors que ce chiffre avait plus que doublé sur les quarante années précédentes (*Figure 12*). Les évolutions engendrées par des progrès technologiques dans les modes de vie et de consommation des français expliquent cette phase préliminaire de hausse.

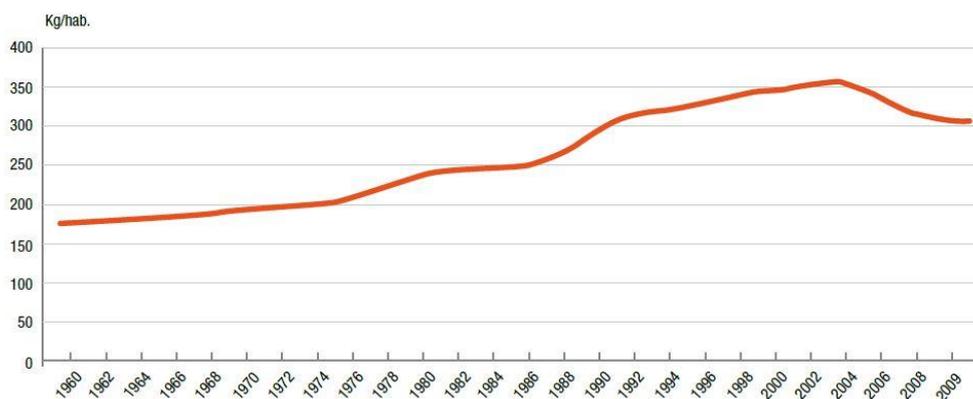


Figure 12 : Evolution de la production d'ordures ménagères par habitant en France entre 1960 et 2009.

Le repli montré sur la *Figure 12* est à mettre en parallèle avec le graphique de la *Figure 13*, qui représente l'évolution des déchets collectés par type de collecte et qui montre finalement une diminution de cette valeur au détriment de l'augmentation de celle concernant les déchèteries, malgré un parc quasiment stabilisé. Un phénomène d'évolution des mentalités en accord avec les différents textes de lois se dessine à travers ces observations.

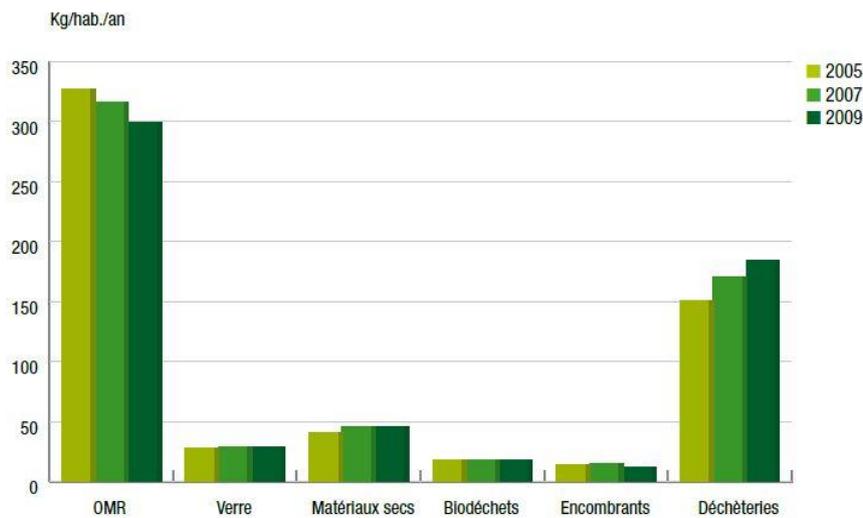


Figure 13 : Evolution de la collecte des déchets en fonction du type de collecte

Les déchets collectés par le service public subissent une valorisation matière ou organique pour 37% et énergétique pour 33%.

Le budget national de la gestion des déchets en 2009 s'élève à quelque 14 Milliards d'euros (8 milliards d'euros concernant celle des déchets municipaux et 4.6 milliards d'euros pour la partie industrielle). Ce coût se répercute majoritairement sur les étapes de collecte et de traitement (85%), comme le montre la *Figure 14*.

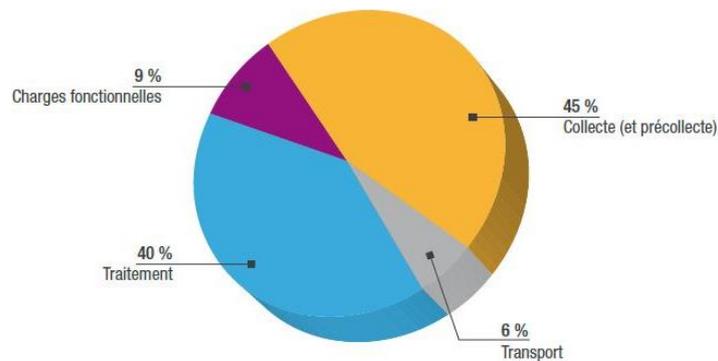


Figure 14 : Coûts des différentes étapes de la filière des déchets.

3.3. Installations et technologies de traitement

L'IEA bioenergy propose le schéma de valorisation de la *Figure 15* pour la filière des déchets municipaux. En dehors de l'incinération directe, l'étude propose une étape de séparation mécanique permettant de récupérer une fraction biodégradable (pour valorisation matière (compost) ou énergétique (par digestion anaérobie)), une fraction de recyclage des différents matériaux (verre, métaux, etc...) et une fraction combustible dont la valorisation énergétique peut s'effectuer par différentes voies thermo-chimiques. Parmi ces dernières, la combustion reste la plus répandue avec notamment les nombreuses installations d'incinération.

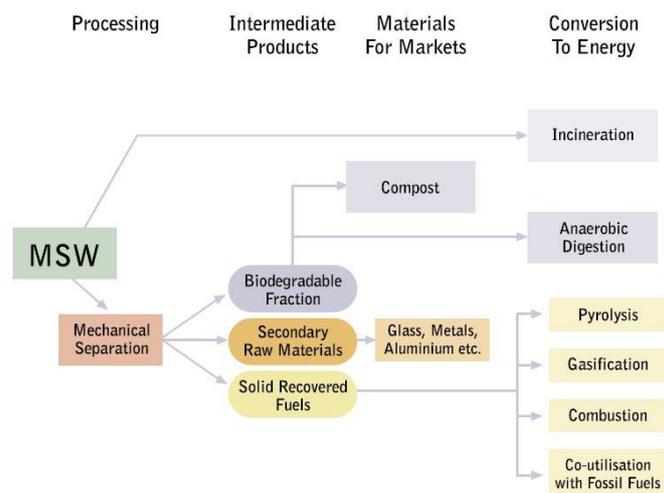


Figure 15 : Différentes voies de valorisation/recyclage des déchets.

L'incinération permet de brûler les ordures ménagères et assimilées dans des fours spéciaux adaptés à leurs caractéristiques (composition, humidité...) en réduisant leur masse en moyenne de 70% et leur volume de près de 90%. Le schéma de la *Figure 16* propose l'implantation d'une installation-type, comprenant la zone de déchargement des déchets dans un silo principal, l'insertion dans le four par l'intermédiaire d'un grappin, et la phase de traitement/récupération des rejets solides (cendres) et gazeux.

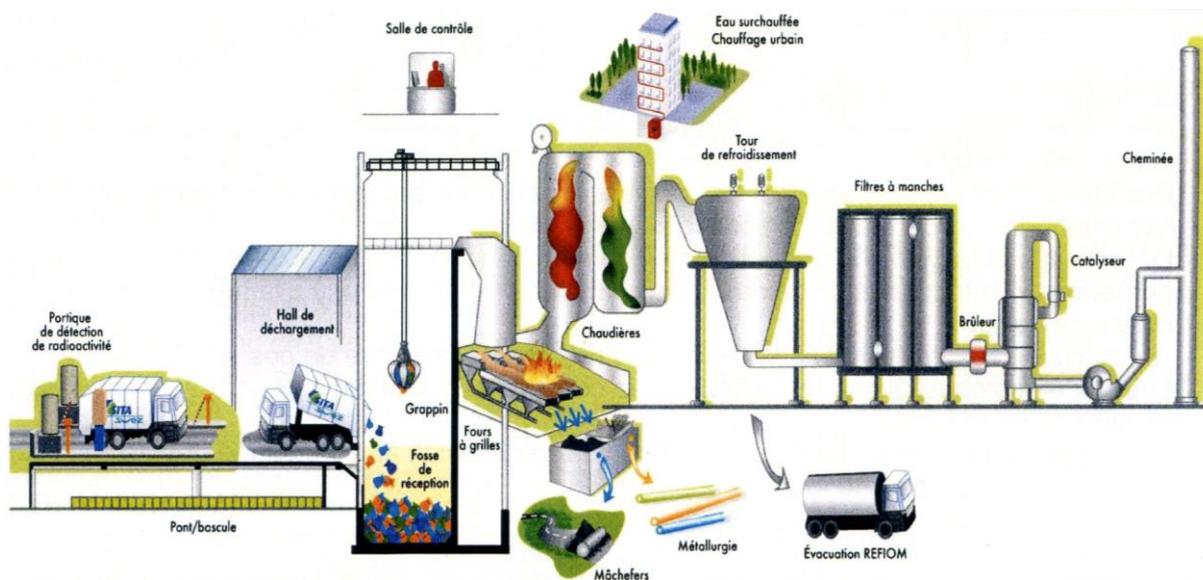


Figure 16 : Schéma simplifié d'un incinérateur (source : documentation Valorena Nantes)

La récupération énergétique s'effectue la plupart du temps sous forme de chaleur. Les systèmes de cogénération permettent une récupération couplée chaleur/électricité. Les problèmes liés à cette voie d'élimination/valorisation sont davantage liés aux impacts sanitaires qu'à la technologie en elle-même. Ainsi, en novembre 2006, l'Invs et l'AFFSA ont publié les résultats d'une étude d'imprégnation des populations riveraines de centres d'incinération. Aucun problème direct n'est relevé mais des risques en cas de consommation

d'animaux ou de production locales. Le 27/03/2008, l'InVs publie les résultats d'une étude épidémiologique et constate une augmentation significative de la fréquence de certains cancers sur des personnes ayant subi une forte exposition aux fumées d'incinérateurs dans les années 1970/80. Et l'étude en question de conclure : « les résultats portent sur une situation passée et ils ne peuvent être transposés à la situation [de 2008]. Aujourd'hui, pour tous les incinérateurs, des systèmes de traitement des fumées performant permettent de traiter efficacement différents types de polluants ».

Le durcissement des réglementations en termes de rejets ont effectivement obligé les installations à s'équiper de systèmes de traitements relativement onéreux en investissement et en maintenance. Le *Tableau 1*, issue du rapport intitulé « Installations IPPC en France et valeurs limites d'émissions » du ministère de l'écologie et du développement durable, reprend les données issues de deux arrêtés (15/01/1991 et 20/09/2012) pour des incinérateurs de déchets municipaux. La dernière ligne du tableau montre la moyenne de 16 arrêtés préfectoraux concernant des installations d'une capacité supérieure à 3t.h⁻¹.

Tableau 1 : Valeurs limites d'émissions des rejets atmosphérique pour l'incinération de déchets municipaux.

	Poussières	CO	NOx	SOx	COV (a)	HCl	HF	Dioxines et furannes	Métaux lourds				
									Pb+Cr+ Cu+Mn	Ni+As	Cd+Tl	Cd+Hg	Hg
Unité	En mg/Nm ³												
Arrêté du 25 janvier 1991	30	100	-	300	20	50	2	-	5	1	-	0,2	-
Arrêté du 20 septembre 2002	10 (20) (c)	50	200-400 (500) (d)	50	10	10	1	1E-07	0,5 (b)		0,05 (e)		0,05 (e)
Arrêtés préfectoraux	10 (10-30)	50 (50-100)	200 (150-400)	50 (50-300)	20 (10-20)	10 (10-60)	1 (1-4)	1E-07 (1E-07)	1 (0,5-5)	1 (0,1-1)	0,05 (0,05)	0,2 (0,05-0,5)	0,05 (0,05)

La Taxe Générale des Activités Polluantes (TGAP), fondée sur le principe du pollueur-payeur, a été mise en place le 01/01/2000 suite au constat que les dommages causés à l'environnement par certaines activités sont peu ou mal pris en compte par les prix du marché. Cette taxe arbore donc un aspect de dissuasion des acteurs économiques et appelle à une volonté de respect environnemental plus prononcée. Dans cette optique d'incitation à l'augmentation des performances environnementales et énergétiques des installations, la TGAP sur l'incinération est apparue en 2009. Le niveau de cette taxe dépend de plusieurs critères dont l'existence ou non d'une certification (EMAS ou ISO 14001), le niveau de valorisation énergétique et les rejets de NOx (fixés à 80mg.Nm⁻³ de fumées dans l'atmosphère). Le montant maximum est actuellement fixé à 7 € par tonne de déchets valorisés.

Au-delà du coût de fonctionnement, estimé en moyenne à 95€ par tonne de déchets traitée, les projets de création d'incinérateurs se heurtent souvent à des oppositions locales fortes avec généralement des arguments de deux ordres. Le premier, issu des expériences et études antérieures, relève de la crainte d'intoxication par les différents rejets (notamment atmosphériques) alors que le second considère les incinérateurs comme des équipements lourds qui, pour être rentables, nécessitent une exploitation à charge maximale et n'inciterait donc finalement guère à répondre aux actions de prévention de la production de déchets ou de leur recyclage/valorisation. L'argument parfois avancé d'accroissement de l'effet de serre reste quant à lui peu recevable dans la mesure où le secteur du traitement des déchets n'y contribue qu'à faible part dans les pays industrialisés (2% environ en France) avec même une tendance décroissante. Ces émissions proviennent davantage de la voie de stockage avec en particulier des émanations importantes de méthane.

Parmi les différents problèmes liés à la combustion de la biomasse relevés par [Khan et al., 2009], le coût de traitement des fumées à mettre en place est estimé à 75€ par tonne de déchets par le rapport de l'[ADEME, 2002] et [Goemans et al., 2004] avancent le chiffre de quelque 2 000 € par tonne d'oxydes d'azote

(NOx) extraits. Cela explique en partie les différents travaux concernant la mise en œuvre de solutions alternatives à l'incinération, dont quelques-uns font l'objet de la suite du paragraphe. La gestion des Mâchefers (matériau résultant de la fusion des cendres) d'Incinérateurs d'Ordures Ménagères (MIOM) et des REjets dans les Fumées d'Incinérateurs d'Ordures Ménagères (REFIOM) restent également actuellement un problème à part entière.

En dehors de la valorisation thermo-chimique par combustion, la thermolyse, comme son nom l'indique, permet la dégradation d'un matériau par l'intermédiaire d'un apport de chaleur. Le déroulement en phase inerte permet d'éviter l'oxydation des composés azotés ou soufrés par exemple. La technologie possède l'avantage de la production de volumes de fumées réduits, non seulement en raison de cette atmosphère inerte mais également à cause des objectifs de l'opération, différents de ceux de l'incinération. En effet, alors que l'élimination intégrale des déchets est visée par cette dernière, la thermolyse ne consiste qu'en leur décomposition partielle sous des températures modérées (300 – 700°C), ce qui conduit à la formation de produits solides (charbons) et gazeux.

Les premières applications remontent aux années 60 avec des procédés tels que Kiener ou Andco Torrax. Deux installations ont vu le jour en France selon ce dernier modèle. A la suite de problèmes techniques relativement lourds se répercutant sur les coûts de fonctionnement, aucune n'a poursuivi ses activités dans l'idée de départ, consistant à la valorisation de tout type de déchets : l'une a fermé et l'autre s'est spécialisée sur une catégorie particulière de déchets. Le procédé Softher®, mis au point par la Société Française de Thermolyse (SFT) et reprise par la suite par la société Nexus Technologie, propose un fonctionnement selon le schéma de la Figure 17.

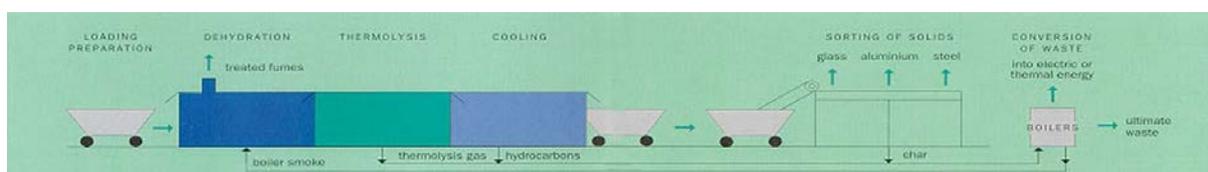


Figure 17 : Schéma de principe du procédé Softher®.

Les déchets sont dans un premier temps chargés dans des wagonnets qui transitent sur un circuit constitué d'une zone de séchage, d'une seconde de thermolyse et d'une dernière de refroidissement avant un retour en milieu extérieur pour une phase de tri des résidus en vue de leur valorisation. Les entrées et sorties des wagonnets s'effectuent par l'intermédiaire de sas pour conserver l'atmosphère inerte au sein de la zone de traitement. Les gaz émis par la transformation sont récupérés et injectés dans un brûleur dont les fumées chaudes sont réintroduites dans la zone de séchage. Les recherches et développements se sont finalement soldés par de nombreux échecs entraînant l'arrêt de l'installation et le dépôt de bilan de la société. La société Traidec, qui proposait également le développement d'un procédé de thermolyse a connu le même sort.

Quelques années plus tard, dans les années 90, le procédé Chartherm, issu de l'entreprise Beaumont SA puis racheté et piloté par la société Thermya, propose le recyclage de déchets de bois. Les initiateurs annoncent une unité de valorisation capable de traiter 1.5 t.h^{-1} de bois contaminé (quelle que soit la nature du contaminant et sa teneur dans le déchet) assurant la production de quelque 425 kg.h^{-1} de charbon épuré contenant entre 95 et 99% de carbone. L'installation est composée de trois parties représentées sur le schéma de la Figure 18.



Figure 18 : Schéma de principe du procédé Chartherm.

Les déchets sont d'abord convoyés dans un broyeur qui homogénéise la granulométrie de l'ensemble, stocké par la suite dans un silo d'alimentation. Le combustible ainsi obtenu est acheminé dans un réacteur à lit fixe en contre-courant (sens de circulation des gaz contenant un faible taux d'oxygène (< 1.5%) en provenance d'un brûleur (370°C) contraire à celui de la biomasse). Les gradients de pression et de température le long de ce réacteur permettent le déroulement de phases successives de dévolatilisation/fixation sur combustible nouvellement arrivé/craquage dans les zones les plus chaudes, assurant l'évaporation des composés organiques du bois. Les gaz émis sont envoyés vers le brûleur alimentant le générateur de chaleur. Un fonctionnement possible en mode d'auto-dégradation (sans apport énergétique externe) est ainsi annoncé. La récupération du charbon renfermant les différents composés inorganiques s'effectue par le bas du réacteur. Celui-ci est broyé en fine poudre (< 15 µm) et envoyé dans une centrifugeuse pneumatique assurant la séparation des composés minéraux. Un rendement matière de l'ordre de 30% est alors annoncé. Le titre de l'article de presse : « Thermya renaît de ses cendres » ([Broutest, 2012]), reste cependant annonciateur quant aux difficultés connues par la société avec un rachat final par Aréva en 2012.

En 2007, l'unité d'Arras nommée Arthélyse, de la société Thide Environnement, restait la seule en activité dans le domaine sur le territoire français. Après des débuts également difficiles, l'installation se veut aujourd'hui une vitrine européenne du procédé EDDITH, très répandu au Japon. Le schéma de la *Figure 19* reprend le fonctionnement global avec une première étape de broyage des déchets, suivie d'une phase de séchage. L'ensemble est ensuite introduit dans un four rotatif pour la phase de thermolyse. Les gaz issus de cette dernière sont envoyés en chambre de combustion dont les fumées servent en partie à maintenir la température du four (séchage et thermolyse). Une partie de l'énergie peut être récupérée pour divers débouchés (eau chaude, vapeur, électricité...). Les fumées sont traitées avant évacuation à l'atmosphère. La

phase solide est quant à elle récupérée dans un sas étanche dans lequel elle est refroidie et épurée (séparation et récupération des minéraux en particulier). Le charbon combustible est récupéré sous la dénomination commerciale de « Carbor® ». L'écho de la presse est cette fois-ci issue du quotidien La voix du Nord qui titre en date du 04/02/2009 : « L'usine Arthélyse est définitivement fermée : un énorme gâchis écologique » ([Crépelle, 2009]) et annonce dans un même temps le dépôt de bilan du concepteur-opérateur Thide environnement. Un certain retour en arrière est finalement déploré par le journaliste qui note que « 100 % des déchets de la CUA, de la région de Bapaume, des communautés de communes de l'Artois et du Val du Gy prennent [de nouveau] la direction de centres d'incinération et d'enfouissement ». Une mauvaise conception de l'installation semble être à l'origine de ce qui est devenu par la suite un réel gouffre financier...

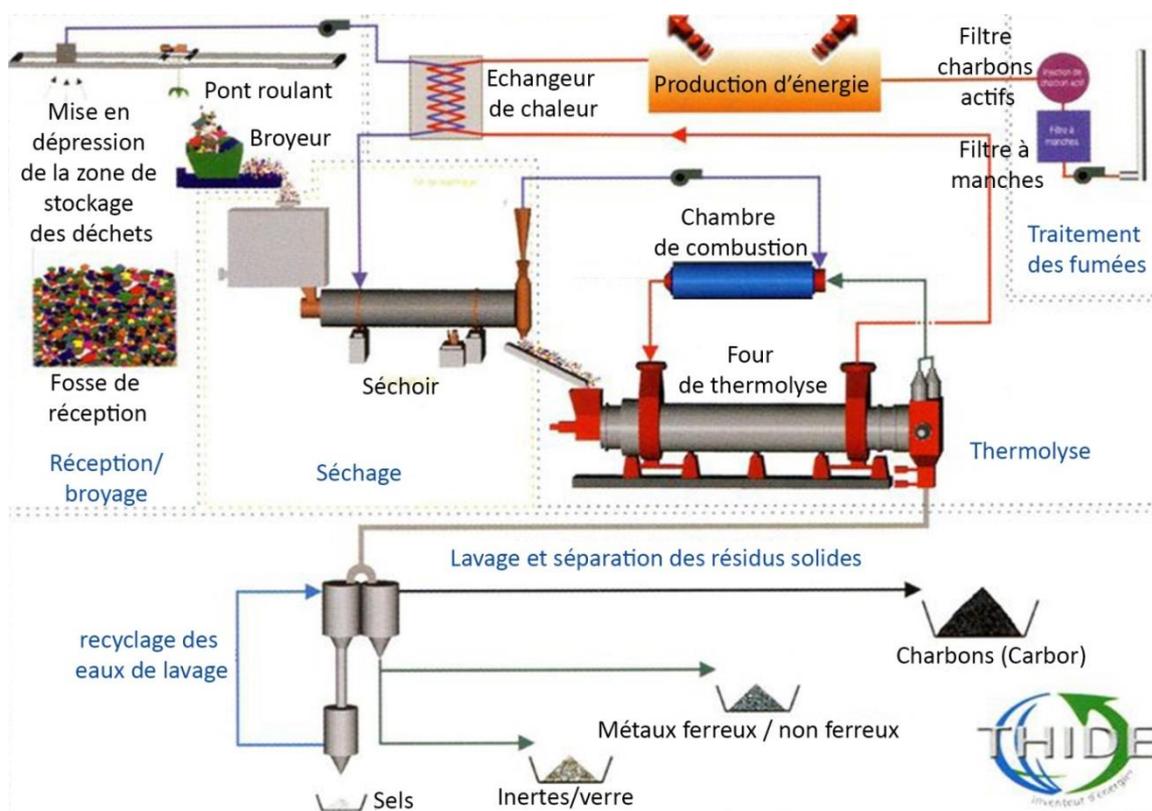


Figure 19 : Schéma de principe du procédé EDDITH de l'unité Arthélyse d'Arras.

A l'échelle internationale, le rapport de l'IEA bioenergy fait état de plusieurs technologies de torréfaction (autre nom de la thermolyse) développées par différentes sociétés (Stramproy Green Investment (SGI) aux Pays Bas, Andritz (ACB Technology) en Autriche, Andritz (ECN Torrefaction Design) au Danemark, Renogen (4EnergyInvest) en Belgique, New Biomass Energy aux Etats-Unis, etc...). Les auteurs précisent que nombre d'entre elles ont débuté par la production de simple « bois sain » torréfié. Chacune de ces technologies reste aujourd'hui au stade expérimental et ne propose toujours pas de production au sens industriel du terme. Cet avis rejoint celui donné par l'ADEME en 2006 appliqué à la thermolyse des déchets ménagers et assimilés avec l'association à « un procédé [encore] nouveau, qui n'est pas validé à l'échelle industrielle ».

4. Biomasses et bois adjuvantés

4.1. Généralités

En dehors de leur caractère renouvelable, les énergies du même nom présentent l'avantage d'un respect environnemental plus développé que la plupart des autres sources énergétiques avec en particulier un bilan neutre ou faible en carbone. Concernant la biomasse, ce carbone réémis lors de l'une ou l'autre des voies de valorisation ne fait que restituer la part stockée lors de la phase de croissance du végétal. Aucun déséquilibre entre les différentes sphères n'est ainsi initié, contrairement aux opérations menées à partir de sources fossiles par exemple. Ce constat perd cependant de sa vérocité lorsque l'on s'intéresse aux déchets qui, même s'ils restent en grande majorité constitués de cette même biomasse, font intervenir différents composés à prendre en compte lors de la transformation.

Certaines utilisations du bois requièrent la présence d'adjuvants qui assurent au matériau une fonction de protection contre des agressions extérieures ou lui confèrent de meilleures propriétés mécaniques. Dans la première catégorie, l'idée est de minimiser les effets d'attaques (insectes, champignons, rayonnement ultraviolet, humidité...) par l'application de produits de préservation. Les premiers apparus en masse restent la créosote (qui enduit bon nombre de poteaux téléphoniques et traverses de chemin de fer) ou l'arséniate de cuivre chromé (CCA) (mobilier urbain, ouvrages d'art...). Parmi les nombreux travaux traitant de la dégradation thermique de ces bois adjuvantés, [Becker et al., 2001] notent une évaporation de la créosote entre 180 et 400°C et une minéralisation entre 400 et 600°C, s'accompagnant de l'émission de nombreux composés plus ou moins lourds et toxiques, étudiés en partie par [Zhurinsk et al., 2005]. [Quirino, 2000] trouve une vitesse de dégradation maximale pour ce composé aux alentours de 280°C alors que celle pour le hêtre, également étudiée, se situe vers 400°C. Le CCA a également fait l'objet de nombreuses études reprises en grand nombre par la revue littéraire de [Hingston et al., 2001], qui met en avant les problèmes liés à la lixiviation du produit et de la pollution potentielle de l'environnement par les métaux qu'il renferme. La dégradation thermique de ce type de déchet reste le centre de nombreuses études dont celles de [Kercher & Nagle, 2001], qui tentent de le modéliser. [Hata et al., 2003] s'intéressent à la volatilité de l'arsenic et trouvent une perte de l'ordre de 20% en atmosphère inerte à 300°C. L'équipe de Helsen a consacré de nombreux travaux dans ce domaine en étudiant les comportements des oxydes d'arsenic ([Helsen & Van den Bulck, 2000; Helsen et al., 2004]) et la cinétique de pyrolyse des bois traités ([Helsen et al., 2003]) à partir d'analyses thermogravimétriques ([Helsen et al., 1999]) dans le but d'un recyclage intégral ([Helsen et al., 1998]). La catégorie des produits de finition est concernée par ces mêmes préoccupations lors de leur fin de vie (vernis, peinture...). Enfin, les « nouveaux » produits de préservation répondant à la directive biocide devront également faire l'objet de telles études de valorisation pour leur assurer un cycle de vie plus respectueux de l'environnement.

La seconde catégorie comprend majoritairement la famille des panneaux de bois, matériaux composites à base de bois et de résines. Les panneaux de particules constituent une part importante de ce gisement (de l'ordre de 1,5 millions de m³ exploitable par an en France d'après [Girods, 2008]). Les revêtements de sol stratifiés à base de ces panneaux de bois, déchets dont on propose la valorisation dans cette étude, entrent également dans ce groupe et font à ce titre l'objet du paragraphe suivant.

4.2. Revêtement de sols stratifié

Parmi les différents revêtements de sol existant, il est d'usage d'en distinguer quatre catégories selon qu'ils sont constitués de bois (exclusivement ou en partie), de textile (moquettes, tapis...), de pierre ou céramique (carrelage ou dalle) ou de caoutchouc, PVC, linoléum... (formant la classe des revêtements souples). Peu de données existent quant à la répartition de ces différents revêtements. Ces derniers relèvent d'ailleurs surtout d'études de marché destinées en priorité aux fabricants. Celle de [MSI reports, 2013] avance ainsi un

marché français de revêtements de sol intérieur s'élevant à quelques 200 millions de m² sur l'année 2012. Le secteur reste bercé par les différents événements politico-économiques de la planète. Dans le contexte morose actuel, chacune des catégories citées précédemment a connu un net repli (jusqu'à -10%), exceptée celle des sols PVC et celle des sols stratifiés dont les ventes sont restées stables (progression même pour les premiers).

La catégorie « bois » des revêtements de sol regroupe plusieurs types de produits souvent victimes d'abus de langage quant à leur dénomination. Celle de « parquet » reste ainsi réservée à un matériau exclusivement constitué de bois (et éventuellement de résines pour assembler différentes parties massives). [Leroux, 1983] en distingue quatre types regroupant ceux traditionnels en bois massif, ceux à coller, ceux contrecollés et ceux en bois de bout. Comme son nom l'indique, le terme de « stratifié » fait référence à un produit résultant de l'assemblage de plusieurs strates. Il n'est aucunement réservé à un seul type de revêtement de sol comme le laisse entendre bon nombre de personnes et peut en particulier également faire référence au groupe des parquets contrecollés cités précédemment.

La suite de l'étude s'intéresse à la catégorie particulière de revêtements de sol à base de panneaux de bois, retenue pour le procédé de valorisation proposé. Par soucis de clarté et de simplification, le matériau en question pourra être désigné sous l'appellation « revêtement de sol », abrégé en « RDS ».

En termes de RDS, l'étude de [MSI reports, 2013] avance un marché atteignant les 40 millions de m² en 2012 (Figure 20).

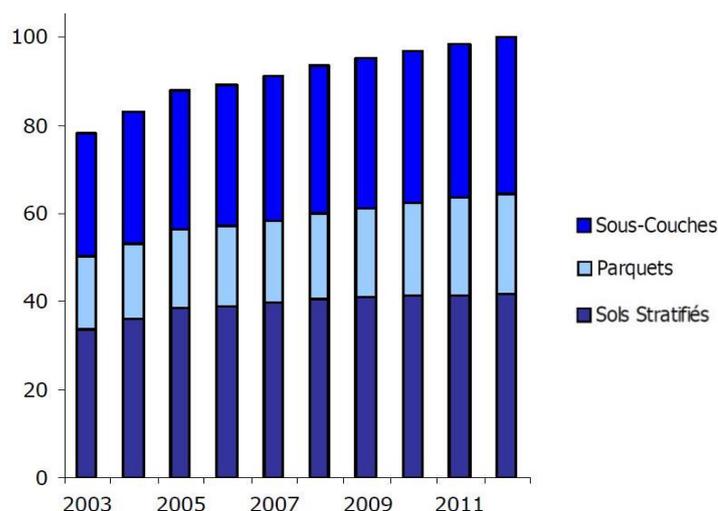


Figure 20 : Evolution du marché de certains types de revêtements de sol en France entre 2003 et 2012.

Les chiffres concernant la fin de vie du RDS sont quasiment inexistantes et apparaissent souvent sous l'appellation globale « encombrants ». Le panneau de particules connaît par exemple un suivi plus attentionné du fait de sa réutilisation potentielle dans le circuit de fabrication de ce même produit. La composition multicouche (hétérogène) du RDS rend cette voie de réutilisation difficile voire impossible. En se basant sur un principe de rénovation toujours plus actif alimenté par une société de consommation, la considération d'un facteur plus accessible a été retenue : celui de l'évolution de production/vente du produit sur ces dernières années.

La fédération européenne des fabricants de revêtements de sols stratifiés (EPLF) compte 22 membres ordinaires regroupant des entreprises localisées dans 11 pays européens. Elle annonce des ventes de ces dernières à hauteur de 460 millions de m² à travers le monde pour l'année 2012. Le graphique de la Figure 21 montre un marché relativement stable depuis 2005 au vue des différents marasmes économiques.

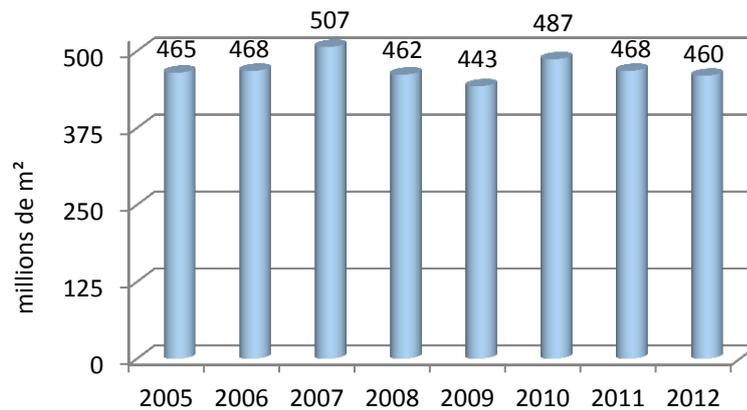


Figure 21 : Ventes mondiales de revêtements de sol produits par les entreprises membres de l'EPLF.

Le RDS est apparu dans les années 80 dans les pays scandinaves. Il a connu un développement fulgurant dès son entrée sur le marché en raison des nombreux avantages qu'il présente. Le premier est sans doute directement lié à la constitution même du matériau, présentée par la *Figure 22*.

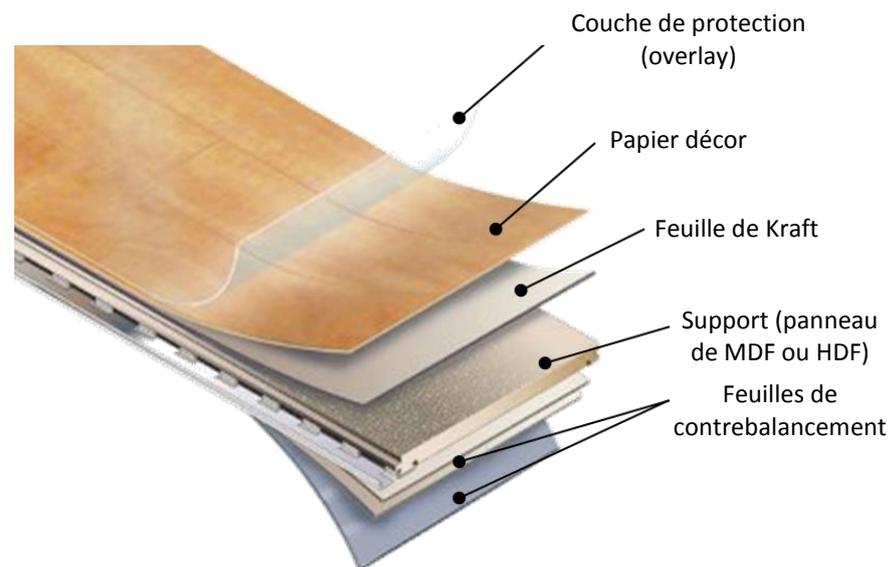


Figure 22 : Constitution d'une lame de revêtement de sol stratifiée.

L'assemblage est réalisé autour d'un support en panneau de bois (MDF ou HDF). La partie supérieure est composée d'une feuille de papier décor (imprégnée de résine) conférant l'aspect visuelle à l'ensemble, recouverte elle-même d'une seconde feuille plus fortement imprégnée de la même résine, appelée « overlay », qui assure un rôle de protection contre les actions extérieures (liquide, brûlures de cigarettes, rayures...). La partie inférieure (en contact avec le sol) comprend une ou plusieurs feuilles de contrebalancement conférant les fonctions de barrière à l'humidité, de stabilité mécanique et éventuellement d'isolation sonore au produit. La feuille de kraft, représentée sur le schéma, peut également contribuer à ces différentes fonctions mais n'est pas présente dans tous les revêtements de sol (elle ne l'est en particulier pas dans le matériau utilisé pour l'étude).

Une telle technique de constitution permet d'obtenir différentes configurations qui répondent au classement UPEC proposé par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB). Celui-ci prend en compte les effets d'Usure à la marche, de Poinçonnement (action du mobilier fixe ou mobile, chute d'objets...), du comportement à l'Eau et à l'humidité et de tenu aux agents Chimiques et produits tachant. Chaque lettre est ponctuée d'un indice numérique qui permet d'indiquer les niveaux d'exigence ou les performances du matériau attendues.

Deux techniques principales de fabrication du RDS existent selon que celle-ci est séquentielle ou continue. Dans le premier cas, les assemblages (panneau + feuilles imprégnées) sont disposés dans des presses multi-étages. L'ensemble est porté sous température et pression voulues, les produits finis sont retirés et un nouveau cycle peut débuter avec les assemblages suivants. Cette technique est appelée HPL (High Pressure laminated). La seconde, dite CPL (Continuous Pressure laminated), présente, comme son nom l'indique, l'avantage de pouvoir s'opérer en continu avec un assemblage réalisé par un passage entre galets compresseurs. Les lames de revêtement sont ensuite découpées dans les produits obtenus à l'issue de l'un ou l'autre des procédés. Les usinages spécifiques sont réalisés (rainures et languettes formant le système d'assemblage) puis vient la phase de conditionnement, facilité par des géométries parfaites, favorisant les opérations d'empilement (stockage), de manutention et de transport. Enfin, une pose aisément réalisable par le particulier, une résistance accrue aux différentes attaques du quotidien et des performances en termes de confort et d'hygiène très intéressantes restent, en plus d'un coût relativement faible, les principales raisons du succès de ce matériau (Figure 23).



Figure 23 : Différents facteurs à l'origine du succès du RDS.

Malgré une composition à forte teneur en bois, le revêtement de sol stratifié fait partie des déchets et nécessite à ce titre un traitement particulier, notamment en raison de la présence des résines et de l'azote qu'elles renferment. Le paragraphe suivant traite des problèmes liés à cet élément dans le cas d'élimination par voies traditionnelles (enfouissement et incinération notamment).

4.3. Elément azote

Isolé pour la première fois par le chimiste britannique Rutherford en 1772 et reconnu comme élément par son confrère français Lavoisier quatre ans plus tard, l'azote a été désigné comme le gaz qui prive de la vie (a « privatif » + ζωτ, du grec « vivre »). Il en est pourtant à l'origine avec le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, l'association des quatre formant d'ailleurs l'acide isocyanique qui reste l'une des molécules les plus détectées dans le milieu interstellaire [Raunier, 2003] et qui serait, d'après [Sheludyakov et al., 1994] à l'origine de la synthèse de divers composés organiques tels qu'urée, uréthanes, isocyanates, etc... qui sont des substances biologiques actives et des intermédiaires en synthèse organique. Il reste également un élément clé dans la constitution des acides aminés (qui forment les protéines) ou dans les bases azotées que l'on retrouve dans l'enchaînement des quatre nucléotides (Adénine, Thymine, Guanine et Cytosine) codifiant l'acide désoxyribonucléique (ADN). Sur Terre, sa présence sous différentes formes est schématisée par le cycle représenté sur la *Figure 24*. La principale source reste l'atmosphère avec la molécule de diazote qui représente près de 80% de la masse d'air. Les échanges entre les différentes sphères (atmo-, litho-, hydro- et bio- sphère) sont orchestrés par des bactéries ou des réactions chimiques assurant le passage d'une forme azotée à une autre. L'azote fait également son apparition dans la chaîne alimentaire avec une ingestion par les hétérotrophes que nous sommes, rendue possible par la transformation de l'azote minéral (ammoniacal, nitrate, nitrite) en azote organique par les organismes autotrophes (végétaux, bactéries...). Une partie des changements de forme de l'azote peut également être le résultat de phénomènes naturels (éruptions volcaniques, foudre, incendies de forêts...) ou liés aux activités humaines (combustion d'énergies fossiles, fertilisation...).

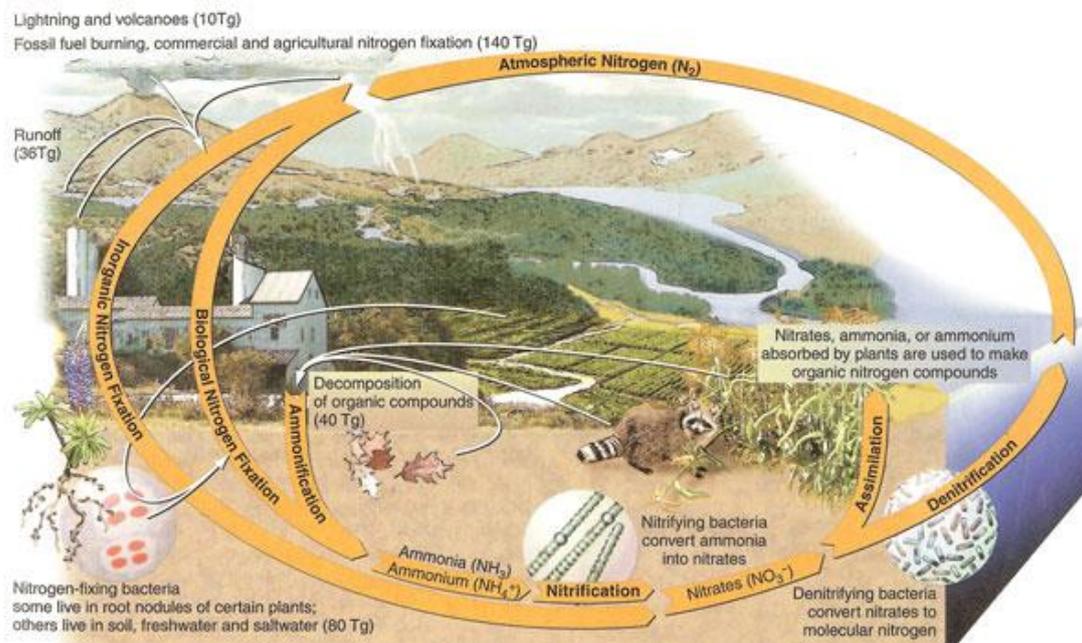


Figure 24 : Cycle de l'azote sur entre les différentes sphères de la planète.

Lorsqu'il n'est pas sous forme de diazote, l'atome d'azote peut être lié à un atome d'hydrogène (ions ammonium ou amidure, acide azoïque, hydrazine ou amines (primaires ou secondaires)), de carbone (sous formes aliphatiques tels qu'amines, amides, imines, nitriles... ou aromatiques tels que pyridine, pyrrole, aniline...) ou d'oxygène, pour former l'un de ses oxydes qui font l'objet du paragraphe suivant.

4.4. Oxydes d'azote

4.4.1. Généralités

Parmi les oxydes d'azotes répertoriés dans le *Tableau 2*, le protoxyde d'azote (N_2O) reste le composé le plus abondant dans l'atmosphère (de l'ordre du ppm). Relativement stable, sa destruction se déroule préférentiellement dans la couche stratosphérique. Les études des mécanismes dans la troposphère, plus proche de la planète, s'intéressent davantage aux autres composés azotés, plus réactifs.

Tableau 2 : Les différents oxydes d'azote.

Nombre d'oxydation	Formule	Nom
+1	N_2O	Oxyde nitreux (protoxyde d'azote)
+2	NO	Monoxyde d'azote (Oxyde nitrique)
+3	N_2O_3	Trioxyde d'azote
+4	NO_2	Dioxyde d'azote
+4	N_2O_4	Peroxyde d'azote
+5	N_2O_5	Pentoxyde d'azote

Le monoxyde et le dioxyde d'azote (respectivement NO et NO_2) sont communément désignés par le terme générique de NO_x en raison du passage très rapide et très fréquent d'une forme à l'autre. Ces deux espèces sont également les plus abondantes parmi les oxydes d'azote. Le passage de l'une à l'autre se déroule dans la troposphère sous l'influence du rayonnement solaire (photolyse). La molécule de NO_2 ainsi formée participe à un second cycle, dit de dénoxydation, liant l'acide nitrique (HNO_3) et le radical NO_3 , représenté sur la *Figure 25*, issue des travaux de [Saiz-Lopez et al., 2007]. Les différents composés de ce cycle assurent finalement une fonction de stockage des NO_x qu'ils peuvent restituer d'où leur dénomination de « réservoirs » rassemblés sous le terme de NO_y . La partie complémentaire des NO_y regroupe l'ensemble des oxydes d'azote exceptés les NO_x (NO et NO_2).

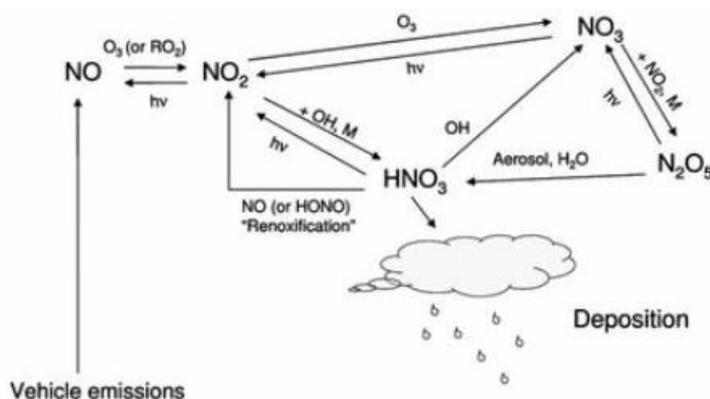


Figure 25 : Mécanisme réactionnel des NO_x et de leurs réservoirs ($+\text{NO}_y$) dans la troposphère.

4.4.2. Sources

Les activités bactériennes du sol et les phénomènes chimiques atmosphériques décrits auparavant assurent un équilibre du cycle de l'azote et parviennent à intégrer les quelque 10 millions de tonnes de NO_x produites naturellement (sols + foudre) chaque année [DELMAS et al., 2010]. A l'échelle de la région Ile de

France, la partie naturelle (végétaux et sols) a représenté à peine 200 ppm de l'ensemble des NOx émis en 2008 (Airparif). La partie anthropique est donnée par la *Figure 26*. Le trafic routier (combustion dans les moteurs, évaporation de carburant et usure des équipements tels que freins, pneus et voirie) apparaît nettement en tête avec la moitié des émissions de NOx (2/3 pour la capitale seule). Viennent ensuite les secteurs résidentiel et tertiaire (chauffage et production d'eau chaude principalement) responsables d'un quart des émissions. Le dernier quart est partagé entre transports autres que routier (fluvial, ferroviaire et aérien), industrie, agriculture, énergie... Le traitement des déchets apparaît à hauteur de 2%. Cette répartition dépend évidemment de l'endroit considéré (ville, campagne, zone industrielle, climat...). A titre comparatif, l'Agence Européenne de l'Environnement présente celle à l'échelle européenne (membres de l'organisation) apparaissant sur la *Figure 27*. Le transport dans sa globalité représente toujours la majeure partie (routier notamment) suivi des domaines énergétiques (production, distribution et utilisation) et des secteurs résidentiel et tertiaire.

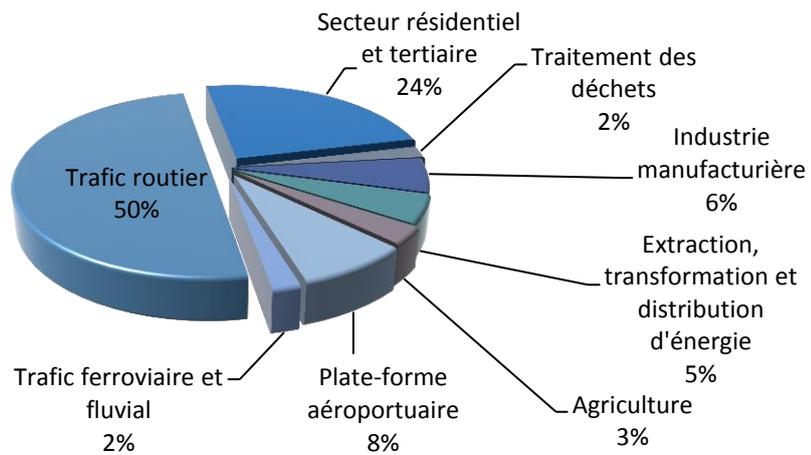


Figure 26 : Emissions de NOx en 2008 dans la région Ile-de-France (Airparif).

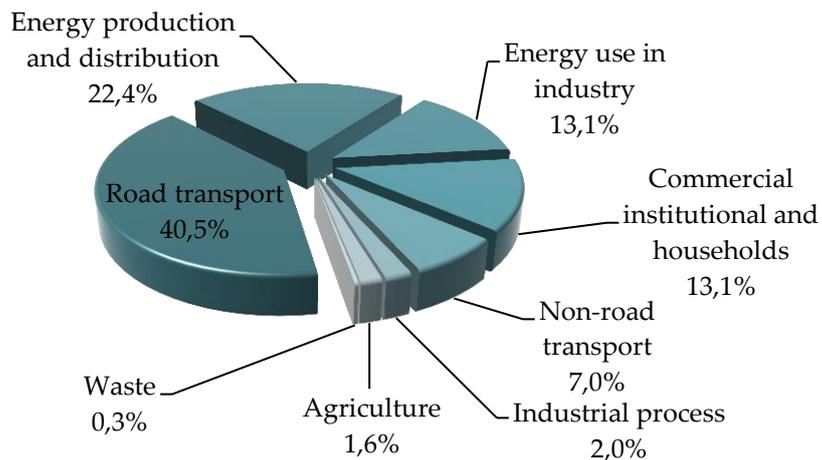


Figure 27 : Emission de NOx dans les pays membres de l'AEE.

4.4.3. Impacts sur la santé et l'environnement

Les impacts des NOx sur Terre sont la conséquence d'effets directs et indirects.

La partie indirecte revêt de multiples aspects et reste probablement la source de la majeure partie des inquiétudes environnementales pour les décennies à venir. Elle a pour origine la formation des autres composés

formés dans les cycles décrits au paragraphe précédent. Un dérèglement de ces derniers entraîne effectivement la rupture des équilibres naturels avec des conséquences non négligeables sur la santé et l'environnement.

Parmi ces composés, l'ozone joue un rôle important dans le phénomène de l'effet de serre, schématisé sur la *Figure 28*, issue de l'étude de [McMullan, 2002]. Les gaz en présence (dits Gaz à Effet de Serre, GES), assurent une régulation entre l'énergie solaire reçue par la Terre et celle réémise vers l'espace. Ainsi, seule la moitié du rayonnement en provenance du soleil atteint la surface terrestre, l'autre moitié étant soit réfléchi directement dans l'espace (30%) soit absorbée par l'atmosphère (20%). Dans un deuxième temps, l'atmosphère emmagasine à nouveau une part de l'énergie des rayons réfléchis par la Terre, en laisse une partie regagner l'espace et en réfléchit une autre vers la planète qui se voit ainsi régulée en température. Ce phénomène a été l'une des conditions nécessaires à l'apparition de la vie sur Terre et au développement des différents écosystèmes qui s'en est suivi.

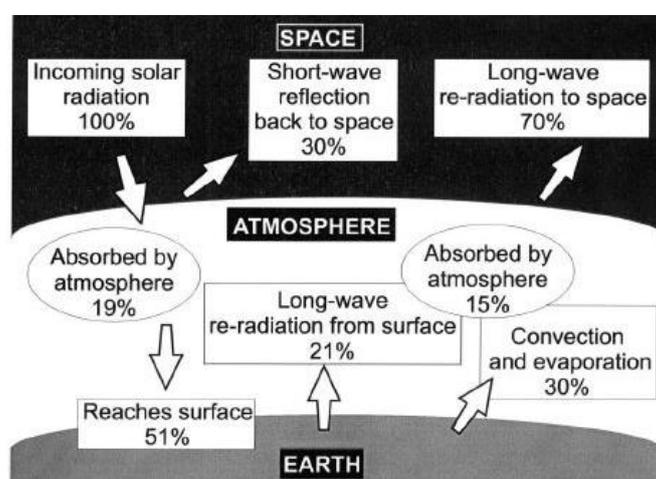


Figure 28 : Schématisation du trajet du rayonnement solaire à l'origine du phénomène de l'effet de serre.

Le lien entre les émissions de NO_x et la production d'ozone a fait l'objet de nombreuses études dont celle de [Mauzerall et al., 2005] qui proposent la mise au point d'un modèle incluant les impacts sur la santé de l'homme et un aspect économique avec les coûts engendrés par ces phénomènes de pollution. Ils décrivent l'ozone comme un élément polluant formé dans la troposphère à partir d'une série complexe de réactions régies par l'énergie solaire (rayonnement) entre les NO_x, le CO, les Composés Organiques Volatils (COV) (hydrocarbures principalement) et le CH₄. [Sillman et al., 1990] proposent des explications aux perturbations susceptibles d'apparaître dans le cycle de l'ozone. Ils mettent ainsi en avant la difficulté de régulation qui peut exister dans des régions où la concentration en NO_x est élevée (centre-ville, zones industrielles,...) avec pour conséquence une présence en hydrocarbures en défaut, facteur limitant des réactions chimiques du cycle. De même, une région peu émettrice de NO_x (rurale, par exemple, avec une production d'isoprène importante (hydrocarbure naturel issu du règne végétal), peut avoir comme conséquence la diminution de la formation d'ozone. A plus grande échelle, ces phénomènes sont responsables de ce que l'on appelle communément les « trous » dans la couche d'ozone qui laissent passer davantage de rayons solaires (ultra-violet notamment). Brûlures superficielles, vieillissement prématuré voire développement de cancer de la peau ([Diepgen & Mahler, 2002; Jones, 2013; Slaper et al., 1996; Valacchi et al., 2005]...), conjonctivites ([Cakmak et al., 2002; Schein et al., 1995]...), cataractes ([Dobson, 2005; West et al., 2005]...), etc... sont autant de conséquences qui s'expriment directement chez l'homme. Les impacts sur l'environnement n'en sont pas moins négligeables avec en premier lieu une réduction des activités photosynthétiques pouvant entraîner une modification des organismes

aquatiques ([Häder & Sinha, 2005; Prézelin et al., 1994; Rousseaux et al., 1999]...) à la réduction des activités du plancton, premier maillon des chaînes alimentaires aquatiques [Cullen & Neale, 1994; Vincent & Roy, 1993]... nuancent cependant ces propos en concluant leur revue par le fait que la destruction de la couche d'ozone et le rayonnement plus intensif des UVB qui en découle, ne représenteraient pas une menace directe sur les activités photosynthétiques et conseillent d'ailleurs une focalisation des études sur les conséquences en termes de métabolisme des végétaux.

A l'inverse, un déséquilibre entraîné par des émissions massives de NO_x (cf *Figure 25*) peut être à l'origine d'une surproduction d'ozone, gaz irritant provoquant des irritations de l'appareil respiratoire. [Strickland et al., 2010] ont ainsi confronté le nombre d'hospitalisations d'enfants pour des problèmes respiratoires sur une dizaine d'années aux concentrations de polluants dans l'air (dont l'ozone) provenant de la circulation. Ils concluent sur une corrélation forte entre les épisodes asthmatiques pédiatriques et ceux dits de « pics d'ozone », surtout en période estivale. Une concentration d'ozone supérieure à la normale contribue également à l'accroissement de l'activité de l'effet de serre avec comme conséquence principale une augmentation de la température de la surface du globe.

En dehors de l'ozone, des perturbations du cycle des NO_x peuvent déplacer les équilibres et entraîner, outre des surproductions de NO₂ (cf impacts directs des NO_x), la formation en grande quantité d'acide nitrique. Le schéma de la *Figure 29*, issue du livre de [Perman, 2003] montre la formation d'acides à partir des NO_x et des SO_x (oxydes de soufre) : acide respectivement nitrique et sulfurique. Le caractère fort de ces derniers entraîne leur dissociation totale en présence d'eau (humidité atmosphérique) dont les produits retombent sur Terre sous forme de pluies acides. Contrairement aux retombées dites sèches qui apparaissent sur des distances de l'ordre du kilomètre, celles humides, sous forme de précipitations, peuvent être séparées de quelque 100 km du point d'émission de leurs précurseurs.

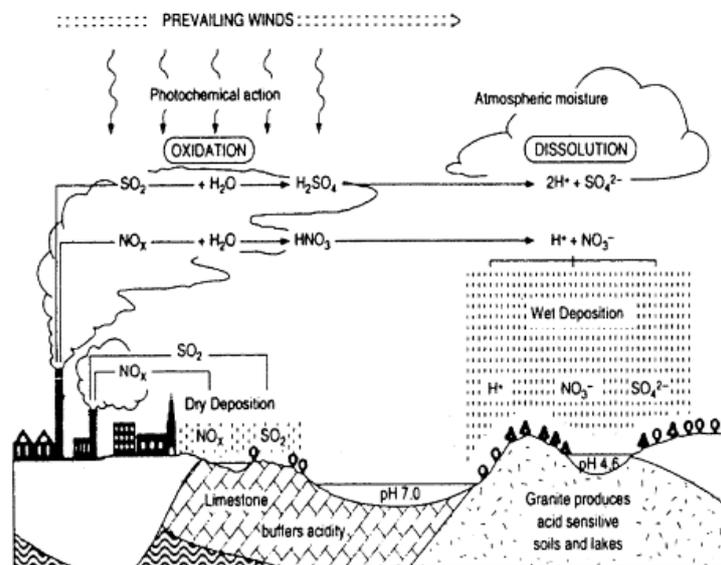


Figure 29 : Formation des composés à l'origine des pluies acides ([Perman, 2003]).

[Dincer & Rosen, 1998] et [Singh & Agrawal, 2007] listent quelques-uns des effets néfastes sur l'environnement des pluies acides : acidification des lacs, rivières et nappes phréatiques [Schindler, 1988], bouleversement des activités enzymatiques ([Ling et al., 2010; Ruuhola et al., 2009]...), toxicité dans les végétaux par excès d'acide [Cape, 1993], perturbations dans le milieu aquatique (piscicole notamment) ([Driscoll et al., 2001; Freda, 1986]...), conséquences sur les forêts et l'agriculture en général ([Chen et al., 2013; DeHayes et al.,

1999; Sheppard et al., 2001]...), altération de matériaux de construction : métal, pierre... ([Bernardi et al., 2009; Chen et al., 2013]...).

L'acide nitreux, composé actif de l'effet de serre, fait également partie des composés nocifs en cas de forte présence. De manière générale, la teneur atmosphérique croît de 0.2 à 0.3% par an ([Blake et al., 1998; Zander et al., 1994]...). [Hirsch et al., 2006] avancent une augmentation moyenne des sources annuelles dues aux activités humaines de l'ordre de 40 à 50 % par rapport à la période préindustrielle (~ 1850). Ces sources anthropogéniques émanent pour la plupart de l'agriculture avec entre autre l'utilisation de fertilisants ([Rahn & Wahlen, 2000; Röckmann et al., 2003; Snyder et al., 2009]...). Les conséquences écologiques des retombées des composés azotés ne sont pas négligeables avec notamment des risques d'eutrophisation et de dégradation de la biodiversité ([Bergström & Jansson, 2006; Jaworski et al., 1997]...).

5. Objectifs de l'étude

Les quelques points repris au fil de cette partie contextuelle permettent de soulever différents aspects du leitmotiv de nos sociétés actuelles : comment vivrons-nous demain ? Les inquiétudes concernant le centre névralgique qu'est l'énergie apparaissent clairement avec les tendances affichées en termes d'évolution démographique et de potentiel énergétique (en fonction des disponibilités en ressources fossiles), pour ne citer que les principales. L'évolution schématisée des deux courbes représentant chacun de ces deux paramètres (Figure 30) permet de faire apparaître les objectifs de la plupart des études actuelles qui tentent de mettre en place une véritable transition énergétique. En considérant le scénario démographique le plus probable, il s'agit effectivement de contrer la diminution continue des ressources (fossiles) dans un but de pérennisation d'un potentiel énergétique suffisant aux besoins de la population. Les travaux présentés dans ce rapport apportent une contribution à cette transition dont les objectifs sont matérialisés par la flèche sur le schéma de la Figure 30.

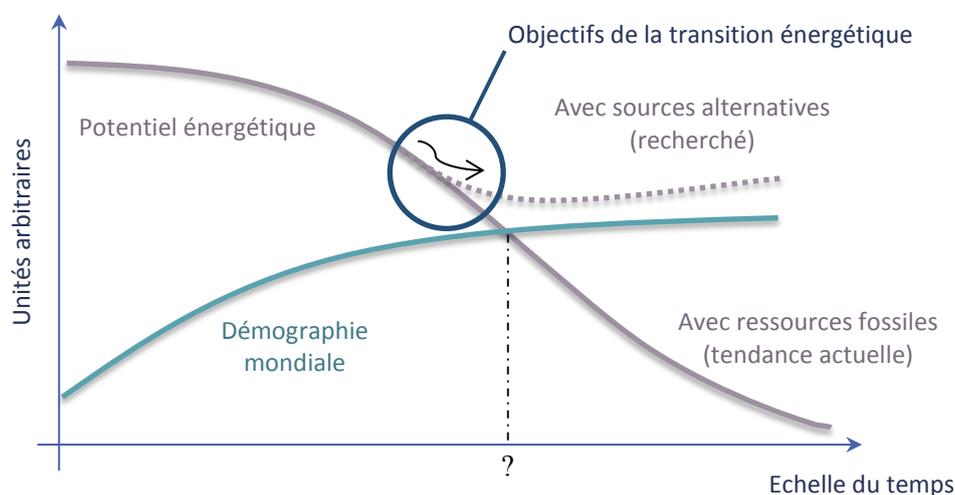


Figure 30 : Contexte général de l'étude proposée.

Cette transition ne peut guère s'opérer que par une diversification des sources de production. L'étude proposée ici s'inscrit dans ce cadre de recherche d'alternatives et s'intéresse à un gisement au potentiel fort intéressant : les déchets. L'abandon progressif des méthodes d'enfouissement s'est accompagné d'une augmentation des centres d'incinération. L'efficacité de cette technologie reste souvent impactée par des coûts importants du fait des techniques de dépollution à mettre en place pour assurer une valorisation responsable

sans mettre en danger l'homme et son environnement. Ce constat est en partie à l'origine des nombreux projets de valorisation sous d'autres formes dont le fonctionnement de certains a été détaillé précédemment.

L'étude détaillée dans ce rapport propose un schéma de valorisation original fondée sur les travaux antérieurs de [Quirino, 2000] et [Girods, 2008]. Elle s'intéresse à la partie des déchets à base de biomasse intégrant différents adjuvants, renfermant notamment des composés azotés. A l'issue des travaux cités précédemment, réalisés à partir de différents bois pollués (panneaux, bois traités...), la diversification des ressources en vue d'un enrichissement du gisement potentiel constitue un premier objectif. L'étude rapportée ici s'intéresse ainsi à la classe des revêtements de sol stratifiés présentés dans le paragraphe précédent.

La maîtrise d'un procédé en termes de respect de l'environnement requiert nécessairement une démarche préliminaire de compréhension des mécanismes de formation des éléments potentiellement nuisibles. L'un des objectifs des travaux reprend ce point important.

La diversification des voies de valorisation envisagée reste l'un des points clés du procédé proposé. Au-delà d'une recherche axée sur une valorisation énergétique, l'étude attache à ce titre un intérêt particulier aux développements de valorisations matière envisageables. Un tel objectif permet au procédé de répondre de manière complète aux directives nationales et européennes en termes de gestion de déchets présentées précédemment.

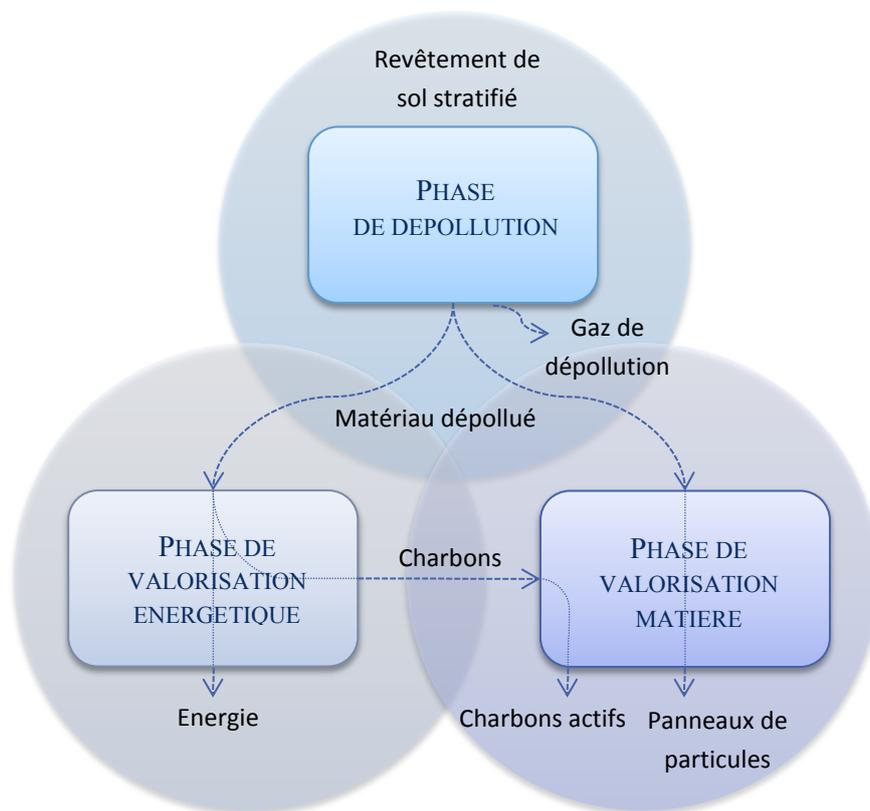


Figure 31 : Schéma du procédé de valorisations énergétique et matière proposé.

Pour reprendre les différents objectifs annoncés, ce mémoire adopte un schéma original en deux parties principales, calqué sur celui du procédé illustré sur la *Figure 31*. L'étude s'articule donc autour des points principaux suivants :

- ✓ Une première partie consacrée à la phase dite de dépollution du procédé avec une finalité d'obtention d'un matériau à la fois « propre » accompagnée de pertes énergétiques et matière les plus réduites possibles.

- ✓ Une seconde partie de valorisation du matériau dépollué, scindée en trois sous-parties traitant de chacune des voies de valorisation proposées :
 - La première visant à récupérer l'énergie du combustible dépollué par une pyrolyse à haute température, avec la recherche des paramètres optimisant cette étape,
 - La seconde traite de la voie de valorisation matière en s'intéressant à la fabrication de panneaux de particules à partir de revêtement de sol stratifiés « dépollués » issu de la première étape du procédé,
 - La dernière propose l'étude de la production de charbons actifs à partir des résidus carbonés solides de la phase de valorisation énergétique, permettant l'obtention d'un second produit à forte valeur ajoutée.

Les conclusions de l'étude sont rapportées dans une ultime partie du même nom qui suggère également un ensemble de perspectives intéressantes susceptibles d'apporter des compléments aux travaux présentés.

Page blanche

6. Références bibliographiques

- ADEME, (2002)**, Le traitement thermique des déchets ménagers, bilan des 42 opérations françaises aidées.
- Becker L., Matuschek G., Lenoir D. et Kettrup A., (2001)**, Thermal degradation of wood treated with creosote, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **57**, 15-36.
- Bergström A.-K. et Jansson M., (2006)**, Atmospheric nitrogen deposition has caused nitrogen enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere, *Global Change Biology*, **12**, 635-643.
- Bernardi E., Chiavari C., Lenza B., Martini C., Morselli L., Ospitali F. et Robbiola L., (2009)**, The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain, *Corrosion Science*, **51**, 159-170.
- Blake D. R., Butler J. H., Fahey D. W., Harnisch J., Hartley D., Hurst D. F., Jones N. B., Maiss M., McCulloch A. et Montzka S. A., (1998)**, Long-Lived Ozone-Related Compounds, *Scientific assessment of ozone depletion, 1998*, **1**.
- Broutest B., (2012)**, Thermya renaît de ses cendres, *Sud Ouest*.
- Cakmak S., Dales R. E., Burnett R. T., Judek S., Coates F. et Brook J. R., (2002)**, Effect of airborne allergens on emergency visits by children for conjunctivitis and rhinitis, *The Lancet*, **359**, 947-948.
- Cape J. N., (1993)**, Direct damage to vegetation caused by acid rain and polluted cloud: Definition of critical levels for forest trees, *Environmental Pollution*, **82**, 167-180.
- Chen M.-C., Wang K. et Xie L., (2013)**, Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack, *Engineering Failure Analysis*, **27**, 272-285.
- Crépelle E., (2009)**, L'usine Arthélyse est définitivement fermée : un énorme gâchis écologique, *La Voix du Nord*.
- Cullen J. J. et Neale P. J., (1994)**, Ultraviolet radiation, ozone depletion, and marine photosynthesis, *Photosynthesis Research*, **39**, 303-320.
- DeHayes D. H., Schaberg P. G., Hawley G. J. et Strimbeck G. R., (1999)**, Acid rain impacts on calcium nutrition and forest health, *BioScience*, **49**, 789-800.
- Delmas R., Paulin M., Puppo P. et Serca D., (2010)**, Les oxydes d'azote (NOx-NOy), *OMER7 A*.
- Diepgen T. I. et Mahler V., (2002)**, The epidemiology of skin cancer, *British Journal of Dermatology*, **146**, 1-6.
- Dincer I. et Rosen M. A., (1998)**, A worldwide perspective on energy, environment and sustainable development, *International Journal of Energy Research*, **22**, 1305-1321.
- Dobson R., (2005)**, Ozone depletion will bring big rise in number of cataracts, *BMJ : British Medical Journal*, **331**, 1292.
- Driscoll C. T., Lawrence G. B., Bulger A. J., Butler T. J., Cronan C. S., Eagar C., Lambert K. F., Likens G. E., Stoddard J. L. et Weathers K. C., (2001)**, Acidic deposition in the northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies, *BioScience*, **51**, 180-198.
- Freda J., (1986)**, The influence of acidic pond water on amphibians: A review, *Water, Air, and Soil Pollution*, **30**, 439-450.
- Girods P., (2008)**, Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- Goemans M., Clarysse P., Joannès J., Clercq P. De, Lenaerts S., Matthys K. et Boels K., (2004)**, Catalytic NOx reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation, *Chemosphere*, **54**, 1357-1365.
- Häder D.-P. et Sinha R. P., (2005)**, Solar ultraviolet radiation-induced DNA damage in aquatic organisms: potential environmental impact, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **571**, 221-233.

- Hata T., Bronsveld P. ., Vystavel T., Kooi B. ., Hosson J. T. . De, Kakitani T., Otono A. et Imamura Y., (2003), Electron microscopic study on pyrolysis of CCA (chromium, copper and arsenic oxide)-treated wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 635-643.
- Helsen L. et Bulck E. Van den, (2000), Metal behavior during the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood waste, *Environmental science & technology*, **34**, 2931-2938.
- Helsen L., Bulck E. Van den et Hery J. ., (1998), Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis, *Waste Management*, **18**, 571-578.
- Helsen L., Bulck E. Van den, Mullens S. et Mullens J., (1999), Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **52**, 65-86.
- Helsen L., Bulck E. Van den, Bael M. K. Van et Mullens J., (2003), Arsenic release during pyrolysis of CCA treated wood waste: current state of knowledge, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 613-633.
- Helsen L., Bulck E. Van den, Bael M. K. Van, Vanhoyland G. et Mullens J., (2004), Thermal behaviour of arsenic oxides (As₂O₅ and As₂O₃) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon), *Thermochimica Acta*, **414**, 145-153.
- Hingston J. A., Collins C. D., Murphy R. J. et Lester J. N., (2001), Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review, *Environmental Pollution*, **111**, 53-66.
- Hirsch A. I., Michalak A. M., Bruhwiler L. M., Peters W., Dlugokencky E. J. et Tans P. P., (2006), Inverse modeling estimates of the global nitrous oxide surface flux from 1998-2001, *Global Biogeochemical Cycles*, **20**, n/a-n/a.
- Jaworski N. A., Howarth R. W. et Hetling L. J., (1997), Atmospheric Deposition of Nitrogen Oxides onto the Landscape Contributes to Coastal Eutrophication in the Northeast United States, *Environmental Science & Technology*, **31**, 1995-2004.
- Jones R. R., (2013), Ozone depletion and cancer risk, *Lancet*, **8556**, 443-446.
- Kercher A. K. et Nagle D. C., (2001), TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste, *Wood Science and Technology*, **35**, 325-341.
- Khan A. A., Jong W. de, Jansens P. J. et Spliethoff H., (2009), Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Processing Technology*, **90**, 21-50.
- Leroux C., (1983), Parquets et revêtements de sol en bois, *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse*.
- Ling D.-J., Huang Q.-C. et Ouyang Y., (2010), Impacts of simulated acid rain on soil enzyme activities in a latosol, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **73**, 1914-1918.
- Mauzerall D. L., Sultan B., Kim N. et Bradford D. F., (2005), NO_x emissions from large point sources: variability in ozone production, resulting health damages and economic costs, *Atmospheric Environment*, **39**, 2851-2866.
- McMullan J. T., (2002), Refrigeration and the environment — issues and strategies for the future, *International Journal of Refrigeration*, **25**, 89-99.
- MSI reports, (2013), Marché des Revêtements de Sol Intérieur en France - Nouvelles tendances et prévisions.
- Perman R., (2003), Natural Resource and Environmental Economics, ed. Pearson Education.
- Prézelin B. B., Boucher N. P. et Smith R. C., (1994), Marine primary production under the influence of the Antarctic ozone hole: Icecolors '90. In *Antarctic Research Series* C.S. Weiler, et P.A. Penhale, éd. American Geophysical Union, Washington D. C. p 159-186.
- Quirino W. F., (2000), Valorisation énergétique de déchets de bois par pyrolyse étagée, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré NANCY I.

- Rahn T. et Wahlen M., (2000)**, A reassessment of the global isotopic budget of atmospheric nitrous oxide, *Global Biogeochemical Cycles*, **14**, 537-543.
- Raunier S., (2003)**, Etude par spectrométrie IRTF de la réactivité de l'acide isocyanique (HNCO) avec des glaces composées d'eau et d'ammoniac: Production spontanée de l'ion OCN⁻ dans le milieu interstellaire, Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Röckmann T., Kaiser J. et Brenninkmeijer C. A. M., (2003)**, The isotopic fingerprint of the pre-industrial and the anthropogenic N₂O source, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **3**, 315-323.
- Rousseaux M. C., Ballaré C. L., Giordano C. V., Scopel A. L., Zima A. M., Szwarcberg-Bracchitta M., Searles P. S., Caldwell M. M. et Díaz S. B., (1999)**, Ozone depletion and UVB radiation: Impact on plant DNA damage in southern South America, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **96**, 15310-15315.
- Ruuhola T., Rantala L. M., Neuvonen S., Yang S. et Rantala M. J., (2009)**, Effects of long-term simulated acid rain on a plant-herbivore interaction, *Basic and Applied Ecology*, **10**, 589-596.
- Saiz-Lopez A., Notario A., Albaladejo J. et McFiggans G., (2007)**, Seasonal Variation of NO_x Loss Processes Coupled to the HNO₃ Formation in a Daytime Urban Atmosphere: A Model Study, *Water, Air, and Soil Pollution*, **182**, 197-206.
- Schein O. D., Vicencio C., Muñoz B., Gelatt K. N., Duncan D. D., Nethercott J., Honeyman J., Koren H. S. et West S., (1995)**, Ocular and dermatologic health effects of ultraviolet radiation exposure from the ozone hole in southern Chile., *American journal of public health*, **85**, 546-550.
- Schindler D. W., (1988)**, Effects of acid rain on freshwater ecosystems, *Science (Washington)*, **239**, 149-157.
- Sheludyakov Y. L., Shubareva F. Z. et Golodov V. A., (1994)**, Quantitative Determination of Isocyanic Acid in Solutions by Means of Titration and IR Spectroscopy, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **67**, 1081-1082.
- Sheppard L. J., Crossley A., Parrington J., Harvey F. J. et Cape J. N., (2001)**, Effects of Simulated Acid Mist on a Sitka Spruce Forest Approaching Canopy Closure: Significance of Acidified Versus Non-Acidified Nitrogen Inputs, *Water, Air, and Soil Pollution*, **130**, 953-958.
- Sillman S., Logan J. A. et Wofsy S. C., (1990)**, The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *Journal of Geophysical Research*, **95**, 1837-1851.
- Singh A. et Agrawal M., (2007)**, Acid rain and its ecological consequences, *Journal of Environmental Biology*, **29**, 15.
- Slaper H., Velders G. J. M., Daniel J. S., Gruijl F. R. de et Leun J. C. van der, (1996)**, Estimates of ozone depletion and skin cancer incidence to examine the Vienna Convention achievements, *Nature*, **384**, 256-258.
- Snyder C. S., Bruulsema T. W., Jensen T. L. et Fixen P. E., (2009)**, Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **133**, 247-266.
- Strickland M. J., Darrow L. A., Klein M., Flanders W. D., Sarnat J. A., Waller L. A., Sarnat S. E., Mulholland J. A. et Tolbert P. E., (2010)**, Short-term Associations between Ambient Air Pollutants and Pediatric Asthma Emergency Department Visits, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, **182**, 307-316.
- Valacchi G., Fortino V. et Bocci V., (2005)**, The dual action of ozone on the skin, *The British journal of dermatology*, **153**, 1096-1100.
- Vincent W. F. et Roy S., (1993)**, Solar ultraviolet-B radiation and aquatic primary production: damage, protection, and recovery, *Environmental Reviews*, **1**, 1-12.
- West S. K., Longstreth J. D., Munoz B. E., Pitcher H. M. et Duncan D. D., (2005)**, Model of risk of cortical cataract in the US population with exposure to increased ultraviolet radiation due to stratospheric ozone depletion, *American journal of epidemiology*, **162**, 1080-1088.

Zander R., Demoulin P. et Mahieu E., (1994), Monitoring of the atmospheric burdens of CH₄, N₂O, CO, CHClF₂ and CF₂Cl₂ above Central Europe during the last decade, *Environmental monitoring and assessment*, **31**, 203-209.

Zhurinsh A., Zandersons J. et Dobele G., (2005), Slow pyrolysis studies for utilization of impregnated waste timber materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 439-444.

ÉTAPE DE DEPOLLUTION

[Nature provides a free lunch, but only if we control our appetites.]

William RUCKELSHAUS
Homme politique états-unien (1932 -)

INTRODUCTION A L'ETAPE DE DEPOLLUTION

Dans l'optique du respect de la dimension de préservation de l'environnement, la mise en place d'un procédé de valorisation (énergétique ou matière) à partir de déchets fait systématiquement appel à la prise de précautions supplémentaires en comparaison avec un procédé à partir de matières premières saines telles que le bois par exemple.

La partie contextuelle précédente montre que ces précautions à prendre pour le cas particulier de la valorisation du revêtement de sol stratifié concernent avant tout la maîtrise de l'élément azote, dont la préoccupation principale lors de la traditionnelle voie d'élimination par incinération reste la formation des NOx.

Cette partie, qui traite de la phase initiale de dépollution du procédé proposé, apporte des réponses à la problématique suivante :

Quels sont les paramètres du traitement qui permettent d'obtenir un matériau présentant à la fois un minimum d'azote et un maximum d'énergie ?

Les aspects scientifique et industriel sont abordés à travers des objectifs de compréhension du devenir de l'élément azote lors du traitement et une étude de transférabilité des paramètres de dépollution retenus à une échelle supérieure avec l'intégration d'un dispositif arborant un fonctionnement semi-continu est réalisée.

Page blanche

1. Etat de l'art

1.1. Matériaux

La nature des différents composants d'un matériau influence de manière plus ou moins directe son comportement lors de sa dégradation thermique. L'étude de la constitution de ceux-ci reste donc sans conteste l'une des clés pour comprendre les phénomènes de décomposition en jeu. Cette étude fait l'objet de la première partie de l'état de l'art, à travers la description des principaux matériaux du RDS : le bois et les résines.

1.1.1. Bois

- Croissance et anatomie

Constituant principal du RDS, le bois est un matériau dont la structure, relativement complexe, reste à l'origine de nombreuses caractéristiques qui lui sont propres. L'hétérogénéité, sans doute la plus marquante à l'échelle macroscopique, est intimement liée à la présence des différents éléments structuraux du matériau et à leur enchevêtrement. Elle s'exprime notamment par un phénomène de variabilités intra et interspécifiques. Les propriétés intrinsèques du matériau sont soumises à son caractère anisotrope, permettant une répartition de chacune des grandeurs selon les trois plans principaux (transversal, tangentiel et radial) représentés sur la *Figure 32*.

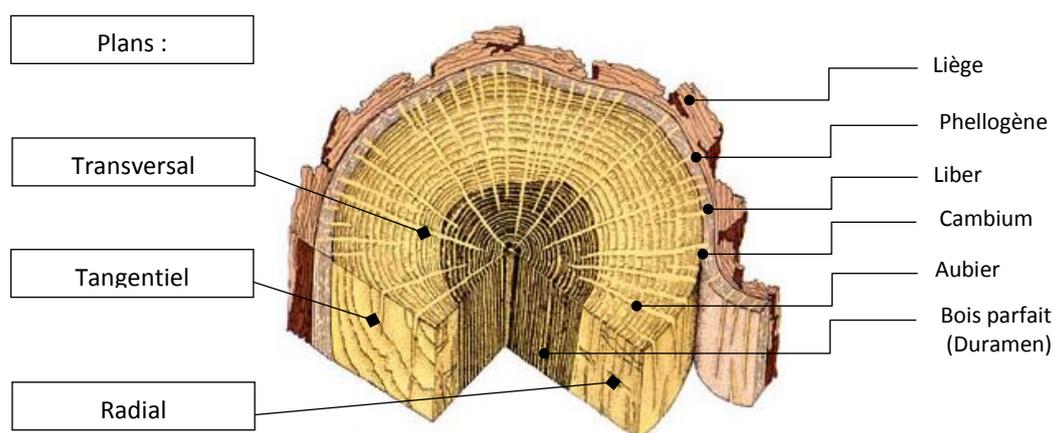


Figure 32 : Les différents plans et couches anatomiques du bois.

De manière générale, comme pour tout végétal, le développement de l'arbre fait intervenir la photosynthèse, processus bioénergétique permettant, comme son nom l'indique, la synthèse de matière organique (sucres notamment) à partir d'eau, de matières minérales (sels), de CO_2 et de lumière. Les apices de l'arbre sont mis à contribution avec l'absorption d'eau et de sels minéraux par les racines sous forme de sève dite brute, transformée par le processus précédemment cité en sève élaborée, en partie haute de l'arbre (feuilles). Une partie des cellules végétales assure donc un rôle de conduction de ces différents éléments qui sont finalement acheminés dans le liber, lui-même généré par l'un des méristèmes secondaires, le cambium, situé sous l'écorce. Un second, appelé phellogène, est à l'origine de la formation de liège (écorce externe) qui assure un rôle de protection. Le bois est quant à lui formé à partir du cambium, permettant une croissance en largeur de l'arbre (celle en hauteur étant assurée par des méristèmes dits primaires aux extrémités des tiges). La majeure part de la plante est constituée de cellules (trachéides et de parenchyme) mortes qui dessinent la structure mécanique et de conduction des fluides (passage d'une cellule à l'autre par des ponctuations) de l'ensemble. Cette partie centrale, nommée bois parfait, peut prendre le nom de duramen en cas de

transformation chimique (duraminisation) susceptible de lui conférer une résistance accrue aux agressions extérieures. La configuration anatomique du matériau révèle sa propre identité et permet notamment de différencier une espèce d'une autre. A titre indicatif, les plans ligneux d'un feuillus et d'un résineux présentés sur la *Figure 33* montrent les différents éléments anatomiques rencontrés pour chacun d'eux. On remarque notamment la structure plus élaborée concernant le sous-branchement des angiospermes (existence de vaisseaux, fibres...) en raison d'une apparition plus tardive de ceux-ci par rapport à celui des gymnospermes à l'échelle de l'évolution.

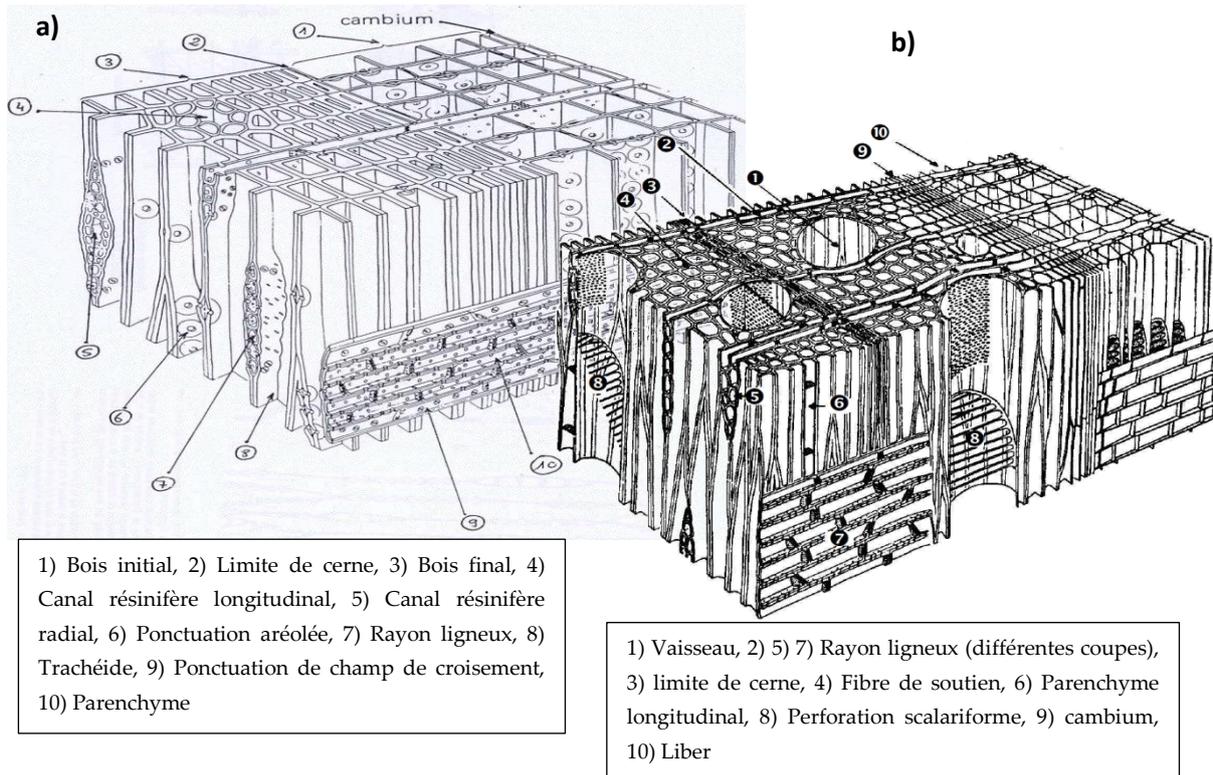


Figure 33 : Plans ligneux caractéristiques d'un résineux (a) et d'un feuillu (b).

Lors d'une dégradation thermique, la structure anatomique précédemment décrite subit une série de transformations conduisant à la dénaturation du matériau. L'étude de la matière ligneuse constituant la paroi des cellules semble donc indispensable à la compréhension de cette dégradation. Pour ce faire, une approche multiscale à travers le schéma de [Harrington, 1996], représenté sur la *Figure 34*, a été retenue.

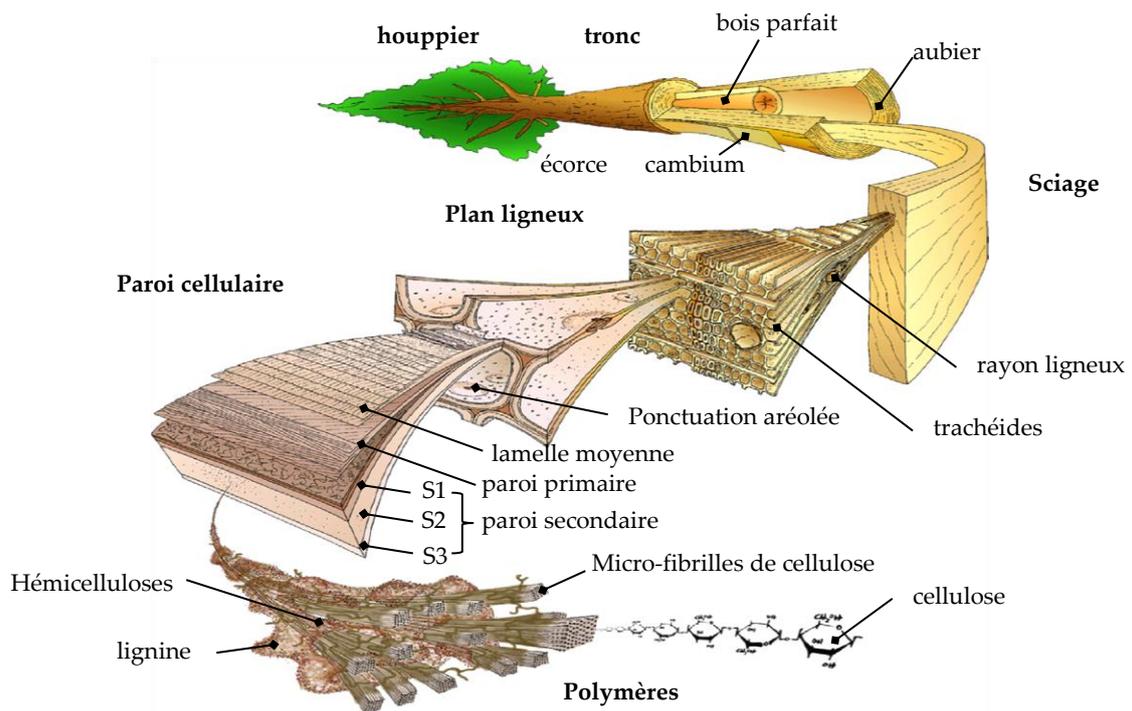


Figure 34 : Structure d'un bois de résineux : de l'arbre à la molécule [Harrington, 1996].

- Paroi cellulaire

L'étude microscopique débute à l'échelle du plan ligneux et notamment des trachéides. Le niveau inférieur montre la paroi de ces cellules, dont le détail apparaît sur la Figure 35. Cette paroi est divisée en deux parties : l'une, primaire, très fine (de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$) est intimement liée à la lamelle mitoyenne ou moyenne dont le but est de lier les cellules entre elles, ce qui lui vaut d'ailleurs le surnom de ciment intercellulaire. La paroi secondaire est la partie principale la structure pariétale avec trois subdivisions. La couche intermédiaire s2 est beaucoup plus épaisse (de l'ordre de 80% de l'épaisseur totale, soit environ $10 \mu\text{m}$) et ordonnée que ses voisines (s1 et s3) et contribue de manière prépondérante aux propriétés physico-mécaniques de la paroi. Les couches s1 et s3 ont des épaisseurs similaires (de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$).

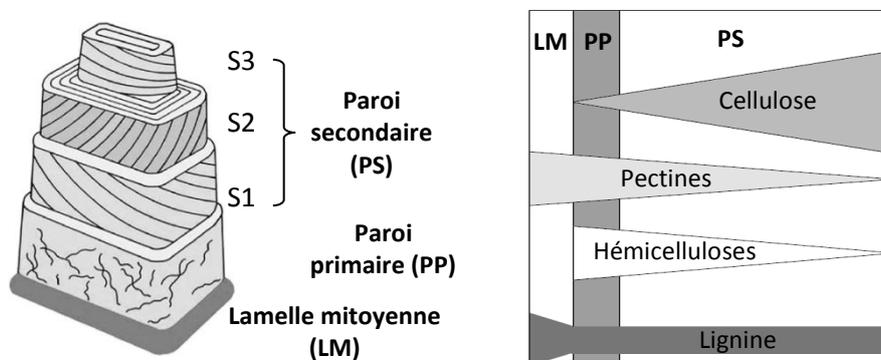


Figure 35 : Schéma d'une paroi cellulaire végétale et répartition des principaux polymères dans les différentes couches [Schwarze, 2007].

En passant à l'étape inférieure dans l'échelle d'observation du bois, l'anatomie des strates pariétales fait intervenir un enchevêtrement de différents monomères, oligomères et polymères dont les principaux sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Une brève description de chacun d'eux est proposée dans la suite de ce paragraphe.

Tableau 3 : Composition massique moyenne en principaux polymères pour différentes biomasses [McKendry, 2002]

Biomasse	Pourcentage massique sur sec (%)		
	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Résineux	35 - 40	25 - 30	27 - 30
Feuillus	45 - 50	20 - 25	20 - 25
Paille (blé)	33 - 40	20 - 25	15 - 20
Panic Erigée	30 - 50	10 - 40	5 - 20

• Cellulose

Polymère le plus abondant sur la planète, la production de cellulose par les végétaux est de l'ordre de 50 à 100 milliards de tonnes par an. Elle entre à hauteur de 40-50% dans la composition du bois (*Tableau 3*). Cet homopolymère linéaire est constitué d'unités anhydroglucopyranoses (AGU) liées entre elles par l'intermédiaire de liaisons glycosidiques β -1,4. Le nombre de ces unités correspond au degré de polymérisation du polymère qui varie entre quelques centaines à plusieurs milliers. L'unité répétitive de base est le cellobiose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), comprenant deux unités AGU liées par une liaison précédemment décrite, mis en évidence sur la *Figure 36*. La conformation chaise de ces unités permet de conférer une rigidité importante au polymère.

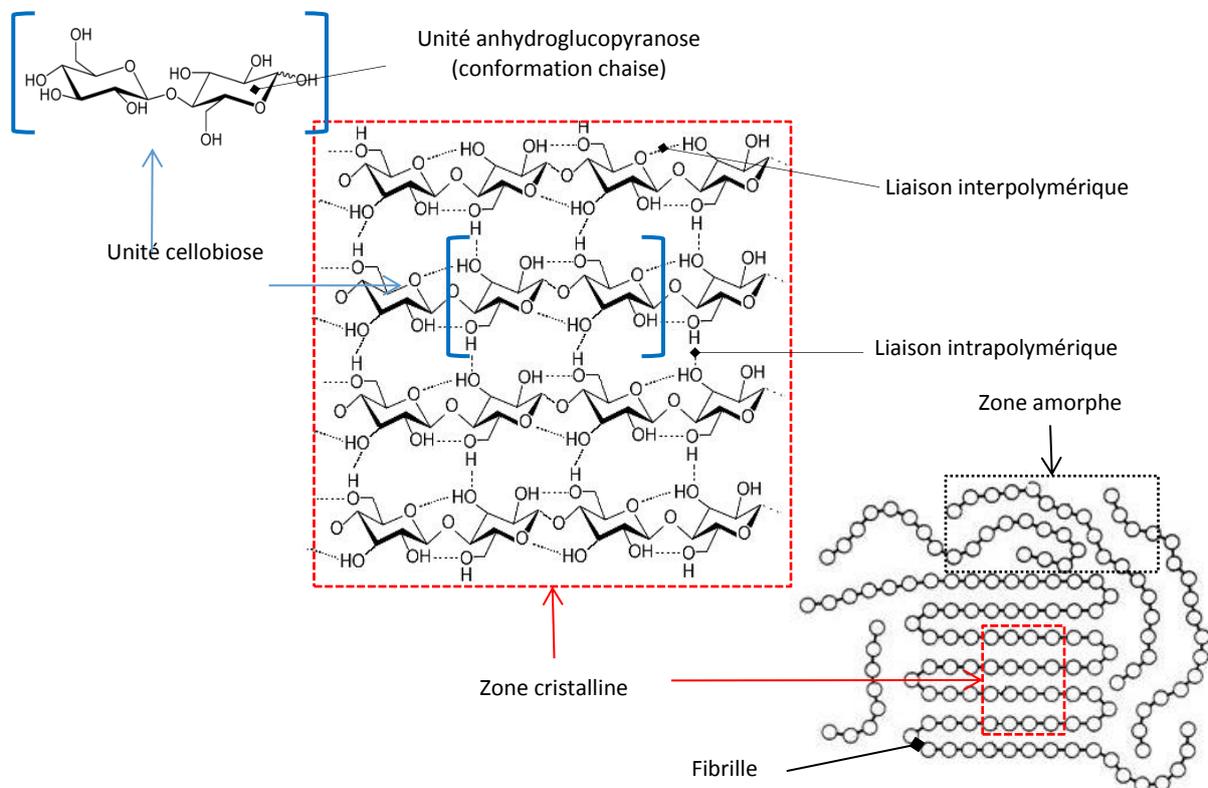


Figure 36 : Représentation de la cellulose : de l'unité de base à la fibrille.

Des liaisons hydrogène intrapolymériques entre les groupes hydroxyles présents viennent conforter cette résistance mécanique. Des liaisons interpolymériques peuvent également relier des fibres de cellulose entre elles et constituer des microfibrilles, ordonnées dans les régions cristallines et sans réelle organisation dans les zones amorphes.

• Hémicelluloses

Polysaccharides omniprésents dans les végétaux et le bois en particulier, les hémicelluloses se caractérisent par des masses moléculaires plus faibles que celle de la cellulose du fait de chaînes plus courtes. Elles représentent 20 à 30% des constituants de la biomasse (Tableau 3). Leur structure comporte de nombreuses ramifications et se résume en un agencement de différents oses parmi lesquels des pentoses (xylose, arabinose,...), des hexoses (mannose, glucose, galactose...) et/ou des acides uroniques (gluconiques, galacturoniques, méthylgalacturoniques). D'autres, tels que les rhamnoses ou fucoses, peuvent également apparaître en quantités moindres. En termes de répartitions, les hémicelluloses les plus abondantes sont les xylanes et les glucomannanes. Les premiers représentent entre 20 et 30% de la paroi secondaire des cellules des feuillus alors que la famille des mannanes occupe la même fonction chez les résineux. La Figure 37 montre quelques exemples de ces polymères ainsi que les schémas des principaux monomères qui les constituent.

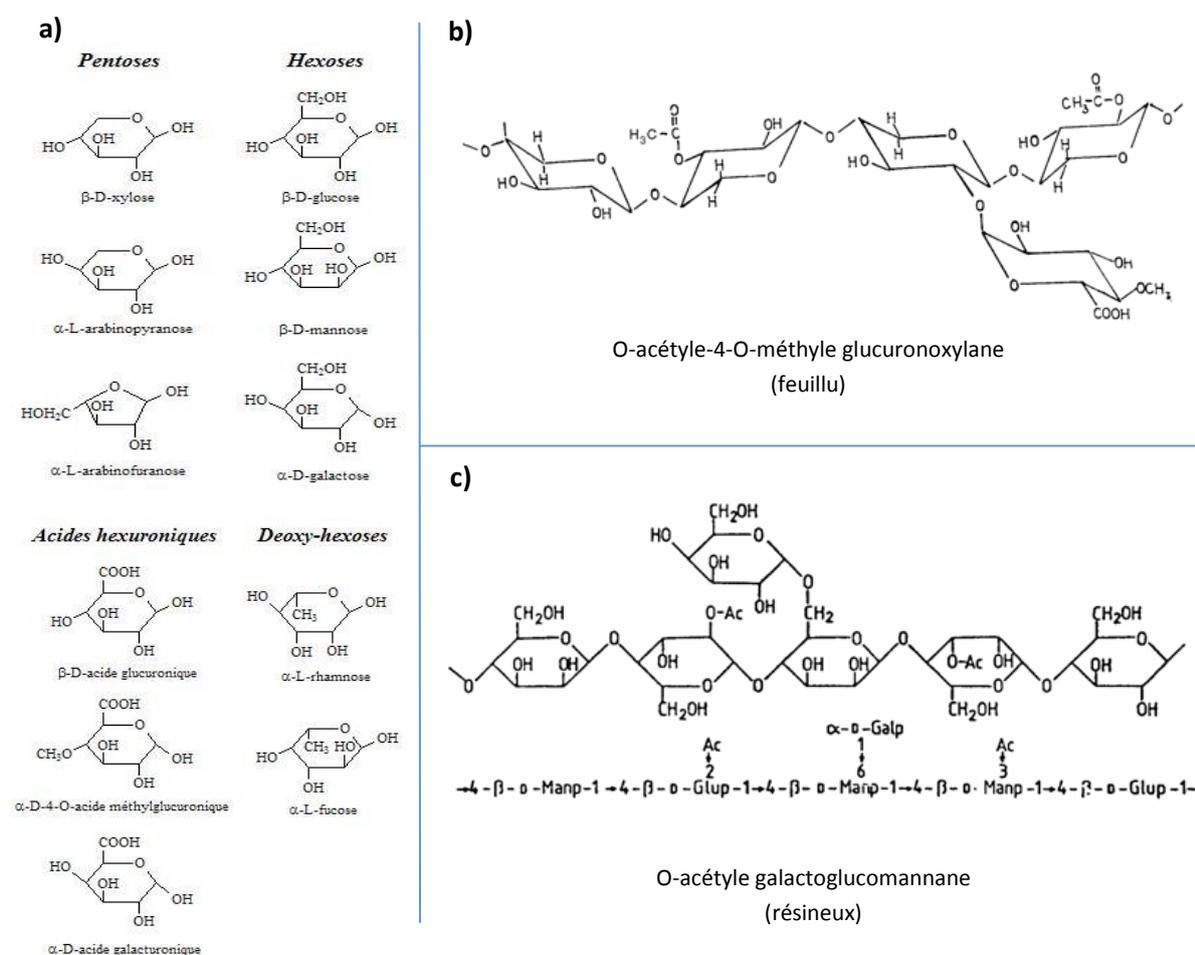


Figure 37 : Représentations de quelques oses (a) et d'exemple d'hémicelluloses caractéristiques d'un feuillu (b) et d'un résineux (c).

• *Lignine*

D'étymologie latine « lignum » signifiant bois et identifiée pour la première fois par Payen en 1838, la lignine est le polymère biosynthétisé le plus répandu sur Terre après la cellulose. Elle demeure sans doute également celui dont la structure reste la plus complexe à tel point que de nombreuses lacunes et/ou divergences subsistent aujourd'hui dans la littérature à ce sujet. Peu affectée par les dégradations d'ordre biologique, elle participe à la protection du matériau contre d'éventuelles attaques microbiologiques. Son caractère hydrophobe constitue également une barrière à l'humidité permettant notamment une conduction de la sève dans de bonnes conditions. Elle doit son appellation de ciment cellulaire à sa forte présence dans la couche intercellulaire (*Figure 35*) avec un rôle de liant conférant au matériau ses propriétés de résistance mécanique. Pour cette raison, de nombreuses études sont actuellement orientées sur son utilisation dans la formulation de colles à bois dites écologiques (diminution recherchée des recours aux composés d'origine fossile), dans l'industrie du panneau, notamment. Elle entre à hauteur de 25-30% dans la composition du bois avec des valeurs en général supérieures dans le cas des résineux.

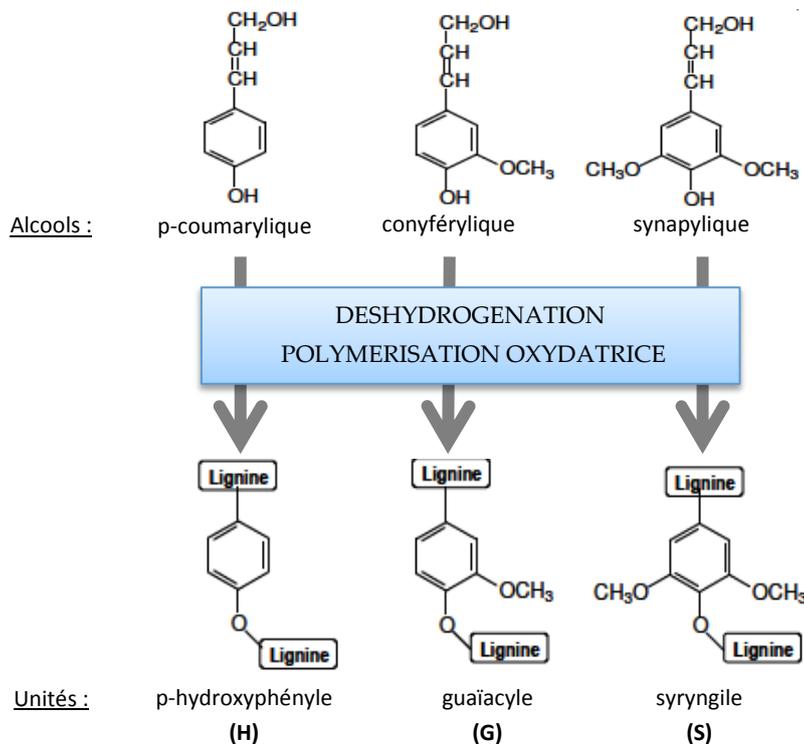


Figure 38 : Les trois alcools précurseurs et unités de bases correspondantes de la lignine

L'une des principales difficultés dans une tentative pour définir un modèle de ce polymère réside dans le fait que sa structure dépend non seulement de l'espèce de l'arbre mais aussi de son âge, de la partie considérée au sein de celui-ci, du type de sol voire même du climat. Cette structure, définie comme un réseau tridimensionnel formant un conglomérat de courtes chaînes linéaires ramifiées, résulte des déshydrogénation et polymérisation oxydative de trois précurseurs phénylpropanoïques : les alcools p-coumarylique, conyférylique et sinapylique (contenant respectivement 0, 1 et 2 groupes méthoxy), représentés sur la *Figure 38*. Par substitution des cycles aromatiques, ces trois monolignols deviennent respectivement des unités hydroxyphényle (H), guaïacyle (G) et syringyle (S) liées entre elles par des liaisons éther ou carbone-carbone représentées sur la *Figure 39*.

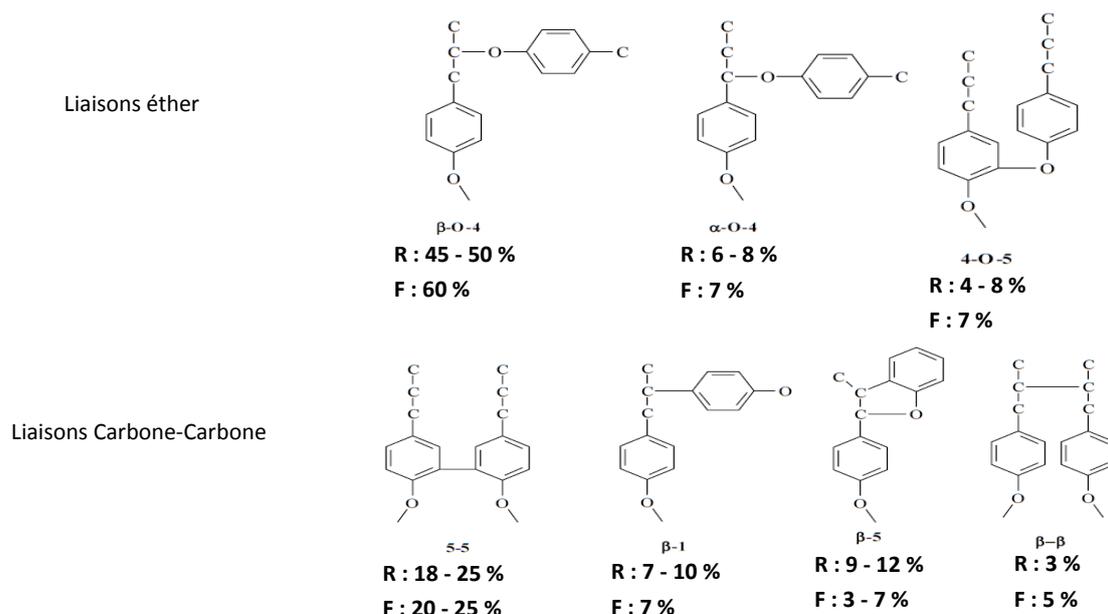


Figure 39 : Différentes liaisons entre les unités phénylpropanes de la lignine et ordre d'idée de proportion de chacune pour les résineux (R) et les feuillus (F). [Patil et al., 2013; Santos et al., 2013]

L'un des premiers modèles proposés est celui de [Freudenberg & Neish, 1968] qui fait apparaître 18 unités phénylpropanes. D'autres ont vu le jour depuis avec notamment celui fréquemment rencontré d'[Adler, 1977] de lignine d'épicéa ou encore celui de hêtre proposé quelques années plus tôt par [Nimz, 1974] ou encore la généralisation à l'ensemble des feuillus de [Sakakibara, 1980]. Ce dernier et celui d'Adler sont représentés sur la Figure 40. L'outil informatique permet aujourd'hui d'accroître la complexité de ces modèles avec cet objectif permanent d'une meilleure approche de la réalité.

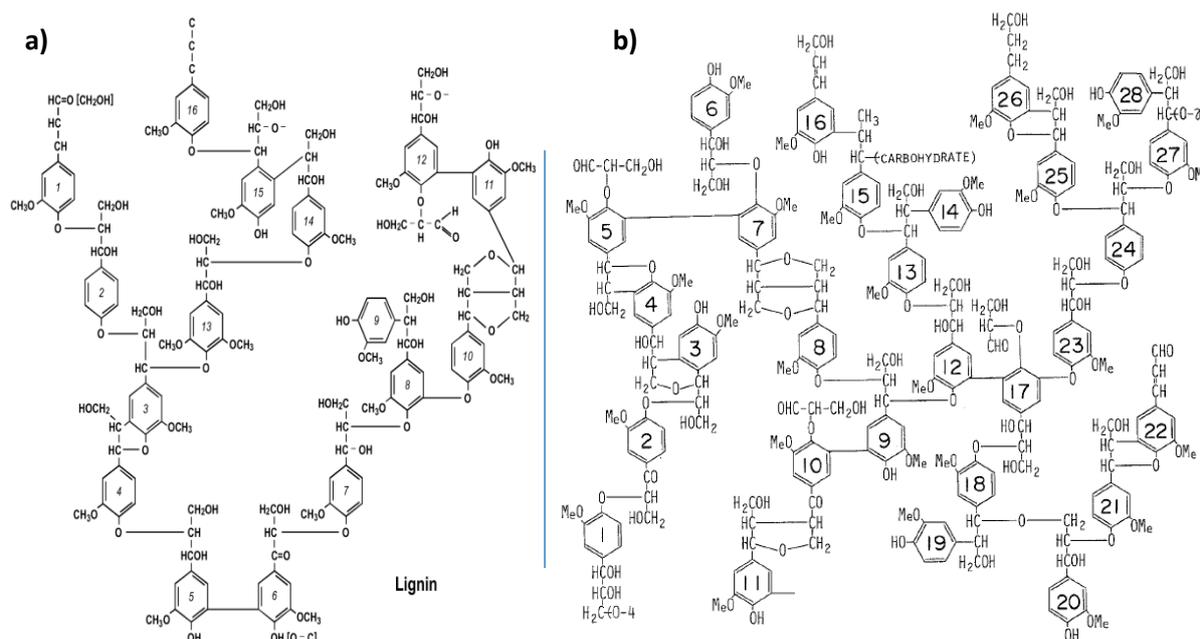


Figure 40 : Modèles structurels de lignine d'épicéa de [Adler, 1977] (a) et de feuillus de [Sakakibara, 1980] (b).

- Interactions polymériques

Parmi les liaisons susceptibles de se rompre lors d'une dégradation thermique, celles entre polymères de natures différentes font l'objet de quelques controverses dans la littérature quant à leur nature d'une part, et à leur réel impact dans le comportement thermique du matériau, d'autre part. A titre d'exemple, la *Figure 41* donne une représentation schématique proposée par [Bidlack et al., 1992] des arrangements des différents polymères et de leurs interactions dans la paroi secondaire d'une cellule de plante. Des liaisons hydrogène apparaissent entre cellulose et hémicelluloses. L'auteur fait également figurer les liaisons entre hémicelluloses de natures différentes et entre la matrice ligneuse et les deux autres composés. L'influence de ces différentes liaisons lors de la pyrolyse ainsi que leur structure font l'objet du paragraphe 1.2.5.

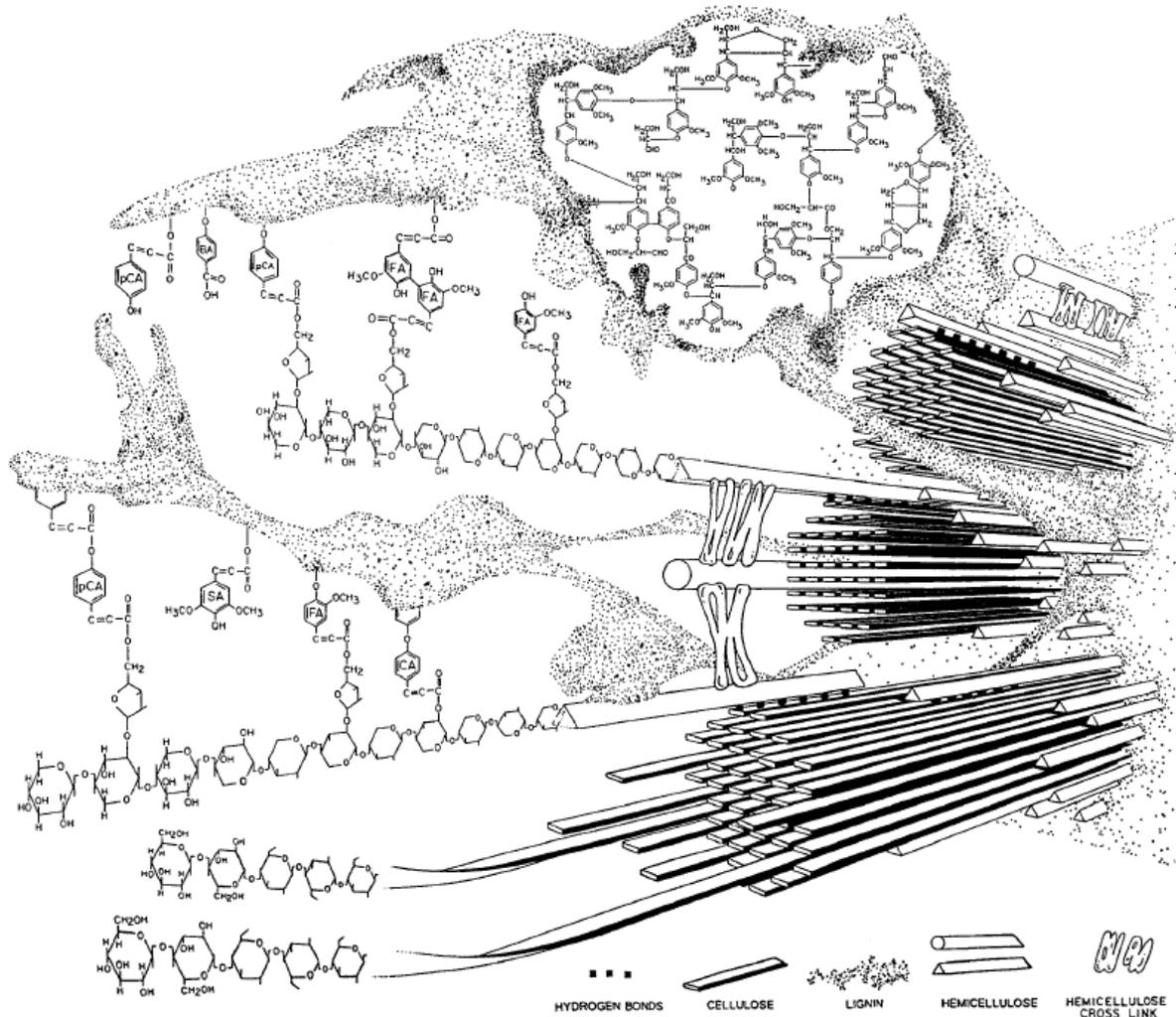


Figure 41 : Proposition schématique de l'organisation interne de la paroi secondaire d'une plante. [Bidlack *et al.*, 1992]

D'autres constituants entrent également dans la composition du bois en proportions plus faibles tels que les tanins, les acides gras, les terpènes... et les inorganiques (qui contribuent majoritairement au taux de cendres, présentés pour quelques matériaux dans le *Tableau 4* et dont les influences lors d'une dégradation thermique sont loin d'être négligeables (paragraphe 1.2.5).

Les études des structures des différents polymères présentés ci-avant restent très liées avec celles de dégradation thermique du matériau dans la mesure où elles permettent de comprendre et d'expliquer l'origine des composés formés lors des différents processus de transformation de la matière. Ces composés sont

également tributaires de l'affinité entre les atomes qui constituent ces différentes molécules et qui font l'objet du dernier paragraphe.

- Echelle atomique

Le dernier échelon de l'observation du matériau est celui atomique. Comme pour toute matière, la considération du bois à cette échelle microscopique se résume en un ordonnancement d'atomes. Par ordre d'importance, les principaux sont le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. D'autres, tels que l'azote ou le soufre, sont également présents avec des teneurs très faibles. La proportion de ces derniers peut cependant être plus importante lorsqu'il s'agit de plantes herbacées, de paille ou de charbon. Le *Tableau 4* récapitule les pourcentages moyens de chacun de ces éléments dans différentes biomasses et, à titre comparatif, d'un charbon. La différence principale entre ce dernier et la biomasse réside dans un taux de carbone 40% supérieur (pour le charbon) au détriment de l'oxygène, ce qui en fait un meilleur combustible, le second n'apportant rien d'un point de vue énergétique, contrairement au premier. De manière générale, l'approximation massique C : 50 %, H : 6 % et O : 44 % est retenue dans la littérature pour le bois, ce qui donne un matériau apparenté à un corps dont la formule, initialement proposée par [Déglise, 1982], est $C H_{1,44} O_{0,66}$, d'une masse molaire de $24g.mol^{-1}$. Cette expression reste utilisée dans la plupart des travaux faisant appel à la notion de réactions chimiques se déroulant lors de dégradations thermiques du bois ([Nussbaumer, 2003; Zainal et al., 2001]...).

Tableau 4 : Composition élémentaire et taux de cendres sur matière sèche de différentes biomasses. [McKendry, 2002]

Biomasse	C	H	O	N	S	Cendres	
Cyprès	55,0	6,5	38,1	–	–	0,4	
Frêne	49,7	6,9	43,0	–	–	0,3	
Hêtre	51,7	6,3	41,4	–	–	–	
Bois (moyenne)	51,7	6,3	41,5	0,1	0,0	1,0	
Miscanthus	48,1	5,4	42,2	0,5	<0,1	2,8	
Paille	Blé	48,5	5,5	3,9	0,3	0,1	4,0
	orge	45,7	6,1	38,3	0,4	0,1	6,0
	riz	41,4	5,0	39,9	0,7	0,1	–
Charbon bitumeux	73,1	5,5	8,7	1,4	1,7	9,0	

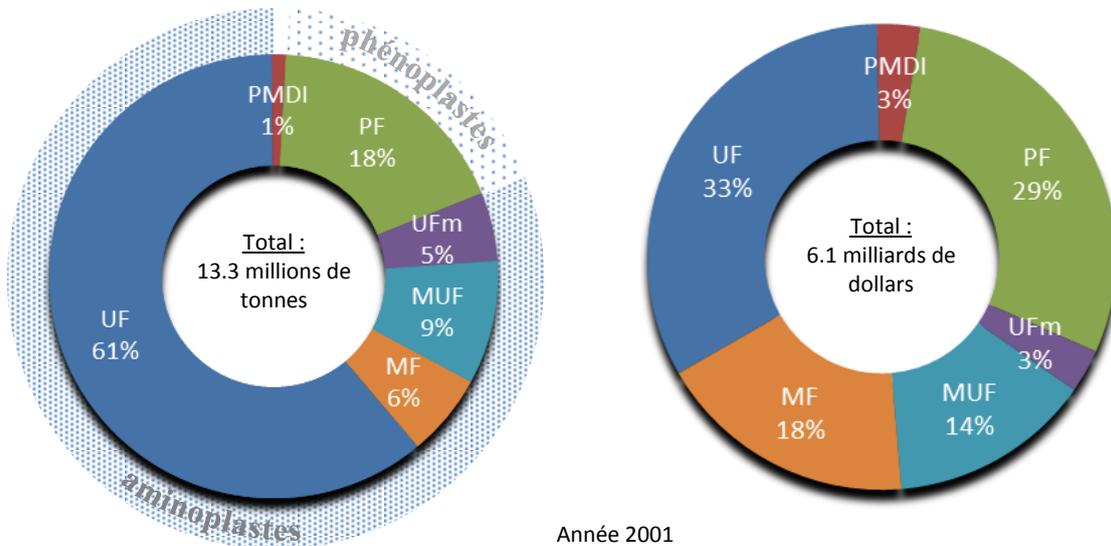
1.1.2. Résines

- Chiffres

Parmi les adjuvants rencontrés dans l'industrie du bois, la famille des aminoplastes reste la plus répandue et couvrait 80% des 13.3 millions de tonnes utilisées dans le monde en 2001 (*Figure 42*). Les résines UF en représentaient alors les 3/4. Des données plus récentes avancent des chiffres de quelque 15 millions de tonnes (aminoplastes et phénoliques) à l'échelle de la planète dont 6 millions au niveau européen ([Garraud, 2009]) et 176 mille tonnes (aminoplastes) de production nationale en 2003 ([Arnaud et al., 2009]). [Sene & Alcorta, 2009] donnent, dans un rapport d'étude en vue d'une limitation de dégagement de formaldéhyde, leur propre estimation concernant la quantité de résines aminoplastes utilisées pour la production française de panneaux de particules et de MDF : entre 460 et 500 mille t/an.

Outre l'utilisation principale en tant que liant (panneaux notamment), les résines aminoplastes peuvent également assurer des fonctions esthétiques (revêtements décoratifs de ces panneaux) et/ou de protection (revêtements de sols). Elles sont composées de trois constituants principaux (formaldéhyde, mélamine et urée,

représentés sur la *Figure 43*) qui forment une structure tridimensionnelle plus ou moins rigide. La présence éventuelle du cycle aromatique de la mélamine confère à ces résines des résistances mécaniques et à l'humidité supérieures à celles ne contenant que les deux autres composés. Néanmoins, son coût plus élevé est à l'origine à la fois d'une utilisation plus restreinte des résines MF et de l'existence d'une résine intermédiaire dans laquelle une partie est remplacée par de l'urée (MUF). La *Figure 42* montre le poids de chacune d'elles dans l'économie globale du secteur pour l'année 2001. Ainsi, les 2/3 occupés par l'UF en termes de quantité ne représentent qu'un tiers des quelque 6 milliards de dollars de l'ensemble alors que, dans un même temps, un second tiers du diagramme économique est relatif aux composés mélaminés (MF et MUF) qui ne comptent qu'à hauteur de 15% en masse.



UF : Urée-Formaldéhyde ; MF : Mélamine-Formaldéhyde ; MUF : Mélamine-Urée-Formaldéhyde (UFm : <5% MF) ; PF : Phénol-Formaldéhyde ; PMDI : poly-diisocyanate de diphénylméthylène (Polymeric Méthylène Diphenil Diisocyanate).

Figure 42 : Répartitions massique et économique du marché des résines à bois.

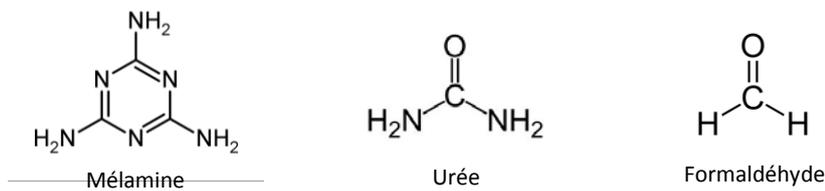


Figure 43 : Représentation chimique des trois composés principaux rencontrés dans la formulation des résines aminoplastes.

- Formulations

Les résines aminoplastes sont des matières thermodurcissables obtenues par une série de réactions de condensation entre un aldéhyde (généralement le formaldéhyde) et l'un des deux (ou les deux) composés azotés renfermant une fonction amine (mélamine) ou amide (urée). Celles présentes dans le revêtement de sol stratifié

utilisé lors de cette étude renferment de la mélamine (MUF pour le parement en MDF et MF pour l'imprégnation des papiers) pour les raisons évoquées précédemment. Les mécanismes de formation de chacune de ces deux résines sont proposés dans la suite du paragraphe. Celui concernant la résine UF est également exposé dans la mesure où il peut constituer une étape dans la formulation de la résine MUF.

• *Polycondensation de la résine UF*

Quels que soient les composés en présence, les réactions initiales consistent toujours en une fixation du formaldéhyde sur ceux-ci en milieu basique. La formulation de la résine UF ne déroge pas à cette première phase relativement complexe avec l'obtention de méthylolurées (mono-, bi- ou tri-, jamais isolé pour le dernier) représentées sur la *Figure 44*. Ce sont ces derniers qui participent aux réactions de polycondensation en milieu acide avec la formation de ponts méthylène-éther ou diméthylène-éther entre les groupes uréyles, illustrées sur la *Figure 45*. Ces réactions sont à l'origine d'émissions d'eau et de formaldéhyde. Le contrôle des conditions de température et de pH (acidité renforcée par l'ajout d'un durcisseur) est important dans la mesure où celles-ci influencent directement la vitesse d'augmentation de la masse molaire de la résine dont dépendent ses caractéristiques principales (viscosité, solubilité, temps de réticulation...).

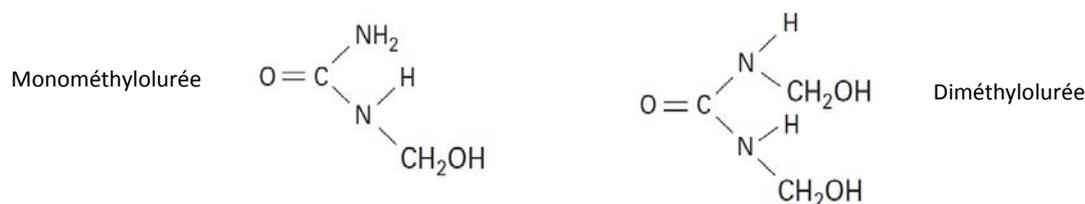


Figure 44 : Fixation de formaldéhyde sur une molécule d'urée : formation de méthylolurées.

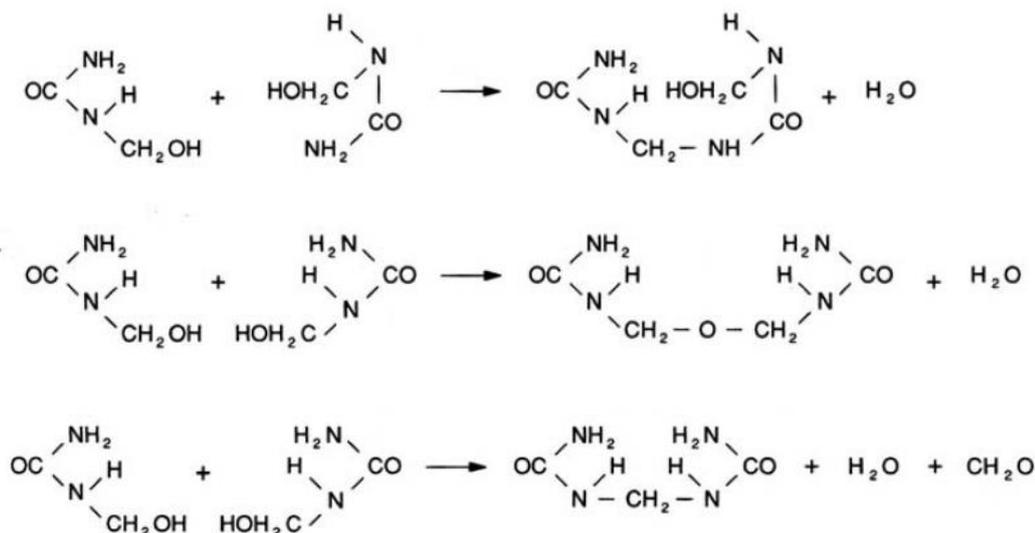


Figure 45 : Réactions de polycondensation entre les méthylolurées.

Un réseau tridimensionnel tel que celui schématisé sur la *Figure 46a* prend alors forme. En réalité, ce dernier présente des irrégularités qui contribuent aux propriétés finales de la résine (*Figure 46b*).

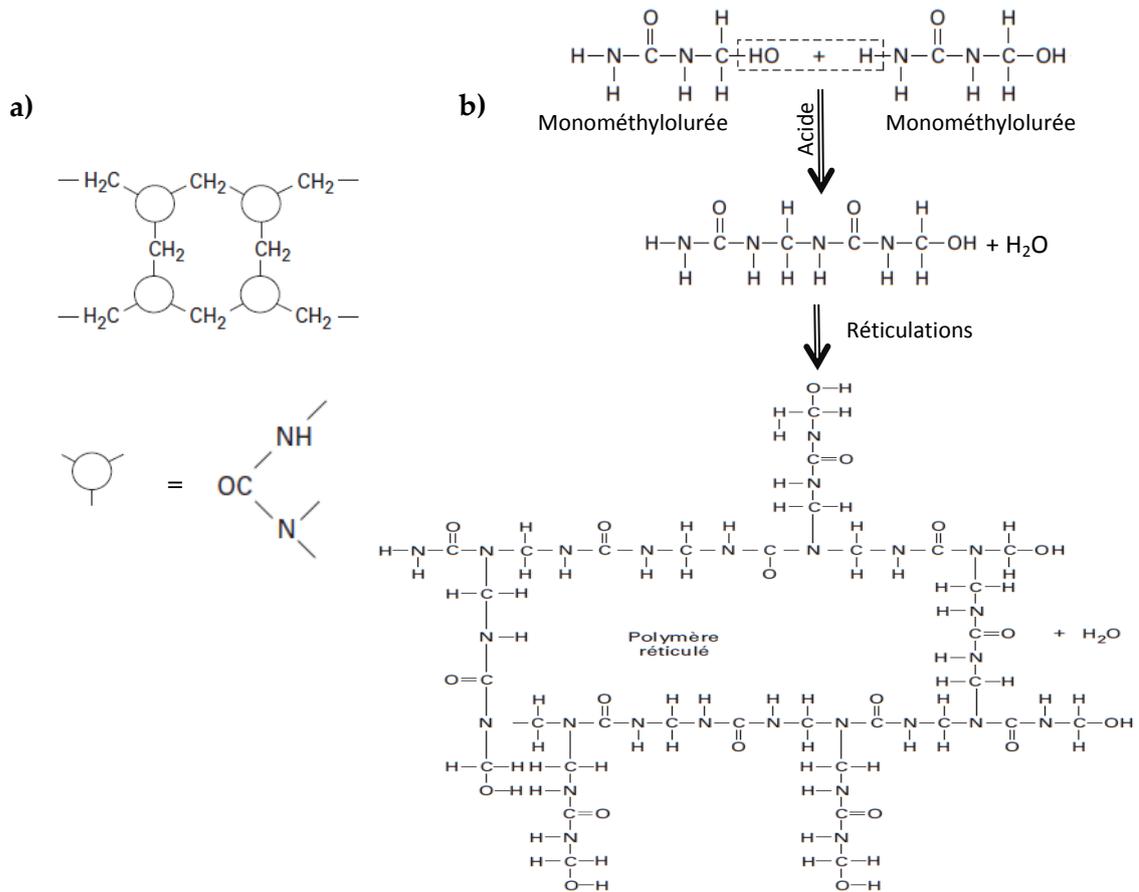


Figure 46 : Schéma théorique (a) et exemple réel (b) de la réticulation des résines UF.

Les proportions molaires entre les deux composés ont également une importance. En général, le formaldéhyde est ajouté en excès afin de s'assurer de la formation des terminaisons méthylols (U:F = 1:2). A l'issue des réactions, de l'urée (appelée deuxième urée) est de nouveau ajoutée afin de réagir avec le formaldéhyde restant. Les proportions finales sont ainsi comprises entre 1:1.1 à 1:1.7 [Pizzi & Mittal, 2003]. Les liaisons amino-méthyléniques présentes dans la structure de ces colles sont facilement hydrolysées en présence d'eau ou d'humidité, ce qui a pour conséquence principale des utilisations de celles-ci exclusivement en milieu intérieur. Les conditions d'usage des revêtements de sol stratifiés ne permettent cependant pas l'utilisation de ce type de liant en l'état. L'ajout de mélamine permet de remédier en partie à cet inconvénient.

• *Polycondensation des résines MF et MUF*

Les études concernant ces deux types de résines considèrent souvent celles-ci comme des dérivées des résines UF. Elles renferment cependant des caractéristiques mécaniques et chimiques qui leur sont propres. La réaction de condensation entre mélamine et formaldéhyde se déroule plus facilement que dans le cas de l'urée. Les groupes amines de chaque molécule sont successivement attaqués pour former des composés comprenant jusqu'à six groupes méthylols (hexaméthylolmélamine) représentées sur la *Figure 47*.

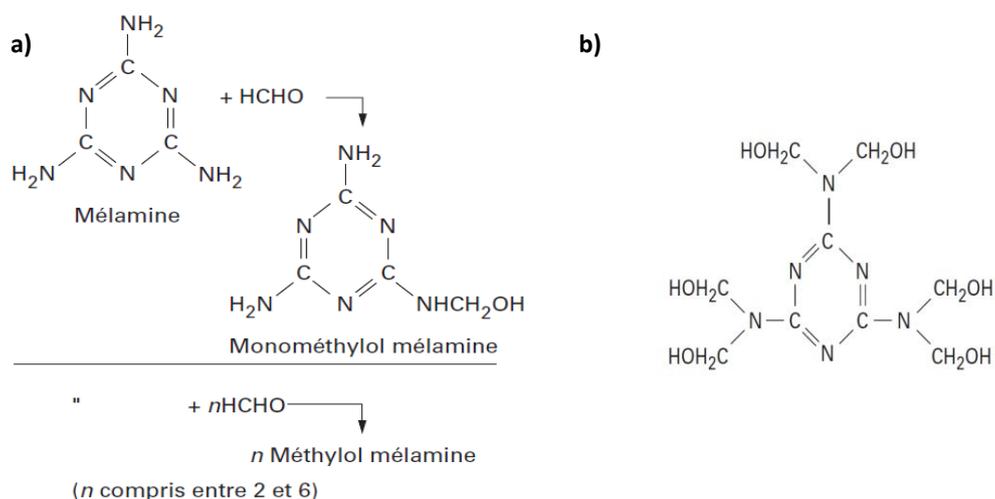


Figure 47 : Fixation de formaldéhyde sur une molécule de mélamine (a) et exemple de composé méthylolé (n=6) : hexaméthylolmélamine (b).

A la différence de la formulation précédente, ces réactions peuvent se dérouler dans une gamme de pH s'étendant d'acide à faiblement basique. La seconde phase de réactions de condensation fait naître des liaisons méthylène ou éther (Figure 48). Une attention particulière doit être portée quant à d'éventuelles réactions d'hydrolyses de la mélamine pouvant aboutir successivement à l'apparition d'amméline, d'ammélide et d'acide cyanurique qu'il faudra éliminer pour permettre à la réaction globale de se dérouler dans les meilleures conditions.

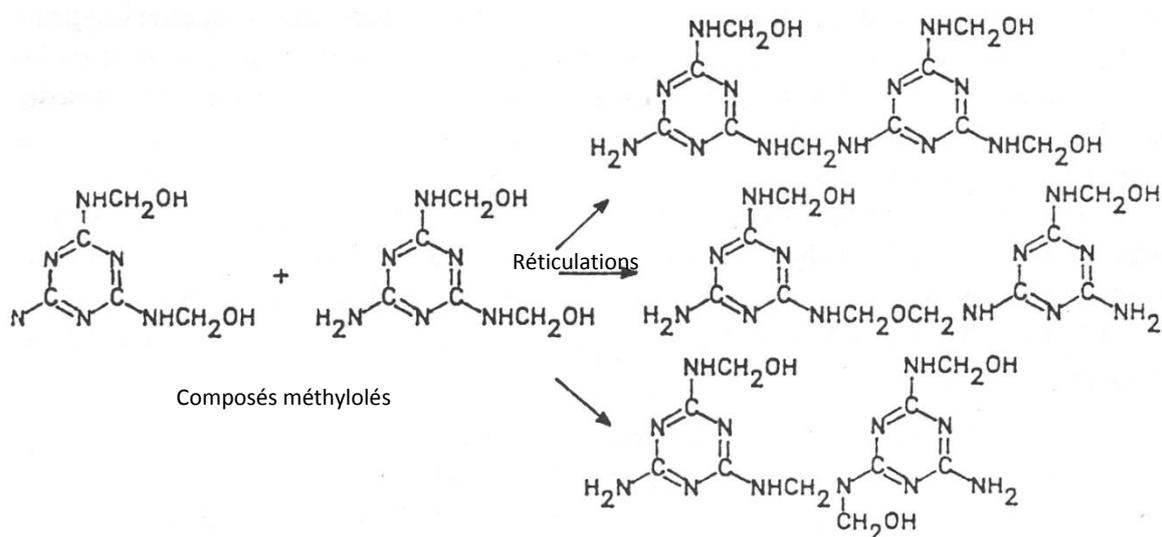


Figure 48 : Réactions de polycondensation entre les composés méthylolés.

Des réactions de réticulation se déroulent ensuite entre les différents composés méthylolés formés pour donner naissance au réseau tridimensionnel de la résine (Figure 49). De la même manière que pour les résines UF, des irrégularités (non représentées ici) s'installent dans ce réseau, à l'origine des caractéristiques intrinsèques de cette colle. On peut remarquer qu'à la différence de la résine précédente, les schémas

représentés sur cette figure traduisent la présence des composés méthylolés sous la forme de cercles aromatiques conférant à la résine MF ses propriétés de résistances supérieures.

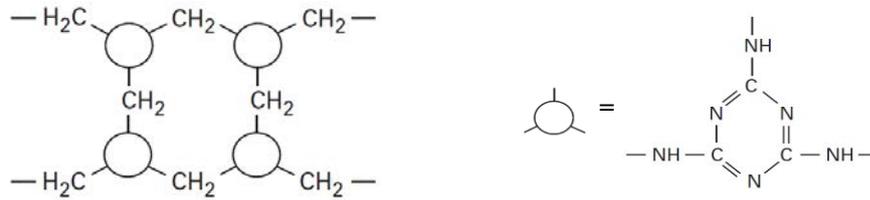


Figure 49 : Réticulation des résines MF

Dans un souci d'économie en raison des coûts élevés de la mélamine, les résines incluant les trois composés ont également fait leur apparition. La *Figure 50* donne un exemple de réseau structural de celles-ci. Elles peuvent être obtenues de deux manières différentes : par co-polymérisation de l'urée et de la mélamine ou par simple mélange entre une résine MF et une résine UF. Les performances de celle issue de la première méthode présente généralement de meilleures performances. Les proportions massiques M:U s'échelonnent de 50:50 à 30:70 [Mercer & Pizzi, 1994].

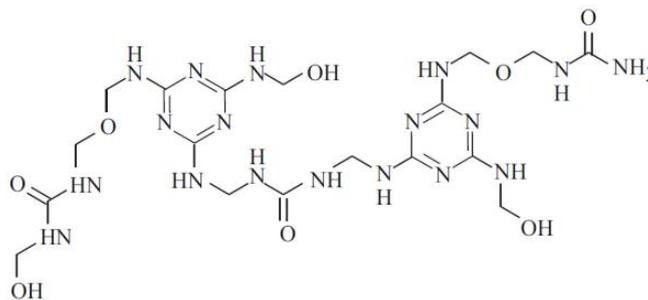


Figure 50 : Exemple de réseau structural d'une résine MUF.

Selon les conditions de préparation, des composés n'ayant pas réagi (urée ou mélamine) se retrouvent dans la résine. De manière générale, les résines MUF sont plus répandues que les résines MF qui restent quasiment exclusivement utilisées comme couche protectrice des différents panneaux et revêtements. D'autres éléments nécessaires à ces formulations entrent également dans la composition de ces résines mais les nature et quantité restent souvent dans le domaine du secret de fabrication des industriels, au même titre que les proportions entre les différents composés. [Pizzi & Mittal, 2003] proposent un aperçu de ces additifs pour une résine typique utilisée en couche de protection de revêtement (*Tableau 5*).

Tableau 5 : Additifs spécifiques présents dans une résine MF pour imprégnation de papier.

Produits	Pourcentage massique
Résine MF (53% de solide)	99,1
Agents antiadhésifs	0,08
Agents tensioactifs	0,16
Durcisseur	0,64
Antimoussant	0,02

1.1.3. Revêtement de sol stratifiés

Comme présenté précédemment (contexte), le RDS est constitué de chacun des deux matériaux décrits précédemment. Le support (MDF) consiste effectivement en un mélange de particules de bois et de résine MUF (environ 20% sur le masse sèche de bois) et les différentes feuilles subissent avant l'assemblage une opération d'imprégnation avec de la résine MF (entre 150 et 200 g.m⁻², selon la couche concernée). Le graphique de la *Figure 51* donne la répartition massique finale du matériau (sur masse sèche). En résumé, cette composition se résume à 80% de bois (papier inclus) et 20% de résines (MUF + MF).

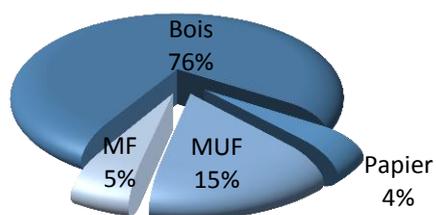


Figure 51 : Répartition massique (sur sec) des matériaux entrant dans la constitution du RDS.

1.2. Traitement pyrolytique

Cette seconde partie de l'état de l'art présente les différents aspects de la pyrolyse appliquée aux deux composants majoritaires du RDS décrits précédemment. Le premier volet concerne la biomasse et notamment le bois. Une attention particulière est portée aux influences des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon et des conditions de réactions sur les mécanismes pyrolytiques et la modélisation qui s'ensuit. La dégradation thermique des résines constitue le second volet par une approche multi-échelle qui s'étend de leurs principaux constituants azotés (urée et mélamine) aux matériaux dans lesquels elles sont présentes dans leur globalité, avec un objectif de suivi de l'élément azote.

BOIS ET BIOMASSE

1.2.1. Produits

De manière générale, la pyrolyse d'un solide conduit à la formation de trois types de produits : un solide (appelé charbon), des gaz et des liquides (ou condensables). Dans le cas particulier du bois, la répartition est très variable en fonction des conditions opératoires, notamment du niveau de température et de la vitesse de montée de celle-ci. Le charbon (char) est un résidu solide à haute teneur en carbone, d'où le nom de carbonisation pour identifier le procédé par lequel on cherche à optimiser sa production. Les premières études de pyrolyse de biomasses portaient un intérêt naissant et grandissant sur ce type de transformation puisqu'il traduisait, déjà à l'époque, une alternative intéressante aux combustibles fossiles (notamment au charbon minéral) tant sur le plan économique qu'écologique : les coûts d'extraction laisseraient la place à ceux d'approvisionnement en combustibles, moins onéreux et avec l'avantage supplémentaire d'un aspect renouvelable. Dans l'état de l'art qu'ils dressent au début des années 80, [Zaror & Pyle, 1982] mettent en garde sur "l'hérésie" de vouloir développer des installations de pyrolyse uniquement dédiées à la production de charbon de bois, sans considération des co-produits générés par ces transformations. Ils appellent alors à une "alternative intelligente" dans le but d'obtenir des rendements énergétiques supérieurs aux 25-30 % de l'énergie initialement présente dans la biomasse récupérés dans le charbon.

La fraction de la biomasse qui ne se retrouve pas sous forme solide à l'issue de la transformation a subi un phénomène de dévolatilisation et se retrouve donc sous forme de gaz. La partie condensable de ceux-ci peut être récupérée sous l'état liquide. Des tests normés pour chaque matériau permettent d'obtenir le taux de matière volatile (MV) d'un côté et ceux dits de carbone fixe (CF) et de cendres. Le *Tableau 6* présente quelques-unes de ces valeurs issues de la littérature pour ces conditions standard.

Tableau 6 : Analyses immédiates de quelques combustibles.

Combustibles	Pourcentage massique sur sec (%)			Combustibles	Pourcentage massique sur sec (%)		
	MV	CF	Cendres		MV	CF	Cendres
<i>Bois</i>				<i>Fossiles</i>			
Chêne	78,1	21,4	0,5	Tourbe	67,6	28,6	3,9
Peuplier	85,6	12,3	2,1	Lignite	36,7	28,7	34,6
Pin (sciure)	83,1	16,8	0,1	Bitumeux	30,0	54,3	15,7
Epicéa	81,2	18,3	0,5	Charbon	32,8	46,3	20,9
<i>Moyenne</i>	78,0	18,5	3,5				

Tableau 6 (suite) : Analyses immédiates de quelques combustibles.

Combustibles	Pourcentage massique sur sec (%)		
	MV	CF	Cendres
<i>Herbes / Paille</i>			
Miscanthus	81,2	15,8	3,0
Fétuque	80,4	14,5	5,1
Paille de maïs	73,1	19,2	7,7
Paille de blé	74,8	18,1	7,1
Paille de riz	64,3	15,6	20,1
<i>Moyenne</i>	<i>74,3</i>	<i>17,1</i>	<i>8,6</i>

Combustibles	Pourcentage massique sur sec (%)		
	MV	CF	Cendres
<i>Déchets de biomasse</i>			
Bois de démolition	75,8	17,3	6,9
Déchets de meubles	83,0	13,4	3,6
Déchets de chantier	66,0	13,6	20,4

La Figure 52 fait apparaître ces mêmes combustibles en fonction de ces caractéristiques. Elle fait apparaître deux catégories distinctes (celles des bois et biomasses et celle des charbons) mettant en évidence la différence principale de taux de matière volatile beaucoup plus faible dans le deuxième cas. Celles des algues et biomasses d'origine animale peuvent être considérées comme catégorie intermédiaire en ce sens.

On distingue deux types de composés volatils : ceux qui restent sous forme gazeuse au-delà de la zone de réaction constituent la part des gaz dits permanents alors que les gaz condensables, comme leur nom l'indique, recondensent sous conditions de pression et de température ambiantes. [Déglise, 1982] donne les espèces majoritaires rencontrées dans la fraction permanente parmi lesquels les monoxyde et dioxyde de carbone (CO et CO₂), le méthane (CH₄), l'acétylène (C₂H₂), l'éthylène (C₂H₄), l'éthane (C₂H₆), le dihydrogène (H₂)... retrouvés dans bon nombre d'études pyrolytiques sur le bois et la biomasse ([Caballero et al., 1996; Ferdous et al., 2002; Zabaniotou et al., 1994]...). Il est à noter que d'autres espèces, sous forme de traces, peuvent également être recensées ([Tsamba et al., 2007] : acide méthanoïque (ou formique) (CH₂O₂), méthanal (ou formaldéhyde, formol,...) (CH₂O), éthanal (ou acétaldéhyde) (CH₃CHO), etc... ainsi que d'autres encore en raison de la présence d'éléments dont les teneurs faibles dans le bois sain peuvent devenir significatives dans les biomasses agricoles ou les bois adjuvés (azote, soufre, etc...).

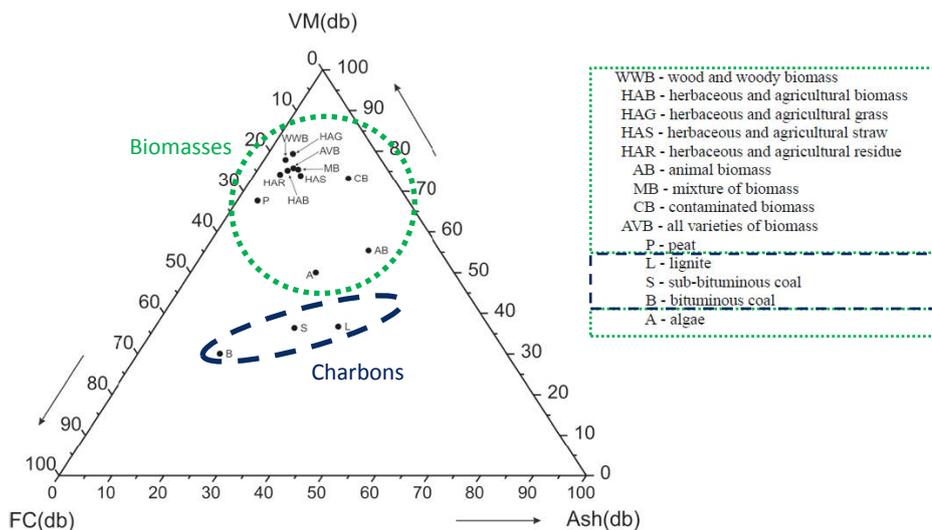


Figure 52 : Répartition de différents types de combustibles solides en fonction de leurs analyses ultimes.

La fraction condensable se retrouve sous différentes dénominations telles que huiles, liquides pyrolytiques, acides pyrolytiques, vinaigre de bois ou encore, plus couramment, goudrons avec son équivalent

anglais "tar" pour "Total Aerosol Residue" et renferme entre autres une part aqueuse issue de la recondensation des différentes sortes d'eau présentes dans la biomasse, expulsées sous forme de vapeur. [Meier & Faix, 1999] désignent les goudrons de la plupart des sources lignocellulosiques comme un mélange complexe de composés aliphatiques et aromatiques oxygénés, parmi lesquels des acides, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des esters et autres composés phénoliques, benzéniques et dérivés. Deux familles de goudrons sont parfois désignées selon qu'ils ont été piégés en phase aqueuse ou en phase solvant. Dans leurs travaux du début des années 90, [Pakdel & Roy, 1991] proposent une méthode de séparation des hydrocarbures aliphatiques de ceux aromatiques dans les huiles de pyrolyse et les goudrons de gazéification. [Soltes & Elder, 1981] ne dénombrent pas moins de 230 composés et la liste n'a cessé de s'allonger sans qu'elle n'ait pour autant abouti à un répertoire complet et définitif. Ces composés ont également été regroupés en classes, primaire, secondaire ou tertiaire, selon leur degré de réaction. Plusieurs auteurs ont contribué à leur identification : [Brage et al., 1996; Evans & Milne, 1987; Milne et al., 1998] et [Morf et al., 2002] proposent un inventaire relativement avancé.

1.2.2. Enjeux et dispositifs

Malgré l'intérêt suscité par l'étude de la pyrolyse du charbon, dans un premier temps, puis celle du bois et de la biomasse et les nombreuses décennies qui nous séparent désormais des balbutiements dans le domaine, aucun consensus n'a véritablement émergé au fil des travaux et aucun même ne semble se profiler clairement quant à son mécanisme. Avant de porter un regard plus précis sur les motifs de ces divergences, cette sous-partie présente les enjeux industriels d'une telle voie de valorisation thermo-chimique ainsi que les dispositifs scientifiques aidant à sa compréhension.

Les réponses attendues de l'étude de la pyrolyse de la biomasse sont diverses et variées. D'un point de vue industriel, elles se doivent évidemment d'être au service de progrès technico-économiques qui se traduisent par l'amélioration de procédés existants ou la mise au point de nouveaux, avec pour objectif principal une augmentation de productivité à moindre coût sans délaissier pour autant la part environnementale. Les travaux se voient donc orientés en fonction du domaine d'étude et cherchent à établir les conditions optimales pour l'obtention de tel ou tel produit pyrolytique de telle ou telle qualité. [Antal et al., 2000; Demirbas, 2006] ou encore [Konwer et al., 2007] étudient ainsi les paramètres à privilégier pour augmenter le taux ou la qualité de charbon à partir de différentes biomasses alors que [Fagernäs et al., 2012] mettent en avant le potentiel de certains goudrons comme alternative naturelle aux engrais synthétiques. [Demirbas, 2005] propose une étude de récupération envisageable de produits tels que sucres, furfural, éthanol et autres acides, issus de matériaux celluloses via des procédés de dégradation thermiques ou biologiques. La production d'huiles pyrolytiques à partir de biomasse fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels ceux de [Apaydin-Varol et al., 2007; Miller & Bellan, 1997; Onay et al., 2001; Özbay et al., 2008], etc... et [Isa et al., 2011] proposent un plan d'expériences dans le but de maximiser celle-ci au détriment de celles en gaz permanents et en charbon. Enfin, les recherches concernant les rendements en gaz sont à des fins plus énergétiques ([Balat, 2008; Tsamba et al., 2007], etc...). Certaines études peuvent d'ailleurs traiter en parallèle plusieurs de ces produits avec comme exemples l'obtention de gaz le plus pur possible, c'est à dire avec une élimination maximale des goudrons qu'il contient ([Fagbemi et al., 2001; Phuphuakrat et al., 2010], etc...) ou encore les travaux sur les charbons et bio-huiles à partir de graines de colza par [Özçimen & Karaosmanoglu, 2004].

D'un point de vue scientifique, des éclaircissements sur les phénomènes et mécanismes qui gouvernent ces transformations physico-chimiques sont toujours étudiés. Pour ce faire, différentes techniques ont été élaborées permettant de suivre l'évolution de la dégradation du combustible. La visualisation la plus directe des effets de la pyrolyse est obtenue par des mesures successives de la masse d'un échantillon soumis à un flux de chaleur. C'est le principe de la thermobalance dont les relevés permettent de dresser le lien entre la température de l'échantillon et la masse de charbon restante (ou de produits dévolatilisés, par différence) et de tracer un thermogramme comme ceux représentés sur la *Figure 53*. La dérivée (DTG) de cette courbe d'analyse

thermogravimétrie (ATG) fournit des indications sur l'étendue du domaine de dégradation (en termes de temps ou de température) ainsi que sur les vitesses de dévolatilisation d'un matériau.

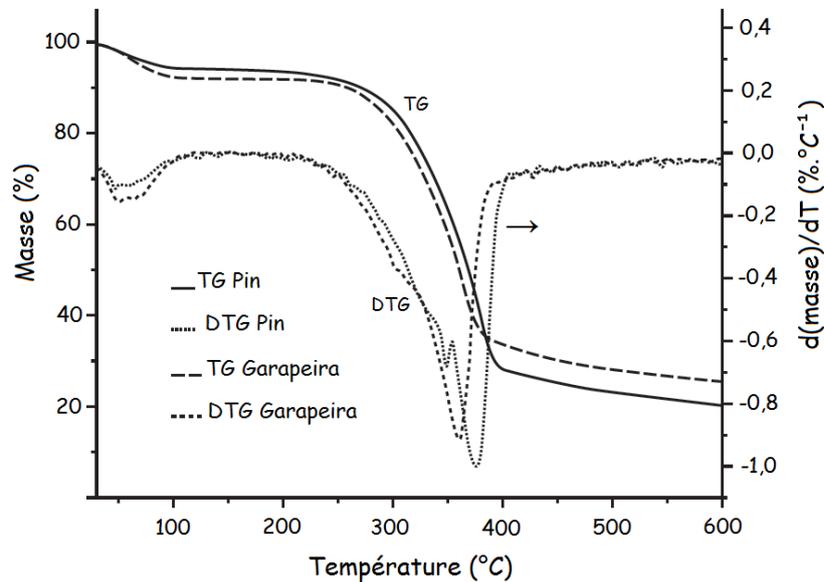


Figure 53 : Courbes thermogravimétriques (TG) et dérivées (DTG) de la pyrolyse de Pin et de Garapeira (10°C.mn-1, N₂), [Bianchi et al., 2010]

Deux approches expérimentales sont couramment rencontrées dans les différentes études ([Grønli et al., 2002; Shafizadeh & McGinnis, 1971; Tang & Neill, 1964], etc...), selon que la réaction se déroule en conditions isothermes ou non. Un programme de montée plus ou moins rapide en température avec présence ou non de pallier(s) isotherme(s) est souvent à l'origine de réactions non isothermes.

A la fin du XIX^{ème} siècle, le métallurgiste britannique Sir William Roberts-Austen met au point un système permettant de mesurer la différence de température entre un échantillon et un corps inerte soumis à des conditions externes identiques. L'analyse thermique différentielle (ATD) permettant des mesures de températures caractéristiques, de capacité calorifique ou de chaleur de changement d'état était née ([Arseneau, 1961; Jakab et al., 1995; Kissinger, 1956], etc...). La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*), fondée sur une mesure de flux de chaleur, permet de faire le lien entre variation de capacité calorifique (proportionnelle à l'intégrale de cette fonction) et changement d'enthalpie de la réaction. Les variations de la puissance électrique nécessaire au maintien à l'identique des températures de l'échantillon et de la référence sont mesurées et les phénomènes endothermiques (fusion, évaporation, transition de phase, etc...) et exothermiques (oxydation, décomposition, polymérisation, etc...) sont ainsi mis en évidence ([Beall, 1971; He et al., 2006; Tsujiyama & Miyamori, 2000], etc...). Ces deux systèmes de mesure relativement proches se distinguent par une adiabaticité lors de l'ATD à l'origine de l'écart mesuré entre la température de l'échantillon et celle de la référence.

De manière évidente, la partie complémentaire de l'étude de la masse résiduelle est celle de la fraction dévolatilisée. Un couplage de la "détection de gaz émis" (*Evolved Gas Detection, EGD*) et des "analyses de gaz émis" (*Evolved Gas Analysis, EGA*) à l'issue d'expériences d'ATG ou de DSC permet des descriptions quantitative et qualitative des espèces gazeuses en présence. Parmi les technologies les plus répandues, on compte les spectrométries de masse et infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse. De même, les phases solides et liquides résultant de la pyrolyse peuvent faire l'objet d'études analytiques par différentes méthodes (analyses

élémentaires, calorimétrie, porosimétrie, spectrométrie photoélectronique X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), spectrométrie infrarouge solide, chromatographie en phase liquide, etc...)

La littérature fait état d'une vaste gamme d'échelle de dispositifs, du pyroprobe aux installations industrielles en passant par des pilotes de toutes dimensions et de toutes sortes. Dans leur état de l'art sur les cinétiques de pyrolyse de biomasse, [White et al., 2011] relèvent une tendance, au fil de ces dernières décennies, à vouloir décrire avec davantage de précisions des phénomènes en se focalisant sur une particule idéale avec la formulation d'un grand nombre d'hypothèses simplificatrices. Les auteurs mettent en garde sur ces dérives perverses qui rendent les conclusions de tels travaux incomplètes, erronées ou dénuées de sens lors des tentatives de transferts au niveau industriel. Ainsi, il est de plus en plus courant aujourd'hui de revenir sur des pilotes plus proches des procédés de l'industrie.

1.2.3. Limites

Devant l'impossibilité de donner une description directe des phénomènes en jeu lors de la pyrolyse d'un corps, la communauté scientifique s'est résignée à tenter d'aborder le problème de façon détournée, à partir des différentes mesures physiques fournies par les systèmes précédemment décrits. Une telle appréciation de ces phénomènes requiert cependant des mesures précises et irréprochables, ce qui reste plutôt difficile à mettre en pratique. Outre l'incompréhension ou la négligence des mécanismes en jeu dans leur globalité ([Steinfeld et al., 1999]), [Flynn, 1990] affirme lors d'une réflexion partagée que "l'imprécision [de mesure] de température est probablement la plus grande source d'erreurs dans les expériences d'analyse thermique" et qui "tend à s'amplifier avec l'augmentation de celle-ci". Ces erreurs relèvent de la méthode choisie, des incertitudes de mesures mais aussi des limites physiques ou technologiques de l'appareil. [Babu, 2008], dans l'état de l'art qu'il dresse sur la pyrolyse de la biomasse, rappelle les limites dissimulées derrière chacun des deux régimes en ATG décrits auparavant.

En conditions non-isothermes, selon l'importance de la vitesse de chauffe, le régime peut facilement s'étendre de quasi-statique à purement transitoire entraînant des problèmes de détermination de données instantanées pour la température principalement et notamment dans le cas de présence de transferts de chaleur faibles. Des gradients de températures importants peuvent alors faire leur apparition, entraînant des retards thermiques (*thermal lags*) entre la source de chaleur et l'échantillon mais également au sein même de cet échantillon. [Antal & Varhegyi, 1995; Narayan & Antal, 1996] et [Antal et al., 1998] ont identifié ce phénomène comme un "effet insidieux", toujours caché derrière les études thermogravimétriques ([Helt & Agrawal, 1987; Lin et al., 2009; Valverde et al., 2000], etc...). Les questions relatives à la température se posent alors irrémédiablement : à quoi correspond la valeur mesurée : échantillon dans sa globalité ? Une partie seulement de l'échantillon en raison d'une distribution hétérogène ? Ou tout simplement la température du thermocouple ? Des réponses ont été apportées par des considérations de taille d'échantillon (la plus faible possible) et de position du thermocouple (au plus proche de l'échantillon). Ces deux approches ne solutionnant que partiellement le problème, outre le fait de considérer l'une au détriment de l'autre, certains auteurs comme [Milosavljevic & Suuberg, 1995] ont choisi de mener deux séries de mesures pour chaque essai : l'une dans les conditions normales pour déterminer la courbe d'évolution de la masse de l'échantillon et l'autre avec un thermocouple fin placé au sein de ce dernier pour obtenir ses variations de températures les plus précises possibles. Lors de leur étude de cinétique de pyrolyse de cellulose en conditions inertes ou en présence de vapeur d'eau, [Antal et al., 1980] relèvent un écart de température pouvant dépasser les 20°C selon que le thermocouple est placé en amont ou en aval de l'échantillon. Les erreurs liées à la conception des appareils sont clairement mises en avant dans les travaux de [Grønli et al., 1999] qui comparent les résultats obtenus, toujours en termes de cinétique de pyrolyse de cellulose, par huit laboratoires possédant chacun leur appareil de mesures représentant cinq modèles différents (Figure 54).

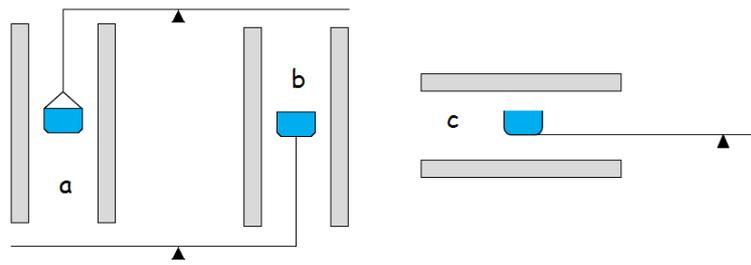


Figure 54: Différentes dispositions du creuset dans le four d'une thermobalance, [Daudon, 2001]

La conclusion est sans appel et incrimine une fois de plus les retards de température pour expliquer les disparités obtenues. A la remarque de l'un des relecteurs doutant des impacts d'une telle étude et des remises en cause qu'elle insinue et craignant une méfiance et une perte d'intérêt générales quant à la thermogravimétrie, les auteurs répondent par une recommandation simple pour les travaux futurs : effectuer un essai standard à partir de cellulose référence (Avicel PH 105 microcristalline) sous certaines conditions (vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$ notamment) en guise de caractérisation de l'appareil avant toute campagne de mesures. Ces mêmes auteurs vantent ici une technique efficace et peu coûteuse en temps ou d'un point de vue financier, avec un matériau référence bon marché et stable à l'air.

En conditions isothermes, les problèmes ne disparaissent pas pour autant puisque le palier de température que le système doit atteindre nécessite par définition une phase antérieure dynamique laissant de nouveau apparaître les conséquences du choix de la vitesse de chauffe. Une dynamique lente permet de diminuer les effets de gradients de température au risque d'initier les réactions et une éventuelle perte de masse non désirées alors qu'une atteinte plus rapide de ce palier se traduit par une meilleure appréciation de cette phase statique avec un risque d'hétérogénéité thermique plus prononcée en raison des limitations en transferts au sein de l'échantillon. Quels que soient les choix retenus, il ne faut pas perdre de vue les objectifs premiers de la modélisation qui restent la compréhension des mécanismes qui se déroulent dans les réacteurs de procédés industriels. Certaines options pourront permettre une étude plus aisée à l'échelle du laboratoire au risque de s'éloigner de cette réalité.

1.2.4. Phénomènes

La *Figure 55*, issue des travaux de [Biagini et al., 2006], présente les courbes d'ATG et de DTG de différents résidus d'élagage (pin), d'industries du bois (granulés), papetières (boue de pâte à papier) et alimentaires (noyaux d'olives et coquilles de noisettes) ainsi qu'un charbon bitumeux (charbon Kema) à titre de comparaison. Les tests ont été effectués selon un protocole identique. Résultat prévisible, chaque échantillon montre un comportement thermique qui lui est propre même si ceux des quatre biomasses restent relativement proches.

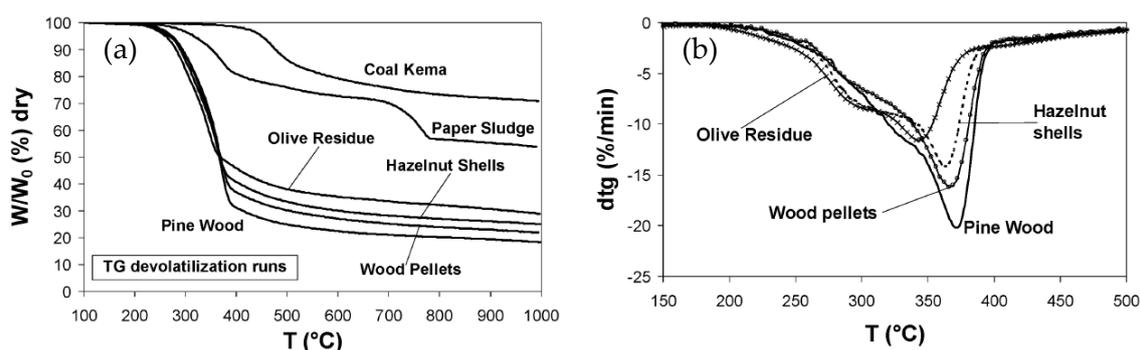


Figure 55 : Courbes TG (a) et DTG (b) de différentes natures de biomasse et d'un charbon, [Biagini et al., 2006].

A l'inverse, les études réalisées par [Slopiecka et al., 2012] (Figure 56) ont été menées à partir de peuplier (sous forme de fine poudre), toujours sous atmosphère inerte (diazote) mais avec des vitesses de chauffe différentes (de 2 à 15 °C/mn) d'un essai à l'autre. Les résultats, encore une fois très similaires, dévoilent cependant des réactions différentes de ces mêmes échantillons selon les tests. Les explications se cachent derrière plusieurs phénomènes.

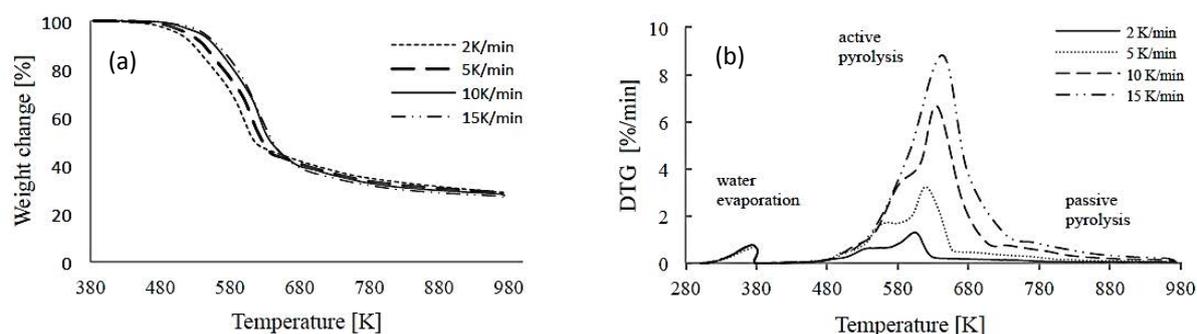


Figure 56 : Courbes TG (a) et DTG (b) de pyrolyse de peuplier sous différentes vitesses de chauffe, [Slopiecka et al., 2012]

La signification même du mot pyrolyse apporte un premier élément de réponse : si la réaction naît de ruptures de liaisons chimiques, la matière se résumant en un ensemble plus ou moins ordonné d'atomes, il paraît logique que des configurations atomiques différentes aboutissent à des comportements thermiques qui le soient tout autant. La structure polymérique complexe de la biomasse serait donc en partie responsable de ces disparités. Elle ne peut en revanche expliquer celles rencontrées dans le cas d'échantillons de même provenance.

Pour qu'une réaction chimique s'initie, elle se doit d'être en présence d'une énergie suffisante dite d'activation. Lors de transformations thermiques, cette énergie est par définition apportée par la chaleur à laquelle est soumis l'échantillon. D'un point de vue physique, différents types de transferts (conductifs, convectifs ou par rayonnement) interviennent pour la convoyer de la source à la surface de cet échantillon, puis en son sein. La température croît alors petit à petit et la pyrolyse s'effectue sous différentes phases repérées sur la Figure 56b. L'étape d'évaporation se déroule en cas de présence d'eau (libre ou liée) entre 100 et 130°C. Vient ensuite un domaine de températures au cours duquel l'échantillon subit une brusque perte de masse visible sur la courbe d'ATG. L'équivalent sur celle de DTG se traduit par un pic plus ou moins large et prononcé, dont la forme globale est variable. De manière générale, les auteurs s'accordent à dire que, concernant la pyrolyse de la

biomasse, ce domaine s'étend entre 250 et 400°C. Enfin, une étape de perte de masse plus lente prend le relais pour des températures supérieures. Ces phases successives sont identifiées par [Slopiecka et al., 2012] comme "évaporation d'eau", "pyrolyse active" et "pyrolyse passive".

Sur le plan réactionnel, les deux phases de pyrolyses se distinguent par des réactions primaires et des réactions secondaires. Dans un premier temps, les ruptures de liaisons atomiques entraînent la formation de composés de plus faibles masses molaires, et donc plus ou moins volatils, qui vont migrer au sein de l'échantillon et potentiellement s'en échapper. Ce sont ces composés qui s'oxydent avec l'oxygène de l'air environnant lors d'une combustion contribuant à la majeure partie de l'apport énergétique. En atmosphère inerte, ceux-ci peuvent également subir des transformations ultérieures soit dans la zone active (au contact du solide ou d'autres volatils chauds) soit à l'extérieur de la matrice en décomposition, si les conditions le permettent (température et pression notamment). Ils peuvent également subir des réactions de condensation en cas de contact avec un corps froid (biomasse qui n'a pas encore réagi ou atmosphère environnante). Ces réactions secondaires, mises en évidence et étudiées par de nombreux auteurs (cf paragraphe 1.2.7), sont notamment favorisées par un allongement des temps de séjour de ces volatils dans la matrice.

Plusieurs phénomènes sont donc à l'origine des différents comportements observés lors de la pyrolyse de biomasse. Les facteurs pouvant les favoriser, retarder voire empêcher font l'objet de la sous-partie suivante.

1.2.5. Impacts de nature chimique sur la réaction de pyrolyse

- Composition élémentaire

Deux catégories principales de facteurs impactent sur le déroulement de la pyrolyse : les propriétés physico-chimiques du combustible et les conditions opératoires.

La composition élémentaire d'un combustible révèle des informations intéressantes qui permettent de le caractériser et de prévoir son comportement lors d'une dégradation thermique. L'étude se fait par analyse du même nom qui fournit les teneurs massiques en principaux éléments dont le carbone, l'hydrogène, l'azote, le soufre, etc... Celle d'oxygène est fréquemment obtenue par différence. Le *Tableau 4* ([McKendry, 2002]) exposé précédemment répertorie ces valeurs pour différents types de combustibles. Les éléments majoritaires (carbone, hydrogène et oxygène) expliquent les principaux gaz identifiés lors de la pyrolyse de biomasse parmi lesquels H₂O, CO, CO₂, H₂, CH₄ et autres hydrocarbures [Bilba & Ouensanga, 1996; Zabaniotou et al., 1994], etc...). Les trois premiers sont souvent répertoriés comme les plus abondants. Parmi les interprétations de telles analyses, [Tsamba et al., 2007] notent que les teneurs en carbone et en hydrogène constituent de bons indicateurs de la part en hydrocarbures susceptibles d'être émis durant la pyrolyse. Celle en oxygène sert quant à elle d'indice pour le pouvoir calorifique qui sera faible en cas de forte présence. Des formules telles que celles de Dulong, Vandralek ou encore celle proposée par [Channiwala & Parikh, 2002] établissent d'ailleurs le lien entre cette grandeur et les fractions en différents éléments. Un intérêt de la composition élémentaire des combustibles a également été proposé par [Prins et al., 2007] qui étudient son impact sur l'efficacité thermodynamique d'une installation de gazéification.

Le diagramme développé par Van Krevelen (*Figure 57*) dans les années 60 représente l'indice d'hydrogène (H/C) du combustible en fonction de celui d'oxygène (O/C) avec C, H et O les teneurs massiques en éléments respectifs. Ces deux indices, élevés pour la famille de la biomasse, sont synonymes d'une dévolatilisation plus prononcée que dans le cas des charbons, ce qui est en accord avec les comportements révélés par l'étude de [Biagini et al., 2006] précédemment décrite. En effet, les masses résiduelles des différentes biomasses sont bien inférieures à celle du charbon (*Figure 55a*). La flèche représentée sur le diagramme symbolise les valeurs croissantes de pouvoir calorifique. [McKendry, 2002] justifie le plus faible potentiel énergétique des biocombustibles par la présence massive de liaisons C-O et C-H, moins énergétiques que les liaisons C-C, majoritaires dans les charbons. Les teneurs en azote et soufre permettent de prédire les gaz

dérivés qui peuvent faire leur apparition lors de la transformation (oxydes d'azote (NO_x) ou de soufre (SO_x), dans le cas d'une combustion, et autres...).

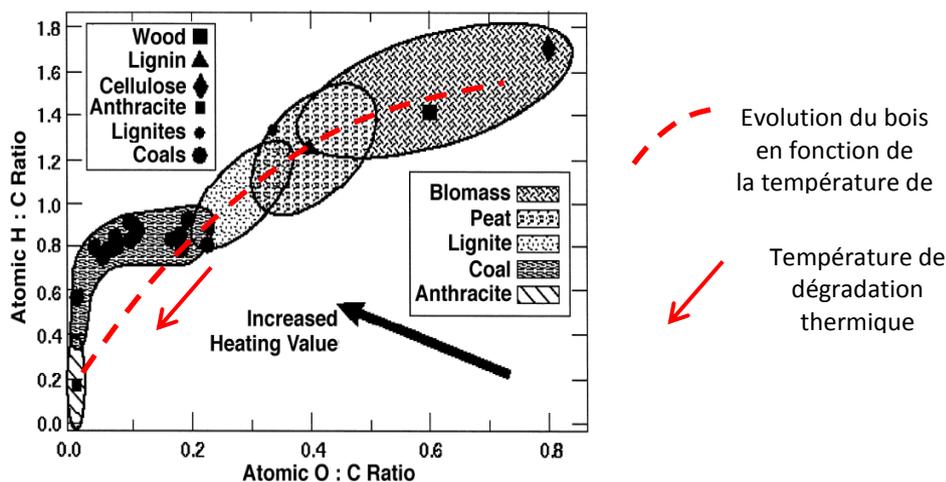


Figure 57: Différents combustibles et constituants sur le diagramme de Van Krevelen.

- Composés inorganiques

Les composés inorganiques peuvent jouer un rôle important (de catalyse des réactions notamment) lors de la dégradation thermique d'un matériau. Leur considération est importante pour l'étude proposée dans la mesure où certains constituants du RDS (résines et papiers) renferment une teneur non négligeable de ces derniers.

Les inorganiques, avec des teneurs naturelles d'importance moindre, entrent également dans la composition de la biomasse et se retrouvent dans les charbons de pyrolyse ou les cendres à l'issue d'une combustion. Le constat d'une fraction élevée de carbonate de potassium (K₂CO₃) vaut d'ailleurs à [Emmons & Atreya, 1982] de nous faire part de leur conseil avisé d'épandre celles-ci dans nos jardins pour leur vertu fertilisante. Comme le montre le *Tableau 7*, la présence de ces éléments dépend du type de biomasse (teneurs plus élevées pour les herbes et céréales) et, pour le bois, de la partie concernée (présence plus marquée dans les écorces et feuilles/aiguilles). Les revues de littérature de [Zaror & Pyle, 1982] et [Vassilev et al., 2013a, 2013b] montrent que la présence de ces éléments dans les combustibles a toujours suscité un intérêt particulier et leurs conséquences sur la dégradation thermique fait l'objet de nombreuses études. Les seconds dressent ainsi une nomenclature répertoriant quelque 230 espèces présentes dans les cendres de biomasse avec les techniques de recyclage existantes ou envisageables et les répercussions environnementales comme principales préoccupations. Les premiers relevaient déjà, à travers les travaux de [Madorsky, 1964], les effets de deux sels retrouvés dans ces cendres (le carbonate et le chlorure de sodium, respectivement Na₂CO₃ et NaCl) sur la distribution des produits de pyrolyse de cellulose de coton. Dans les deux cas, ils constatent une augmentation du taux de charbon, accompagnée d'une diminution de celle de goudrons. Les auteurs affirment en outre que la présence de sels se traduit par une tendance d'accélération des réactions de déshydratation et de carbonisation lors des deux phases pyrolytiques avant de conclure sur ce sujet par l'existence d' "un grand besoin d'analyses systématiques et quantitatives des effets des différents types de sels sur cette distribution". Trois méthodes sont couramment utilisées pour l'étude de ces effets : la comparaison de comportement thermique entre différentes biomasses, l'élimination ou l'ajout de ces inorganiques. Chacune fait l'objet d'un paragraphe ci-après.

Tableau 7 : Teneurs massiques en composés inorganiques de quelques biomasses (ppm) ([Agblevor & Besler, 1996; Hosoya et al., 2007; Müller-Hagedorn et al., 2003; Rothpfeffer & Karlton, 2007; Saddawi et al., 2012; Suárez-García et al., 2002; Várhegyi et al., 2009a].

Biomasse	Al	Ca	Fe	Mg	Na	K	P	Si	Ti	Sources
Charme	-	1800	13	210	3	1450	-	-	-	[Müller-Hagedorn <i>et al.</i> , 2003]
Noyer	-	480	22	830	25	1840	-	-	-	
Pin	-	22	28	150	19	100	-	-	-	
Cèdre	-	780	44	280	100	1100	-	-	-	[Hosoya <i>et al.</i> , 2007]
Saule	-	4350	-	434	160	2700	-	-	-	[Saddawi <i>et al.</i> , 2012]
Eucalyptus	-	7000	-	463	404	5050	-	-	-	
Miscanthus	-	2380	-	268	192	5010	-	-	-	
Epicéa	bois	9,4	651	8,73	134	32,2	432	44,2	-	[Rothpfeffer & Karlton, 2007]
	écorce	116	7290	60,9	1110	96,2	2490	645	-	
	aiguilles	200	12000	130	1900	130	5800	1600	-	
Orge	80	3900	50	1000	3000	25000	500	8200	-	[Várhegyi <i>et al.</i> , 2009]
Avoine	60	8000	60	800	1400	6100	1000	2900	-	
Blé	400	3400	200	700	200	13000	800	15000	-	
Panic	-	2400	-	-	31	8500	800	0	-	[Agblevor & Besler, 1996]
Grignon d'olive	2700	13000	2300	5100	830	9000	1400	14000	110	[Suárez-García <i>et al.</i> , 2002]
Chardon	930	14000	640	1900	4400	9600	1100	7700	44	

Les études de comparaison ne font que relever les différences qui subsistent dans le comportement de plusieurs biomasses dont le bois reste souvent cité comme référence. L'origine de cette diversité est dans la plupart du temps attribuée à la présence plus ou moins forte de composés inorganiques mais les hypothèses restent souvent au stade de la supposition par rapprochement avec d'autres travaux, sans qu'il n'y ait nécessairement d'approfondissement sur les effets réels de ceux-ci dans l'échantillon observé. Ainsi, [Zanzi et al., 1996] remarquent dans leurs recherches sur les comportements sous pyrolyse rapide la similarité relative entre les analyses élémentaires du bois (bouleau et quebracho) et celles de différents résidus agricoles (pellets de paille, bagasse et résidus de canne à sucre) qu'ils étudient. Les ratios H/C et teneurs en lignine, également présentés, restent eux aussi très proches entre les échantillons. Les auteurs expliquent alors les taux de charbon plus faibles obtenus avec le bois par une teneur en cendres, et donc en inorganiques, entre 2 et 20 fois plus élevée dans les résidus agricoles. Des résultats similaires ont été obtenus lors d'une nouvelle étude [Zanzi et al., 2002] entre du bois (bouleau) et des résidus d'olives avec des proportions en charbons à 800°C entre 3 et 4 fois supérieures pour les seconds. Les taux de cendres, plus importants dans les résidus, sont ici encore mis en avant avec l'explication de réactions de carbonisation ainsi favorisées, comme l'avaient déjà observé [Scott et al., 1985] et [Di Blasi et al., 1999]. [Lanzetta & Di Blasi, 1998] étudient quant à eux la dégradation thermique de pailles de blé et de maïs qui présentent des pourcentages en cellulose, hémicelluloses et lignines comparables mais un taux de cendres de quelque 10% pour le blé contre moitié moins pour le maïs. Malgré des comportements cinétiques identiques, les auteurs expliquent une fois de plus un taux de dévolatilisation supérieur pour le dernier par une teneur en minéraux plus faible. Enfin, [Várhegyi et al., 2009b] mènent des analyses thermogravimétriques sur des pailles de blé, d'avoine, d'orge et de moutarde (*Brassica carinata*) et rendent les appartenances à divers genres/classes botaniques mais aussi les différences "assez importantes" en termes de teneur en minéraux responsables des comportements thermiques propres à chaque échantillon.

La seconde méthode a pour but de faire chuter la proportion des inorganiques par la technique simple et répandue du lavage à l'eau (chaude ou froide) ou par certains acides. L'étude des conséquences directes de la

présence ou non de ces éléments sur la dégradation thermique des combustibles est donc directement visée. Ainsi, l'équipe de [Radlein et al., 1987a] s'est inspirée d'une idée suggérée par [Shafizadeh & Stevenson, 1982] pour augmenter le taux de sucres fermentables récupérables à l'issue de transformation de biomasse. D'après ceux-ci, une extraction des hémicelluloses par un lavage acide devrait permettre de récupérer les pentoses structuraux auxquels s'ajouteront les sucres anhydres formés par la pyrolyse de l'échantillon "lavé". Nuançant ces propos pour cause d'une proportion de ces derniers qu'à hauteur de 5% sous conditions de pyrolyse rapide, les auteurs se lancent néanmoins dans l'étude des effets d'un prétraitement à l'acide sulfurique (H_2SO_4) de peuplier et de cellulose sur la distribution des produits pyrolytiques ainsi que sur la composition des goudrons obtenus. Ils parviennent à augmenter de 10 % la proportion de liquide finale et à diminuer parallèlement de manière drastique la formation d'eau, de gaz et de charbon. Les conclusions restaient peu claires avec l'évocation possible d'effets du retrait des inorganiques par le lavage acide et quelques doutes en raison de résultats similaires avec la cellulose malgré son faible taux de cendres... Elles sont cependant confirmées par de nombreuses études dont celle plus récente de la même équipe ([Scott et al., 2001]) qui conclut à l'efficacité d'un traitement acide pour éliminer les cations de la biomasse. Les travaux soumettent même l'idée de présence sous deux formes de ces minéraux (sels solubles ou groupes acides) dans la mesure où ils peuvent être extraits soit avec de l'eau chaude (notamment pour le potassium) soit avec de l'acide dilué (pour le calcium en particulier), argument de poids pour un prétraitement de biomasse économique (diminution des quantités de produits) et efficace toujours en vue d'une production de sucres. [Teng & Wei, 1998] étudient pour leur part les influences d'un lavage à l'eau sur des échantillons de balle de riz avant pyrolyse qui se traduisent en premier lieu par une diminution du taux de cendres d'environ 5%. Ils notent également une augmentation de la vitesse maximale de leur dégradation et de la température correspondante ainsi que de l'énergie d'activation de la réaction. Le taux de volatils augmente lui aussi, entraînant une baisse de celui de charbon, menant les auteurs à la conclusion d'une élimination par le lavage des groupes fonctionnels à l'origine de réactions de réticulation lors de sa formation. [Manyà et al., 2003] cherchent les effets d'un lavage de leurs échantillons (bagasse de canne à sucre et résidus d'élagage de haies) avec de l'eau chaude (80°C) pendant 2 heures. La tendance à l'augmentation de la fraction de charbon au détriment de celle de condensables dans le cas de la bagasse non lavée permet aux auteurs de conforter l'hypothèse catalytique des inorganiques. [Fahmi et al., 2008] déterminent l'influence de la teneur en lignine et en inorganiques sur la production en huile pyrolytique à partir de quatre biomasses (saule, panic érigé, alpiste et paille de blé) et trois herbes (ray-grass anglais, dactyle pelotonné et fétuque faux roseau). Les compositions de chacun des échantillons font apparaître des différences notamment au niveau de la teneur en cendres. Un lavage de deux heures dans une eau à 25°C du panic érigé et de la fétuque faux roseau a été effectué, entraînant une baisse des taux de cendres respectifs de 20 et 40 %. Les auteurs ont ainsi pu mettre en avant des effets plus significatifs sur la distribution des produits pyrolytiques de ce taux de cendre que de la proportion de lignine dans le combustible avec en particulier les effets catalytiques non négligeables de certains métaux alcalins tels que le sodium ou le magnésium relevés dans d'autres études ([Fahmi et al., 2007] entre autres). Plus récemment, [Maliger et al., 2011] présentent les thermogrammes de fibres de bagasse provenant de cinq lieux de culture sur cinq types de sol. La teneur et la nature des inorganiques, dont la présence est révélée par un lavage de chacun de ces échantillons, diffèrent davantage selon la provenance de la biomasse que sa variété ou sa culture, avec comme conséquences des profils de décomposition thermique après lavage très similaires.

Sous forme solide, l'étude de l'impact des sels s'effectue généralement en mélangeant ceux-ci à un échantillon donné de biomasse ou de l'un de ses constituants. Une variante peut être obtenue selon la qualité du mélange : dans le but d'établir un lien entre la composition de la biomasse et celle des gaz émis par sa pyrolyse, [Couhert et al., 2009] ont synthétisé deux types d'échantillons dits "mélangés" et "intimement mélangés". Dans le premier cas, les composés (biomasse + sels) sont uniquement broyés et mis ensemble avec l'objectif de favoriser les échanges en phase gazeuse alors qu'ils subissent une étape supplémentaire de

compressage dans le second cas, avec l'idée d'interactions qui puissent également se dérouler au sein des particules. Les auteurs ont également recours à la variante de l'imprégnation en laissant du hêtre immergé 24 heures dans une solution aqueuse de cendres de paille (obtenues après combustion). La paille a été retenue pour sa teneur non négligeable en inorganiques et plus particulièrement en potassium, avec ses effets catalytiques étudiés à maintes reprises. Des échantillons du même bois ont également été lavés à l'eau à température ambiante pour compléter l'étude. Des teneurs en cendres de 0.2 et 1.2% sont annoncées après respectivement lavage et imprégnation. Deux séries d'expériences sont menées : l'une à partir d'un mélange {bois lavé + cendres de paille} et l'autre à partir de bois imprégné. Celles-ci permettent de conclure à un impact des minéraux plus importants sur les réactions qui se déroulent au sein de la particule avec notamment des différences en termes de quantité de gaz formés (moins de CO et de CH₄ et plus de CO₂ émis par la pyrolyse du bois imprégné). Cet impact constitue également le centre d'intérêt d'une vaste étude sur le comportement pyrolytique du bois et de ses composants imprégnés de sels, initiée par [Tang, 1967] et poursuivie par [Tang & Eickner, 1968] avec l'idée qu'une "multiplication d'informations aidera à une sélection plus systématique de nouveaux retardants chimiques dans le combat des incendies pour remplacer la méthode de choix empirique [de rigueur à cette époque]". Avec l'utilisation d'un large panel de sels contenant du sodium, du potassium, de l'aluminium ou encore des ions ammonium, la première aboutit à la conclusion que les effets d'imprégnations sont plus visibles sur la cellulose que sur la lignine alors qu'une combinaison entre ceux-ci semble expliquer le comportement du bois imprégné. Une augmentation des réactions de déshydratation des différents composés du bois entraînant une formation plus importante d'eau et de charbon (en particulier pour la lignine) est observée en présence de ces sels. Cet aspect reste révélateur de la mise au point d'un bon retardant qui doit de surcroît limiter au maximum les réactions de dépolymérisations (bonnes performances en ce sens avec le chlorure de sodium), sources de condensables inflammables susceptibles d'entretenir l'énergie nécessaire à la propagation d'un incendie. Toujours dans le cadre de la lutte contre le feu, [Nassar, 1998] étudie les modifications de comportement thermique de la lignine par ajout de différents sels (tétraborate de sodium, chlorures d'aluminium, de lithium et de potassium) et les applications à deux types de résidus d'agriculture : (bagasse et paille de riz, sélectionnées pour leur teneur en silice respectivement faible et importante). Il rejoint les conclusions précédentes en affirmant que la présence de ces éléments, de manière naturelle ou artificielle, agit comme retardant de flammes en diminuant les énergies d'activation et en conduisant à la formation de davantage de charbon. Cette diminution d'énergie est également rapportée par [Yang et al., 2006a] dans leur étude thermogravimétrique de l'effet de plusieurs sels (et notamment le K₂CO₃) lors de la pyrolyse de résidus d'huile de palme, naturels et reconstitués, et de ses principaux constituants. [Raveendran et al., 1995] lancent une campagne considérable d'essais pour comprendre l'influence des composés inorganiques du bois et de 12 types de biomasse. Ils utilisent alors deux séries d'échantillons pour chacun d'eux : l'une déminéralisée, suite à un traitement par de l'acide chlorhydrique (10% à 60°C pendant 48h) puis un second pour les biomasses présentant une forte teneur en silice par une solution d'hydroxyde de sodium (5% à 90°C pendant 1h), l'autre synthétisée à partir de composants "purs" de biomasse (cellulose, lignine, xylane, extractibles et cendres). Les cendres en question sont obtenues après combustion en four à moufle des différentes biomasses. La comparaison des thermogrammes de ces biomasses saines / lavées avec les biomasses synthétiques correspondantes (avec ou sans ajout de cendres) permet de visualiser le rôle propre des inorganiques dans la pyrolyse des échantillons. Outre les classiques proportions finales de charbon et de matière volatile, plusieurs critères de la décomposition thermique tels que la vitesse de dévolatilisation maximales ainsi que la température à laquelle elle apparaît ou encore la température de début de dégradation sont relevés pour chaque essai. De manière générale, il apparaît clairement que la déminéralisation entraîne une augmentation de ces critères et de la part de volatiles accompagnée d'une diminution de celle en charbon. Trois types de biomasse font cependant exception (fibres de coco, coquilles d'arachides et balle de riz). Celles-ci montrent en effet une augmentation du taux de charbon par décendrage, attribuée à leur forte teneur en lignine (qui tend naturellement à la formation

de davantage de charbon pyrolytique que les autres composants de la biomasse), potassium et zinc, comme le montre la corrélation entre ces teneurs et le taux de dévolatilisation proposée par les auteurs (Figure 58). Ces derniers s'appuient sur la littérature pour rappeler les effets catalytiques connus des deux minéraux en question qui favorisent les réactions hétérogènes du charbon, ce qui explique une proportion finale plus faible en leur présence. Pour approfondir l'étude, ils procèdent à l'imprégnation des trois "biomasses exceptions" déminéralisées par des solutions de chlorures de potassium (KCl) et de zinc (ZnCl₂) de deux concentrations différentes. Cette opération a pour conséquences une augmentation des parts finales de charbon et de gaz et une diminution de celle de condensables. Ils finissent par ôter le doute d'une possible influence des anions chlorures en conduisant des expériences à partir d'échantillons imprégnés d'acide ou en remplaçant les chlorures par des carbonates (K₂CO₃ et ZnCO₃). La responsabilité des deux cations dans les changements de comportement pyrolytique observés est bien établie. L'idée est pourtant remise en cause par [Müller-Hagedorn et al., 2003], qui étudient les effets catalytiques de métaux (sodium, potassium, magnésium, calcium et fer) sur les caractéristiques de pyrolyse (température et distribution de produits) de trois types de bois (charme, noyer et pin). Ils qualifient sans hésiter ces effets de "forts" avec notamment des diminutions de température de réaction mais font également part de l'importance de l'anion en présence avec par ordre croissant d'influence dans le cas du potassium : carbonate < sulfate < chlorure.

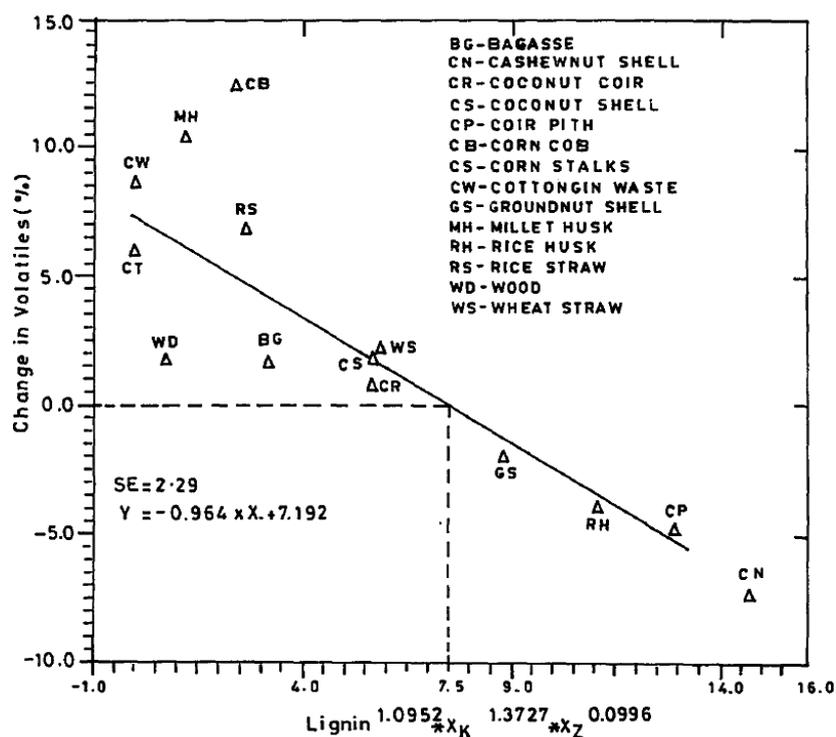


Figure 58 : Impact de la teneur en lignine (L), potassium (K) et zinc (Z) sur la dévolatilisation de différentes biomasses, [Raveendran et al., 1995].

D'une manière générale, les tendances suivantes sont observées par les différents auteurs précédemment cités : plus la teneur en minéraux est élevée dans la composition d'un échantillon de biomasse,

- ✓ plus la vitesse de dégradation thermique est importante,
- ✓ plus la teneur finale en goudrons est faible,
- ✓ plus la teneur finale en charbon est importante,

- ✓ plus la teneur finale en gaz permanents est importante (diminution des taux de CH₄ et CO et augmentation de ceux de H₂ et CO₂).

Comme pour toute analyse, chaque méthode possède ses avantages et inconvénients. Dans le cas d'un lavage, il est parfois difficile de savoir si les modifications de comportement pyrolytique sont exclusivement le fruit de la diminution du taux d'inorganiques ou si cette opération a également entraîné une déstructuration ou élimination de certains composés (extractibles et hémicelluloses notamment). Il reste d'autre part difficile d'apprécier la qualité et l'homogénéité d'ajout de sels, sous forme solide ou par imprégnation. Celles-ci permettent tout de même d'améliorer la compréhension des phénomènes liés à ces minéraux et sont toujours utilisées dans les études actuelles.

- Polymères

Un changement d'échelle dans la composition de la biomasse passe inévitablement par celle de ses trois constituants polymériques principaux à savoir cellulose, hémicelluloses et lignine. La littérature atteste d'un engouement inaltérable quant à l'étude séparée de chacun d'eux avec, en première approche, un souci de simplification censée permettre une meilleure appréciation du comportement du matériau. Le leitmotiv de telles études reste sans conteste l'espoir d'une représentation idéaliste de la dégradation thermique d'un échantillon par la somme de celles de ses constituants. La publication en parallèle de travaux mettant en doute la pertinence de celles-ci a pris une part de plus en plus conséquente et les issues des débats sont de taille puisqu'elles peuvent impacter directement le choix de la modélisation qui s'ensuit. Cette sous-partie propose une revue des signatures et des influences de chacune de ces fractions lignocellulosiques sur la réaction de décomposition de l'ensemble ainsi que les raisons mises en avant quant aux limites de la considération d'une simple superposition d'effets.

L'attrait dans la littérature plus marqué pour la cellulose s'explique par une abondance plus forte et une structure chimique "parfaitement" définie, ce qui n'est pas le cas des lignines et hémicelluloses. La diversité et la complexité structurales de ces dernières sont d'ailleurs à l'origine des deux familles les plus souvent retenues lors des études de dégradation thermique : les xylanes et les mannanes. Pour les mêmes raisons, avec notamment une composition qui dépend de l'espèce mais aussi de l'âge et de la partie de la plante considérée (cf paragraphe 1.1.1), les études sur la lignine sont souvent tributaires de la nature de l'échantillon.

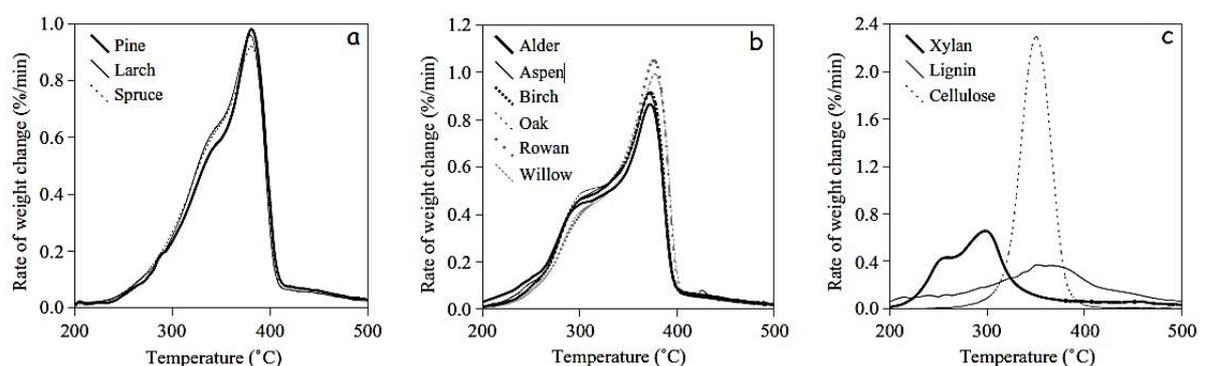


Figure 59 : Courbes DTG de résineux (a), feuillus (b) et de leurs principaux constituants (c), [Heikkinen et al., 2004]

Sous certaines conditions de pyrolyse, l'enchevêtrement de polymères qui constituent la biomasse se dévoile en partie par l'interprétation des phénomènes observés sur les courbes dTG. Cet aspect est repris par [Heikkinen et al., 2004] dans leurs travaux d' "utilisation de la thermogravimétrie comme outil de classement des déchets en vue d'une utilisation énergétique". Les auteurs montrent que le profil de dégradation d'un mélange de déchets de nature inconnue permet d'obtenir une indication quant à la composition et à la proportion

respective de chaque constituant (classé selon trois catégories : organique, lignocellulosique et plastique). Ils étudient séparément le comportement thermique de représentants de chacune de ces catégories et prennent parmi les références la cellulose, la lignine et les xylanes pour celle des lignocellulosiques. Sur les courbes dTG qu'ils obtiennent, le premier constat est la similarité entre les profils des résineux (*Figure 59a*) et ceux des feuillus (*Figure 59b*). Les domaines de températures de dégradation sont comparables (entre 200 et 400°C) et la *Figure 59c* apporte des éléments intéressants pour expliquer la forme de ces profils. L'épaulement qui apparaît entre 300 et 350°C correspond à la zone de températures pour laquelle la dégradation des hémicelluloses est maximale. Les auteurs s'accordent effectivement à dire que les structures moins stables de celles-ci sont à l'origine d'un domaine de décomposition à faibles températures. [d' Almeida et al., 2008] identifient de cette manière la fibre lignocellulosique la plus riche en hémicelluloses parmi les quatre considérées, par lecture des thermogrammes. [Yao et al., 2008] font d'ailleurs la distinction dans une autre étude sur les fibres naturelles entre celles dont les courbes présentent l'épaulement révélateur de forte présence de ces hémicelluloses (fibres de bagasse, tige de coton, jute, balles de riz et érable) et celles pour lesquelles ce dernier est beaucoup moins prononcé (fibres de bambou, chanvre, kenaf, paille de riz et pin). [Chen & Kuo, 2010] affirment quant à eux que les torrifications dites "douces" (240°C) des matériaux lignocellulosiques étudiés détruisent une part importante de ces hémicelluloses en affectant très peu celles de lignine et de cellulose. La part de cette dernière se voit en revanche réduite lors de la torrification dite "sévère" (275°C). Le pic principal sur les courbes représentatives des résineux et feuillus est attribué sans nul doute à la dégradation de cette cellulose, constituant majoritaire dont le domaine de décomposition se situe entre 270 et 400°C avec une vitesse maximale aux alentours de 360°C. La présence de la lignine est plus discrète du fait d'une structure plus complexe qui se traduit par une dégradation moins prononcée sur un domaine de températures plus large (200 à 500°C voire au-delà). Elle peut cependant être révélée par la rupture de pente observée à la suite du pic représentatif de la cellulose. [Yang et al., 2006b] la mettent également en évidence par un épaulement qui apparaît de manière plus ou moins prononcée sur le pic représentatif des hémicelluloses, indiquant l'étendue de son domaine de décomposition. Les travaux de l'équipe de [Liu et al., 2008a] et de [Wang et al., 2009] montrent les comportements pyrolytiques de ce composé extrait d'un feuillu (bouleau ou frêne) et d'un résineux (sapin) et identifient des caractéristiques de réaction propres à chacune (en termes de profils de perte de masse notamment).

Outre l'empreinte laissée sur le thermogramme, les influences du comportement de chacun des composés sur la dégradation thermique se retrouvent sous différents aspects. Suite à leurs essais en thermobalance, [Raveendran et al., 1996] affirment en ce sens que chaque type de biomasse renferme des caractéristiques de pyrolyse uniques, liées au pourcentage des constituants qu'il contient. Dans l'étude précédemment citée, [d' Almeida et al., 2008] déterminent l'énergie d'activation de la pyrolyse de chacune des quatre fibres et établissent un lien direct entre les valeurs obtenues et le ratio taux d'hémicelluloses/taux de cellulose de l'échantillon. Plus ce ratio est important, plus l'énergie en question est faible. Dans ses travaux de caractérisation de cinq types de biomasse (grignon d'olives, coquilles de noix, de noisettes, d'amandes et tourteaux de tournesol), [Demirbas, 2002] démontre l'influence de la présence de la lignine sur leur pouvoir calorifique supérieur avec l'existence d'une fonction de proportionnalité ($PCS = 0.0889 (L) + 16.8218$, $r^2=0.9504$ avec (L) le taux de lignine sur masse sèche). Au-delà du domaine énergétique, la pyrolyse de la lignine a également un impact sur la distribution des produits, avec une tendance à augmenter celle de charbon. [Gani & Naruse, 2007] comparent par thermogravimétrie les impacts des teneurs en cellulose et lignine sur la vitesse pyrolytique de sept biomasses et ont remarqué que celle-ci est plus importante en présence d'un taux élevé de la première, et, à l'inverse, plus faible avec de fortes teneurs de la seconde. Les auteurs concluent alors sur l'intérêt de connaître de tels facteurs pour la caractérisation des dégradations thermiques de ces matériaux. [Uraki et al., 2012] s'intéressent aux répercussions de la structure de la lignine sur son comportement lors d'une pyrolyse. Ils procèdent à la synthèse de deux polymères à partir d'acétovanillone (*Figure 60*) représentant des structures de lignine artificielle : l'une de phényléthane (Polymère 1) et l'autre de phénylpropane (Polymère 2).

La mobilité de la liaison β -O-4 est trouvée responsable soit d'un comportement de fusion (état caoutchouteux) avec le polymère 1, soit d'une formation directe de charbon, à plus haute température, pour le second. La configuration de l'un des polymères présents dans la biomasse peut ainsi à elle seule influencer sur le comportement de l'ensemble.

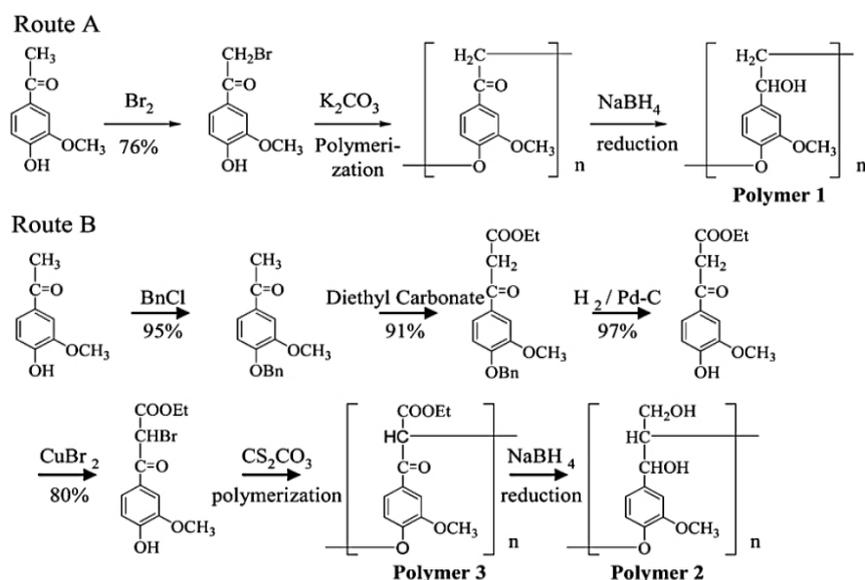


Figure 60 : Impact de la mobilité de la liaison β -O-4 sur le comportement thermique : voies de synthèse de deux structures artificielles de lignine, [Uraki et al., 2012]

Un problème récurrent dans la littérature concerne le degré de pureté des constituants qui sont utilisés lors des essais. L'obtention de ces derniers est effectivement réalisée au travers de différents procédés d'extraction susceptibles de les dénaturer ou de laisser des composés indésirables (autres que le constituant recherché). En fonction du produit recherché, plusieurs types d'extractions existent : mécanique, chimique, biologique ou une combinaison parmi les trois. Celles chimiques font appel à l'utilisation de solvants organiques (organosolv (méthanol, éthanol,...), diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF),...) ou de solutions aqueuses (eau chaude), acides (acide dicarboxylique (maléique, oxalique...), sulfurique,...) ou basiques (ammoniacque, soude, chaux,...). L'aspect biologique fait intervenir des bactéries et autres champignons. L'exposition aux hautes pressions (explosion à la vapeur ou au CO_2) ou aux micro-ondes, ultrasons... accompagne souvent les méthodes relevant du domaine mécanique. La *Figure 61* fait apparaître le schéma d'extraction traditionnel pour obtenir l'un ou l'autre des composés, ce qui signifie que certains devront subir plusieurs traitements avant d'être extraits. Par ailleurs, l'efficacité de ces traitements est souvent améliorée par l'utilisation de prétraitements physiques (broyage, explosion à la vapeur,...) ou chimiques (acides, alcalins, oxydants, etc...) pouvant présenter le mêmes risques que ceux référencés auparavant. Les impacts de ces procédés sur l'aspect structurel des composés font l'objet de nombreux travaux qu'il s'agisse de la lignine ([Duarte et al., 2000; El Mansouri et al., 2012; Martin-Sampedro et al., 2011; Runge et al., 1998; Zier et al., 1997], etc...), de la cellulose ([Anchukaitis et al., 2008; Sun & Hughes, 1998; Tang et al., 2011], etc...) ou des hémicelluloses ([Samuel et al., 2011; Sun et al., 2013; Xiao et al., 2011], etc...). [Choi et al., 2007] observent la présence de liaisons entre lignine et hémicelluloses/cellulose sur des lignines extraites d'épicéa et de hêtre et concluent sur les difficultés d'éliminer intégralement les résidus dans le composé recherché. L'existence de ces liaisons et leurs conséquences font l'objet de la fin de ce paragraphe.

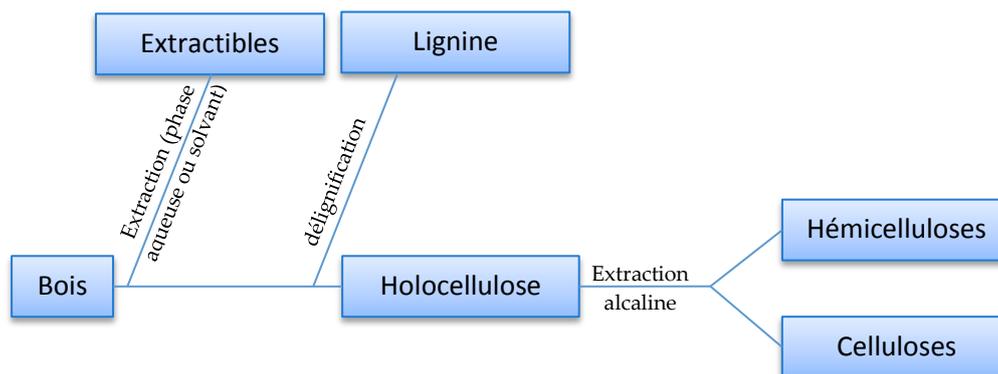


Figure 61 : schéma d'extraction traditionnel des composés du bois.

Outre une diversité naturelle et les éventuelles séquelles issues du procédé d'extraction, un second aspect vient nuancer l'idée d'un comportement de la biomasse identique à la somme de ceux de ses composés lors de sa pyrolyse: les interactions qui subsistent entre eux. De nature chimique, elles peuvent soit exister initialement au sein du matériau, soit se former lors de la dégradation des composés en question. [Košíková et al., 1999] a ainsi mis en évidence que le simple séchage de bois de hêtre pouvait être à l'origine de la formation de complexes lignine-cellulose. Le *Tableau 8* donne un aperçu de la nature des différentes liaisons intra et interpolymériques susceptibles d'être rencontrées dans le squelette de la biomasse [Harmsen et al., 2010].

Tableau 8 : Liaisons intra et inter polymériques susceptibles d'être rencontrées dans la biomasse, [Harmsen et al., 2010].

Liaisons intrapolymériques	
éther	lignine, hémicellulose, cellulose
carbone - carbone	lignine
hydrogène	cellulose
ester	hémicellulose
Liaisons interpolymériques	
éther	cellulose ---- lignine
	hémicellulose ---- lignine
ester	hémicellulose ---- lignine
hydrogène	cellulose ---- hémicellulose
	hémicellulose ---- lignine
	cellulose ---- Lignine

L'existence, la nature et les influences de ces liaisons dans les réactions restent aujourd'hui encore le sujet de multiples discussions. Bon nombre d'études n'en tiennent malgré tout pas compte. Celle de pyrolyse rapide entre 225 et 650°C de [Svenson et al., 2004], à partir de lignine, cellulose et hémicelluloses de bouleau, établit une comparaison entre la quantité de charbon issue de la réaction d'une masse connue de bouleau et celle obtenue par addition des masses de chacun des composés, mélangés avec les proportions rencontrées dans le bois. Les résultats de ces deux tests concordent avec un écart inférieur à 10% (en fonction de la température de réaction) et les auteurs de conclure aux contributions indépendantes des trois composés lors de la pyrolyse. Avec la même idée, [Yang et al., 2006b] ont développé un programme informatique capable de prédire les teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine et la perte de masse d'une biomasse à une

température donnée. Différents échantillons ont d'abord été synthétisés à partir de mélanges de deux ou trois composés (proportion variable) et les résultats de leur dégradation thermique servent d'entrées au programme. Les décalages en température des pics représentatifs des hémicelluloses et de la cellulose, selon qu'elles sont considérées séparément ou mélangées, ne sont pas attribués à d'éventuelles liaisons entre les composés mais à la présence de phénomènes de transferts de chaleur et de masses : la présence de cellulose (ou de lignine) inhiberait ainsi les réactions de décomposition des hémicelluloses dans le domaine de dégradation de ces dernières alors que celles de la cellulose seraient affectées par les résidus d'hémicelluloses ou la lignine non encore dégradée, à plus hautes températures. Les auteurs fixent une limite à 315°C et constatent une perte de masse proportionnelle à la teneur en hémicelluloses pour des températures inférieures et à celle en cellulose au-delà. La perte de masse visualisée à des températures supérieures à 400°C est attribuée majoritairement à la lignine. Des résidus d'industrie d'huile de palme sont utilisés comme matériaux de référence, après avoir subi un lavage à l'eau chaude afin de prévenir toute action des minéraux en présence. Le programme mis au point fournit de bonnes indications quant à la perte de masse mais manque de précision quant à celles de proportions des différents constituants. La présence de minéraux dans la biomasse ayant résisté au lavage est mise en cause...

Les travaux de pyrolyse flash menés par [Alén et al., 1996] montrent que le comportement pyrolytique du pin est très similaire à celui de la somme de ses constituants principaux. Ils révèlent cependant que ces derniers, isolés, réagissent moins vite que lorsqu'ils sont dans le matériau. Des observations similaires lors de la dégradation thermique de noyaux d'amandes et de leurs constituants sont relatées par [Caballero et al., 1996]. Ceux-ci rejettent fermement l'idée d'un comportement par addition avec deux preuves à l'appui : la cellulose extraite de la biomasse se décompose à plus faibles températures que le noyau lui-même et la lignine isolée adopte également un profil de dégradation différent de celle au sein du matériau. L'idée de l'influence de liaisons entre les constituants ne fait alors pour les auteurs plus l'ombre d'un doute.

Après avoir rappelé les aspects limités, controversés et relativement récents de l'étude des interactions entre composés de la biomasse, [Hoekstra et al., 2012] soupçonnent la présence de ces dernières en observant la composition d'huiles issues de la pyrolyse de lignine de pin selon qu'elle est isolée ou non. Les entités de hauts poids moléculaires (>1000 g.mol⁻¹), présents dans le cas de la lignine seule, sont effectivement absents avec du pin, alors que celle-ci entre à environ 30% en masse dans la composition de cette essence. L'utilisation d'un type de lignine différent que celle dans le bois ne saurait, d'après les auteurs, expliquer seule ces différences. En dépit d'un nombre important de travaux sur les composés eux-mêmes, [Zhang et al., 2011] déplorent une littérature relativement pauvre concernant leurs interactions. Celle-ci pourrait pourtant aider à la compréhension de prétraitement ou de traitement thermique de la biomasse. Ils proposent ainsi l'étude par des méthodes de structures électroniques du réseau des liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires des complexes cellulose/hémicelluloses et des liaisons covalentes de ceux hémicelluloses/lignines, toutes deux matérialisées sur la *Figure 62*. Dans le cas de l'épicéa, les interactions entre la lignine et les carbohydrates prennent la forme de différents complexes tels que glucomannane-lignine-xylane. Les auteurs proposent alors une structure probable de chacune des liaisons de ce complexe et parviennent à établir un classement de celles-ci en fonction de leur énergie.

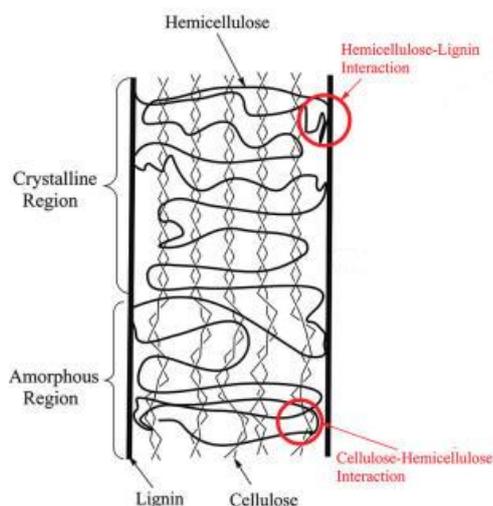


Figure 62 : Schématisation des constituants principaux de la biomasse et matérialisation des liaisons interpolymériques étudiées par [Zhang et al., 2011]

L'équipe de [Hosoya et al., 2007] met en évidence les influences des liaisons cellulose/hémicelluloses et cellulose/lignine lors d'une réaction de pyrolyse à 800°C. Les hémicelluloses sont représentées par le xylane (en provenance de hêtre, tout comme la cellulose) et le glucomannane (extrait de cèdre avec la lignine). Les distributions en gaz, goudrons et charbon à l'issue des pyrolyses des différents mélanges sont observées et comparées à celles obtenues en considérant séparément chacun des composés. Les différences apparaissant ainsi traduisent la présence des liaisons recherchées. Celles du premier type se révèlent moins influentes que celles faisant intervenir la lignine, qui semble inhiber les réactions de polymérisation des sucres constituant la cellulose. La cellulose empêcherait quant à elle, en moindre mesure, la carbonisation de la lignine.

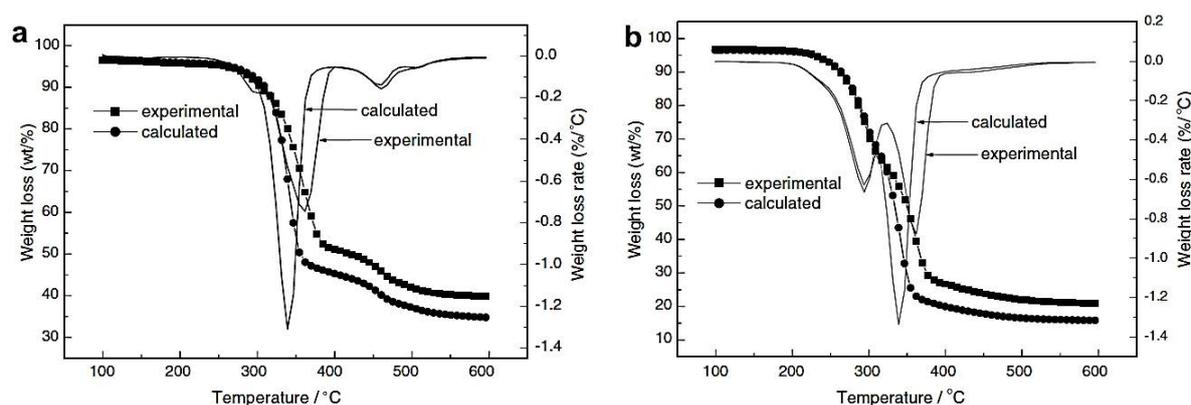


Figure 63 : Courbes thermogravimétriques expérimentales et théoriques de la pyrolyse de mélanges de composés de biomasse : Cellulose / Lignine (a), Cellulose / Hémicellulose (b), Lignine / Hémicellulose (c) et Cellulose / Lignine / Hémicellulose (d) [Wang et al., 2008a].

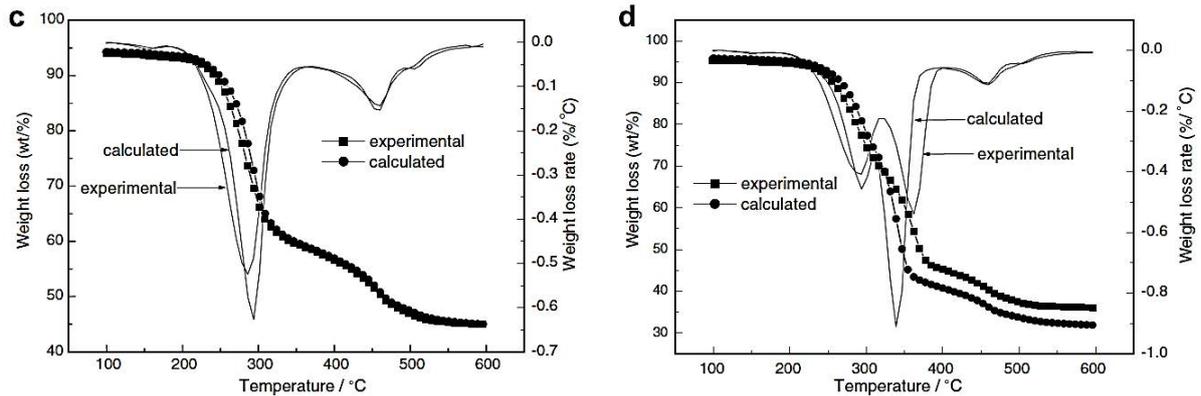


Figure 63 (suite) : Courbes thermogravimétriques expérimentales et théoriques de la pyrolyse de mélanges de composés de biomasse : Lignine / Hémicellulose (c) et Cellulose / Lignine / Hémicellulose (d) [Wang et al., 2008a].

Ces résultats sont confirmés par [Wang et al., 2008a] qui étudie la pyrolyse de sciures de bois et de ses trois constituants principaux sous un gaz de synthèse issu de la décomposition du méthanol (contenant notamment H_2 , CO et CO_2). Les thermogrammes expérimentaux de toutes les combinaisons entre ces derniers (en proportions équimassiques) sont confrontés à ceux théoriques, pour lesquels les pertes de masse ont été sommées en fonction de la teneur et du profil de chaque composant seul (Figure 63). Les pics caractéristiques sont bien reconnaissables dans chaque cas mais la température à laquelle ils apparaissent et/ou leur amplitude diffèrent selon que la courbe est réelle ou calculée. Les auteurs montrent par ce biais que la pyrolyse de la cellulose est affectée par celle de la lignine (Figure 63a) et des hémicelluloses (Figure 63b), ce qui apparaît également sur la Figure 63d) représentant la dégradation thermique du mélange des trois composés. La Figure 63c permet en revanche de conclure sur les faibles influences des interactions entre lignine et hémicelluloses. Plus récemment, une autre étude menée par [Wang et al., 2011] met en évidence les effets de ces interactions sur la formation des produits de pyrolyse. Ils n'hésitent pas à qualifier ces effets de forts sur le comportement pyrolytique de la biomasse, écartant définitivement la possibilité de ne le décrire que par superposition de ceux de ces composés.

1.2.6. Impacts de nature physique sur la réaction de pyrolyse

- Caractéristiques de l'échantillon

Les conséquences du caractère hygroscopique de la biomasse, qui s'expriment notamment par les phénomènes de variations dimensionnelles du matériau, se retrouvent également dans le domaine de la cinétique sous différents aspects. Dans leur étude concernant l'influence de différents paramètres sur la pyrolyse du hêtre, [Beaumont & Schwob, 1984] montrent l'influence du taux d'humidité de l'échantillon sur la distribution des produits de la transformation. Ils constatent que l'augmentation de ce paramètre (pris à 0, 7,63 et 26,2 % pour l'étude) conduit à une diminution du taux de condensables au profit de celui de charbon. Le choix du gaz vecteur (vapeur de solvants surchauffée) a permis de suivre l'évolution des espèces organiques condensables dont la quantité diminue en fonction de l'humidité. Les auteurs ont également noté une présence d'eau pyrolytique supérieure dans le cas d'échantillon sec. Les effets de l'humidité sur les transferts de chaleur, avec l'apparition d'un retard de température dans la réaction globale, sont mis en avant pour expliquer ces différents points. Le chauffage des particules est finalement tributaire de la demande en énergie pour l'évaporation de cette eau. La pyrolyse se déroule alors à plus faibles températures avec les résultats qui en résulte (cf partie suivante : « Conditions de réaction ») : plus de charbon et moins de goudrons. [Zabaniotou et al., 1994] ont observé les impacts de l'humidité lors de la pyrolyse sous hélium de bruyère arborescente (Erica

Arborea) entre 200 et 800°C. Les résultats montrent que les teneurs finales en termes de charbon et de condensables sont atteintes pour des températures de réaction supérieures avec les échantillons humides (26%), confirmant cet effet de retard thermique. Conduction de la chaleur dans l'eau libre, rupture de liaisons de l'eau liée, mouvement des eaux libre et liée (à l'état liquide ou gazeux) vers l'extérieur de la particule... autant de phénomènes qui justifient, d'après les auteurs, l'apport supplémentaire de chaleur nécessaire au déroulement de la pyrolyse et par conséquent un décalage des réactions vers des températures plus importantes. [Bilbao et al., 1996] ont instrumenté une plaque de pin de $100 \times 100 \times 19 \text{ mm}^3$ en y insérant trois thermocouples à 1, 9 et 19 mm. Un panneau rayonnant apporte l'énergie nécessaire à la transformation. Les panneaux ainsi testés ont des humidités de 0, 9 et 20%. Le but de l'opération est de déterminer la méthode d'intégration la plus appropriée des effets de l'humidité lors d'une modélisation de cinétique pyrolytique de bois humide. La *Figure 64a* fait apparaître clairement le déphasage sur les profils de températures liés à la présence d'eau. Trois zones sont alors distinguées : celle de bois sec, celle de séchage et celle de bois avec l'humidité initiale.

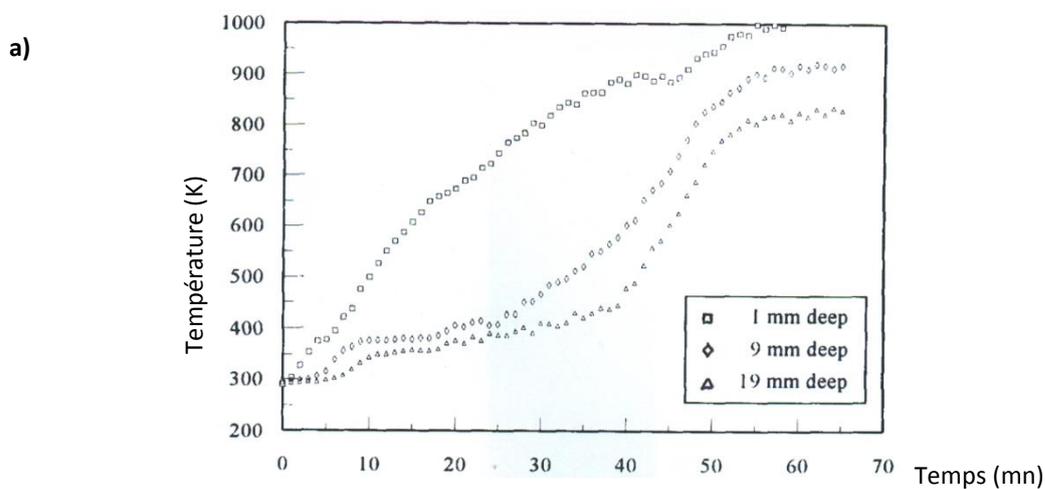


Figure 64 : Profils de températures à différentes profondeurs sur un échantillon à 20 % d'humidité soumis à un flux de chaleur (a) et influence de l'humidité sur la température de surface (b) [Bilbao et al., 1996].

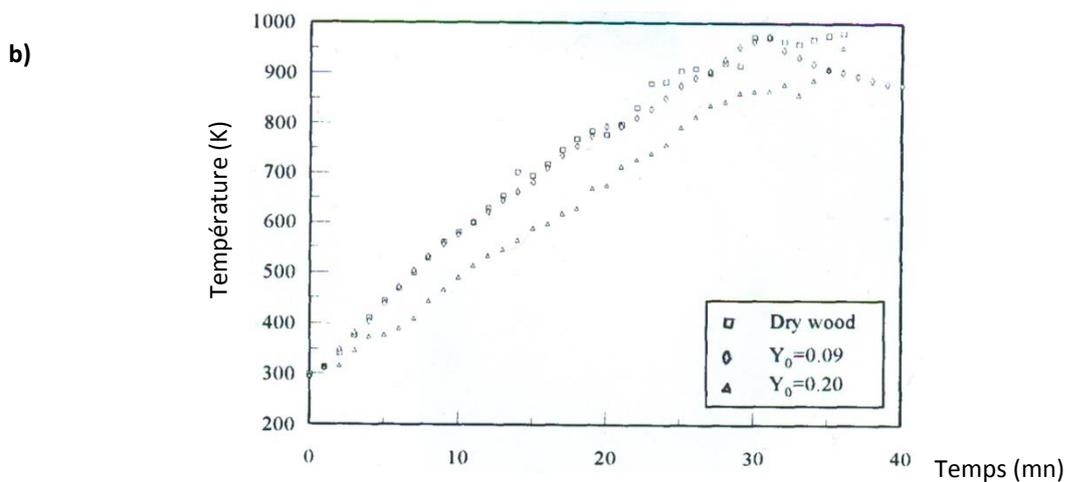


Figure 64 (suite) : Influence de l'humidité sur la température de surface (b) [Bilbao et al., 1996].

A partir de la *Figure 64b*, qui montre les profils de températures pour les trois humidités considérées, les auteurs concluent à la simple représentation des mécanismes de transferts de chaleur au sein du solide dans le cas des deux humidités les plus faibles. La prise en compte de l'effet calorifique de l'évaporation de l'eau, mise en évidence par l'apparition d'un plateau de températures aux alentours de 100°C, semblent en revanche nécessaire pour des humidités plus importantes (*Figure 64a*). Toujours à des fins de modélisation du comportement cinétique du bois sous pyrolyse, [Saastamoinen & Richard, 1996] partent du principe que la température de surface d'un échantillon à l'issue de la phase de séchage peut être bien supérieure à celle du début de la dévolatilisation en conditions sèches, ce qui peut occasionner une zone de recouvrement des deux phénomènes intégrés dans la modélisation.

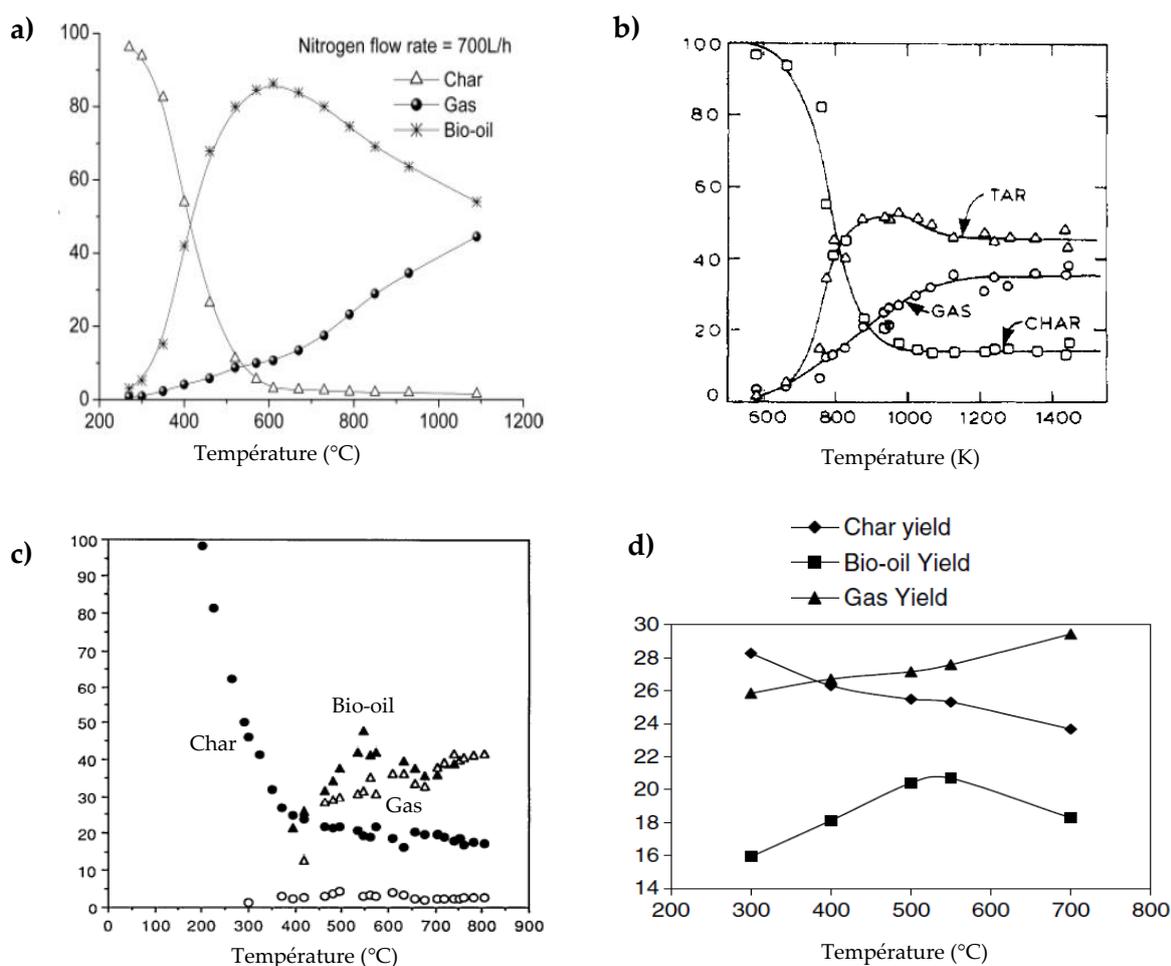
D'autre part, la réaction de pyrolyse d'un matériau peut être impactée par les propriétés physiques intrinsèques de l'échantillon telles que sa forme géométrique, sa masse volumique, sa porosité, sa conductivité thermique... De nombreux travaux s'intéressent à ce sujet dans la mesure où, comme précédemment, ces différents points peuvent accélérer ou au contraire retarder la sortie des composés volatils issus des réactions primaires de la matrice, favorisant ou non le déroulement de réactions secondaires. L'ensemble de ces phénomènes s'avèrent complexes puisqu'ils tentent en réalité de faire le lien entre transferts de masse et transferts de chaleur. De manière courante, la littérature distingue pour le second type de transfert un régime thermique mince et un épais. Concrètement, le premier ne donne lieu presque exclusivement à une limitation d'origine chimique de la réaction alors qu'une limitation de transferts énergétiques s'invite dans le second cas. La difficulté principale d'intégration de lois de variations spatio-temporelles pour chacune de ces grandeurs se retrouve très fréquemment dans les tentatives de modélisation de la pyrolyse. Les fortes affinités existant entre celles-ci ne simplifient bien évidemment pas la tâche. D'autres phénomènes tels que fissurations, craquages, retraits, gonflements... peuvent également intervenir ([Byrne & Nagle, 1997; Kifani-Sahban et al., 1997; Roberts, 1971; Tinney, 1965], etc...). L'eau peut d'ailleurs jouer un rôle prépondérant dans l'apparition de ces singularités, en particulier dans des conditions sévères provoquant une « expulsion » violente ([Chan et al., 1985; Miller & Ramohalli, 1986], etc...). Le temps de séjour plus ou moins long des produits primaires dans les particules et donc encore une fois le déroulement plus ou moins important des réactions secondaires restent le leitmotiv des études à ce sujet telles que celles de [Bellais et al., 2003; Dufour et al., 2011; Hagge & Bryden, 2002; Larfeldt et al., 2000], etc...

- Conditions de réaction

En dehors des aspects intrinsèques au matériau, les conditions opératoires jouent également un rôle important sur le déroulement pyrolytique. Celles liées à la température, à la vitesse de chauffe et à l'atmosphère de la réaction sont détaillées ci-après.

▪ Température

En dehors des propriétés intrinsèques de l'échantillon, les conditions de réactions ont également des influences directes sur la pyrolyse. Parmi celles-ci, la température du milieu environnant, qui témoigne d'un apport énergétique entraînant la rupture des liaisons atomiques de la matière (solide, liquide ou gazeuse) a des effets immédiats. C'est en particulier ce niveau de température qui va permettre d'atteindre une énergie d'activation suffisante pour initier les réactions de dégradation. Ces effets se retrouvent notamment en termes de distribution de produits à l'issue de ces réactions. De nombreux auteurs ont étudié cet impact sur des composants isolés de la biomasse puis sur l'ensemble. La *Figure 65* reprend les répartitions des produits pyrolytiques ainsi obtenus à partir de cellulose [Luo et al., 2004], de lignine [Nunn et al., 1985] et de biomasse (bois : [Zabaniotou et al., 1994] et coquilles de pistache : [Apaydin-Varol et al., 2007]).



Les valeurs en ordonnée sont exprimées en pourcentages massiques sur sec de chacun des matériaux.

Figure 65 : Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température de réaction : a) cellulose [Luo et al., 2004], b) lignine [Nunn et al., 1985], c) bois (*Erica Arborea*) [Zabaniotou et al., 1994], d) biomasse (coquille de pistache) [Apaydin-Varol et al., 2007].

Les parties a) et b) de cette figure mettent en exergue les différentes tendances entre respectivement la cellulose et la lignine. En dehors des conditions opératoires propres à chaque étude, il est évident que la nature même de ces polymères (composition chimique) entraîne des schémas de dégradation et des distributions de produits caractéristiques avec davantage de charbon au détriment des condensables dans le cas de la lignine en comparaison avec la cellulose. Concernant les deux biomasses, les tendances relevées à maintes reprises dans la littérature apparaissent clairement sur les parties c) et d). De manière générale, la proportion de gaz augmente avec la température, au fur et à mesure que celle de charbon diminue alors que celle de condensables connaît un maximum pour une température donnée, comprise entre 500 et 600°C. La recherche de cette température fait d'ailleurs l'objet de nombreuses études d'optimisation de production d'huiles à l'instar de celle d'[Apaydin-Varol et al., 2007] dans laquelle les auteurs trouvent ce point particulier (20.5 % des produits) entre 500 et 550°C. Lors d'une étude similaire sur des coquilles d'amandes, [González et al., 2005] situent ce pic entre 400 et 500 °C et expliquent la diminution qui s'ensuit par l'apparition, à plus hautes températures, de réactions de craquage des composés carbonyles et hydroxyles ainsi que d'autres hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques qui entrent dans la composition de ces huiles. Ce phénomène est confirmé par les travaux d' [Alén et al., 1996] à partir d'échantillons de pin et de chacun de ses constituants

(cellulose, hémicellulose (glucomannane et xylane) et lignine) pyrolysés à 400, 600, 800 et 1000°C. Les composés lourds observés aux températures les plus faibles n'apparaissent effectivement plus à hautes températures, qui favorisent une augmentation nette de la teneur en composés volatiles, de plus faibles masses moléculaires, résultats très probables des réactions de craquage en question. A l'inverse, l'augmentation de la production de gaz observée dans la partie des températures faibles provient quasi exclusivement de la dégradation massive du solide, d'où une pente plus prononcée au début de la courbe représentant la proportion de charbon sur la *Figure 65c*. [Bilba & Ouensanga, 1996] confirment ce phénomène sur leur étude à partir de bagasse de canne à sucre en observant des modifications importantes sur le charbon qui apparaissent vers 250°C et s'intensifient entre 300 et 400°C. Les analyses infrarouges (*Figure 66*) ayant permis d'aboutir à ces conclusions montrent effectivement une diminution notable d'intensité des bandes caractéristiques des liaisons O-H, C-O et C=C et une augmentation parallèle de celles caractéristiques des alkyles en fonction de la température. A partir de 600°C, les variations sur les spectres sont quasiment indécélables.

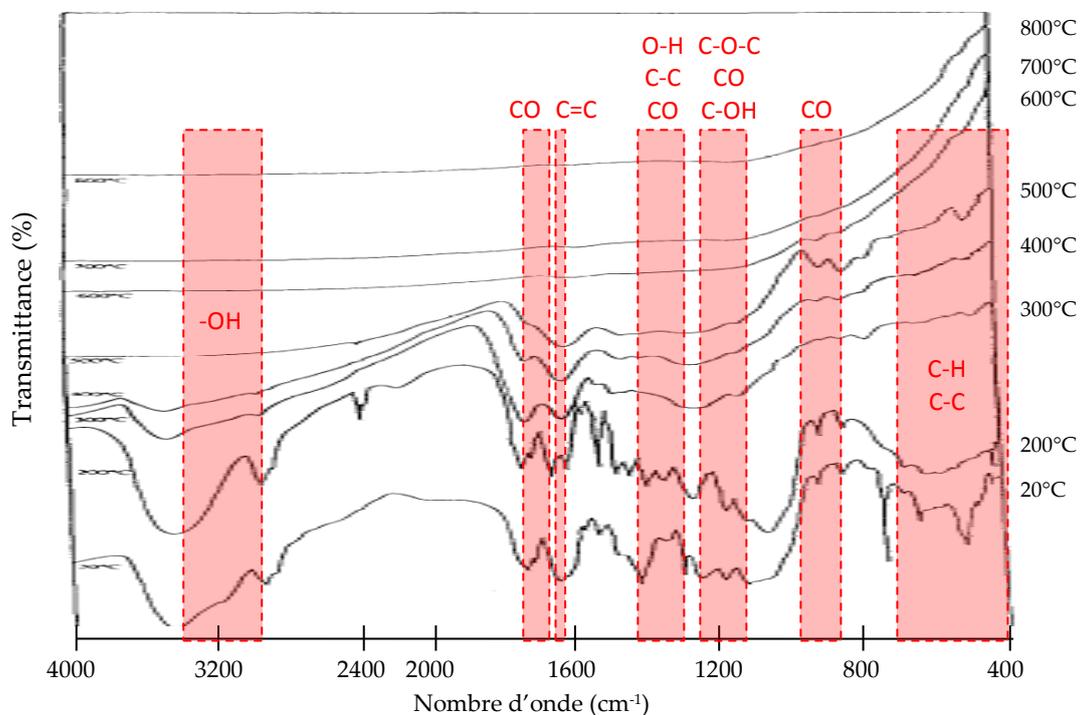


Figure 66 : Spectres infrarouge solide de charbons de bagasse obtenus par pyrolyse de 60mn entre 200 et 800°C. [Bilba & Ouensanga, 1996]

▪ Vitesse de chauffe

Propriétés intrinsèques du matériau toujours à part, l'atteinte d'une certaine température au sein de celui-ci dépend de la vitesse de chauffe de l'ensemble. En effet, celle-ci est directement liée avec le flux de chaleur reçu par l'échantillon dont le comportement lors de sa dégradation thermique peut par conséquent se voir modifié. Avec la température de réaction, [Beaumont & Schwob, 1984] affirment que ce paramètre reste le plus influant sur le phénomène de pyrolyse. Comme l'illustre la *Figure 56* précédemment exposée, la valeur de ce paramètre a également des impacts sur le schéma de dégradation d'un échantillon. De nombreuses études telles que celles de [Branca et al., 2005] ou [Biagini et al., 2002] proposent de caractériser ces impacts par la mise en place d'indices chiffrés sur les courbes DTG. La *Figure 67* propose ainsi de comparer les résultats de

pyrolyse de bois de hêtre sous deux vitesses de chauffe (5 et 80 °C/mn) à partir de 5 températures caractéristiques (début et fin de dégradation du matériau ou point caractéristique de l'un de ses constituants).

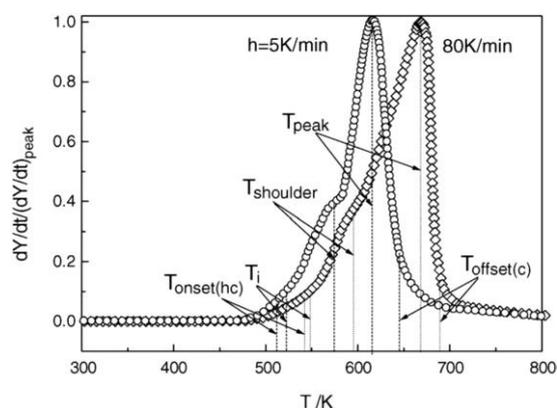


Figure 67 : Températures caractéristiques sur les courbes DTG normées de pyrolyse de hêtre à 5 et 80°C.mn⁻¹.

De manière générale, les auteurs concluent à l'augmentation de l'ensemble de ces valeurs particulières avec celle de la vitesse de chauffe, se traduisant par une translation de la courbe dans le sens des températures croissantes. Toutes ne varient cependant pas de la même manière : celle du pic augmente effectivement davantage en proportion que celle de l'épaulement relatif aux hémicelluloses. Quant à celles de début et de fin de réaction, elles augmentent également selon des facteurs différents, ce qui a pour effet principal une variation de la largeur du pic. Avec des vitesses de chauffe croissantes, la présence des hémicelluloses et de la lignine apparaît moins marquée sur le thermogramme.

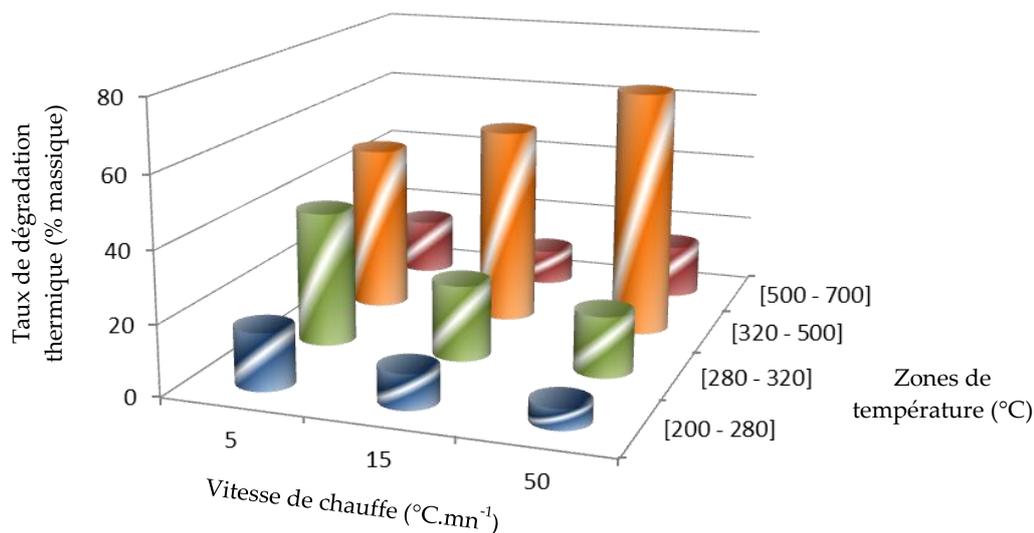


Figure 68 : Evolution du taux de dégradation thermique de la paille de moutarde par zone de température en fonction de la vitesse de chauffe. [Maiti et al., 2007]

Les travaux de [Maiti et al., 2007] sur la paille de moutarde confirment ce phénomène de décalage de la dégradation vers les températures plus importantes. Les auteurs ont divisé le thermogramme en 4 parties (200-

280°C ; 280-320°C ; 320-500°C et 500-700°C) et rapportent le taux de dégradation relative à chacune. L'ensemble est présenté sur la *Figure 68*. En augmentant progressivement la vitesse de chauffe (5, 15 et 50 °C/mn), ils ont constaté que les taux de dégradation dans la troisième zone augmentaient au détriment ceux de la deuxième zone alors que ceux des deux zones extrêmes restaient relativement stables dans un même temps.

[Wang et al., 2008a] ont relevé lors de leurs essais de pyrolyse de sciures et de lignine, hémicelluloses et cellulose que cette vitesse de chauffe influait non seulement sur la température du pic de dégradation principale mais aussi sur les vitesses de perte de masse. De manière générale, celles-ci diminuent en fonction de la vitesse de chauffe. [Yu et al., 2008] observent cependant le phénomène inverse lors de la pyrolyse de rafle de maïs avec des montées en température de 10, 20 et 30 °C.mn⁻¹ mais le pic principal de la courbe de DTG se retrouve bien décalé de quelque 20°C supérieurs entre les valeurs extrêmes. [Helt & Agrawal, 1987] notent lors de la pyrolyse de divers déchets municipaux une diminution du taux final de charbon et une influence relativement faible sur celui des goudrons avec une augmentation de la vitesse de chauffe. La tendance concernant le charbon est également relevée par [Gheorghe et al., 2009] et [Zanzi et al., 2002] avec les réactions pyrolytiques respectives de sciures de cerisier et de grignon d'olives et pailles.

Pour faire le lien entre les deux parties précédentes, la *Figure 69*, issue des travaux de [Dégliise & Magne, 1987], propose la distribution des produits pyrolytiques du bois en fonction de la température de réaction, de la vitesse de chauffe et du temps de séjour du combustible. La formation de condensables est favorisée par des températures faibles et des vitesses de chauffe rapides. Pour ces mêmes vitesses de chauffe mais à températures plus élevées, la répartition montre davantage de gaz incondensables. A l'inverse, une production massive de charbon est obtenue pour des vitesses de chauffe faibles, en privilégiant les basses températures.

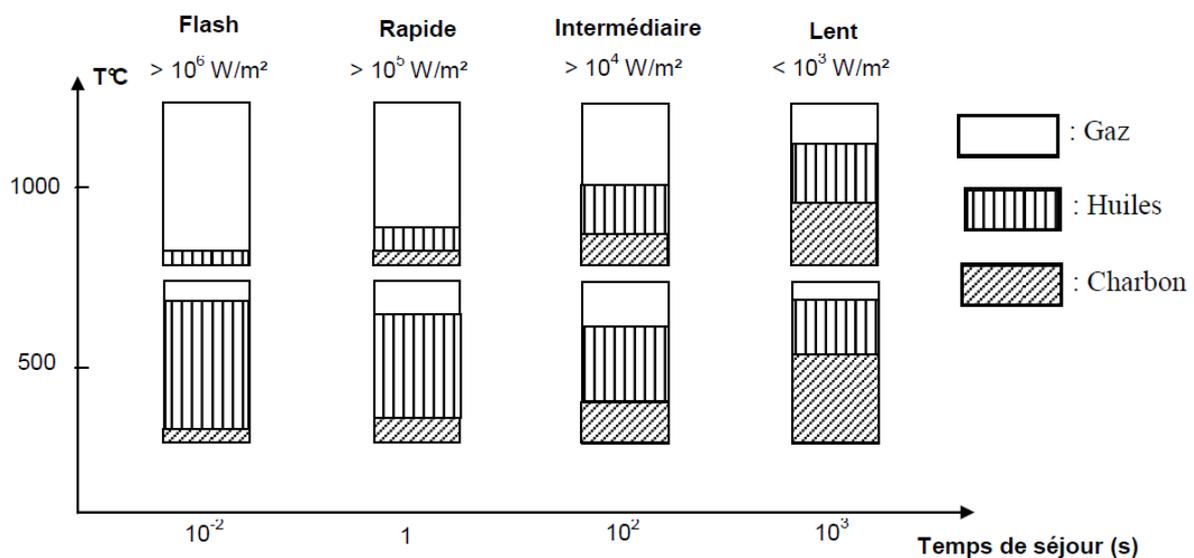


Figure 69 : Distribution des produits pyrolytiques du bois en fonction de la température de réaction, de la vitesse de chauffe et du temps de séjour du combustible. [Dégliise & Magne, 1987]

▪ *Atmosphère réactionnelle*

Les propriétés de l'atmosphère de réaction jouent également un rôle important sur le déroulement de la pyrolyse d'un matériau. En premier lieu, sa nature, et en particulier son caractère oxydant ou non est déterminant quant aux phénomènes en jeu. En effet, cet élément, présent dans l'atmosphère ou piégé dans l'échantillon est susceptible de déclencher des réactions d'oxydation des zones actives de l'échantillon pyrolysé

(produits volatils ou matrice carbonneuse). Ces réactions, à l'origine de la combustion du matériau, sont fortement exothermiques et leur présence peut modifier sensiblement l'énergie apparente de l'ensemble du process. [Roque-Diaz et al., 1985], ont remarqué que la décomposition thermique de la biomasse sous air était beaucoup plus active que celle sous hélium (augmentation de plus de 1400 % de l'énergie d'activation de la bagasse entre 170 et 250°C). [Chen et al., 2006] ont montré qu'une décomposition thermique sous air entraîne une diminution de la température de la zone pyrolytique et favorise la combustion du charbon à plus hautes températures. Les études comparatives entre atmosphère inerte et oxydante montrent généralement un taux de dévolatilisation plus important en présence de davantage d'oxygène. A titre d'exemple, [Ouensanga & Picard, 1988] recherchent la température à laquelle une perte de 5% massique de bagasse est dévolatilisée sous azote, sous air et sous oxygène. Ils donnent des valeurs de respectivement 262, 240 et 228°C, démontrant bien le phénomène précédemment exposé. Dans un objectif identique, [Munir et al., 2009] rapportent les températures des pics de dévolatilisation caractéristiques de quatre biomasses différentes (tige de coton, bagasses de canne à sucre (deux sortes) et résidus de noix de karité) sous azote ou sous air sec. Les résultats confirment bien les propos précédents avec des températures de pics dans le cas de la combustion de 35 à 50°C inférieurs. La *Figure 70*, extraite des travaux de [Ramajo-Escalera et al., 2006], récapitule l'ensemble de ces différences en fonction de la nature du gaz vecteur (N_2 ou O_2). Le décalage de l'initiation et des pics principaux des réactions de dégradation de la bagasse y apparaissent ainsi que les masses résiduelles respectives à l'issue de la réaction : 15% en présence d'oxygène contre 35% sous atmosphère inerte.

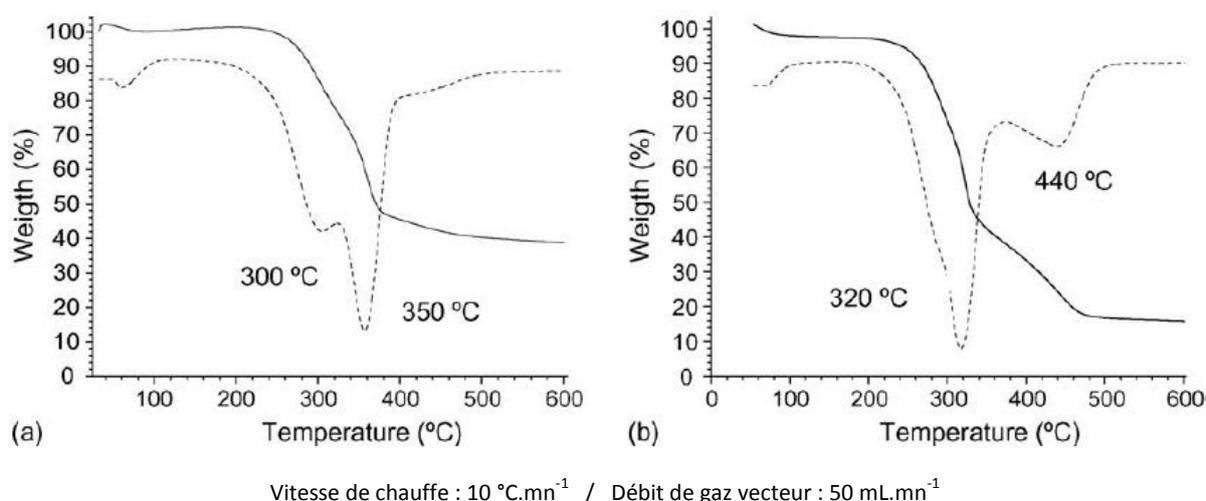


Figure 70 : Courbes TG et DTG de la dégradation thermique de bagasse de canne à sucre sous atmosphères (a) inerte (N_2) et (b) oxydante (O_2). [Ramajo-Escalera et al., 2006]

[Stamm, 1956] avait déjà évoqué le constat d'une dégradation thermique du bois et de la cellulose plus importante en présence d'air mais aussi en conditions closes (sans évacuation des gaz) en raison d'une concentration des espèces acides formés qui favorisent des réactions de catalyse. De même, l'auteur évoque une dégradation plus importante en conditions humides (présence de vapeur dans le gaz vecteur). [Varhegyi et al., 1988] étudient également ce phénomène à partir de cellulose et constatent que l'échantillon et les gaz peuvent effectivement être affectés lors de la version fermée. La décomposition se déroule en présence des vapeurs qui stagnent dans la zone chaude près de l'échantillon. La courbe DTG ne subit comme transformation qu'un décalage de 10°C (plus faible) et de 5% en hauteur de pic maximal. Cependant, les auteurs constatent une augmentation non négligeable de charbon dans les produits finaux (19% contre 5% en milieu ouvert). Ils notent

également une augmentation de l'eau expliquée par les réactions secondaires des goudrons dans la phase gazeuse. Cette vapeur et les produits de décomposition acides sont de nouveau soupçonnés de catalyser la décomposition du charbon, ce qui peut expliquer la faible diminution de température de réaction. A propos de la présence d'eau dans l'atmosphère de réaction, les travaux de [Stubington & Aiman, 1994] permettent d'aboutir aux conclusions suivantes : la présence d'humidité dans l'atmosphère conduit à une augmentation des réactions de craquage des goudrons à l'extérieur de la particule sans modifier le charbon alors que l'humidité au sein même du combustible provoque une réduction du taux de charbon et une augmentation de celui des gaz (en particulier du CO). La pyrolyse constituant quoiqu'il advienne l'étape initiale de tout procédé thermique, il arrive fréquemment que les études sous ces différentes atmosphères soient intimement liées (cas du tabac par exemple avec [Senneca et al., 2007]) ou que l'une soit effectuée pour comprendre le fonctionnement de l'autre (étude de [Conesa & Domene, 2011]).

Au-delà du caractère oxydant, les propriétés de l'atmosphère de réaction telles que la vitesse des gaz vecteurs ou leur pression ont également des impacts sur la réaction. En effet, plusieurs études montrent que ces paramètres font que les produits de décomposition de la matière ont des temps de séjours plus ou moins longs au sein de la matrice de l'échantillon pyrolysé, favorisant ou non le déroulement des réactions secondaires. [Antal et al., 2000] montrent ainsi les proportions finales supérieures en charbon qu'il est possible d'obtenir lors de la pyrolyse de biomasse sous hautes pressions. Les vapeurs sont dans ce cas davantage conservées au sein de la zone active, ce qui privilégie les réactions secondaires de carbonisation. A l'inverse, ces réactions peuvent être limitées en cas de débit de gaz vecteur important ([Biagini et al., 2002; Luo et al., 2004],...).

1.2.7. Mécanismes et modélisation de la pyrolyse

- Classification des modèles cinétiques

L'étude de la liste non exhaustive de chacun des impacts détaillés précédemment est souvent réalisée dans un objectif de modélisation des phénomènes observés. La recherche du modèle pyrolytique prenant en compte de façon idéale l'ensemble de ces points est toujours d'actualité. Parmi les différents critères de classement existant dans la littérature, celui se référant aux schémas réactionnels reste certainement le plus répandu. Il propose un rapprochement des modèles en trois catégories selon qu'ils arborent un schéma en une seule étape décrivant un mécanisme uni- ou multi-réactionnel ou en plusieurs étapes en ce qui concerne les modèles dits semi-globaux.

▪ Mécanisme uni-réactionnel à une seule étape

La catégorie des modèles uni-réactionnels en une étape met en jeu un mécanisme qui décrit la conversion du combustible en une réaction globale formant des produits solides (charbon), liquides (gaz condensables) et gazeux (gaz permanents). Ces trois états ne sont d'ailleurs pas toujours simultanément présents comme l'indique le schéma de la *Figure 71*, utilisé à maintes reprises dans la littérature ([Bruch et al., 2003; Fan et al., 1977; Kung, 1972; Lee et al., 1977; Miyunami et al., 1977], etc...). [Antal et al., 2000] montrent que la pyrolyse de nombreux matériaux celluloseux peut être décrite convenablement par une réaction de ce type. [Di Blasi, 1998] ne tarde pourtant pas à critiquer cette représentation dans la mesure où elle ne permet pas l'hypothèse d'un ratio massique variable de produits pyrolytiques, écartant de ce fait la possibilité de prédire un bilan matière en fonction des conditions opératoires. Au fur et à mesure des avancées scientifiques sur les phénomènes de pyrolyse de la biomasse, de nombreuses lacunes supplémentaires, parmi lesquelles une prise en compte de l'effet de l'humidité, le traitement des éventuelles réactions entre les produits obtenus ou encore l'impact de la composition chimique de l'échantillon, ont contribué à l'abandon progressif de cette catégorie. Les problèmes supplémentaires quant à l'intégration du caractère hétérogène de la biomasse, et en particulier de l'expression des différents comportements cinétiques de chacun de ses polymères constitutifs en une seule équation mettant en jeu un combustible parfaitement homogène, ont également contribué à une approche différente des phénomènes en présence.



Figure 71 : Schéma de mécanisme de dégradation uni-réactionnelle en une étape.

▪ Mécanisme multi-réactionnel à une seule étape

En réponse aux critiques précédentes, la catégorie des modèles multi-réactionnels, toujours en une seule étape, a vu le jour. Celle-ci est fondée sur le principe d'un déroulement simultané de plusieurs réactions indépendantes et compétitives (*Figure 72*). Dans le cas de combustibles hétérogènes, il est fréquent de représenter la dégradation de chacun des principaux constituants par une réaction. Les caractéristiques globales de pyrolyse du matériau sont ensuite considérées comme la somme de celles de chacune de ces réactions, en fonction de la proportion initiale de ses composants. Cette approche, qui prend le nom de Distribution des Energies d'Activation (*Distributed Activation Energy, DAE*) est considérée « de loin la meilleure » par [Rostami et al., 2004] pour l'analyse de la pyrolyse de type biomasse. [Alves & Figueiredo, 1989] proposent ainsi la modélisation de la pyrolyse de sciures de pin à travers six réactions indépendantes en parallèle. Parmi celles-ci, l'une est attribuée à la dégradation cellulosique, une autre à celle des hémicelluloses et les quatre dernières à celle de la macromolécule de lignine. De nombreux travaux sur la pyrolyse du bois ont vu le jour sous cette approche : [Nunn et al., 1985; Samolada & Vasalos, 1991; Thurner & Mann, 1981],... Néanmoins, son principal inconvénient concerne le délaissement total du phénomène de réactions secondaires dont les effets ne restent pas sans conséquence tant sur la distribution finale des produits que sur le déroulement de la conversion thermique.

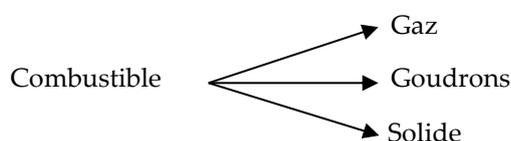


Figure 72 : Schéma de mécanisme de dégradation multi-réactionnelle en une étape.

▪ Mécanisme multi-réactionnel à plusieurs étapes

La différence principale qui caractérise la catégorie des modèles semi-globaux à plusieurs étapes reste sans doute la possibilité de faire intervenir des réactions secondaires à partir des produits dits primaires. Ce type de modèle est largement répandu dans la littérature pour décrire le comportement du bois en général ([Koufopoulos et al., 1991; Srivastava et al., 1996],...) ou l'un de ses constituants ([Antal et al., 1998; Bradbury et al., 1979],...). Le schéma réactionnel de la *Figure 73* montre un exemple de dégradation de la biomasse en deux étapes proposé par [Koufopoulos et al., 1991].

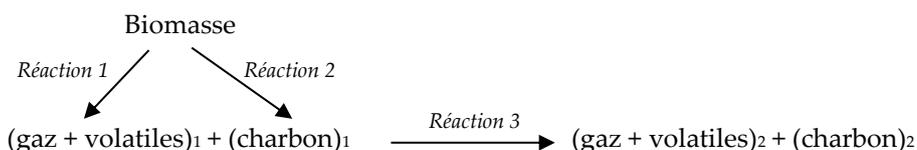


Figure 73 : Schéma de mécanisme de dégradation multi-réactionnelle en plusieurs étapes. ([Koufopoulos et al., 1991])

- Evolutions des mécanismes de dégradation de la biomasse et de ses constituants

Face à la complexité rapidement mise au jour des différents phénomènes dissimulés derrière la pyrolyse de la biomasse, de nombreux auteurs ont tenté de simplifier les démarches en vue de la compréhension de ces derniers en se limitant à l'un des composants du matériau. En tant que constituant majeur présentant un large domaine de dégradation (influences sur l'ensemble de la réaction), la cellulose a fait et continue de faire l'objet de nombreuses études, récemment reprises pour la plupart dans la revue littéraire de [Lédé, 2012]. Le choix de ce polymère est également justifié par une structure parmi les mieux définies et dont la dégradation reste limitée lors de son extraction, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres (cf partie extraction). Les premiers travaux, qui remontent aux débuts des années 1900 avec [Pictet & Sarasin, 1918], faisaient déjà état de l'apparition de deux types de condensables, l'un sous forme aqueuse et l'autre, de pâte jaune. La première observation des lévoglucosanes (LVG), composés intermédiaires de décomposition du polymère, étudiés à maintes reprises par la suite ([Aho et al., 2008; Evans & Milne, 1987; Radlein et al., 1987b], etc...) avait eu lieu. Les interprétations cinétiques et chimiques de la pyrolyse du bois et de ses composants apparaissent dès la moitié du XX^{ème} siècle. [Stamm, 1956] note ainsi les changements chimiques accompagnant la dégradation thermique de la cellulose avec une formation de gaz et de charbon. La même année, [Madorsky, 1964] fait état de deux chemins de décomposition impliquant une dépolymérisation à l'origine de la formation d'hexoses. [Kilzer & Broido, 1965] décrivent la pyrolyse du composé par deux réactions compétitives conduisant à la formation de goudrons d'un côté (principalement des composés intermédiaires instables qui se réarrangent en LVG), et de gaz légers et charbons de l'autre (schéma également utilisé par [Arseneau, 1971] et [Broido & Nelson, 1975]). [Shafizadeh, 1982] propose d'intégrer au schéma précédent une troisième voie réactionnelle pour la prise en compte de formation sous hautes températures de gaz et de produits de faibles poids moléculaires dits « composés volatils » (Figure 74).

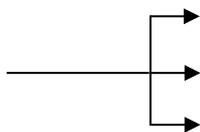


Figure 74 : Schéma de décomposition thermique de la cellulose selon [Shafizadeh, 1982].

La première transformation attire toutes les attentions et révèle notamment une diminution notable du degré de polymérisation du matériau ([Halpern & Patai, 1969; Pacault & Sauret, 1958], in [Lédé, 2012]). [Broido, 1976] propose alors un nouveau schéma de décomposition prenant en compte cette observation avec l'ajout d'un composé intermédiaire de cellulose dite active (décélée à maintes reprises dans des travaux ultérieurs ([Boutin et al., 1998; Liao et al., 2004; Liu et al., 2008b], etc...)) obtenu à la suite de réactions de dépolymérisation ([Bradbury et al., 1979]). Ce « nouveau » modèle, présenté sur la Figure 75, prend le nom de Broido-Shafizadeh (BS).

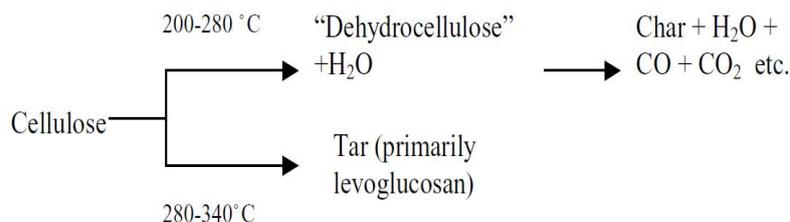


Figure 75 : Schéma réactionnel de Broido-Shafizadeh (BS) de la pyrolyse de cellulose. [Broido, 1976]

Dans un même temps, [Lewellen et al., 1977] proposent le schéma de la *Figure 76* selon lequel la cellulose se décompose rapidement en produit intermédiaire (LVG) qui se transforme soit directement en goudrons, soit en charbon par des réactions de repolymérisation, craquage, réticulation, soit en produits légers (gaz incondensables, acides organiques, cétones,... et autres radicaux libres) dont certains sont susceptibles d'inhiber la formation de charbon ou au contraire de catalyser la réaction de pyrolyse. Les produits légers et stables sont émis sous forme de volatils.

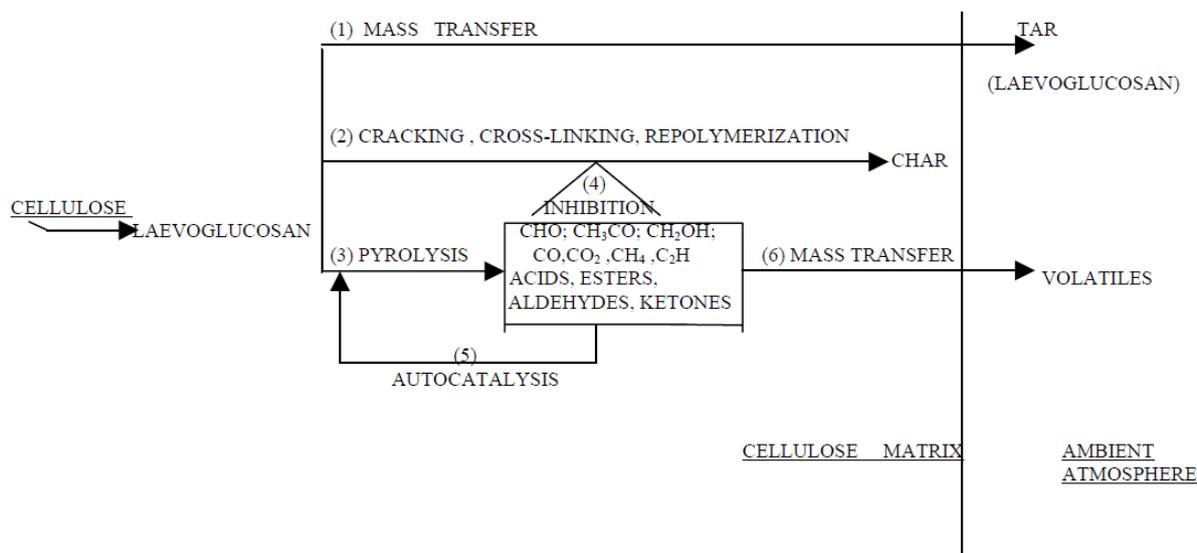


Figure 76 : Schéma de décomposition de la cellulose selon [Lewellen et al., 1977].

[Richards, 1987] remarque la formation d'un second composé dans les goudrons : l'hydroxyacétaldéhyde (HAA). Il est dès lors intégré dans des modèles avec une distinction selon si la réaction se déroule à basse ou haute température ([Essig & Richards, 1989]). [Lédé et al., 2002] remarquent d'ailleurs que le LVG est loin d'être le produit principal de décomposition de la cellulose mais fait plutôt partie d'un ensemble de composés dont les degrés de polymérisation peuvent être plus importants (pas d'HAA observé dans les conditions expérimentales utilisées). La prise en compte des phénomènes de transferts (masse et chaleur) apparaît dans les années 90. Elle s'accompagne d'une réelle controverse quant à l'existence ou non des intermédiaires cités précédemment et leur rôle. [Varhegyi et al., 1994] vont d'ailleurs jusqu'à remettre délibérément en question le modèle BS, considérant l'étape de cellulose active comme superflue. D'autres interrogations, telles que celles relatives à la fusion éventuelle du composé sont apparues par la suite et la communauté scientifique tente aujourd'hui encore d'y apporter des éléments de réponse ([Dauenhauer et al., 2009; Nordin et al., 1974; Schroeter & Felix, 2005; Shiraishi et al., 1982; Teixeira et al., 2011], etc...). A partir d'un récent état de l'art, [Greenhalf et al., 2012] proposent le schéma réactionnel récapitulatif présenté sur la *Figure 77* pour la dégradation thermique du polymère selon que la réaction se déroule sous température et vitesse de chauffe faibles (chemin k_A) ou importantes (chemin k_B). De nombreux modèles incluant divers phénomènes à partir de différentes hypothèses ont ensuite contribué à cette phase d'évolution de modélisation qui se poursuit actuellement...

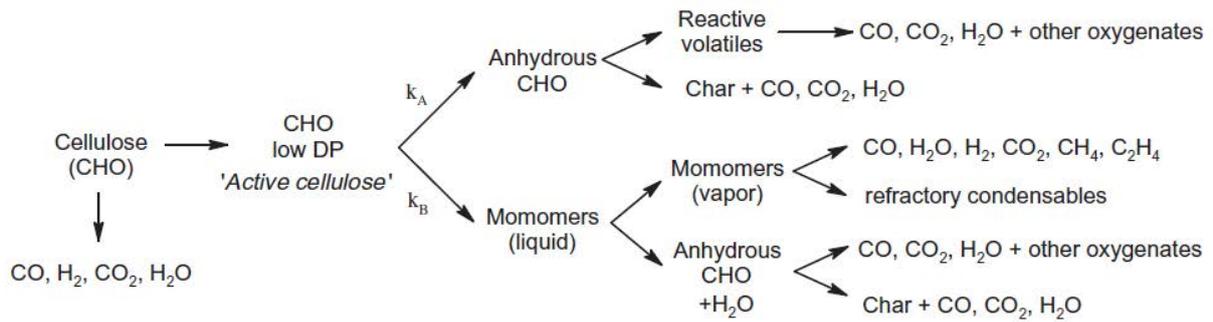


Figure 77 : Schéma de décomposition de la cellulose issu de la revue de littérature de [Greenhalf et al., 2012]

D'une manière générale, en ne considérant que la cellulose, la plupart des schémas de décomposition thermique suggèrent plusieurs « chemins » possibles... ce qui révèle en partie la complexité lors des tentatives de modéliser le matériau dans son intégralité. Comme le montre la *Figure 78* (extraite de l'étude de [Greenhalf et al., 2012]), les schémas réactionnels apparaissant dans les quelques études concernant les deux autres polymères ne sont d'ailleurs guère plus simples, avec l'apparition de nombreux produits de décomposition ([Cozzani et al., 1997; Fisher et al., 2002; Ramiah, 1970], etc...). La suite du paragraphe propose un aperçu des différents modèles élaborés pour le bois.

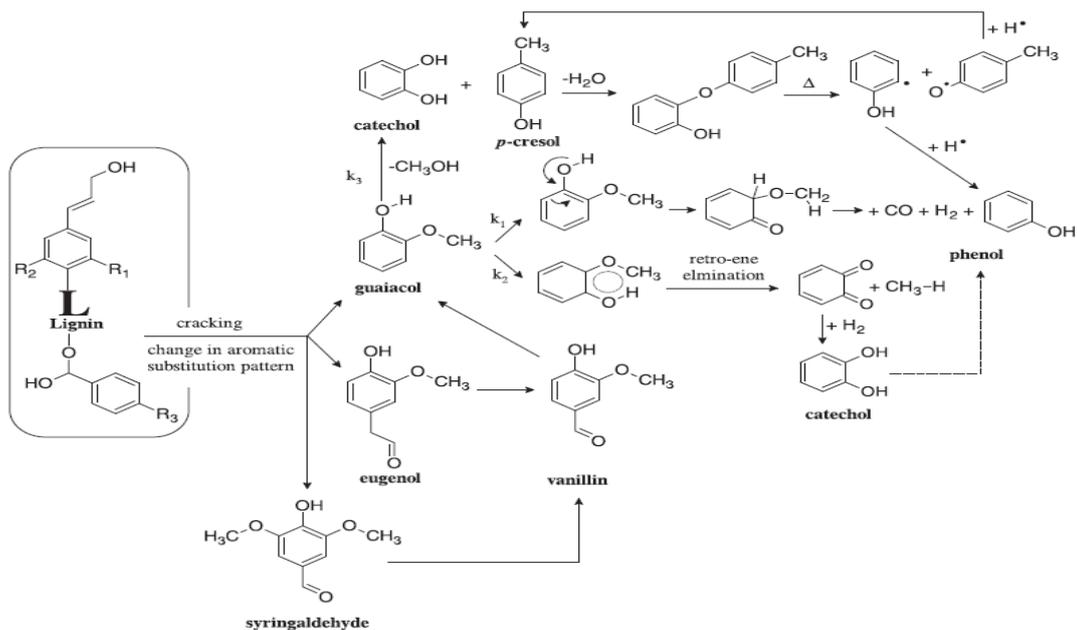


Figure 78 : Schéma de formation des produits issus de la dégradation thermique de la lignine. [Greenhalf et al., 2012]

De la même manière que pour les schémas réactionnels de chacun de ses constituants, ceux de la dégradation thermique du bois sont présents sous de nombreuses formes dans la littérature. Les premiers travaux ([Bamford et al., 1946; Kansa et al., 1977; Matsumoto et al., 1969]...) ont été menés à partir du schéma réactionnel le plus simple, représenté sur la *Figure 79* partie a). Le manque de considération des réactions secondaires a fait réagir [Lee et al., 1977] qui proposent la partie b) de la réaction, ajoutant une étape au schéma précédent. La chaleur de la décomposition de charbon sert alors à l'initiation de réactions secondaires à partir des goudrons.

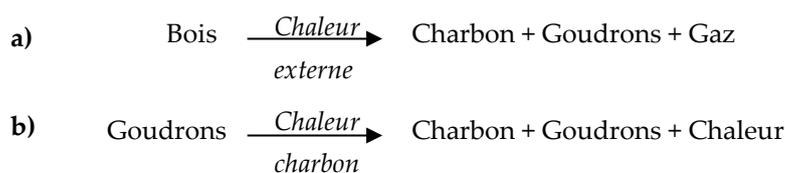


Figure 79 : Schéma réactionnel initial (a) et complété (b) de dégradation thermique du bois.

A partir d'expériences de chauffage de bois relativement lent (entre 20 et 40°C.mn⁻¹), [Thurner & Mann, 1981] utilisent celui suggéré par [Shafizadeh & Chin, 1977] et représenté sur la *Figure 80* qui propose trois réactions (voies 1, 2 et 3) en parallèle aboutissant respectivement à la formation de gaz, de goudrons et de charbon. Les réactions de craquage de goudrons en composés volatils ou en solide sont prises en compte par les voies 4 et 5. Seules les réactions secondaires en phase gaz, à l'intérieur des pores de la matrice du combustible sont par conséquent considérées ici. La vitesse de celles-ci est d'ailleurs considérée proportionnelle à la concentration de « vapeurs de goudrons » ([Boroson et al., 1989; Liden et al., 1988]). De nombreux auteurs utilisent encore ce schéma pour l'étude de la pyrolyse du matériau ([Janse et al., 2000; Mousquès et al., 2001], etc...).

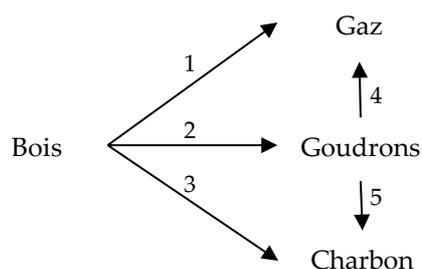


Figure 80 : Schéma de décomposition du bois proposé par [Shafizadeh & Chin, 1977].

En considérant la biomasse comme la somme de ses principaux constituants, [Koufopoulos et al., 1991] proposent le modèle précédemment exposé par la *Figure 73*. Dans une étude antérieure ([Koufopoulos et al., 1989]), le mécanisme en deux étapes contenait une réaction initiale formant des intermédiaires réactionnels sans provoquer de perte de masse sur l'échantillon. La composition des espèces issues de cette pyrolyse primaire restant difficile à identifier, les auteurs ont préféré adopter le schéma modifié de la *Figure 73*. Son principe reste fondé sur un mécanisme en deux étapes lors desquelles les produits de la décomposition primaire (réactions 1 et 2) participent aux réactions secondaires aboutissant aux produits finaux (réaction 3). [Srivastava et al., 1996] ont utilisé ce schéma quelque peu modifié lors de leur étude sur la prédiction des profils de concentrations des produits résultant de la pyrolyse de différents matériaux lignocellulosiques.

Parmi les autres schémas réactionnels rencontrés, celui de [Branca & Di Blasi, 2003], représenté sur la *Figure 81*, est obtenu à partir de la pyrolyse de bois de hêtre sur les plages de températures suivantes : 255-310°C et 300-435°C. Pour expliquer les différents phénomènes de dégradations observés, les auteurs proposent un mécanisme réactionnel en trois étapes faisant intervenir successivement le bois (A), des produits intermédiaires (B et D), des produits volatils (V₁, V₂ et V₃) et le charbon final (C).

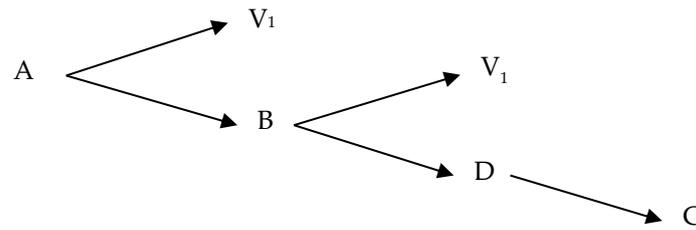


Figure 81 : Schéma de décomposition thermique du bois proposé par [Branca & Di Blasi, 2003].

Plus tard, [Grioui et al., 2006] proposent un modèle cinétique semi-global en deux étapes pour décrire la pyrolyse du bois d'olivier à faibles températures (entre 225 et 375°C). Le matériau initial est scindé en trois pseudo-composants (A_1 , A_2 et A_3) qui forment successivement du gaz (G_1 , G_2 , G_3 et G_4), du charbon (C_2 et C_4) soit de manière directe, soit à partir d'un solide intermédiaire (B) (Figure 82). Les fractions massiques β (pour le gaz), γ_2 et γ_4 (pour le charbon) sont fonction de la température.



Figure 82 : Schéma de décomposition thermique du bois proposé par [Grioui et al., 2006].

Depuis l'apparition des premières tentatives de modélisation de la pyrolyse de la biomasse, les différents modèles résultants ont connu une évolution remarquable en passant par certains points clés apparaissant pour la plupart sur le schéma de la Figure 83. Les travaux fondateurs souvent cités dans ce domaine et faisant office de point de départ de la chronologie présentée, sont ceux de [Bamford et al., 1946]. Depuis, de nombreux auteurs ont proposé leur propre approche des phénomènes. Une liste non exhaustive des plus remarquables ainsi que les caractéristiques particulières qu'ils renferment constituent la base de ce schéma. En dehors de l'aspect purement chimique, le besoin de traduire mathématiquement chacun des impacts rappelés dans les parties précédentes de cet état de l'art s'est rapidement fait ressentir. Transferts de masse et de chaleur, variations de paramètres intrinsèques de l'échantillon sous un flux de chaleur (conductivité thermique, masse volumique, retraits...), évaporation de l'eau, changements structuraux (porosité, fissures, dimension, etc...)... autant de phénomènes que les auteurs ont cherché à comprendre puis à intégrer sous diverses formes dans les différents modèles.

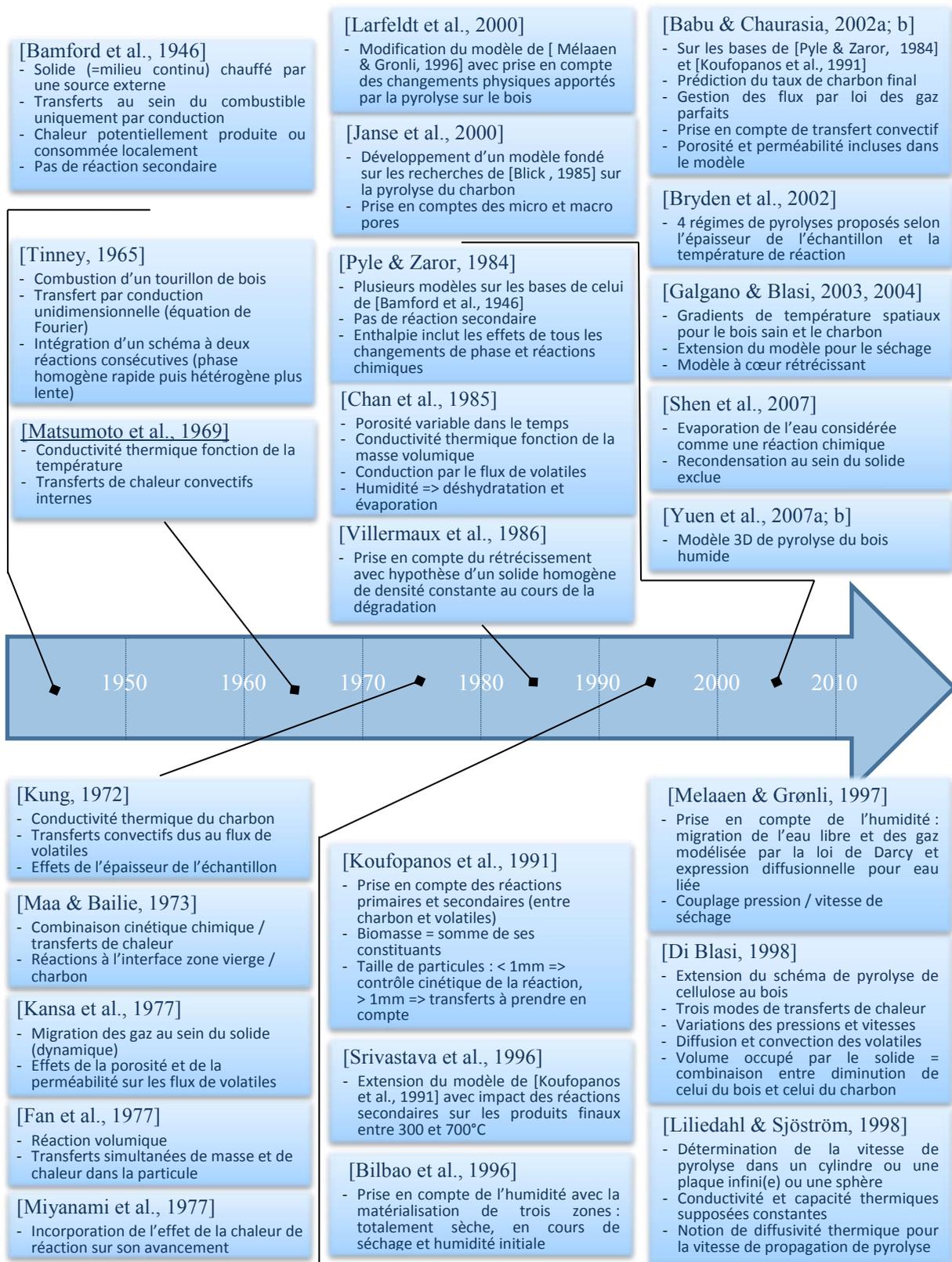


Figure 83 : Evolution de la modélisation de la pyrolyse de la biomasse des années 1945 à 2010.

- Méthode d'ajustement des paramètres cinétiques

Dans la grande majorité des cas, les cinétiques des réactions qui apparaissent dans les différents modèles sont régies par une loi de type Arrhenius avec des expressions de constantes de réaction <de la forme de l'éq. (1).

$$k(T) = A \times e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (1)$$

avec :

$k(T)$: la constante de réaction (s^{-1})

A : le facteur de fréquence (s^{-1})

Ea : l'énergie d'activation de la réaction ($J.mol^{-1}$)

R : la constante universelle des gaz parfaits ($=8.31 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : la température absolue (K)

Dans le cas de réactions homogènes impliquant des gaz, la signification physique des paramètres d'Arrhenius (Ea et A) peut être interprétée par la théorie de collision moléculaire. Ainsi, l'énergie d'activation s'apparente au seuil énergétique qui doit être franchi pour que les molécules puissent se rapprocher et interagir pour former les produits de la réaction. La théorie de transition d'état décrit cette grandeur comme la différence entre la valeur énergétique moyenne des molécules qui réagissent et celle de l'ensemble des molécules réactantes. Comme son nom l'indique, le facteur de fréquence fournit quant à lui une information de la fréquence de collisions entre les molécules, sans considération de leur niveau énergétique. Le terme exponentiel peut finalement s'identifier à la fraction des collisions dissipant suffisamment d'énergie cinétique pour engendrer une réaction. La constante de réaction, en tant que produit de ces deux dernières grandeurs, s'apparente finalement à une sorte de rendement de collisions « réussies ». Généralement, la détermination de ces paramètres pour une expérience donnée est réalisée par l'application d'un modèle d'ajustement cinétique.

Des débats houleux et passionnés sont fréquents à propos de l'utilisation de telles lois, transposées sans réelle réflexion depuis ces milieux gazeux homogènes aux milieux hétérogènes de la biomasse mettant en scène solides, liquides et gaz. [Garn, 1978] tire les conclusions suivantes à partir de différents travaux proposant des énergies d'activation variables en fonction des conditions opératoires : soit il n'existe pas un seul et unique état d'activation descriptible et la loi d'Arrhenius ne peut donc pas s'appliquer, soit la corrélation entre la constante de réaction et les seules température/masse résiduelle est incorrecte. L'auteur envisage même une combinaison des deux explications... En d'autres termes, par la détermination expérimentale des paramètres d'activation thermique pour des états solides, on ne peut espérer obtenir qu'une approximation grossière de la constante globale d'un processus complexe qui se déroule en plusieurs étapes revêtant chacune des énergies d'activation différentes. D'autres expressions sont apparues (linéaire entre $\ln(k)$ et T ou $\ln(k)$ et $\ln(T)$...) mais aucune n'a pris le dessus sur la loi universelle d'Arrhenius en raison de leur « stérilité théorique » ([Laidler, 1984]). Les paramètres à ajouter dans de telles lois ne trouvent effectivement pas de signification physico-chimique. [Flynn, 1997] avait d'ailleurs apporté sa contribution à ce mouvement d'exaspération en dénonçant les dérives rencontrées dans la littérature quant aux propositions de certains auteurs de loi reliant vitesse de réaction et température et faisant intervenir plusieurs paramètres cinétiques dénués de sens scientifique. Celui-ci dénonce à cette occasion des erreurs certes en partie dues aux écarts de température (retard en particulier), mais surtout au manque de rigueur dans la réalisation et la répétition des essais d'une part, et lors de l'utilisation de lois inappropriées ou de formulation d'hypothèses incorrectes d'autre part (remarque également formulée par [Conesa et al., 1995]). Et l'auteur de conclure que « si de telles publications ne font ressortir aucun effort d'explication de ces contradictions, ils devraient être rejetés par les relecteurs et éditeurs de journaux ». Il reconnaît la représentation d'Arrhenius comme étant la meilleure et la plus simple mais estime dans un même

temps qu'il n'y a aucune raison de ne pas utiliser une autre méthode d'intégration. [Agrawal, 1992] voit dans cette méthode « la plus répandue » un moyen « satisfaisant d' [expliquer] la notion de dépendance entre la température et la constante de réaction dans la cinétique de décomposition d'un solide ».

D'une manière générale, la cinétique de dégradation de la biomasse est exprimée à travers l'expression de l'éq. (2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) = A \times e^{-\frac{Ea}{RT}} \times f(\alpha) \quad (2)$$

avec :

α : le degré d'avancement de la réaction décrit ci-après.

f : une fonction de conversion caractéristique du modèle de réaction utilisé (cf *Tableau 9*).

Sous sa forme intégrale, l'expression ci-dessus devient :

$$g(\alpha) = k(T) \times t \quad (3)$$

Le *Tableau 9*, issu de l'étude de [Khawam & Flanagan, 2005], présente différentes formes de fonction f ou g selon le modèle réactionnel retenu. La fonction du premier ordre $(1-\alpha)$ reste la plus couramment utilisée.

Tableau 9 : Formes différentielles et intégrales d'expressions de vitesse pour différents modèles réactionnels (issu de [Khawam & Flanagan, 2005])

model	differential form $f(\alpha) = (1/k) (d\alpha/dt)$	integral form $g(\alpha) = kt$
nucleation models		
power law (P2)	$2\alpha^{(1/2)}$	$\alpha^{(1/2)}$
power law (P3)	$3\alpha^{(2/3)}$	$\alpha^{(1/3)}$
power law (P4)	$4\alpha^{(3/4)}$	$\alpha^{(1/4)}$
Avarami-Erofe'ev (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avarami-Erofe'ev (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avarami-Erofe'ev (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
geometrical contraction models		
contracting area (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/2}]$
contracting volume (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]$
diffusion models		
1-D diffusion (D1)	$1/2\alpha$	α^2
2-D diffusion (D2)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha) \ln(1-\alpha)] + \alpha$
3-D diffusion-Jander eq (D3)	$3(1-\alpha)^{2/3}/2(1-(1-\alpha)^{1/3})$	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein (D4)	$(3/2)((1-\alpha)^{-1/3} - 1)$	$1 - (2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$
reaction-order models		
zero-order (F0/R1)	1	α
first-order (F1)	$(1-\alpha)$	$- \ln(1-\alpha)$
second-order (F2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1} - 1$
third-order (F3)	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

$\{A, Ea, f(\alpha)\}$ est désigné comme le triplet cinétique qui caractérise une réaction de pyrolyse. Le degré d'avancement de la réaction n'est autre que la fraction massique de biomasse restante, défini par la relation de l'éq. (4) :

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

avec :

m : la masse de combustible à l'instant t (g).

m_0 : la masse initiale de combustible (g).

m_f : la masse finale de combustible (g).

Dans des conditions non isothermes avec une vitesse de chauffe constante, la linéarité entre le taux de réaction et la température apparaît dans l'expression de l'éq. (5):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \times \frac{dt}{dT} \quad (5)$$

Celle-ci fait apparaître l'inverse de la vitesse de chauffe $\frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta}$, ce qui entraîne finalement la relation de l'éq. (6) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k(T)}{\beta} \times f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \times e^{-\frac{Ea}{RT}} \times f(\alpha) \quad (6)$$

avec :

β : la vitesse de chauffe ($K \cdot \text{min}^{-1}$).

Les paramètres cinétiques obtenus en conditions non isothermes sont très souvent différents de ceux obtenus en conditions isothermes. Deux raisons principales sont avancées par [Vyazovkin & Wight, 1999]:

- Cette différence peut être le fruit de l'utilisation de méthodes cinétiques entraînant un ajustement forcé des données non isothermes aux modèles réactionnels hypothétiques. Les paramètres d'Arrhenius sont de surcroît déterminés au moyen d'une fonction $f(\alpha)$ supposée appropriée. Dans ces conditions non isothermes, en raison de variations simultanées de T et de α , l'approche par ajustement fait difficilement la part entre l'action de la température ($k(T)$) et celle du modèle réactionnel ($f(\alpha)$). Aucun de ces modèles ne peut finalement être en adéquation satisfaisante, à moins de variations importantes des paramètres d'Arrhenius, ce qui tend à compenser l'écart entre la forme supposée de $f(\alpha)$ et le modèle réactionnel réel mais inconnu (phénomène connu sous le nom d'effet de compensation cinétique).

- la seconde raison avancée par les auteurs réside dans le fait que des expériences menées en régime isotherme ou en régime non isotherme se déroulent nécessairement dans des domaines de températures différents. Si les décompositions s'effectuent en plusieurs étapes avec différentes énergies d'activation, la contribution de celles-ci sur la vitesse globale de dégradation varie en fonction de la température et du degré de conversion, tout comme l'énergie d'activation globale. Cependant, les méthodes d'ajustement usuelles se résument souvent en l'obtention d'une valeur unique d' E_a pour l'ensemble d'un processus. Cette valeur n'est en fait qu'une valeur moyenne qui ne reflète absolument pas les changements qui apparaissent dans le mécanisme réactionnel en fonction des deux variables citées précédemment.

Dans un objectif similaire, [Khawam & Flanagan, 2005] dénoncent un manque cruel de détermination de modèle réactionnel par l'utilisation des méthodes d'ajustement de variable, plus répandues pour la facilité d'obtention des paramètres cinétiques depuis une « simple » mesure thermogravimétrique.

- *Méthode isoconversionnelle.*

Les auteurs proposent de contourner les inconvénients listés précédemment par l'utilisation de méthodes isoconversionnelles, qui utilisent les mêmes équations que celles de la cinétique classique (eq. (1)) et sont regroupées en deux groupes (voir 3 en considérant les méthodes avancées telles celle de [Vyazovkin, 1997]

considérée comme telle dans l'étude comparatrice de [Sbirrazzuoli et al., 2009] selon que la résolution mathématique est obtenue par une méthode intégrale ([Flynn & Wall, 1966; Ozawa, 1965], etc...) ou différentielle ([Friedman, 1964]). Celles-ci sont fondées sur le principe du même nom qui stipule que la vitesse de réaction pour un degré de conversion fixé dépend exclusivement de la température. Elles permettent donc de déterminer l' E_a effective d'un processus comme une fonction du degré d'avancement. L'analyse de la fonction de E_a résultante donne des indications clés en termes de changements dans les réactions d'un mécanisme (à la conditions que ces changements entraînent une variation de cette grandeur). L'avantage principal réside dans le fait que de cette sorte, aucune erreur liée au choix d'un modèle cinétique n'est possible. A l'inverse, l'un des inconvénients majeurs restent sans doute le nombre d'essais plus important à mener de manière rigoureuse pour valider un modèle. Ces essais de validation font l'objet de nombreux travaux ([Han et al., 2011; Ortega, 2008; Wanjun & Donghua, 2005], etc...). [Starink, 2003] pense que ces méthodes restent les plus fiables pour déterminer une énergie d'activation et propose un classement des différentes sortes de ces méthodes existantes. A l'issue de tests de précision de différentes méthodes, isoconversionnelle d'une part et par ajustement de variables d'autre part, [Burnham & Dinh, 2007] concluent que les premières restent le moyen le plus rapide pour obtenir les paramètres cinétiques pour des profils de réactions complexes englobant de multiples processus. Cependant, les modèles qui en découlent (parfois appelés modèles libres) ne sont pas obtenus sans hypothèse et les auteurs mettent en garde quant à des prédictions en dehors de la gamme d'étude. Les modèles libres ne sont pas forcément isoconversionnel : celui dit de [Kissinger, 1957], fréquemment utilisé dans la littérature, considère par exemple une E_a constante, ne dépendant donc pas de α .

Par l'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes, la communauté scientifique s'essaye donc quotidiennement à l'amélioration de la modélisation cinétique de la dégradation d'un combustible solide. Aucune ne s'est cependant réellement détachée au fil de ces dernières décennies pour caractériser au mieux les phénomènes observés régissant la pyrolyse de la biomasse.

COMPOSES AZOTES

Les deux principaux composés azotés entrant dans la formulation des résines utilisées dans le RDS sont l'urée et la mélamine. Les mécanismes exposés dans cette sous-partie permettent de comprendre la formation des éléments de dégradation susceptibles d'être émis lors de la pyrolyse. Un état de l'art de la décomposition de divers matériaux azotés est également proposé.

1.2.1. Constituants principaux des résines aminoplastes : urée et mélamine

- Mécanisme de dégradation de l'urée

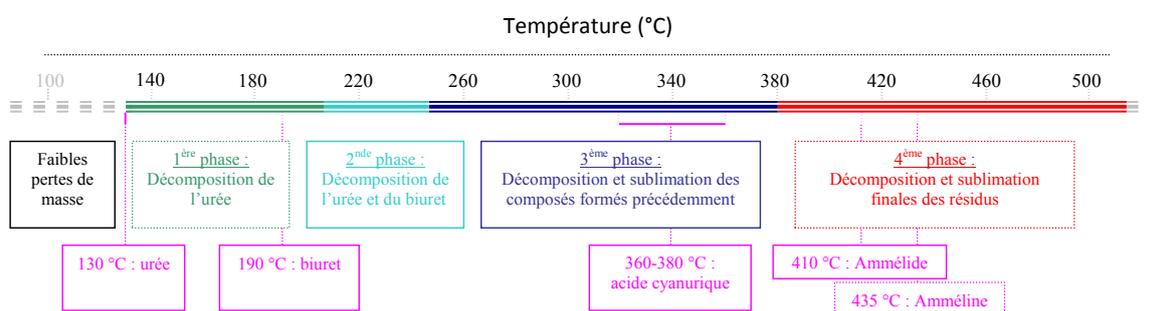


Figure 84 : Phases de dégradation pyrolytique de l'urée et produits émis.

La décomposition pyrolytique de l'urée se déroule selon les quatre phases apparaissant sur la *Figure 84*. [Schaber et al., 2004] étudient de manière complète ce phénomène et proposent l'interprétation détaillée ci-après. La *Figure 85*, qui en est extraite, présente le profil de dégradation de ce composé au travers des courbes TG et DTG. La *Figure 86* complète la précédente avec l'évolution de la masse des différents produits issus de la transformation en fonction de la température. La formule semi-développée de chacun d'eux y apparaît également.

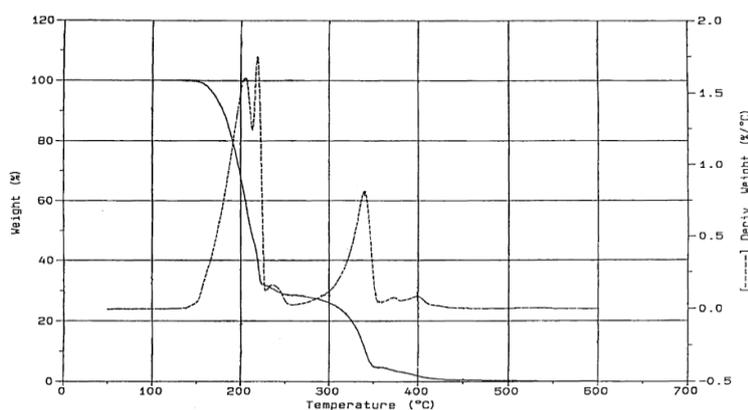


Figure 85 : Courbes TG et DTG de la dégradation pyrolytique de l'urée, [Schaber et al., 2004].

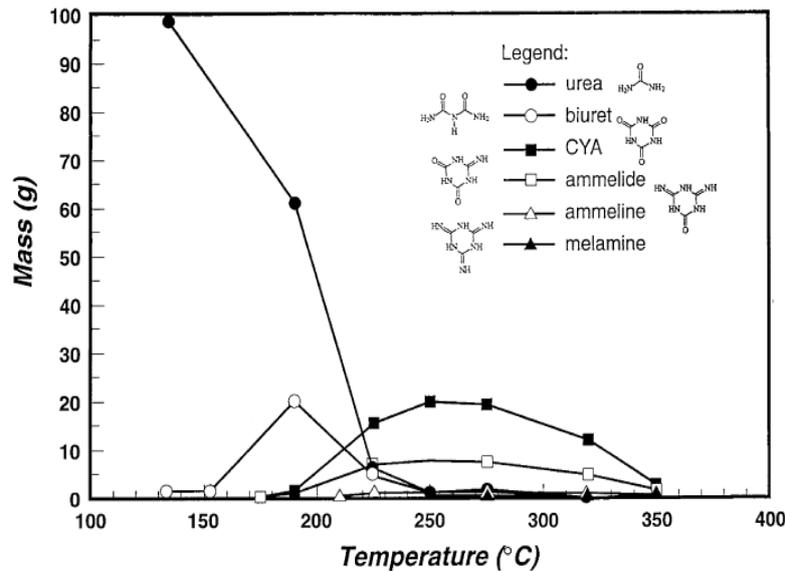
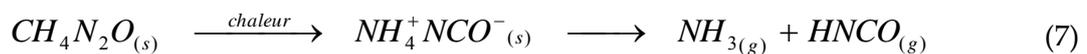


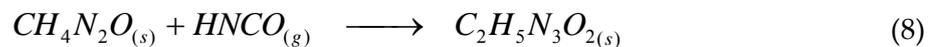
Figure 86 : Evolution de la masse des produits de décomposition pyrolytique de l'urée, [Schaber et al., 2004].

• 1ère phase : décomposition de l'urée (130 – 210 °C)

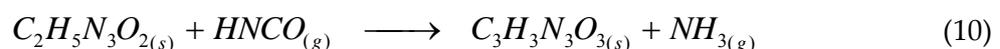
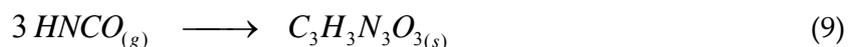
Aucune diminution de masse significative n'est observée pour des températures inférieures à 130°C qui correspond au point de fusion de l'urée. L'échantillon est alors constitué en majeure partie de molécules de ce composé. La perte de masse est effective pour une dizaine de degrés supplémentaires avec une phase de vaporisation puis de décomposition de l'urée (140 - 160°C) selon l'éq. (7). Sous l'effet de la chaleur, celle-ci se décompose selon [Carp, 2001] en sel de cyanate d'ammonium $[NH_4^+CO^-]$ qui se décompose lui-même en gaz azotés : ammoniac NH_3 et acide isocyanique $HNCO$.



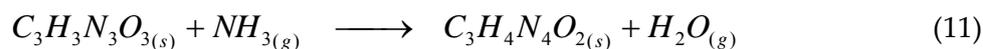
[Schaber et al., 2004] observent une majorité de NH_3 mais [Stradella & Argentero, 1995; Chen & Isa, 1998 et Carp, 2001] ont notifié des dégagements gazeux de $HNCO$ plus importants. Aux alentours de 160°C, la production de ce gaz est suffisante pour déclencher la réaction de formation de biuret selon l'éq. (8) ci-dessous.



Pour des températures comprises entre 160 à 190 °C, $HNCO$ réagit soit avec lui-même soit avec le biuret formé précédemment pour donner naissance à de l'acide cyanurique (eq. (9) et (10)).



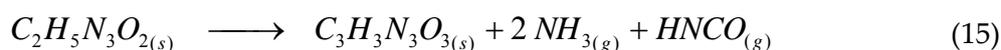
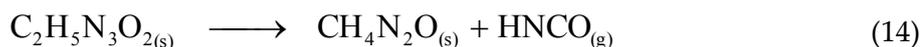
Une partie de cet acide réagit également avec l'urée, ce qui contribue à la formation d'ammelide par l'intermédiaire de la réaction d'éq. (11). Ce composé peut également être issu de réaction directement à partir d'urée ou de biuret avec l'acide isocyanique (eq. (12) et (13)).



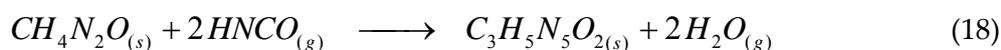
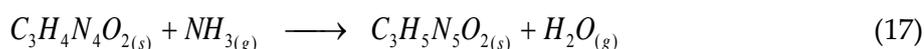
Cette première phase est finalement à l'origine d'émissions gazeuses importantes dont les espèces azotées principales sont l'ammoniac et l'acide isocyanique. [Schaber et al., 2004] démontrent par une quantification des ions $[NH_4^+]$ présents dans les résidus que la plupart de l'ammoniac formé s'échappe sous cette forme alors que l'acide réagit pour produire du biuret, de l'acide cyanurique ou de l'ammélide. Une petite quantité se vaporise également directement.

• 2^{ème} phase : décomposition de l'urée et du biuret (210 – 250 °C)

Lorsque la température dépasse 190°C, la dégradation du biuret formé à l'étape précédente participe à la perte de masse de l'ensemble. La température de fusion de cet élément se situe effectivement aux alentours de 195°C. Des solides tels qu'urée, acide cyanurique ou ammélide apparaissent, accompagnés d'émissions de HNCO, NH₃ et H₂O (éq. (14), (15) et (16))

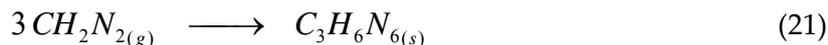


L'urée formée par la première réaction est instable à ces températures et va se décomposer en ammoniac et acide isocyanique selon la réaction d'éq. (7). A partir de 250°C, un nouvel élément fait son apparition : l'amméline. Elle est formée soit à partir de l'ammélide soit directement de l'urée ou du biuret avec l'un des gaz azotés à travers les trois équations proposées ci-dessous (éq. (17), (18) et (19)).

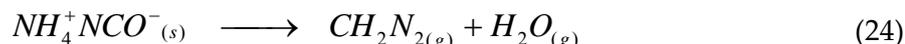
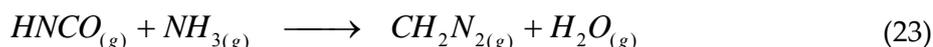
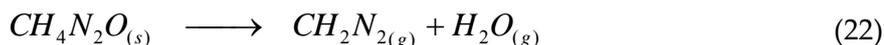


Les réactions d'amination se déroulent préférentiellement sous des conditions de pression et de température importantes. Dans des conditions « normales », la réaction à partir du biuret prédomine. Aux alentours de 225°C, [Schaber et al., 2004] et [Carp, 2001] observent la formation de différents solides (dont du cyanate d'ammonium et du cyanurate d'urée) relativement stables sous ces conditions, ce qui explique le plateau observé sur la courbe d'ATG de l'urée dans cette zone de températures (Figure 85), et ce qui vaut à [Stradella & Argentero, 1995] le constat d'émissions gazeuses qui se poursuivent mais à débits plus faibles. Vers 250°C, une production de mélamine s'initie en faibles quantités par les réactions d'éq. (20) et (21).





Comme précédemment mentionné, la réaction d'amination d'éq. (20) se déroulera préférentiellement dans des conditions de hautes températures et pressions. La seconde possibilité de formation est la trimérisation du cyanamide hydrogène (eq. (21)) qui a pour origine une déshydratation de l'urée (eq. (22)) ou une amination de l'acide isocyanique (eq. (23) et (24)).



• *3^{ème} phase : Décomposition et sublimation des composés formés (250 – 380°C)*

Au début de cette troisième phase (250°C), sont présents en quantité notables l'acide cyanurique, l'ammélide et l'amméline. Vers 310°C, on voit apparaître un second pic de dégradation sur la courbe ATG de l'urée (Figure 85) correspondant à celui de dégradation de l'acide cyanurique qui se décompose par sublimation selon la réaction d'éq. (25). La décomposition du cyanate d'ammonium solide, formé lors de l'étape précédente, intervient également dans cette perte de masse selon la réaction d'éq. (26) et contribue elle aussi à la formation de HNCO.



Les dégradations de l'acide cyanurique et de l'ammélide se poursuivent au-delà de 275°C et celle de l'amméline apparaît. Vers 320°C, il n'y a plus d'urée, de biuret ni de mélamine et la décomposition de l'acide cyanurique commence. L'amméline et l'ammélide débutent leurs sublimations respectives à 310 et 340°C.

• *4^{ème} phase : Décomposition et sublimation finales des résidus (380 °C et au-delà)*

Cette dernière phase se caractérise par une perte de masse diminuant progressivement qui correspond à la poursuite de la décomposition de l'acide cyanurique restant (jusqu'à environ 380°C) et aux sublimations de l'ammélide et de l'amméline. Le point de fusion de la première se situe à 410 °C (après décomposition) et celui de la seconde à 435°C. Ces deux entités sont observées jusqu'à respectivement 600°C et 700°C.

[Chen & Isa, 1998] concluent leur étude sur un schéma de décomposition de l'urée relativement complexe avec des composés majoritaires formés et identifiés par HPLC comme HNCO et NH₃.

- *Mécanisme de dégradation de la mélamine*

La dénomination chimique de la mélamine (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) est explicite quant à la composition de la molécule : un noyau aromatique simple hexagonal comportant une alternance d'atomes d'azote et de carbone (trois de chaque). Chacun des atomes de carbone est relié à un groupe fonctionnel « amine » (- NH₃) justifiant la formule brute C₃H₆N₆ de ce composé dont la production avoisinait les 1.2 millions de tonnes en 2007 [Bizzari & Yakose, 2008]. La majeure partie se retrouve sous forme de résines aminoplastes dont l'industrie des panneaux de bois figure parmi les plus grandes consommatrices. Selon les mêmes auteurs, ces résines, dans le bois ou pour imprégnation de papier, représentaient plus de 70% de la consommation mondiale de mélamine en 2007. De nombreux produits de la vie courante (couverts, mobilier...) sont fabriqués à

partir de cette résine en raison des bonnes propriétés (résistances mécanique, au feu, aux attaques chimiques...) qu'elle présente. La mélamine entre également dans la composition de nombreux engrais ou du retardant dans la lutte contre les incendies et elle s'est surtout récemment retrouvée au centre d'un vaste scandale sanitaire pour son utilisation frauduleuse dans certains aliments (lait notamment) sur fond économique : les méthodes d'analyses de présence de protéine étant basée sur une quantification globale d'azote (d'origine protéinique ou non), un ajout de ce composé fait automatiquement augmenter la teneur en cet élément et donc, par extension (hasardeuse), en protéines. En termes de prévisions, AMI (Agrolinz Melamine International GmbH) et [Bizzari & Yakose, 2008], les demandes devraient s'accroître de 3 à 5 % entre 2011 et 2015 sur le plan mondial (8% en Chine, 4% en Europe).

Synthétisée pour la première fois en 1834 par Justus von Liebig avec du thiocyanate de potassium et du chlorure d'ammonium, elle est aujourd'hui majoritairement obtenue par des procédés sous haute ou basse pression à partir d'urée. [May, 1959] propose l'étude de la pyrolyse sous basse pression à partir de 0.5g de mélamine dans un réacteur clos. Une augmentation de pression attribuée aux émissions d'ammoniac est observée. Sur un domaine de températures entre 200 et 320°C, une stabilisation de cette pression apparaît après environ sept heures. La pyrolyse du composé au-delà de son point de fusion (350°C) conduit à la formation de produits de condensation insolubles qui résultent des réactions entre groupes aminés adjacents des molécules. Les voies de formation de ces produits ainsi que leur structure exacte ont été les leitmotifs de nombreux travaux de recherche et ne sont toujours pas clairement définies aujourd'hui. La *Figure 87*, issue des travaux de [Lotsch & Schnick, 2007], reprend ces déaminations successives et fait apparaître ces différents produits : le Melam $[(H_2N)_2(C_3N_3)_2NH]$, le Melem $C_6N_7(NH_2)_3$ et le Melon $[C_6N_7(NH)(NH_2)]_n$. Elle fait apparaître deux voies de dégradation mettant en jeu ces composés. Le premier résulte de la condensation entre deux molécules de mélamine qui débute aux alentours de 300°C. Ce produit intermédiaire est difficile voire impossible à extraire sous forme pure par cette voie de production en raison des réactions consécutives dans lesquelles il intervient pour donner naissance au Mélem (400 à 500°C). [Wirnhier et al., 2013] parviennent cependant à démontrer que la formation de ce composé, longtemps considéré comme produit de réaction compétitive à celle de formation du Mélem, fait bien partie intégrante du processus global de dégradation de la Mélamine. Les auteurs utilisent pour cela le principe de déplacement d'équilibre réactionnel de Le Chatelier selon lequel des pressions importantes de gaz (ici d'ammoniac) inhibent les réactions de condensation ultérieures. Enfin, sous conditions normales, entre 450 et 600°C, des réactions de condensation à partir de Mélem formé donnent naissance à des macromolécules telles que le Melon. [May, 1959] identifie ainsi par analyses élémentaires les produits de décomposition de la mélamine en fonction de la température comme étant le Mélam (à 360°C), le Mélem (400°C) puis le Melon (500°C).

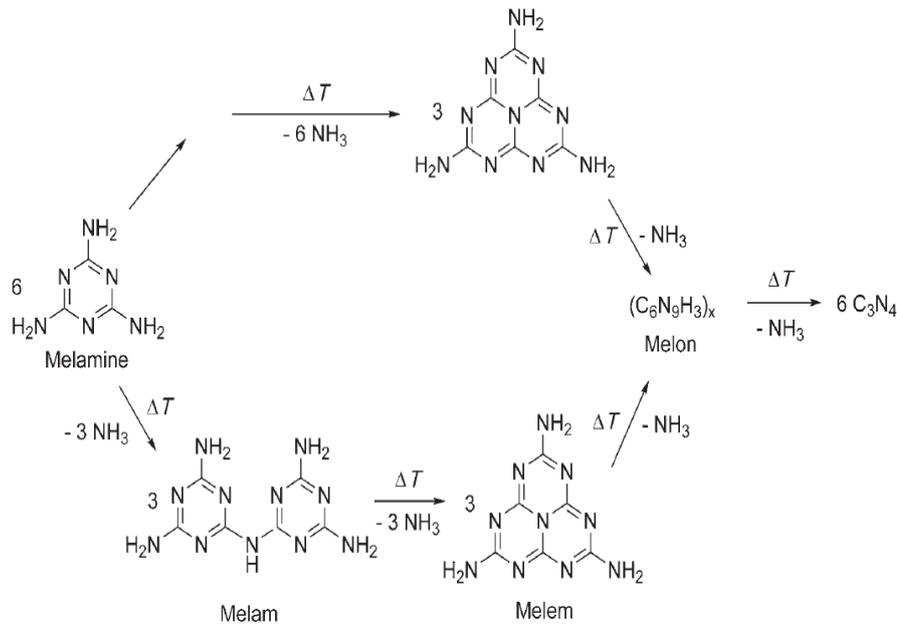


Figure 87 : Schéma de dégradation thermique de la mélamine.

Pour le seul Mélem, composé le mieux défini actuellement, notamment par les travaux de [Sattler et al., 2009] et [Jürgens et al., 2003], plusieurs voies de formation, représentées sur la *Figure 88*, sont discutées dans la littérature. [Jürgens et al., 2003] proposent effectivement la « simple » nécessité de condensation entre deux molécules de mélamine alors que [May, 1959] ou [Hosmane et al., 1982] font intervenir respectivement du cyanamide (CH_2N_2) ou du dicyandiamide ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$).

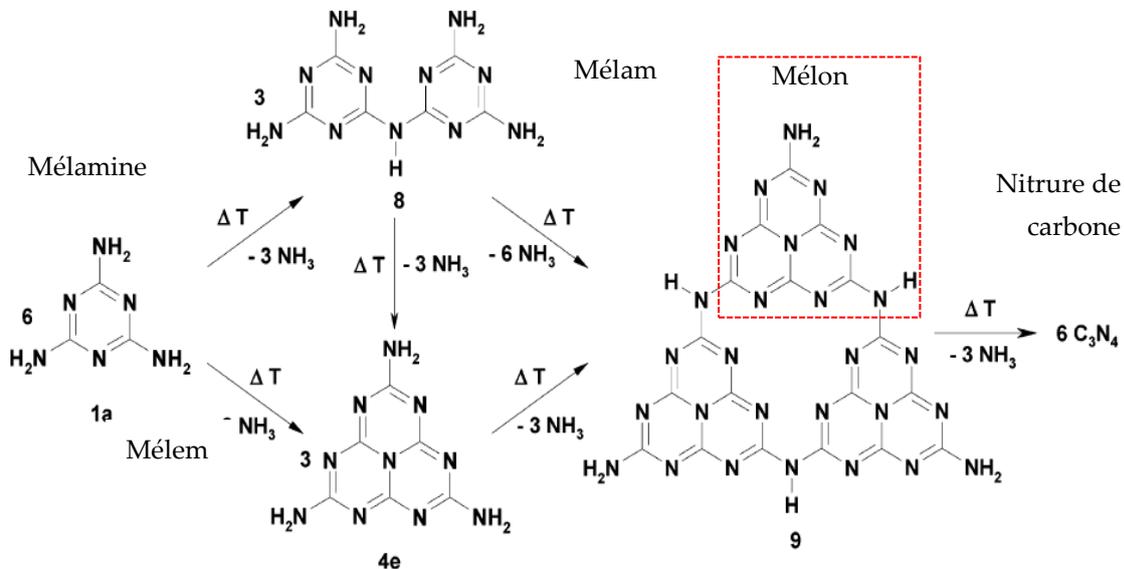


Figure 88 : Réactions de condensation de la mélamine selon [Jürgens et al., 2003].

Le produit ultime de décomposition de la mélamine est le nitrure de carbone graphite dont l'intérêt est grandissant de nos jours, notamment pour ses propriétés de photo-génération d'hydrogène en qualité de semi-conducteur organique ([Liao et al., 2012; Wang et al., 2008b; Yan et al., 2009], etc...) ou pour caractéristiques de

dureté exceptionnelles ([Wirnhier et al., 2013] font à ce titre références aux travaux de [Liu & Cohen, 1989] sur ce dernier point comme intégrant la vague de « fièvre des plus durs que le diamant ».)

D'une manière générale, en termes de produits gazeux de la dégradation thermique de la mélamine, les différentes déaminations entraînent des émissions d'ammoniac, que [May, 1959] dit être le seul composé volatil émis, ce qui lui permet d'en connaître la quantité formée par analyse de la teneur en azote dans les résidus solides à l'issue de la réaction. [Costa & Camino, 1988] indiquent cependant la formation d'autres produits volatils tels que le HCN pour des températures supérieures à 620°C.

1.2.2. Résines aminoplastes et matériaux à base de résines

Au-delà du comportement thermique des composés eux-mêmes, certaines études sont focalisées sur celui de matériaux pour lesquels ils entrent dans la constitution. Les résines aminoplastes sont évidemment les plus représentées (à part entière ou intégrées dans des panneaux) et constituent l'objet de la revue littéraire des travaux présentés ci-dessous.

[Hirata et al., 1991] proposent l'étude complète de la dégradation de résines MF et UF sous air et sous hélium. Les gaz de pyrolyse ou combustion et les teneurs en éléments dans les résidus sont déterminés. Les courbes issues de ses analyses thermogravimétriques, présentées sur la *Figure 89*, font apparaître une dégradation de la MF en deux étapes entre 200 et 500°C alors que celle de l'UF semble se dérouler en une seule étape (en réalité, une succession de petites étapes, comme le montrent les courbes DTG) entre 220 et 280°C. Les pertes de masse sont, comme attendu, accélérées en présence d'une atmosphère oxydante et les masses résiduelles plus faibles. Les analyses élémentaires montrent des teneurs finales en azote supérieures dans le cas de la MF. Les productions de HCN à partir des deux résines (plus élevées à partir de la MF) augmentent jusqu'à 500°C avec des proportions plus faibles sous pyrolyse.

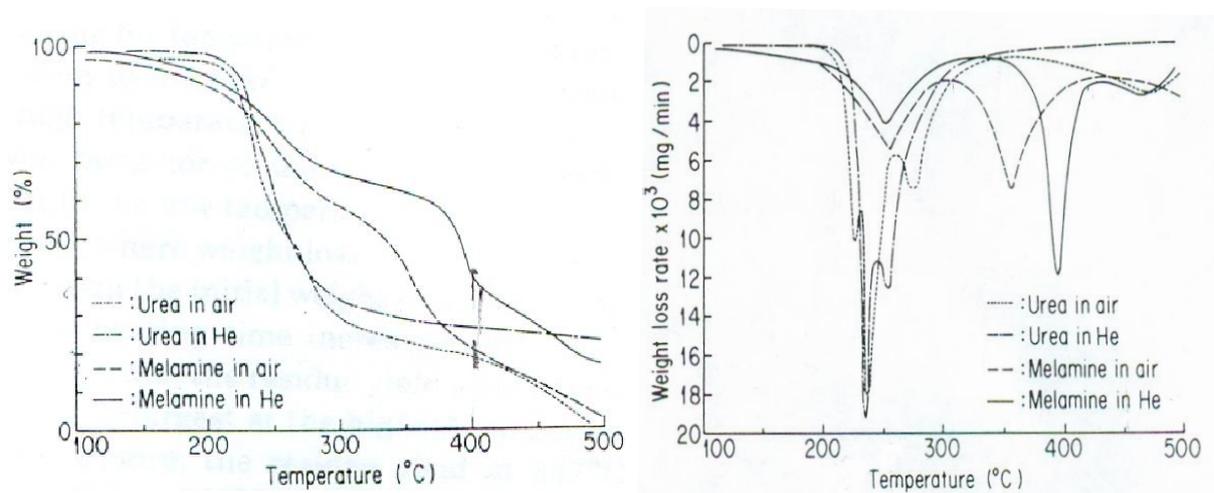


Figure 89 : Courbes ATG et DTG de la pyrolyse et de la combustion de résines MF et UF.

D'une manière générale, les auteurs précédents concluent à une dégradation des résines en trois phases : une d'initiation, une d'émissions de fragments volatils et une dernière de réactions de stabilisation de la structure résiduelle. Les deux premières sont étudiées par [Schanzer & Buhner, 2003] sur les deux mêmes types de résines par une pyrolyse entre 25 et 240°C. La frontière entre les phases est d'ailleurs située selon l'auteur à 220°C. Les quelques 10% de perte de masse jusqu'à cette valeur seuil sont attribués à des émissions quasiment exclusivement d'eau. Pour des températures plus élevées, la dévolatilisation continue de produits de décomposition s'intensifie avec notamment des émissions accrues d'ammoniac, de formaldéhyde, de dioxyde de

carbone et de méthanol. [Siimer et al., 2008] étudient l'impact de la proportion de mélamine dans les résines MUF sur le profil de dégradation. Ils concluent à une réticulation en un réseau plus compact avec davantage de ce composé se traduisant par des pertes de masse plus faibles (du fait notamment de restriction d'évaporation d'eau).

Les trois phases de décomposition des résines proposées par [Hirata et al., 1991] sont reprises par [Jiang et al., 2010] qui étudient la pyrolyse et la combustion de résine UF de 25 à 950°C. Sur les 90% de pertes de masse enregistrés à l'issue de la pyrolyse, environ 75% se déroulent entre 195 et 430°C. Parmi les gaz identifiés représentés sur la *Figure 90*, (CO_2 , HNCO , NH_3 et CO), le HNCO émis à faible température est le gaz azoté le plus abondamment produit. Les auteurs proposent une élimination d'azote à basse température en vue d'une valorisation par combustion avec de ce fait une « pollution contrôlée ». Le pic principal de dégradation de la résine est trouvé à 294°C avec l'apparition d'un second pic à 225°C. La combustion, à la différence de la pyrolyse, fait apparaître un autre pic aux alentours de 560°C traduisant la fin de la transformation thermique.

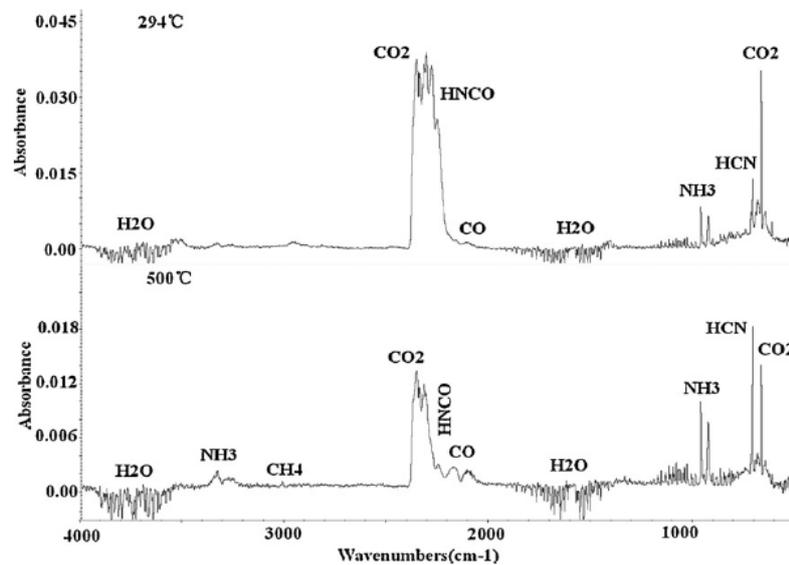


Figure 90 : Spectres infrarouges des gaz de pyrolyse de résine UF à 294 et 500°C.

Parmi les produits renfermant ces différentes résines, le MDF à partir de résines UF et PF a été utilisé par [Li & Li, 2006]. Les auteurs relèvent le comportement thermique très similaire à celui du bois et ils identifient les différentes phases de thermogramme correspondant aux dégradations de chacun des polymères du bois avec des émissions de gaz caractéristiques de sa pyrolyse (H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3O_3 ,...). Les spectres infrarouge révèlent également la présence de liaisons azotées décelant les émissions de NH_3 qui deviennent beaucoup plus faibles aux alentours de 400°C. Dans un objectif de dépollution de combustibles à base de panneau de particules, [Girods et al., 2008a] proposent le process de la *Figure 91* ([Girods et al., 2009]) dans lequel ils parviennent à éliminer entre 45 et 60% de l'azote contenu dans les résines lors de la première phase de dépollution (pyrolyse entre 250 et 300°C). Les émissions azotées se font notamment sous forme de NH_3 et HNCO .

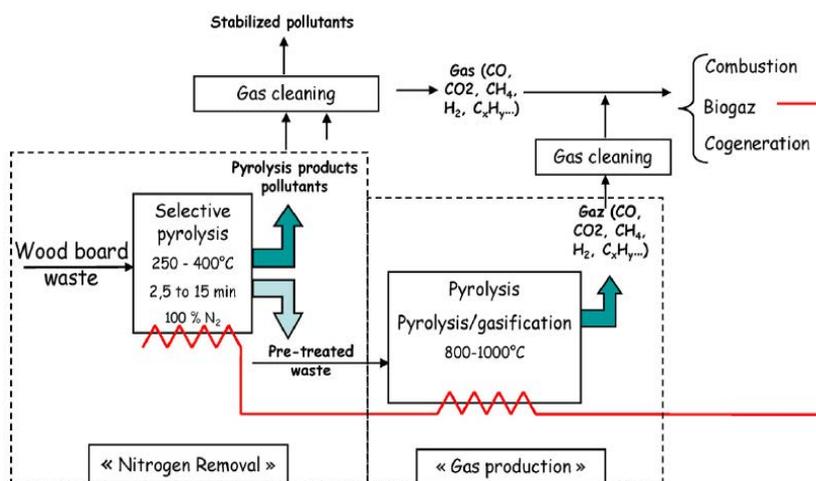


Figure 91 : Schéma de valorisation de déchets azotés proposé par [Girods et al., 2009].

Dans leur étude sur la dégradation thermique de déchets bois contenant des résines UF, ils parviennent à faire chuter la teneur en azote de 7.5 à 2 % avec des températures variant de 300 à 600°C. Les formes d'émissions de cet élément sont étudiées par [Hansson et al., 2004] à partir de la pyrolyse à haute température (entre 700 et 1000°C) d'écorces et de différentes biomasses azotées. Les fonctions azotées présentes dans le combustible jouent un rôle prépondérant sur la nature des composés émis. Parmi les trois identifiés (HCN, HNCO et NH₃), le rapport HNCO/NH₃ décroît fortement en fonction de la température. A « basses » températures, le composé azoté principal reste l'ammoniac. Davantage d'azote est dévolatilisé à hautes températures, majoritairement sous forme de HCN.

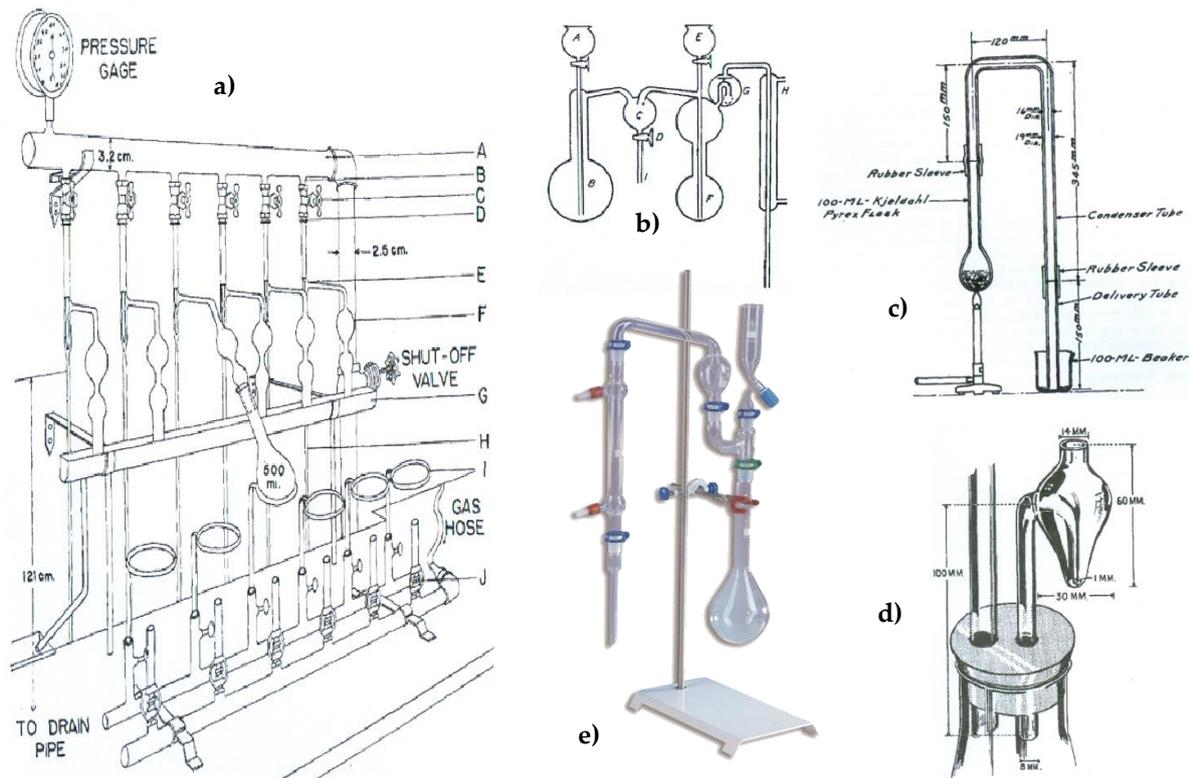
1.3. Dosage de l'azote

Cette dernière partie de l'état de l'art est consacrée aux méthodes de dosage de l'azote. Parmi celles-ci, la plus répandue, dite de Kjeldahl, est utilisée par la suite pour la détermination d'un critère d'efficacité de la phase de dépollution du processus proposé. Une présentation de cette méthode ainsi qu'une brève description de quelques autres évoquées dans la littérature sont proposées ici.

1.3.1. Méthode de Kjeldahl

- Historique

La méthode de Kjeldahl doit son nom au chimiste danois qui l'a mise au point dans les années 1880, dans le but de mesurer le taux d'azote d'un échantillon. Il avait à l'époque la mission d'aider à l'approvisionnement en grains de malt utilisés en brasserie. L'idée était alors de trouver le moyen qui permettrait de s'assurer facilement de la sélection d'un ingrédient de qualité, c'est-à-dire le moins protéinique possible. Le lien évident entre ces protéines et l'azote des acides aminés a rapidement orienté les recherches de Johan Kjeldahl vers un dosage de ce premier. L'application à une gamme très étendue d'échantillons (tant par la nature que par la forme : vin, aliments (lait notamment), sang, urine, sol, eau, charbon, fioul...) a contribué au succès de cette méthode universelle toujours très répandue dans le monde. Si le principe est resté inchangé depuis l'origine, les appareils et les aspects technologiques ont connu, au fil des décennies, des évolutions considérables Figure 92. La résistance électrique et le chauffage par rayonnement infrarouge sont en effet venus détrôner le recours initial à la bougie, permettant dans un même temps un contrôle plus précis du déroulement des opérations. La suite du paragraphe détaille chacune des trois étapes de la méthode.

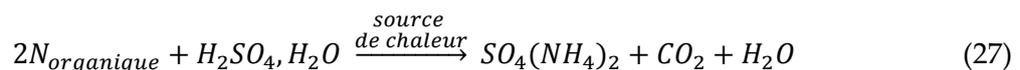


a) banc de minéralisation à la vapeur ([Clark, 1937]), b) montage de distillation à la vapeur ([Fife, 1936]), c) appareil complet au bec Bunsen ([Henwood & Garey, 1936]), d) piège à ammoniac ([Potts, 1946]) et e) montage traditionnel.

Figure 92 : Evolution des appareils de Kjeldahl.

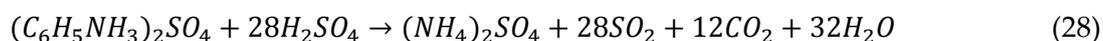
- Etape de minéralisation

De par sa fonction, la minéralisation, également appelée digestion, transforme l'azote organique contenu dans la matière en sa forme minérale (ions ammonium en solution). Elle consiste en la dégradation par un acide fort des liaisons atomiques de l'échantillon. Parmi les nombreux acides testés, [Pepkowitz et al., 1942] revendiquent une méthode jusqu'à quatre fois plus rapide qu'avec la méthode traditionnelle (consignée à l'Association of Official Agricultural Chemists (AOAC)) en utilisant l'acide perchlorique. [Kaye & Weiner, 1945] trouvent cependant des résultats peu satisfaisants avec cet acide sur des composés hétérocycliques et [Wicks & Firminger, 1942] le déconseillent en raison de grandes pertes d'azote constatées. [McCutchan & Roth, 1952] proposent quant à eux une méthode à partir d'acide thosalicyclique pour déterminer le taux d'azote dans certains fiouls. La minéralisation par l'acide sulfurique concentré à travers une réaction dont la forme apparaît dans l'éq (27) reste de loin la plus répandue. Le chauffage, apporté par une source externe, favorise le déroulement de celle-ci.



[Suard et al., 1997] décrivent cette dégradation par une étape de sulfonation suivie par des étapes d'oxydation et de décomposition. Le fort caractère oxydant de l'acide sulfurique est à l'origine de l'association de cette réaction à la catégorie des oxydations par voie humide, expliquant les formations d'eau, de dioxydes de carbone et de soufre à partir des atomes respectifs (H, C et S). Cependant, comme le soulignent [Ma et al., 1957], une simple oxydation ne peut expliquer l'obtention de liaisons H-N souhaitées à partir des liaisons C-N

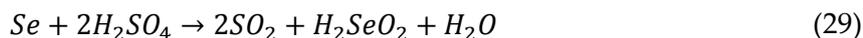
initialement présentes dans le matériau. Les auteurs avancent donc la nécessité d'étapes supplémentaires de scissions hydrolytiques ou issues de réactions de réduction. A titre d'exemple, les travaux de [Schwab & Schwab-Agallidis, 1951] sur la cinétique de minéralisation d'aniline proposent ainsi l'expression simplifiée de cette réaction donnée par l'éq. (28).



Initialement, l'acide sulfurique concentré seul était utilisé lors de cette minéralisation. Les durées excessivement longues que pouvaient atteindre cette étape, en particulier en présence de quantités importantes d'échantillon, ont incité les chercheurs à augmenter le point d'ébullition de cet acide (se situant naturellement aux alentours de 340 °C) par l'ajout de différents sels neutres. Ainsi, dès la fin du XIX^{ème} siècle, [Gunning, 1889] complète le protocole par l'insertion de sulfate de potassium, considéré par la suite comme le plus efficace par [Margosches & Vogel, 1922] parmi les nombreux autres utilisés (sulfate de fer, acide vanadique, borique, molybdique, arsenique...). [Ogg & Willits, 1950] ont fait des essais en faisant varier la quantité de ce sel (entre 0,25 et 0,875 g/mL d'acide) et donc le point d'ébullition de la solution. A partir d'acide nicotinique, ils ont trouvé des écarts de l'ordre de 10% dans les résultats, mettant ainsi clairement en avant l'importance de la température de minéralisation.

Toujours dans ce double objectif de gain de temps et de précision, des agents oxydants ont fait leur apparition dans cette phase de la méthode. Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ reste l'un des plus abondamment utilisés même si [Amin & Flowers, 2004] relèvent dans leur étude générale sur différentes formulations de la méthode de Kjeldahl que plusieurs auteurs font part de résultats peu satisfaisants ([Van Lierop, 1976; Nelson & Sommers, 1972; Singh et al., 1984], etc...). [Bradstreet, 1954] et [Kirk, 1950] mettent en garde sur l'utilisation de réducteurs trop forts au risque de perdre de l'azote et préconisent la réalisation d'une expérience référence (blanc) en cas d'utilisation d'un composé azoté. [Elek & Sobotka, 1926] proposent une variante de la méthode existante de minéralisation (suggestion dès 1886 de Von Asboth) par un ajout de glucose et observe des résultats très satisfaisants sur différents composés azotés aliphatiques et aromatiques.

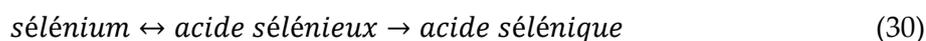
L'amélioration des conditions de l'étape de minéralisation fait enfin appel à des phénomènes catalytiques à travers l'utilisation de divers éléments tels que mercure, sélénium, fer, manganèse, bismuth, zinc, plomb, cuivre, etc... [Amin & Flowers, 2004] observent l'importance non seulement des conditions de minéralisation (température et durée) mais aussi des caractéristiques des catalyseurs en présence (en termes de nature et de quantités) sur les résultats obtenus lors de leur étude de comparaison entre plusieurs variantes issues de la méthode de Kjeldahl. Historiquement, l'utilisation très fréquente du mercure a été remise en question par l'arrivée du sélénium et de nombreuses études ont été réalisées pour tenter de déterminer le « meilleur » catalyseur. Après avoir rappelé les difficultés d'appliquer la méthode de Kjeldahl en présence d'azote sous forme aromatique (pyridine, acide nicotinique, nicotine, quinoline...), [Shirley & Becker, 1945] tentent de contourner ce problème par l'utilisation de différentes espèces catalytiques ((sulfate de cuivre, mercure, oxychlorure de sélénium, et mélange mercure / oxychlorure de sélénium) et trouvent les résultats les plus satisfaisants avec le mélange. En termes d'efficacité, le sélénium se positionne en tête dans bon nombre de travaux. En se référant sur ceux précurseurs de [Lauro, 1931], [Tennant et al., 1932] affirment ainsi obtenir une diminution de moitié à deux tiers du temps de minéralisation à partir de différents matériaux allergènes (farine, poivre, pollen...) par l'utilisation de cet élément. Beet & Furzey (1932) in [Sreenivasan & Sadasivan, 1939] et [Poe & Schafer, 1935] trouvent cependant une efficacité meilleure avec un mélange sélénium/oxyde de mercure qu'avec le sélénium seul. [Sreenivasan & Sadasivan, 1939] proposent une explication en exposant la nature de l'action de ce composé par une étape d'oxydation par l'acide sulfurique pour donner de l'acide sélénieux (H₂SeO₂) selon la réaction de l'éq. (29).



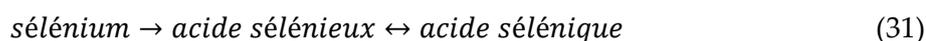
La dissolution du composé dans l'acide sulfurique forme une solution de couleur vert olive qui devient incolore lors de l'évaporation de SO_2 . Cette décoloration est souvent donnée comme un point référence dans le déroulement de la minéralisation, avec une préconisation de durée de chauffage supplémentaire à partir de ce phénomène. Les normes NF EN ISO 8988 et NF EN 16169, traitant des déterminations par la méthode de Kjeldahl de teneur en azote dans respectivement des résines phénoliques et des boues, bio-déchets traités et sol indiquent ainsi des durées indicatives s'échelonnant de 5 à 60 minutes.

En ajoutant de l'oxyde de mercure, l'acide sulfurique convertit le sélénium en acide sélénié (H_2SeO_4), plus fort. Les schémas de réaction proposés sont les suivants (éq. (30) et (31)) :

- 1) Ajout de sélénium dans la solution d'acide sulfurique :



- 2) Ajout d'oxyde de mercure :



Les réactions réversibles permettent au sélénium d'agir comme un vecteur d'oxygène qui favorise l'oxydation de la matière organique, ce qui explique son comportement de catalyseur. Les meilleures performances observées avec du mercure, et donc un équilibre déplacé vers l'acide sélénié (également relevées par [Henwood & Garey, 1936]), proviennent d'une vitesse de réaction « *acide sélénié* \leftrightarrow *acide sélénié* » supérieure à celle de la réaction « *sélénium* \leftrightarrow *acide sélénié* ».

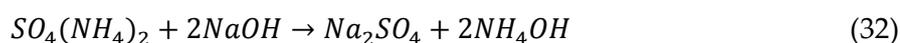
De nombreuses études ont également décelé des pertes d'azote en cas de masse trop importante de catalyseur et de sélénium en particulier ([Davis & Wise, 1933; Osborn & Krasnitz, 1934; Sandstedt, 1932], etc...) et quelques auteurs ont cherché à déterminer les quantités optimales. [Bradstreet, 1940] montre à cet effet sur quatre composés azotés avec différentes configurations de catalyseurs (masse et nature) que, contrairement aux affirmations parfois rencontrées dans la littérature, ce n'est pas la nature du composé qui est responsable de ces pertes mais bien la quantité utilisée, nuanciant le caractère de proportionnalité entre cette quantité et son efficacité avancée par Illarionov & Ssolovjeva (1935) in [Patel & Sreenivasan, 1948]. Du fait de leur éventuel caractère toxique (mercure, sélénium, etc...), la manipulation de ces éléments doit s'effectuer avec la plus grande précaution.

La minéralisation est l'étape clé de la méthode de Kjeldahl puisqu'elle est responsable des quantités d'azote qu'il sera possible de quantifier dans la suite du procédé. De nombreux auteurs mettent en garde sur l'importance d'une réalisation rigoureuse de celle-ci. [Gibson, 1904] affirme que de nombreux problèmes rapportés lors de l'utilisation de cette méthode ont pour origine une minéralisation trop courte. [Hepburn, 1908] conseille d'adopter un chauffage modéré pour éviter toute évaporation prématurée de l'azote et insiste quant à l'impact non négligeable du temps de minéralisation sur la quantité d'azote mesurée. [Kirk, 1950] fait de même sur le lien entre les conditions de digestion et la qualité des résultats soulignant notamment l'importance des quantités d'acide et de sel(s) à utiliser en fonction de la nature et de la taille de l'échantillon. La qualité du chauffage joue également un rôle déterminant et l'utilisation de nouvelles technologies telle que micro-ondes et ultrasons ([Chemat et al., 2004; Domini et al., 2009; Lagha et al., 1999], etc...) permettent l'obtention d'une

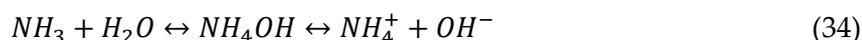
méthode aussi efficace et fiable que la méthode « classique » avec un gain de temps de minéralisation considérable et une réduction non négligeable des volumes de réactifs en présence.

- Etape de distillation

Une fois l'azote « transformé » en son état minéral, il s'agit de l'isoler du reste des composants de l'échantillon étudié. Cette seconde étape se déroule en deux parties. Tout d'abord, une solution basique est ajoutée à l'issue de la minéralisation dans le but de déplacer l'équilibre ammonium/ammoniac vers la formation du gaz, transporté hors du milieu de réaction par injection de vapeur d'eau. Le sulfate d'ammonium formé lors de la digestion est alors converti en hydroxyde d'ammonium à partir duquel on obtient facilement de l'eau et de l'ammoniac à travers les réactions d'éq. (32) et (33).



Ce mécanisme repose sur l'équation d'équilibre de l'ammoniac dans l'eau (eq. (34)), qui traduit le fait qu'une solution d'ammoniac contient simultanément les espèces NH_4OH , NH_3 , NH_4^+ et OH^- . Pour privilégier la forme ammoniac (recherchée dans cette étape de distillation), celle-ci fait bien apparaître la nécessité d'un excès d'ions OH^- , d'où l'ajout d'hydroxyde de sodium. La concentration de cette solution basique est l'un des facteurs impactant la vitesse de distillation.



Le facteur principal reste cependant la surface de contact entre ces deux espèces, d'où l'injection de vapeur. Une élévation de température augmente par ailleurs la pression de vapeur de l'ammoniac, améliorant de nouveau l'efficacité de l'opération. [Miller, 1936] propose un système de diffusion au sein d'un conduit percé pour éviter des pertes d'ammoniac lors des premières secondes de la réaction (pic de production pouvant empêcher une absorption complète). L'ajout de la soude dans la solution refroidie au préalable permet d'éviter une réaction trop violente susceptible d'être à l'origine de perte d'azote. Certaines études ont démontré que cette injection de vapeur pouvait être remplacée par un phénomène de simple aération, moins onéreux et plus sûr, d'après [Kober & Graves, 1913] qui a utilisé le montage de la Figure 93.

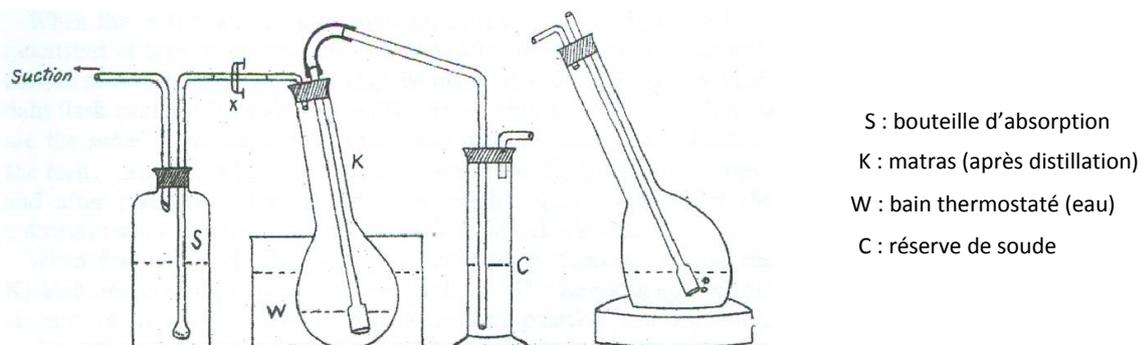


Figure 93 : Dispositif de distillation par aération proposé par [Kober & Graves, 1913]

La vapeur d'eau véhiculant l'ammoniac est refroidie jusqu'à condenser. L'ensemble est mis à barboter dans de l'eau pour piéger l'ammoniac (très soluble) de nouveau sous forme de sulfate d'ammonium (éq. (35)) par inversion de l'équation d'équilibre précédente.

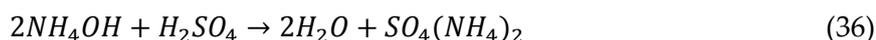


Certains auteurs proposent des solutions pour éviter cette phase de distillation qu'ils estiment source d'erreurs dans la quantification de l'azote ([Hashmi et al., 1962]).

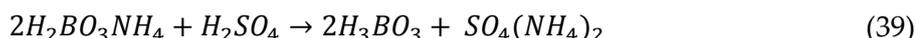
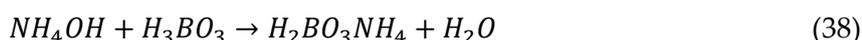
- Etape de titrage

L'élément azote est à présent séparé des autres, piégé sous forme d'hydroxyde d'ammonium. Deux solutions existent pour en déterminer la quantité : le titrage indirect et celui direct.

La première, la plus ancienne, consiste à faire réagir l'ammoniaque avec une quantité connue d'acide fort en excès puis à déterminer l'acide n'ayant pas réagi en fin de réaction. La quantité d'ammoniaque est alors obtenue indirectement, par différence. Les éq. (36) et (37) ci-dessous traduisent cette quantification avec l'utilisation d'acide sulfurique titré par une solution d'hydroxyde de sodium.



La seconde méthode est apparue au début du XXème siècle avec [Winkler, 1913] qui propose une fixation de l'azote sur un acide faible (acide borique). Cet azote est ensuite directement dosé par un acide standard (sulfurique ou hydrochlorydrique) selon les éq. (38) et (39).



La détection de l'équilibre lors des dosages s'effectue par colorimétrie ou par l'intermédiaire d'un titrateur. A la suite de ses tests réalisés à partir de chlorure d'ammonium, [Milner & Zahner, 1960] mettent en garde quant à l'utilisation de l'acide borique en trop grande quantité susceptible d'entraîner des difficultés lors de la distinction du point final de la réaction. La détermination d'un indicateur coloré performant a fait l'objet de nombreuses études. Le plus répandu reste le bleu de bromophénol ([Markley & Hann, 1952; Scales & Harrison, 1920; Spears, 1921], etc...) mais son utilisation nécessite la mise en place de corrections en raison des effets de l'acide borique et/ou d'une dilution trop importante. [Meeker & Wagner, 1933] proposent alors le recours au rouge de méthyl, qui, outre le fait de ne pas poser les problèmes précédemment exposés, présente l'intérêt d'une distinction de zone de virage « bien visible à la lumière du jour ». D'autres études proposent la mise au point de différents mélanges, comme [Sher, 1955] qui utilise celui entre vert (bleu) de bromocrésol, nex coccine et p-nitrophénol.

D'une manière générale, les auteurs s'accordent quant à l'existence d'un lien entre l'efficacité de la méthode et la configuration de l'azote dans la constitution du matériau. La nature des liaisons chimiques incorporant cet élément impactent de manière non négligeable les résultats et les difficultés engendrées par sa présence au sein de cycles aromatiques, plus résistants, sont soulignées à maintes reprises ([Bart, 2005; Domini et al., 2009; Shirley & Becker, 1945], etc...). [Ogg et al., 1948] annoncent en ce sens la nécessité d'une durée de 4

heures pour la phase de minéralisation contre une seule à partir de composés contenant de l'azote en dehors de cycle aromatique. [Rennie, 1965] conclut par ailleurs son étude sur la détermination d'azote dans différents tissus ligneux par l'influence des liaisons N-O sur les faibles valeurs trouvées en appliquant la méthode.

1.3.2. Autres méthodes

Parmi les autres méthodes de détermination de l'azote, celle de Dumas, apparue en 1831, est la plus répandue. L'échantillon y est mis en présence d'oxydes métalliques pour former des oxydes d'azote qui sont ensuite réduits en azote élémentaire. D'autres, telles que celles de [Ter Meulen & Peeren, 1932] (hydrogénisation catalytique du composé pour former de l'ammoniac), de [Honda, 1962] (mélange d'acide sulfurique et phosphorique), de [Flowers & Bremner, 1991a, 1991b] (acide chromique) ou encore de Will & Varrentrapp ont également été mises au point. De nombreuses études établissent des comparaisons entre ces diverses méthodes. Parmi celles-ci, [Heifter et al., 1884] ont réalisé des quantifications d'azote sur 65 substances par les méthodes de Kjeldahl et de Will & Varrentrapp. Dans près de 95% des cas, la première s'est avérée meilleure. Celle-ci est d'ailleurs plus souvent mesurée à celle de Dumas : [Hassid, 1936] (à partir de la méthode de Gunning qui est une variante de celle de Kjeldahl), [Etheridge et al., 1998; Jung et al., 2003; Thompson et al., 2002], etc... Les conclusions sont mitigées et dépendent de l'échantillon et des conditions d'expérimentation.

2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

2.1. Préparation des échantillons

2.1.1. Bois, panneaux et revêtement de sol

Les échantillons utilisés lors de cette première phase d'étude sont obtenus à partir d'avivés d'épicéa (*Picea Abies*), de panneaux de fibres de bois à densité moyenne (*Medium Density Fiberboard*, MDF) et de RDS sous formes de lames ou de dalles à travers les différentes étapes décrites sur la *Figure 94*. Le revêtement de sol provient de l'entreprise UNILIN et d'une Grande Surface de Bricolage (GSB) traditionnelle. Les caractéristiques initiales de chacun de ces échantillons apparaissent dans le *Tableau 10*.

Tableau 10 : Caractéristiques du bois, MDF et RDS utilisés pour l'étude.

Matériau	Dimensions	Densité volumique
	mm * mm * mm	kg.m ³
Bois	4000 * 100 * 20	500
MDF	450 * 450 * 7,7	850
RDS	lame	1285 * 123 * 8
	dalle	600 * 600 * 8

Le pré-échantillonnage est conditionné par l'étape de broyage de façon à éviter des dimensions trop importantes pour garantir un fonctionnement optimal et en toute sécurité de l'appareil. Une étape initiale de découpe des dalles en bandes d'une centaine de millimètres est nécessaire pour procéder à celle de découpe transversale appliquée à chacun des matériaux (largeur : 15 mm). La première opération est effectuée par une scie à panneaux (*EB90, SELCO-BIESSE*) et la seconde par une tronçonneuse automatique (*Opticut S50, Weinig*). Les pièces ainsi obtenues sont passées dans un broyeur à couteaux (*Retsch SM 2000*) munie d'une grille de criblage de maille 2*2 mm².

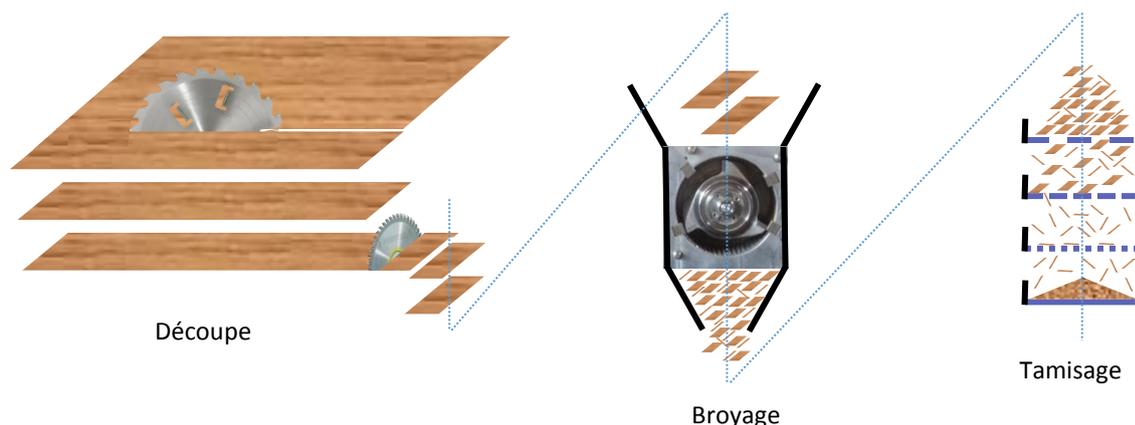


Figure 94 : Protocole de préparation des échantillons de bois et de revêtement de sol.

Le broyat est finalement tamisé (ordre et maille des tamis présentés dans le *Tableau 11*) dans le but d'obtenir une répartition granulométrique et de déterminer la taille moyenne des échantillons retenus pour la phase analytique. La représentativité en termes de teneur en azote des échantillons retenus est déterminée par un dosage de cet élément par la méthode de Kjeldahl (cf protocole au paragraphe 1.3.1).

Tableau 11 : Caractéristiques des tamis utilisés pour la détermination de la répartition granulométrique des échantillons.

Position	Dénomination	Maille (mm)	Position	Dénomination	Maille (mm)
1	AFNOR 38	5	6	w 425	0,425
2	AFNOR 36	3,150	7	w 300	0,300
3	AFNOR 34	2	8	w 212	0,212
4	AFNOR 32	1,250	9	w 106	0,106
5	w 850	0,850	10	w 38	0,038

L'étude de l'influence de la présence de résines et de composés minéraux au sein du RDS a été réalisée en procédant à des lavages sur les échantillons. Les caractéristiques de ces différents lavages sont listées dans le *Tableau 12*.

Tableau 12 : Caractéristiques des différents lavages

Solution (% volumique)	Température °C	Durée h
Eau déminéralisée	25	24
Eau déminéralisée	80	2
HNO ₃ (0,1%)	60	2
HNO ₃ (1%)	60	2
HNO ₃ (10%)	60	2

Les échantillons sont disposés dans un litre de solution (eau ou acide nitrique à différentes concentrations). L'ensemble est agité par un barreau magnétique et, si nécessaire, mis et maintenu à température sur une plaque chauffante réglée (*Figure 95*).



Figure 95 : Lavage des échantillons de RDS à l'eau (a) et à l'acide nitrique (b).

2.1.2. Papiers

Les différents types de papiers ont été fournis par l'entreprise UNILIN. Ils comprennent la feuille de protection, celle de décor et celle de contrebalancement. Chacun des échantillons, dont les densités surfaciques moyennes sont rapportées dans le *Tableau 13*, a été réceptionné sous forme non imprégnée et sous forme imprégnée (avec ou sans résine MF). Le conditionnement effectué permet l'obtention d'échantillons d'environ $10 * 5 \text{ mm}^2$.

Tableau 13 : Densités surfaciques des différents papiers entrant dans la constitution du revêtement de sol étudié (g/m^2).

Papier	Non imprégné	Imprégné
Protection	20	155
Décor	70	140
Contre balancement	90	195

2.1.3. Résines

Les résines MUF, entrant dans la composition des panneaux de MDF et MF servant à l'imprégnation des papiers ont été fournies par l'entreprise UNILIN. Le temps écoulé entre la réception et l'utilisation de ces échantillons a été suffisamment long pour permettre aux résines de réticuler. Le séchage appliqué à ces deux dernières a fait l'objet d'une identification des gaz émis pour savoir s'ils contenaient uniquement de l'eau ou si d'autres composés étaient également volatilisés.

2.2. Caractérisation des échantillons

Parmi les analyses permettant de caractériser les combustibles, celles donnant des compositions élémentaire et minérale sont dites élémentaires (*ultimate analysis*), les autres, immédiates (*proximate analysis*). La description de ces analyses de caractérisation réalisées dans le cadre de cette étude fait l'objet des paragraphes suivants.

2.2.1. Compositions élémentaire et minérale

L'analyse élémentaire d'un combustible révèle sa composition atomique et permet de proposer une formule chimique répertoriant ses constituants principaux (bois : $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$). La norme Biocombustibles solides NF EN 15104 intitulée « Détermination de la teneur totale en carbone, hydrogène et azote » établit le protocole expérimental suivi pour une partie de cette étude. Une combustion du matériau est réalisée de sorte à obtenir une fraction gazeuse (notamment CO_2 , H_2O , NO_x , SO_x ...) et une fraction solide sous forme de cendres. Une analyse de la phase gazeuse permet de déduire la teneur massique de chacun des éléments principaux (C, H, N, S,...), l'oxygène étant souvent obtenu par différence. Une partie de ces analyses a été sous-traitée (Socor,

analyse environnementale, Déchy, France) selon la norme Pr NF EN 15407, l'autre effectuée au LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy, France) en accord avec la norme citée au début du paragraphe. Quelques milligrammes d'échantillon anhydre, pesés avec une précision de 10^{-3} mg, sont déposés dans une capsule en étain qui est refermée avec précaution à l'aide de pinces de précision pour prévenir de toute reprise d'humidité. Le tout est déposé dans le passeur à échantillons qui permet l'insertion de l'un d'entre eux dès que les conditions pour lancer une nouvelle analyse sont réunies. Des échantillons références sont fréquemment analysés de manière à vérifier l'étalonnage. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique sur échantillon anhydre.

Les teneurs en métaux des échantillons sont déterminées par un laboratoire extérieur (Socor, analyse environnementale, Déchy, France) par dosages des éléments majeurs d'après la norme NF M03-052. Le principe repose sur une digestion de l'échantillon sous certaines conditions de pression et température et en présence de différents réactifs (HNO_3 , H_2O_2 , HF, H_3BO_3 ...). Les essais peuvent être réalisés soit directement sur l'échantillon soit sur ses cendres après combustion à 550°C . La détection des éléments peut être réalisée par différentes méthodes parmi lesquelles l'ICP (*Inductively Coupled Plasma*) couplé avec OES (*optical emission spectrometry*) ou MS (*Mass Spectrometry*), FES (Flame Emission Spectroscopy) ou SAAF (Spectrométrie d'absorption atomique en flamme). Les résultats sont donnés en mg de métaux par kg d'échantillon anhydre.

2.2.2. Humidité

Les échantillons destinés aux analyses nécessitant une base anhydre sont conditionnés dans une étuve ventilée (*UNE 800, Memmert*) réglée à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Environ 3 g d'échantillon sont uniformément répartis dans une coupelle en aluminium puis pesés à 0.1 mg près. La détermination de l'humidité sur brut est effectuée selon la norme NF EN 14774-3 soit par pesées successives tant que la constance de masse définie dans cette même norme n'est pas atteinte (perte de masse inférieure à 1mg après une heure de séchage supplémentaire). Les coupelles sont ainsi régulièrement retirées de l'étuve et placées dans un dessiccateur en présence d'un agent déshydratant (gel de silice). La pesée est effectuée lorsque l'échantillon a atteint la température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$) puis la valeur finale est utilisée pour le calcul de taux d'humidité avec l'équation (40).

$$H_b = \frac{m_h - m_0}{m_h} \quad (40)$$

avec :

- H_b : l'humidité sur brut de l'échantillon (%)
- m_h : la masse humide de l'échantillon (g)
- m_0 : la masse anhydre de l'échantillon (g)

2.2.3. Pouvoir calorifique

L'énergie susceptible d'être fournie par un combustible est quantifiée par son pouvoir calorifique. Celui-ci, obtenu par la combustion totale d'1 kg ou d'1 Nm³ d'échantillon (selon qu'il est sous la forme solide/liquide ou gazeuse) existe sous deux formes : supérieur et inférieur. Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) représente la quantité d'énergie libérée en présence d'eau sous forme de vapeur. La valeur du Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS), dans le cas d'une eau récupérée sous forme condensée à l'issue de la combustion, est plus importante que celle du PCI puisque l'énergie libérée par le changement d'état de ce corps est ici prise en compte. Pour permettre une meilleure comparaison, et malgré certaines installations à condensation, le PCI reste la valeur énergétique de référence. Le caractère hygroscopique de la biomasse ainsi que sa propre composition chimique sont responsables de la formation de l'eau en question, ce qui explique leur présence sous forme de teneurs en humidité et en hydrogène dans l'équation (41). La première parenthèse prend en compte la formation d'eau à partir de la teneur massique en hydrogène de l'échantillon. Le facteur 226 dissimule la valeur de la chaleur

latente équivalente d'évaporation de l'eau (2511 kJ.kg^{-1}) et le rapport des masses molaires d'eau et d'hydrogène ($\frac{M_{H_2O}}{2 \cdot M_H} = 9$). On obtient bien $2511 \cdot 9 = 22\,599 \text{ kJ.kg}^{-1}$ auquel on associe le facteur 100 de la teneur en humidité, d'où la valeur approchée présente. Le PCI de tout échantillon présentant une teneur massique non nulle en hydrogène est concernée par cette perte énergétique. Pour le bois, cette teneur généralement rencontrée de 6% entraîne une diminution énergétique de quelque 7% de la valeur initiale (PCS moyen de $20\,000 \text{ kJ.kg}^{-1}$). La suite de la formule tient compte de l'humidité présente dans l'échantillon. La seconde parenthèse ne restreint le calcul énergétique précédent qu'à la fraction massique réelle de combustible (retrait de la masse d'eau) et la dernière partie retranche l'énergie nécessaire à l'évaporation de cette eau. En ce qui concerne notre étude, les échantillons utilisés pour l'analyse calorimétrique étant anhydres, les parties de l'équation concernant l'humidité n'ont pas d'impact sur les résultats. Le calcul se résume finalement en la première parenthèse.

$$PCI_h = (PCS - 226 \cdot H_{\%}) \left(\frac{100 - H_b}{100} \right) - 2511 \cdot \frac{H_b}{100} \quad (41)$$

avec :

- PCI_h : le pouvoir calorifique inférieur de l'échantillon humide (kJ.kg^{-1})
- PCS : le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon déterminé par calorimétrie (kJ.kg^{-1})
- $H_{\%}$: la teneur massique en hydrogène dans le matériau anhydre (%)
- H_b : l'humidité sur brut de l'échantillon (%)

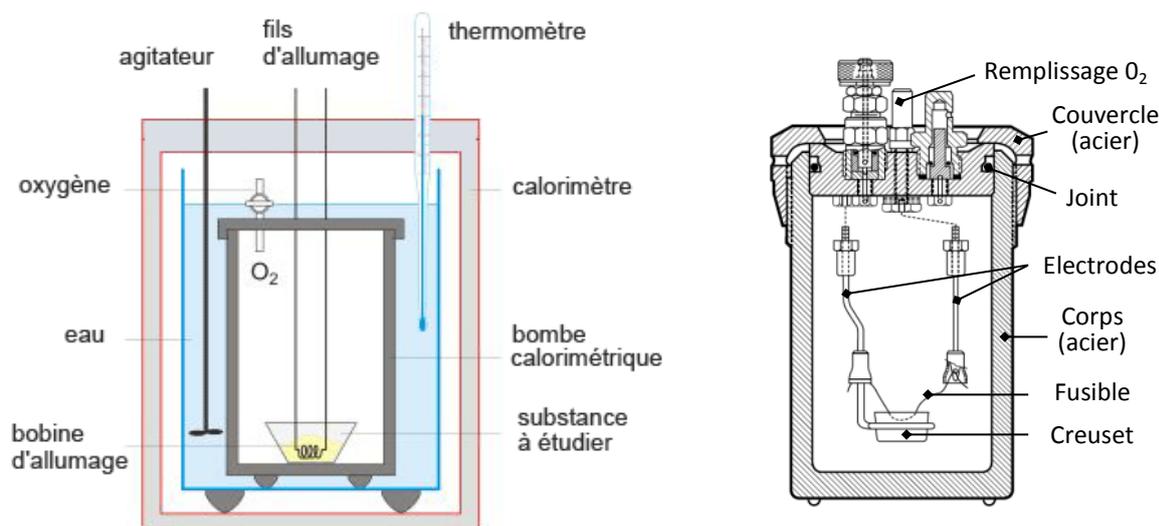


Figure 96 : Dispositif d'analyse et détail de la bombe calorimétriques.

Le PCS est traditionnellement obtenu par des essais en bombe calorimétrique *Figure 96* selon la norme biocombustibles solides NF EN 14918 intitulée « Détermination du pouvoir calorifique ». L'énergie dégagée est quantifiée par un phénomène d'élévation de température. La précision est directement liée aux caractères rapide et complet de la combustion. Une réaction incomplète ne correspond effectivement pas à la totalité de l'énergie contenue dans l'échantillon et une réaction trop lente peut entraîner des phénomènes de pertes thermiques pouvant altérer la mesure de température finale. Le principe est le suivant : un échantillon anhydre broyé sous forme de poudre est compacté à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille d'environ 1 g pesée précisément. Il est placé dans le creuset situé sur le support fixé sous le couvercle de la bombe sur lequel on trouve également deux électrodes et une valve permettant le remplissage d' O_2 (*Figure 96*). Les électrodes

servent de mise à feu par l'intermédiaire d'un fil métallique fixé entre elles (mis en contact avec l'échantillon) et qui sera traversé par un courant de forte intensité. Le couvercle est ensuite vissé sur le corps de la bombe en acier relativement épais permettant à la fois une bonne conduction à la chaleur et une résistance suffisante à la pression pour contenir les quelques centaines de bars présents lors de l'explosion. La combustion se déroule dans ces conditions à volume constant. Le comburant (O_2) est ajouté en excès (20 bars) pour répondre aux exigences précisées précédemment de la réaction. L'ensemble est placé dans un vase calorimétrique, supposé adiabatique, contenant une quantité d'eau connue et fixe d'un essai à l'autre (2 kg). La température de l'eau est mesurée par l'intermédiaire d'un thermocouple. Un agitateur sous forme d'hélice permet d'homogénéiser l'ensemble. L'expérience est finalement composée d'une phase de mise à feu entre deux phases d'attente d'équilibre de la température. Le modèle semi-automatique (*Parr 6100 calorimeter*) utilisé et présenté *Figure 97* permet de réduire ces étapes d'atteinte d'équilibre par le calcul d'une extrapolation du profil de température.

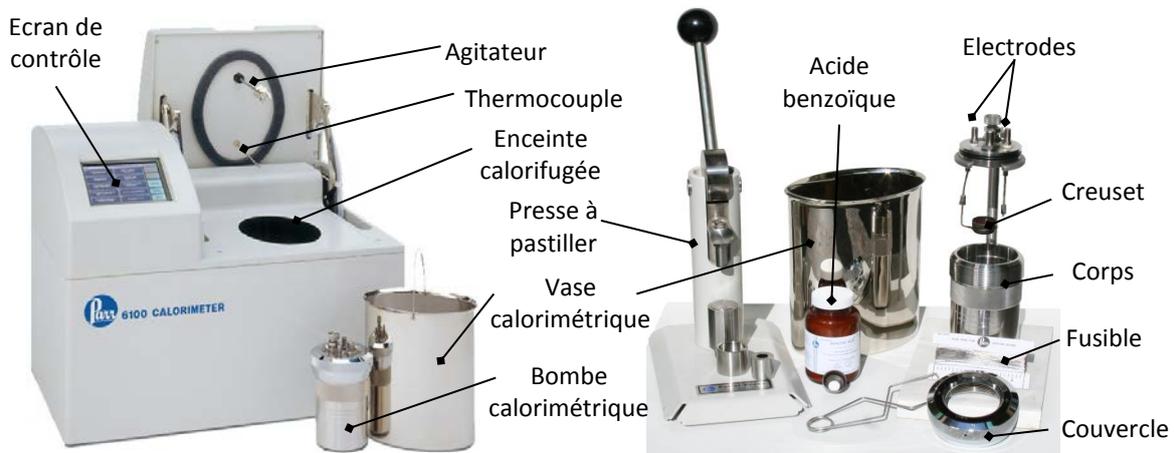


Figure 97 : Calorimètre semi-automatique et accessoires utilisés pour l'étude.

Avant de procéder à une mesure de pouvoir calorifique, une opération de calibration est nécessaire. Il s'agit en fait de déterminer une valeur dite « en eau » de l'ensemble du dispositif (qui sera donc considérée comme une masse d'eau équivalente ajoutée à celle du vase calorimétrique) hors échantillon à tester qui est remplacé par un corps dont le pouvoir calorifique est parfaitement connu. L'acide benzoïque ($C_7H_6O_2$) fait partie de ces corps référence et a été utilisé dans notre cas. Une série de cinq essais est effectuée avant toute campagne de mesure à partir de comprimés anhydres standard d'un gramme de $C_7H_6O_2$ ($PCS = 26\,454\text{ kJ.kg}^{-1}$) et l'étalonnage est réalisé automatiquement à partir de la valeur moyenne des capacités calorifiques obtenues selon l'équation (42). Tous les essais suivants sont effectués dans des conditions rigoureusement identiques : même matériel (bombe, vase, creuset...), masse d'eau et longueur de fusible identiques,... L'appareil calcule le PCS de l'échantillon par le biais de l'équation (43) et le PCI est obtenu en appliquant la formule de l'équation (41).

$$C = \frac{PCS_{C_7H_6O_2} * m_{C_7H_6O_2}}{T_f - T_i} \quad (42)$$

avec :

- C : la capacité calorifique massique du dispositif ($J.K^{-1}$)
- $PCS_{C_7H_6O_2}$: le pouvoir calorifique supérieur de l'acide benzoïque ($J.g^{-1}$)
- $m_{C_7H_6O_2}$: la masse d'acide benzoïque (g)

- $T_f - T_i$: les températures initiale et finale de l'eau du vase calorimétrique (K)

$$PCS_{éch} = \frac{C * (T_f - T_i)}{m_{éch}} \quad (43)$$

avec :

- $PCS_{éch}$: le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon ($J.g^{-1}$)
- C : la capacité calorifique massique du dispositif ($J.K^{-1}$)
- T_i et T_f : les températures initiale et finale de l'eau du vase calorimétrique (K)
- $m_{éch}$: la masse de l'échantillon (g)

2.2.4. Taux de cendres

Le taux de cendres d'un combustible correspond à la fraction retrouvée après une combustion complète de celui-ci. [Vassilev et al., 2013a] décrivent celles issues de biomasse comme un « mélange organique / inorganique complexe à partir de polycomposés hétérogènes et de composition variable ». Ils ont été obtenus sur les différents échantillons de l'étude en suivant le protocole proposé par la norme Biocombustibles solides NF EN 14775 intitulée « Méthode de détermination de la teneur en cendres ». Le protocole appliqué consiste en une étape préliminaire de conditionnement des creusets en porcelaine (matériau inerte) par un lavage (avec un acide et lavage à l'eau distillée) puis un séchage à l'étuve. Ceux-ci sont ensuite laissés refroidir dans le four jusqu'à une centaine de degrés puis jusqu'à température ambiante dans un dessiccateur en présence de gel de silice avant d'être pesés à 0.1mg près. Environ 10g d'échantillon anhydre, pesés avec une précision identique, y sont ajoutés. Le creuset est placé dans un four à moufle froid. Pour prévenir d'une dévolatilisation trop brusque, la rampe de chauffage présente un palier intermédiaire à 250°C pendant une heure qui est atteint par une rampe de température de 5°C.mn-1. Une seconde rampe de 10°C.mn-1 est ensuite appliquée pour atteindre la température finale de 550°C à laquelle l'échantillon est soumis pendant environ quatre heures (deux heures minimum préconisées par la norme). Le creuset et son contenu sont laissés refroidir de la manière précédente puis de nouveau pesés à 0.1 mg près. Le taux de cendres de l'échantillon est finalement déterminé à l'aide de la formule de l'équation (44).

$$X_{cendres} = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} * 100 \quad (44)$$

avec :

- $X_{cendres}$: la teneur en cendres de l'échantillon (%)
- m_c : la masse du creuset vide (g)
- m_i et m_f : les masses initiale et finale du creuset et de son contenu (g)

2.2.5. Taux de matière volatile et de carbone fixe

A la différence du taux de cendres, le taux de matière volatile est obtenu sous atmosphère inerte de manière à ce que l'échantillon et ses éléments de décomposition ne soient pas oxydés par un apport externe d'oxygène. Ces essais ont été réalisés en thermobalance dont le fonctionnement est expliqué au paragraphe suivant. Le protocole proposé est inspiré de la norme Biocombustibles solides NF EN 15148 intitulée « Méthode de détermination de la teneur en matière volatile ». Un conditionnement à 900°C (combustion et pyrolyse) est réalisé sur la nacelle en alumine qui réceptionnera l'échantillon. Il est ensuite refroidi puis pesé à 0.1mg près,

selon les recommandations de la norme. Entre 400 et 500 mg d'échantillon sont insérés dans le creuset (selon la masse volumique) qui est placé dans l'appareil. Après une phase d'inertage par cycles vide pression et balayage par le gaz vecteur (argon), la température est portée à 900°C en moins d'une minute. Le palier est conservé pendant 10 mn et l'échantillon est laissé revenir à température ambiante, d'abord sous flux d'argon, puis placé dans un dessiccateur. La masse finale est déterminée par pesée à 0.1 mg près et le résultat est calculé par la formule de l'éq. (45). La partie complémentaire du taux de matière volatile corrigée des taux de cendres (*af* : *ash free basis*) et d'humidité (*daf* : *dry ash free basis*) est désignée comme le taux de carbone fixe de l'échantillon. Celui-ci exprime finalement la quantité réelle de carbone pur restant après décomposition complète de l'échantillon.

$$X_{MV} = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} * 100 \quad (45)$$

avec :

- X_{MV} : la teneur en cendres de l'échantillon (%)
- m_c : la masse du creuset vide (g)
- m_i et m_f : les masses initiale et finale du creuset et de son contenu (g)

2.3. Dispositifs d'analyses

2.3.1. Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques du RDS s'articulent autour de quatre volets d'étude principaux comprenant :

- ✓ L'étude des domaines de perte de masse du matériau et de ses constituants en fonction de la température.
- ✓ La confrontation des résultats obtenus par l'étude précédente avec l'analyse des composés dévolatilisés.
- ✓ L'étude des profils de dégradation avec notamment l'influence de différents lavages des échantillons.
- ✓ L'étude cinétique de la dégradation isotherme du matériau dans le but d'en proposer une modélisation.

Les essais de la première étude ont été réalisés au LERMAB à Nancy. L'installation d'un appareil comprenant un couplage entre une thermobalance et deux spectromètres (IRTF et de masse) sur le site d'Epinal a permis la poursuite des expériences. Une description des deux dispositifs et le protocole adopté pour chacune des quatre campagnes listées ci-dessus font l'objet de cette partie. La *Figure 102* qui la conclut propose un récapitulatif des différents programmes de température utilisés. Quel que soit l'appareil, un essai de référence à vide est réalisé dans les conditions rigoureusement identiques à celles utilisées pour les tests. Ce blanc permet de s'affranchir des variations de masses dues aux efforts de trainée exercés par la poussée d'Archimède sur les organes (nacelle notamment) du dispositif : débit de gaz vecteur combiné aux variations de températures impliquant des variations de viscosité du gaz.

- Etude des domaines de perte de masse

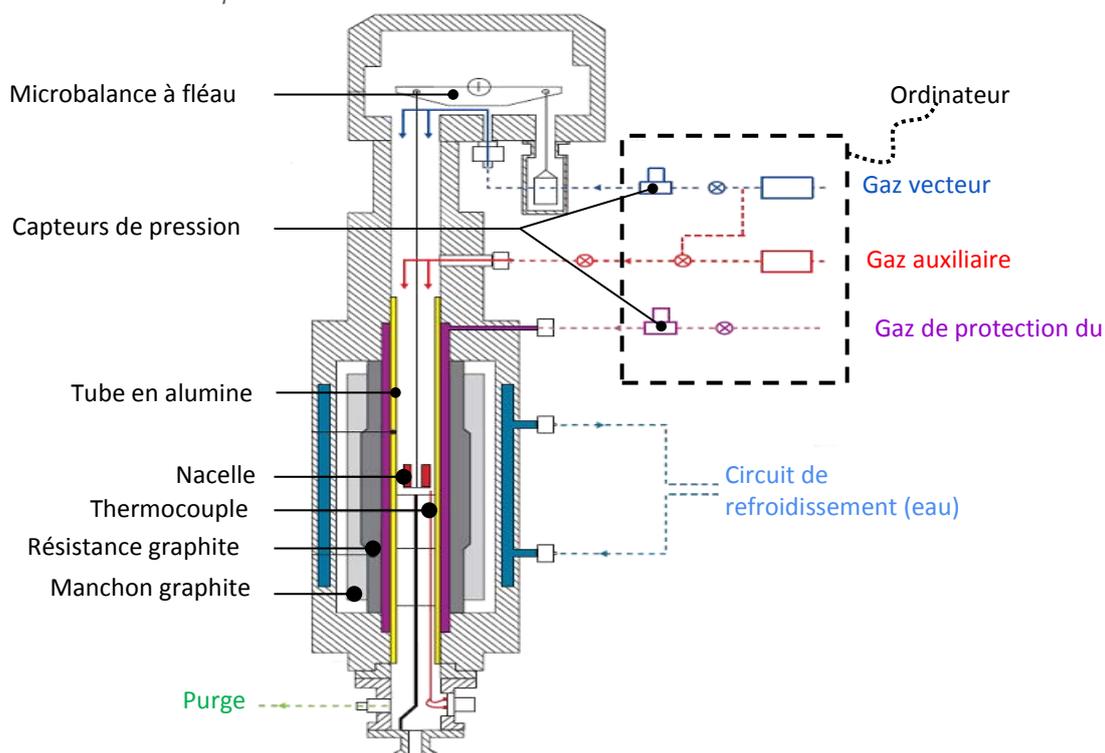


Figure 98 : Schéma de la thermobalance SETSYS 12 (Setaram).

Cette première campagne a donc été réalisée sur le site de Nancy avec une thermobalance SETSYS 12-SETARAM. Le schéma de la *Figure 98* aide à la compréhension des différentes parties et du fonctionnement global détaillé ci-après. Les trois organes principaux de l'appareil sont représentés :

✓ Le four, constitué d'une résistance chauffante en graphite, est asservi en température par un régulateur Proportionnel, Intégral, Dérivée (PID). Les vitesses d'évolution de température s'échelonnent de 0.01 à 50 °C.mn^{-1} (limite physique à prendre en compte). Un refroidissement est assuré par une circulation d'eau dans une double paroi du corps de l'élément.

✓ La microbalance est insérée dans la tête mobile de l'appareil (*Figure 99a*). Il s'agit d'une microbalance à fléau articulé sur un ruban de torsion dont la sensibilité est très élevée. La diminution massique de l'échantillon fait varier le couple nécessaire au maintien de l'équilibre de ce ruban et entraîne la déviation d'un faisceau lumineux. La nacelle en alumine y est suspendue par l'intermédiaire d'une série de tiges métalliques articulées (*Figure 99b*).

✓ L'organe de contrôle et de réglage de la pression des gaz dans les différents circuits. Cette unité assure également la fonction de communication avec l'ordinateur qui pilote l'appareil et collecte les données.

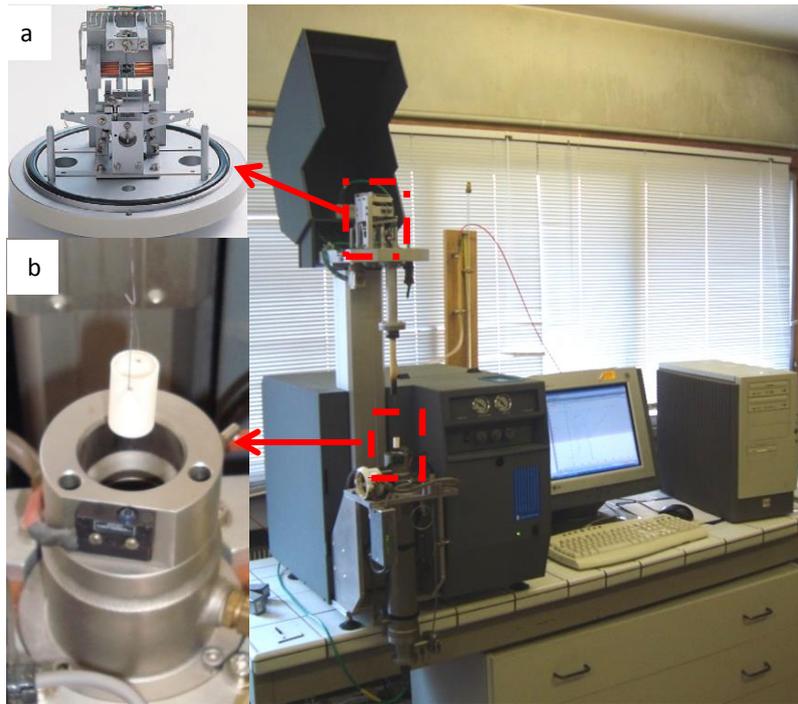


Figure 99 : Détails de la microbalance (a) et de la nacelle (b) de l'appareil SETSYS 12- SETARAM.

Le profil de température adopté pour cette phase de l'étude est représenté sur la *Figure 102*. Il comprend cinq phases successives correspondant dans l'ordre à un inertage par le gaz vecteur (N_2), une montée en température et un palier de séchage de l'échantillon, la montée principale en température durant laquelle la perte de masse traduisant la dégradation thermique de l'échantillon est observée et une phase finale de stabilisation du système pour déterminer avec précision la masse résiduelle. Le coefficient de montée en température de la phase principale doit rester faible afin de s'affranchir des effets de gradient de température au sein de l'échantillon qui passera ainsi par une succession d'états infiniment courts et donc thermiquement quasi statiques. Il a été fixé à $3^{\circ}C.mn^{-1}$ pour l'ensemble des essais de cette campagne.

Les essais ont été menés avec une masse d'environ 50mg d'échantillon pesée sur une balance d'une précision de $10^{-4}g$. L'échantillon est ensuite inséré dans la nacelle en alumine, elle-même mise en place sous la balance et le système est fermé hermétiquement. Le débit du gaz vecteur (diazote) est fixé à $2,5 L.h^{-1}$ ($\sim 40 mL.mn^{-1}$). Le rôle de celui-ci est double : obtenir une atmosphère inerte pour procéder à une dégradation thermique par pyrolyse et évacuer les gaz issus de la réaction vers l'extérieur afin de protéger la microbalance qui se trouve dans le flux de ce gaz vecteur. Une étape initiale d'une dizaine de minutes de purge est effectuée avec un débit d'azote relativement important obtenu par l'ouverture des vannes des gaz vecteur et auxiliaire. Le but est d'évacuer tout l'oxygène de l'air piégé lors de la fermeture du système qui serait à l'origine de réactions de combustion non désirées ici. Le programme de pilotage en température est ensuite exécuté et la première phase de 20mn se déroule uniquement sous un balayage de gaz vecteur pour permettre la stabilisation de la nacelle en fonction du débit de celui-ci (elle permet dans un même temps de poursuivre l'étape d'inertage initiée précédemment). Le four de la thermobalance est dès lors asservi selon le profil présenté sur la *Figure 102*. Une pesée de la masse résiduelle est réalisée à l'issue de chaque expérience dans un souci de contrôle des résultats en termes de perte de masse globale.

- Nature des composés dévolatilisés, étude des profils et cinétiques de dégradation.

La partie complémentaire d'identification des composés dévolatilisés a été menée sur le couplage installé sur le site d'Epinal et représenté sur la *Figure 100*. La thermobalance (STA 449 F3 Jupiter[®], Netzsch) est reliée à un module spécifique couplé à un spectromètre IRTF (Equinox 55, Bruker) et à un spectromètre de masse (Aëolos MS 403C, Netzsch). Le fonctionnement de ces deux appareils complémentaires est décrit au paragraphe 2.3.2.

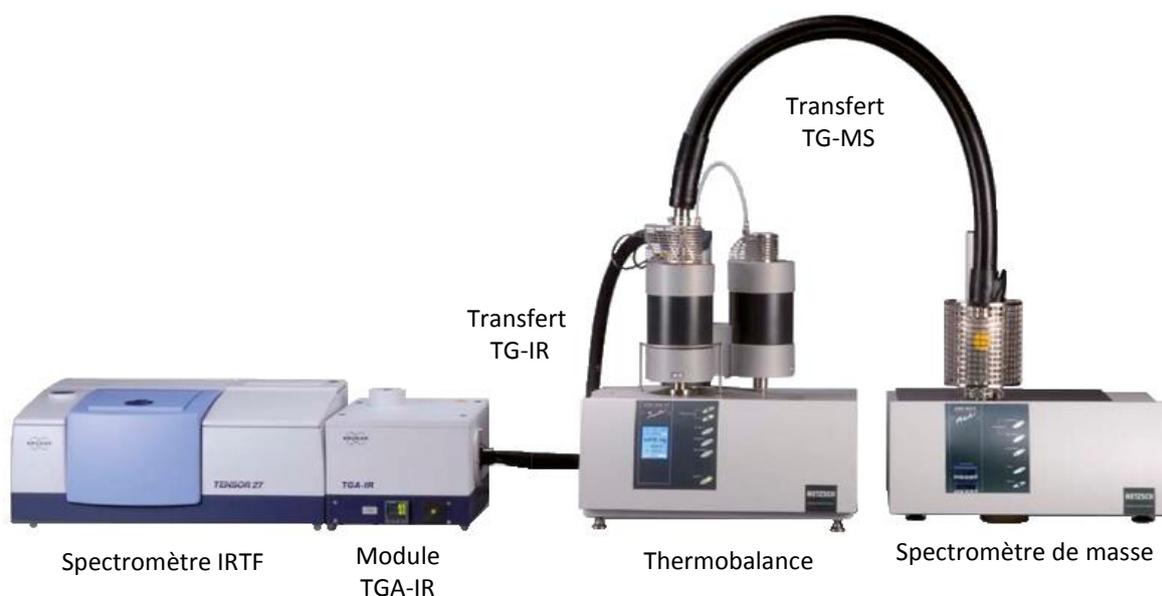


Figure 100 : Couplage entre thermobalance et spectromètres IRTF et de masse (TGA/IRT/MS).

Concernant la thermobalance (*Figure 101*), à la différence de l'appareil précédent, l'échantillon est fixe (posé sur la balance) et le four mobile. Le modèle installé présente deux fours (*Figure 100*). Le premier permet des montées en température très rapides (jusqu'à $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$) alors que la configuration du second assure un suivi de programme de température avec une précision accrue. L'un et l'autre sont utilisés dans cette étude selon les finalités des travaux effectués. Le refroidissement est dans les deux cas assuré par un ventilateur. Le compartiment renfermant la balance est balayé en permanence par un gaz dit protecteur (de même nature que le gaz vecteur). Une circulation d'eau dont la température est maintenue par un bain thermostaté à environ deux degrés supérieure à celle de l'atmosphère environnante permet de limiter l'impact d'éventuelles perturbations liées aux variations de températures dans cette zone. La balance est régulièrement ré-étalonnée par un système de calibrage interne. Différents creusets (dimensions et matières) peuvent être disposés à l'extrémité de la tige portant le thermocouple relatif à l'échantillon qui rend possible une mesure de température au plus près de la zone de réaction. Un second thermocouple est placé dans le four permettant d'indexer la consigne de l'asservissement de température soit sur celle de l'échantillon (*Sample Temperature Calibration* (STC)) soit sur celle du four. Un bouclier thermique, constitué d'un empilement de disques en alumine et/ou nickel, séparés par des entretoises de matériau identique, est également positionné sur la tige porte-échantillon. Le dernier disque est recouvert d'une fine pellicule d'or. La fonction de ce bouclier est multiple : il favorise d'abord le caractère homogène du flux de gaz vecteur par un trajet de contournement d'obstacles. Il permet surtout la réalisation de montées en température très rapide à la fois par une diminution du volume à chauffer et par un phénomène de réflexion du rayonnement émis par la source de chaleur. Le réacteur en silice recouvert d'or contribue également à ce phénomène. Un té, dont la température est

maintenue à 300°C, est situé à l'extrémité supérieure de celui-ci. Il assure la répartition entre le prélèvement pour le spectromètre de masse et le convoyage vers l'IRTF. La température de chacune des deux lignes chauffées reliant ces appareils est également maintenue à 300°C. La phase d'inertage, opérée au début de chaque essai, est assurée par une série de trois cycles vide/remise à pression (avec du gaz vecteur) réalisée par l'intermédiaire du système appelé Autovac. Une phase de stabilisation de l'ensemble sous gaz vecteur et protecteur prend ensuite le relais avant le lancement automatique de l'un des programmes de température (regroupés sur la *Figure 102*). Des pesées de l'échantillon et de sa masse résiduelle sont effectuées et comparées aux résultats fournis par la thermobalance.

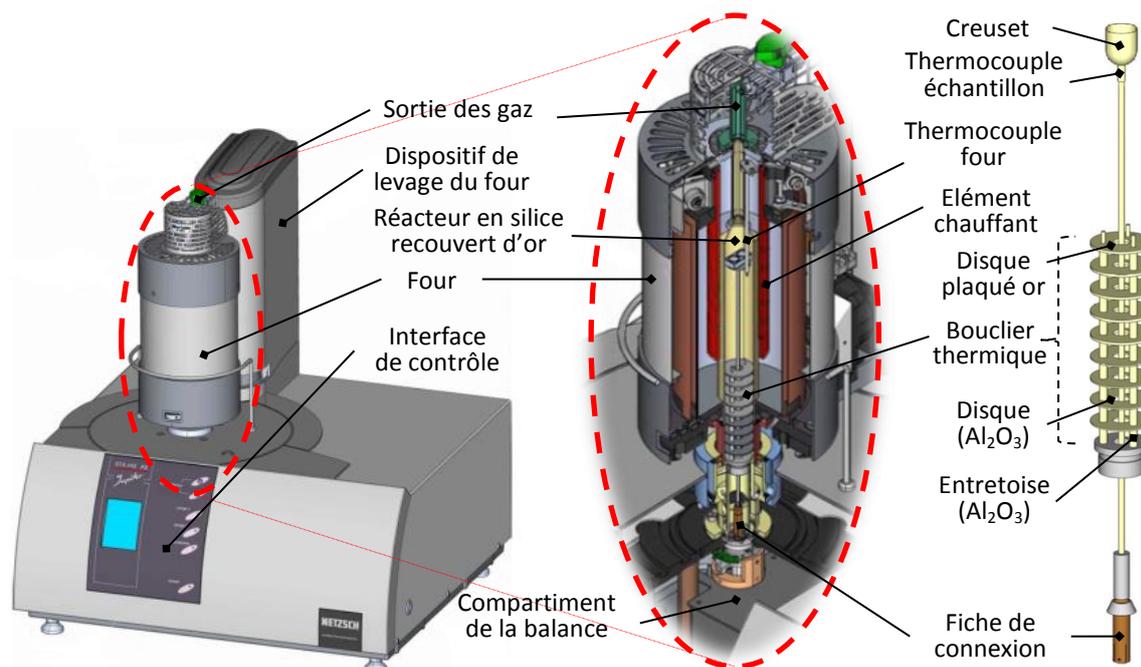


Figure 101 : Schéma de la thermobalance STA 449 F3 Jupiter® (Netzsch).

La phase d'identification des gaz et de leur domaine d'émission par spectrométrie IRTF nécessite une prise d'essais relativement importante pour garantir une bonne détection. A cet effet, 200 mg d'échantillon anhydre ont été pesés à 10^{-1} mg près pour ce type d'essais. Les résultats sont présentés sous la forme d'un spectre en trois dimensions faisant apparaître la courbe de perte de masse et les traces des fréquences caractéristiques sélectionnées. Les résultats de spectrométrie de masse sont également interprétés par confrontation avec les courbes TG et DTG.

Les profils de dégradation sont recherchés pour les études du lavage des échantillons et de cinétique. Dans le but de limiter au maximum les effets de transferts thermiques pouvant avoir des conséquences sur ces profils, un creuset de dimensions inférieures en platine-iridium a été utilisé avec une prise d'essai dix fois moins importante (de l'ordre de 20 mg). L'ensemble des paramètres de chacune des études thermogravimétriques est récapitulé dans le *Tableau 14*. Les essais de cinétique ont été réalisés sous forme de réactions isothermes aux cinq températures sélectionnées pour l'étude (250, 275, 300, 350 et 400°C).

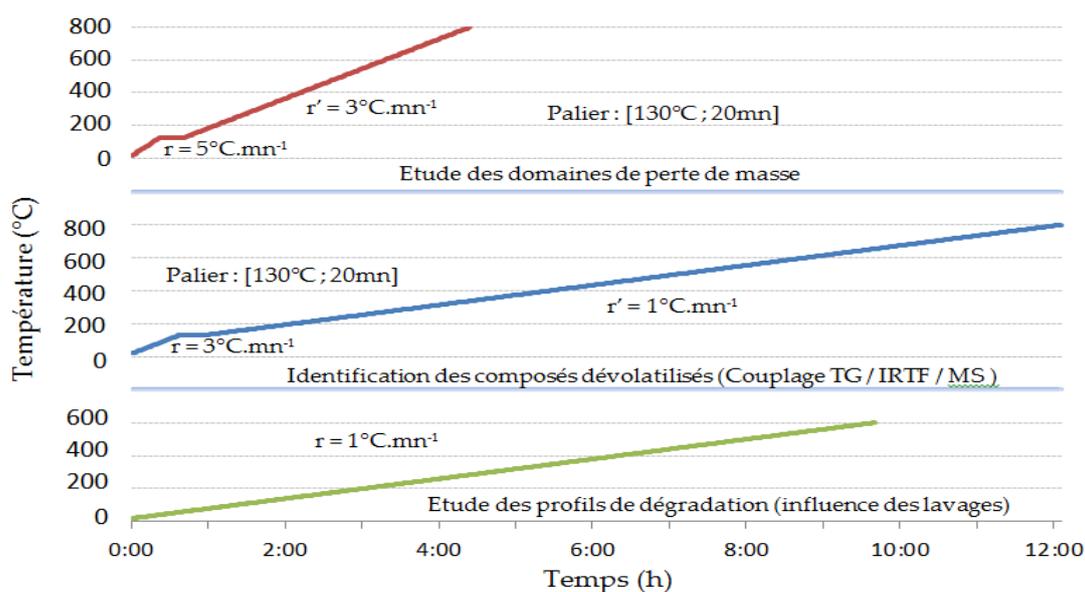


Figure 102 : Récapitulatif des programmes de température des différentes études thermogravimétriques.

L'ajustement des paramètres du régulateur PID de l'appareil ne permettant pas d'obtenir des profils de consigne satisfaisants, une optimisation manuelle de chacun des cas en termes de temps de montée, temps de réponse et dépassement de consigne a été réalisée. Celle-ci consiste en la détermination de la partie de la consigne à indexer sur le thermocouple du four et de celle où la température de l'échantillon doit être prise en compte. Une première montée en température régulée sur le four est effectuée avec une vitesse de chauffe maximale (dépendant de l'écart entre la température ambiante et celle à atteindre). La qualité de la réponse est ensuite améliorée en tentant de converger vers la solution optimale visant à minimiser chacun des trois paramètres listés ci-dessus puis un essai est effectué en présence d'un échantillon.

Tableau 14 : Récapitulatif des paramètres d'analyse des différents essais thermogravimétriques.

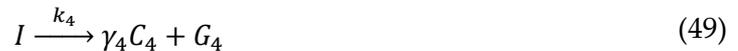
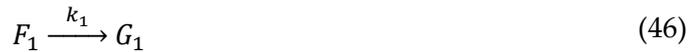
Type d'essai		Domaine de perte de masse	Identification des composés	Profils (lavage)	Cinétique
Appareil	marque	Setaram	Netzsch / Brucker	Netzsch	Netzsch
	analyse	TG	TG / FTIR / MS	TG	TG
Creuset	matériau	AL2O3	AL2O3	Pt-Ir	Pt-Ir
Masse échantillon	mg	50	200	20	20
Gaz vecteur	mL.mn ⁻¹	N2 : 40	Ar : 30	Ar : 30	Ar : 30
Gaz protecteur	mL.mn ⁻¹	-	Ar : 10	Ar : 10	Ar : 10

- Schéma réactionnel / modélisation

De manière générale, la modélisation mathématique prédictive d'un phénomène physico-chimique permet de prévoir le comportement du système étudié sur une gamme de conditions opératoires différentes de celles utilisées pour la mise en place du modèle. L'état de l'art effectué dans le paragraphe 1.2.7 rappelle néanmoins les précautions à prendre lors d'une extrapolation en raison de l'influence de chacun des paramètres qui conditionnent ce système. L'objectif de la mise en place d'une modélisation pour la présente étude est

d'obtenir des informations en termes de profils de dégradation des matériaux à différentes échelles, en vue d'une industrialisation du procédé. Ces données pourront par exemple servir à la conception d'un réacteur pilote ou d'une installation à taille réelle. Les travaux proposés par [Grioui et al., 2006] semblent appropriés à notre cas, dans la mesure où ils ont été élaborés à partir d'un matériau proche du RDS (bois d'olivier) dans des gammes de températures similaires (de 225 à 375°C). Outre l'éternelle question de la représentativité du matériau bois comme la somme de ces constituants polymériques principaux, se pose également celle du comportement des adjuvants présents dans le RDS (résines). La proposition des précédents auteurs écarte ce problème en mettant en jeux des réactions compétitives entre différents produits solides et gazeux dont le raisonnement est repris ci-après.

Le schéma réactionnel de l'étude de [Grioui et al., 2006], représenté par les éq. (46) à (49), traduit la décomposition d'un solide à travers trois réactions compétitives en parallèle à partir de trois pseudo-composants (F_1 , F_2 et F_3) représentant trois fractions massiques (α_1 , α_2 et α_3) de l'échantillon initial. La première fraction se transforme exclusivement en gaz G_1 . La seconde fraction donne naissance à une fraction massique γ_2 solide finale assimilable à du charbon C_2 , qui ne subira aucune transformation ultérieure et à une fraction complémentaire de gaz G_2 . La troisième fraction conduit à la formation d'une fraction massique β d'un composé intermédiaire I et d'une fraction massique complémentaire de gaz G_3 . Le composé intermédiaire subit une nouvelle dégradation à travers la dernière réaction (éq. (49)) faisant apparaître une fraction massique γ_4 d'un composé solide C_4 et une fraction massique complémentaire de gaz G_4 .



A chacune des quatre réactions est attribuée une constante de vitesse k_i (i de 1 à 4) traduisant une cinétique supposée d'ordre 1. Les vitesses de formation ou de consommation de chacun des produits sont donc de la forme des éq. (50) à (55) ci-après.

$$\frac{dm_{F_1}}{dt} = -k_1 \cdot m_{F_1} \quad (50)$$

$$\frac{dm_{F_2}}{dt} = -k_2 \cdot m_{F_2} \quad (51)$$

$$\frac{dm_{F_3}}{dt} = -k_3 \cdot m_{F_3} \quad (52)$$

$$\frac{dm_{C_2}}{dt} = \gamma_2 k_2 \cdot m_{F_2} \quad (53)$$

$$\frac{dm_I}{dt} = \beta k_3 \cdot m_{F_3} - k_4 \cdot m_I \quad (54)$$

$$\frac{dm_{C_4}}{dt} = \gamma_4 k_4 \cdot m_I \quad (55)$$

A chaque instant t de la réaction, la masse m de l'échantillon est donnée par l'éq. (56) :

$$m(t) = m_{F_1}(t) + m_{F_2}(t) + m_{F_3}(t) + m_{C_2}(t) + m_I(t) + m_{C_4}(t) \quad (56)$$

avec comme conditions initiales (à $t=0$) :

$$m_0 = \alpha_1 \cdot m_{F_1} + \alpha_2 \cdot m_{F_2} + \alpha_3 \cdot m_{F_3} \quad \text{avec : } \alpha_3 = 1 - \alpha_1 - \alpha_2$$

et

$$m_{C_2}(0) = m_I(0) = m_{C_4}(0) = 0$$

La résolution mathématique de l'éq. (56) permet d'obtenir la relation suivante (eq. (57)) :

$$\frac{m(t)}{m_0} = \gamma_2 \alpha_2 + \gamma_3 \beta \alpha_3 + \alpha_1 \cdot e^{-k_1 t} + \alpha_2 (1 - \gamma_2) \cdot e^{-k_2 t} + \alpha_3 \left(1 - \beta \frac{k_3 - \gamma_3 k_4}{k_3 - k_4} \right) \cdot e^{-k_3 t} + \alpha_3 \beta k_3 \frac{1 - \gamma_3}{k_3 - k_4} \cdot e^{-k_4 t} \quad (57)$$

[Grioui et al., 2006] proposent la relation $\alpha_1 + \alpha_2 = 0.4$.

De la condition $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$, il découle $\alpha_3 = 0.6$

L'expression de β , donnée en fonction de la température T est la suivante :

$$\beta(T) = -2.4 \cdot 10^{-3} T + 1.9252$$

Les mêmes auteurs donnent enfin les valeurs de γ_2 et γ_4 telles que $\gamma_2 = 0.42$ et $\gamma_4 = 3.8 \times 10^{-3} T - 1.5807$.

Ce modèle sera utilisé comme base pour celui développé dans cette étude.

2.3.2. Réacteur à fonctionnement séquentiel et dispositifs de mesure

- Installation

A l'échelle du laboratoire, les essais ont été menés sur l'installation représentée sur la *Figure 104*. La pyrolyse se déroule dans un réacteur tubulaire en quartz dont le schéma de principe est proposé sur la *Figure 103*. Celui-ci est inséré dans un four électrique (Carbolite). Le quartz a été retenu pour éviter toute réaction catalytique qui pourrait survenir et impacter le déroulement des réactions. L'échantillon (0.5 g) est déposé dans une nacelle, également en quartz, qui est mise en mouvement par un système d'insertion / retrait géré par un automate. L'étanchéité entre la tête du réacteur et ce dernier est obtenue par un rodage alors que celle entre cette même tête et la nacelle est réalisée par l'intermédiaire d'un joint à lèvres permettant la libre translation de celle-ci. La tête de réacteur comporte également l'arrivée de gaz vecteur (N_2) dont le débit ($1 \text{ L} \cdot \text{mn}^{-1}$) est régulé par un débitmètre massique (Brooks, $0\text{-}5 \text{ L} \cdot \text{mn}^{-1}$). Par précaution, ce débit est régulièrement contrôlé (entre deux séries d'expériences) par un débitmètre externe (à bulles).

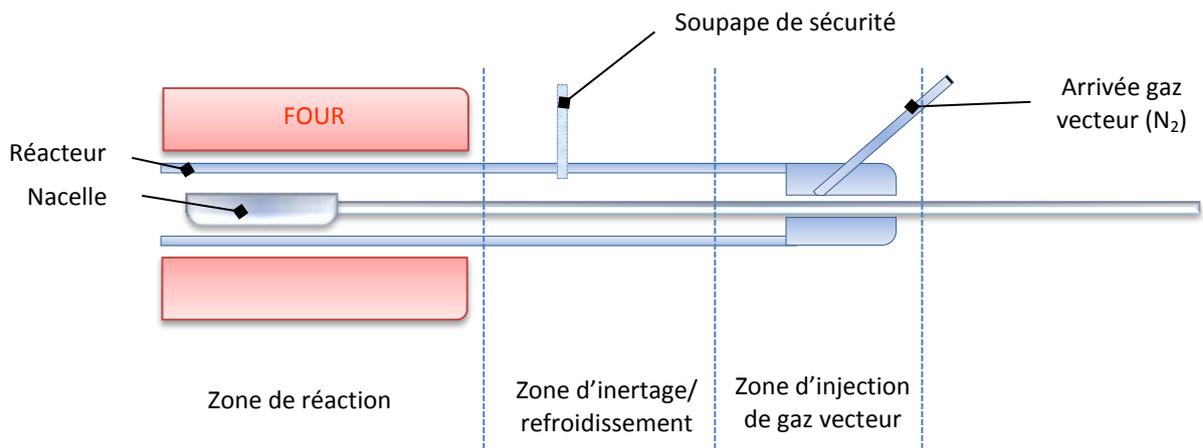
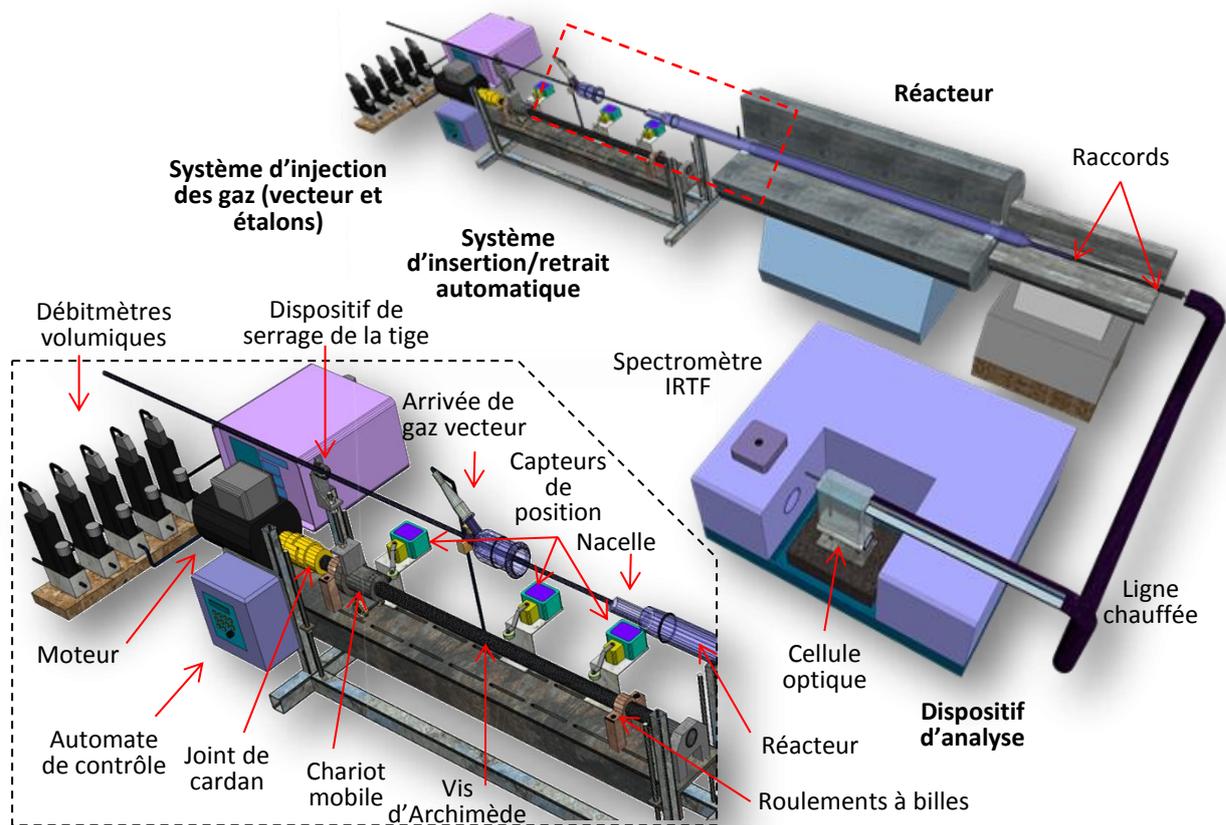


Figure 103 : Schéma de principe du réacteur.



Note : Le cadre matérialisé par les pointillés rouges correspond au schéma de la Figure 103

Figure 104 : Schéma de l'installation du laboratoire.

La tige de la nacelle est fixée sur un chariot mobile mis en mouvement par la rotation d'une vis d'Archimède, elle-même fixée à un moteur par l'intermédiaire d'un joint de cardan. La position de la nacelle

dans le four peut être ajustée, faisant évoluer dans un même temps la zone de préchauffage du gaz vecteur, celle de la réaction et celle de craquage/reformage des gaz issus de cette dernière. Le moteur est piloté par un automate imposant les temps caractéristiques de la réaction (inertage, pyrolyse, refroidissement...) en intégrant les informations de trois capteurs de position disposés en début, en fin de course et à mi-parcours du chariot. L'extrémité du réacteur est constituée de deux raccords : le premier entre quartz et verre et le second, flexible, entre verre et inox. Pour éviter toute condensation, ces deux éléments sont placés à l'intérieur d'un four électrique secondaire chauffé à 300°C. Les produits de pyrolyse sont ensuite convoyés vers l'un des dispositifs d'analyses décrits ci-après. Par sécurité, un tube en U relié d'une part au réacteur et d'autre part à l'extérieur (air ambiant) permet de suivre la pression interne et de déceler des éventuels problèmes de surpression liés à une obstruction du passage (surtout près des réductions de section).

- Analyse des gaz

Dans le cas d'analyse des gaz, les produits à la sortie du réacteur sont convoyés par le biais d'une ligne chauffée maintenue à 250°C vers le spectromètre IRTF utilisé dans le couplage TG-MS-IRTF (cf *Figure 100*). La cellule d'analyse, d'un trajet optique de 10cm et d'un volume de 4mL est également chauffée à 250°C pour prévenir toute condensation. La technologie de l'infrarouge permet de déterminer à la fois la nature des espèces présentes dans le gaz et leur quantité. Le principe est fondé sur la réponse en termes de phénomènes vibratoires des liaisons atomiques à une sollicitation sous une certaine longueur d'onde du faisceau infrarouge qui traverse l'échantillon. La présence d'un interféromètre de Michelson rend possible le balayage de l'ensemble des fréquences du domaine de l'infrarouge (4000 à 400 cm^{-1}), ce qui permet de détecter les principaux composés produits lors de la pyrolyse de la biomasse. Le rayon est converti en signal électrique par un détecteur sous forme de photodiode de tellure de mercure-cadmium (MCT). L'interférogramme obtenu en sommant l'ensemble des fréquences du faisceau est converti en un spectre (par une transformée de Fourier) sur lequel les différents composés en présence sont identifiables. L'intensité d'un pic d'absorption permet de remonter à la concentration volumique d'une espèce par l'intermédiaire d'une méthode d'étalonnage.

Lors de faibles productions de gaz (pyrolyse à basse température notamment), le débit volumique du gaz vecteur est choisi tel que celui des gaz produits soit négligeable de manière à pouvoir considérer un débit total constant au cours de la réaction.

L'un des inconvénients de la technologie infrarouge est qu'elle ne permet pas la détection de gaz dits symétriques tels que N_2 , O_2 , etc.... la proportion volumique de ces derniers ne peut donc être déterminées par cette méthode. Ce point possède en revanche l'avantage de pouvoir sélectionner un gaz vecteur de cette nature dont les bandes caractéristiques ne viennent pas interférer sur les domaines des autres espèces en présence. Cet aspect reste néanmoins sans réelle conséquence dans nos conditions d'essais dans la mesure où ce genre de gaz n'est pas ou peu produit.

- Analyse des condensables

Dans le cadre des analyses de condensables, deux dispositifs sont utilisés. Le premier sert à la détermination de la proportion massique de ces produits par pesée d'un condenseur installé en sortie de réacteur. Le piège mis au point est constitué d'un serpentin en cuivre surmonté d'une cartouche contenant du coton cardé, du gel de silice et du tamis moléculaire destinés à retenir les composés les plus légers qui n'auraient pas été piégés à l'étape précédente. Ce condenseur, dont les dimensions sont le résultat d'un compromis entre un volume suffisant pour que le passage des gaz ne soit pas obstrué par la formation de glace et une masse la plus faible possible pour accroître la précision des pesées, est plongé dans un bain maintenu à -10°C par un cryostat.

Une seconde campagne d'essais vise à identifier les principaux condensables par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Un dispositif comprenant une cartouche adsorbante est

placée en sortie de réacteur. Une vanne trois voies permet de limiter le temps de prélèvement à la durée souhaitée en envoyant les gaz soit au travers de la cartouche soit vers l'extérieur, ce qui permet entre autre d'éviter des phénomènes de pollution dans la cartouche par des composés non issus de la pyrolyse. Les condensables sont ensuite relargués dans un désorbeur thermique (*Turbomax ATD, Perkin Elmer*) sous une température de 330°C pendant 15mn puis acheminés par un flux d'hélium vers un piège froid maintenu à -30°C. Une fois l'intégralité des composés désorbés, la température du piège est rapidement montée à 250°C (40°C.mn⁻¹) pendant 30mn. L'ensemble passe au travers d'une colonne CP-Sil 5 qui permet de séparer les composés inorganiques lourds envoyés dans un spectromètre de masse pour identification.

2.3.3. Dispositif et adaptation de la méthode de Kjeldahl

Parmi la diversité des échantillons analysés par la méthode de Kjeldahl dans la littérature, aucun ne se rapproche véritablement de ceux à tester dans notre cas. L'étude a consisté dans un premier temps à s'approprier cette méthode à partir de corps simples (sulfate d'ammonium, glycine, urée, mélamine). Les essais préliminaires effectués sur le montage de la *Figure 105* se sont avérés peu concluants faute d'un suivi précis et correct de la température de la solution en cours de la minéralisation. Le montage en question permet néanmoins de visualiser les différentes phases de la méthode.

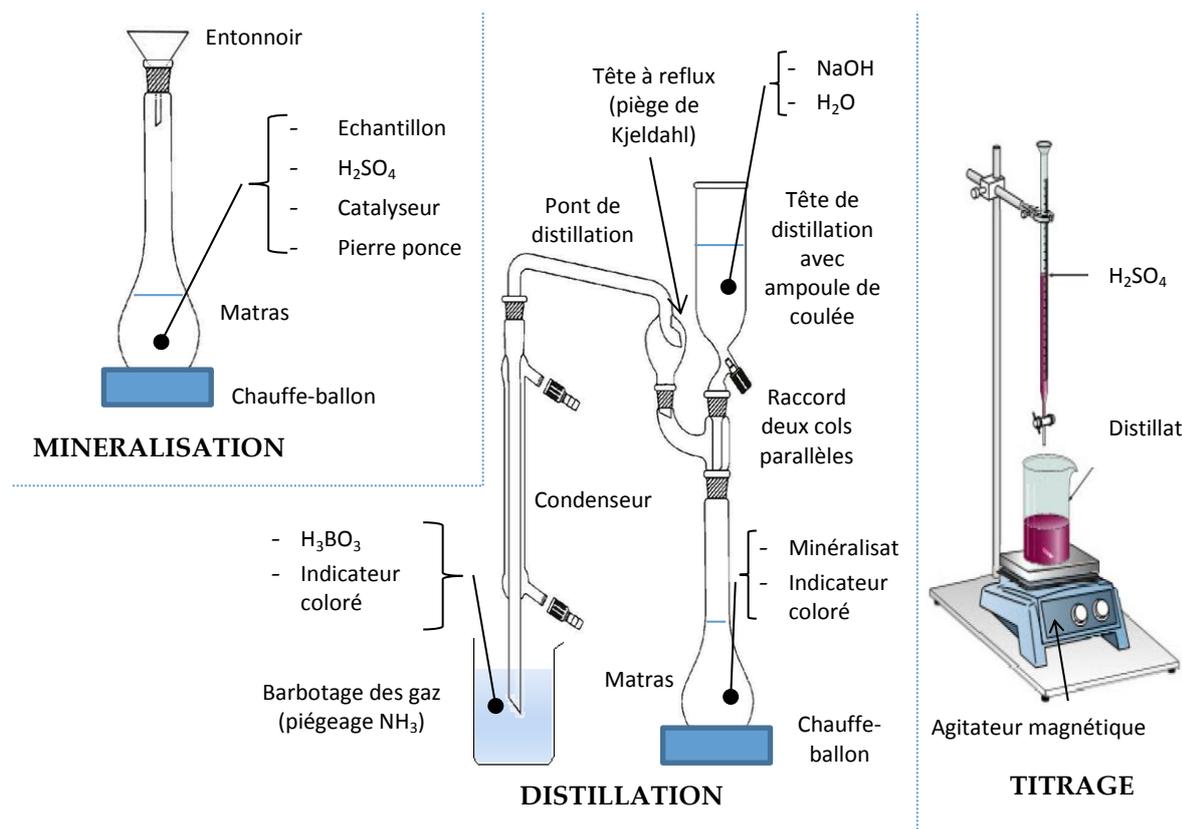


Figure 105 : Dispositifs pour les étapes de minéralisation, distillation et titrage de la méthode de Kjeldahl.

La minéralisation a lieu dans le matras disposé au-dessus d'un chauffe-ballon électrique. Les caractéristiques des produits utilisés sont répertoriées dans le *Tableau 15*. L'acide, l'échantillon et le catalyseur y sont versés avec précaution. Quelques grains de pierres ponce y sont ajoutés pour améliorer les échanges lors de la réaction. Un entonnoir vient coiffer le matras de telle sorte que les vapeurs recondensent et soient redirigées vers la solution. Le montage est placé sous une hotte d'aspiration pour évacuer les gaz (acides) issus

de la transformation. Dans le cas d'échantillons solides, le critère d'éclaircissement de la solution (cf paragraphe 1.3) a été pris en compte et la phase de minéralisation prolongée d'une heure à compter de celui-ci.

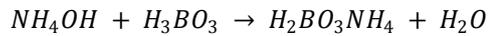
Tableau 15 : Caractéristiques des produits utilisés lors de la méthode de Kjeldahl.

Phase	Produit	Caractéristique
Minéralisation	H ₂ SO ₄	97%
	Catalyseur	K ₂ SO ₄ (96,5%)
		CuSO ₄ (1,5%)
		Se (2%)
Distillation	NaOH	33%
	H ₃ BO ₃	40 g/L
	Indicateurs colorés	Phénolphthaléine :
		1% dans une solution alcoolique à 10% (éthanol)
		Mixed indicator 5 :
	for ammonia titration (Merck)	
Titration	H ₂ SO ₄	0,05 mol/L

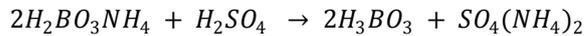
Le tout est ensuite refroidi puis le montage est complété par la tête à reflux, le pont à distiller, le condenseur et le bec qui permet le piégeage par barbotage des gaz issus de la distillation. De l'eau puis de la soude, en quantité suffisante pour rendre le milieu basique (présence de phénolphthaléine), sont ajoutés dans le matras par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée et le contenu est porté précautionneusement à ébullition. Les vapeurs formées sont peu à peu condensées et piégées dans une solution d'acide borique virant au vert en présence d'ammoniaque par la présence d'un indicateur coloré (*Mixed indicator 5*). A l'issue de cette distillation et après rinçage de l'ensemble des pièces du pont de distillation, les ions ammonium formés sont titrés par une solution d'acide sulfurique à 0.05 mol.L⁻¹ (déterminée de telle sorte à obtenir un volume d'équilibre suffisant lors du dosage) avec détection de la zone de virage mise en évidence par la présence du même indicateur coloré. Le pourcentage massique d'azote au sein de l'échantillon est alors déterminé par la relation présentée à l'issue du raisonnement de la *Figure 106*.

METHODE DE TITRAGE DIRECTE

Piégeage de l'ammoniac par l'acide borique : (cf éq. (38))



Réaction de l'ammoniaque avec l'acide sulfurique : (cf éq. (39))



A l'équivalence :

$$n(\text{H}_2\text{BO}_3\text{NH}_4) = 2 \times n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Avec :

$$\begin{aligned} - n(\text{H}_2\text{SO}_4) &= C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ - m(\text{N}) &= n(\text{H}_2\text{BO}_3\text{NH}_4) \times M_{\text{N}} \end{aligned}$$

D'où finalement :

$$m(\text{N}) = 2 \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times M_{\text{N}}$$

avec :

- n : nombre de moles (mol)
- C : concentration volumique (mol.L^{-1})
- V : volume (L)
- M : masse molaire (g.mol^{-1})
- m : masse (g)
- ($m_{\text{éch}}$: masse initiale de l'échantillon)

Et un pourcentage massique d'azote dans l'échantillon tel que :

$$\%_{\text{N}} = \frac{2 \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times M_{\text{N}}}{m_{\text{éch}}} \times 100$$

Figure 106 : Raisonnement pour le calcul du pourcentage massique d'azote avec la méthode de titration directe.

Face aux difficultés quant à l'obtention de résultats à travers le protocole décrit précédemment, nous avons opté pour l'acquisition d'une rampe de minéralisation (*Büchi K-425*) apparaissant sur la *Figure 107*. La technologie infrarouge garantit un chauffage plus homogène et permet d'atteindre de manière plus précise les températures souhaitées. L'appareil offre par ailleurs la possibilité de mener six essais en parallèle dans des conditions de minéralisation rigoureusement identiques (en termes de chauffage). Les gaz acides formés par la réaction sont aspirés et neutralisés dans la solution alcaline d'un scrubber (*Büchi B-414*). L'installation est complétée par une unité de distillation (*Büchi K-350*) également représentée sur la *Figure 107*. Celle-ci permet l'injection d'un volume de soude puis celle de vapeur, pour assurer la distillation, et la condensation des gaz formés qui sont mis à barboter de la même manière que précédemment, dans une solution d'acide borique. L'acquisition d'un titrateur a permis dans un même temps l'obtention de valeurs de volume d'acide à l'équilibre avec davantage de précision.

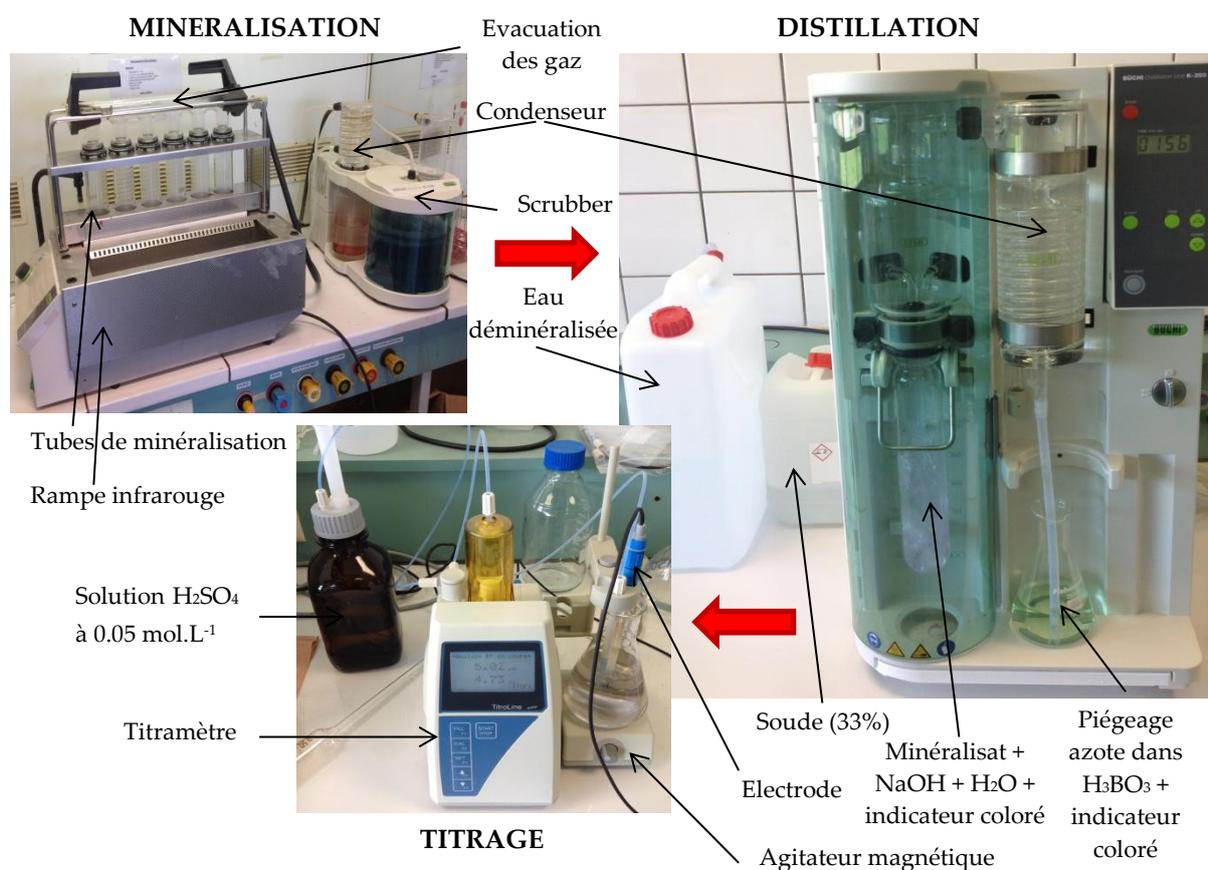


Figure 107 : Dispositif utilisé pour l'application de la méthode de Kjeldahl.

L'appropriation de la méthode et de ces appareils a été effectuée par la mise en place d'un plan d'expériences. L'état de l'art rapporté précédemment permet de définir les facteurs principaux influençant la minéralisation de l'échantillon. La température et la durée de cette minéralisation, la masse d'échantillon, celle de catalyseur, et le volume d'acide utilisé sont les cinq retenus pour notre étude. Les différents niveaux (bas (-), centraux (0) et hauts (+)) considérés pour chacun d'eux sont reportés sur le *Tableau 16*. La masse d'échantillon varie d'un composé à l'autre en fonction de la teneur en azote. Elle est choisie de telle sorte à avoir environ 15 mg aux points centraux et 25 mg aux points hauts, définissant ainsi la valeur des points bas. Les volumes d'acides ont été adaptés pour que l'intégralité de l'échantillon à minéraliser (avec le catalyseur) soit toujours immergée. La possibilité d'effectuer jusqu'à six essais en parallèle a été mise à profit avec un objectif d'appréciation de la reproductibilité dans la campagne d'essais.

Tableau 16 : Facteurs et domaine d'étude.

Facteurs	Minéralisation		masse	masse	Volume
	T	d	échantillon	catalyseur	acide
Unités	°C	h	mg	mg	mL
-	350 - th6	1	20 / 30*	200	5/10*
0	410 - th7	1,5	35 / 80*	400	10/15*
+	470 - th8	2	50 / 130*	600	15/20*

*La masse d'échantillon et le volume d'acide sont fonction du composé. Dans le tableau les valeurs sont selon l'arrangement Urée / Glycine

En termes d'échantillons, la stratégie suivante a été adoptée : selon les principes de vérification apparaissant dans certaines normes (notamment PR NF EN 16169), un acide aminé standard n'entrant pas dans la composition des résines utilisées dans le RDS a été retenu pour le plan d'expériences. Il s'agit de la glycine, sous la forme d'acide éthanoïque sur lequel est « greffé » un groupe amine et dont la représentation est donnée par la *Figure 108*.

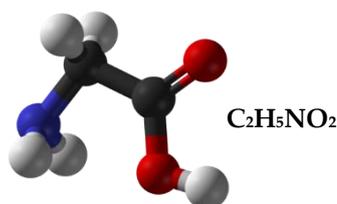


Figure 108 : Formule et représentation de la molécule de glycine.

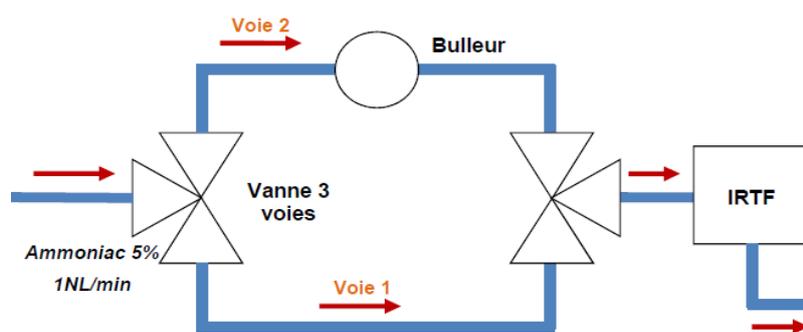
L'idée est ensuite de répéter ce plan d'expériences avec de l'urée, que l'on retrouve quant à elle dans les formulations de colles puis de confirmer le protocole ainsi obtenu avec le second composé azoté de l'étude, la mélamine avant de tester une résine élaborée par nos soins, dont la formulation, à partir d'une solution de formurée (également testée) et de mélamine, est parfaitement connue. A l'issue de cette phase de mise en place protocolaire, les paramètres retenus sont appliqués au RDS, avec une campagne d'essais intermédiaire destinée à étudier l'impact de la présence de bois dans l'échantillon. Celle-ci est réalisée d'une part par un mélange d'urée avec de la sciure de bois (avec un rapport bois : urée = 80 : 20 de telle sorte à avoir 10% d'azote dans le mélange) et d'autre part par un panneau fabriqué avec cette même résine avec un taux d'encollage de 10%, de manière à tester un échantillon en conditions plus proches de la réalité (avec conditions de pression et de température impactant sur la réticulation de la résine et l'assemblage du matériau).

Du fait de la complexité des résultats obtenus (faisant apparaître des phénomènes sous l'emprise de combinaisons d'ordre trois ou quatre entre les différentes facteurs), il a été choisi de retenir les paramètres présentés dans le *Tableau 17*, permettant l'obtention de l'erreur minimale pour chacun des étalons testés. Dans de telles conditions, les quantifications d'azote présentent un écart relatif n'excédant pas 2% de la valeur théorique, ce qui valide l'utilisation de cette méthode pour la suite de l'étude sur le RDS.

Tableau 17 : Liste des paramètres retenus pour la méthode de Kjeldahl.

Minéralisation T	d	masse échantillon	masse catalyseur	Volume acide
°C	h	mg	mg	mL
410	1,5	35	400	15

Dans la suite des travaux, l'objectif est de réaliser par le protocole obtenu un bilan de l'élément azote lors du traitement du RDS dans différentes conditions. La méthode est appliquée directement aux charbons issus des différentes pyrolyses. Les espèces gaz, permanents et condensables, formés par ces mêmes réactions sont piégés par l'intermédiaire d'un barboteur placé à la sortie du réacteur. Les travaux de [Bensch & Flouzat, 2012] réalisés dans le cadre de notre étude ont permis de tester deux solvants différents (eau et isopropanol) dans le but de piéger ces espèces. Le montage de la *Figure 109* a été mis en œuvre pour la détermination de celui présentant les meilleures propriétés à partir d'une bouteille étalon de concentration en ammoniac connue (5%). L'isopropanol s'évapore très facilement même à faibles températures (-30°C), entraînant avec lui une partie de l'ammoniac piégé qui devient détectable au spectromètre IRTF.

**Figure 109** : Dispositif de mesure du pouvoir de captation de l'ammoniac par différents solvants sous différentes conditions.

La *Figure 110* présente le pouvoir de captation de chaque solvant défini à partir de l'intégration du spectre sur un domaine caractéristique de l'ammoniac (éq. (58)). L'eau à 0°C apparaît nettement meilleure que l'isopropanol avec un facteur de plus de 95%. Ce solvant est donc retenu pour la suite.

$$P = \frac{A_{v1} - A_{v2}}{A_{v1}} \times 100 \quad (58)$$

avec :

- P : le pouvoir de captation de la solution.
- A_{vi} : l'aire sous le spectre issu d'un passage du gaz au travers de la voie i ($i=1$ ou 2) sur un domaine caractéristique de l'ammoniac.

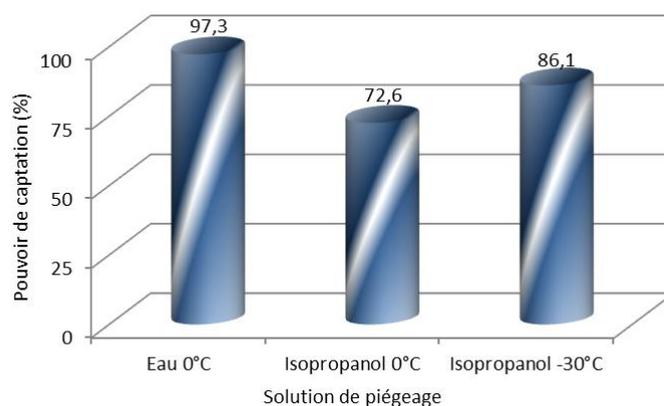


Figure 110 : Pouvoir de captation de l'ammoniac de l'eau (0°C) et de l'isopropanol (0 et -30 °C).

Avec l'hypothèse que la majorité des gaz permanents formés se retrouve sous forme d'ammoniac (soit directement à partir d'ammoniac, soit par hydrolyse de l'acide isocyanique), il a été décidé de tenter d'identifier la part d'azote se retrouvant sous forme de ces gaz permanents et celle sous forme de gaz condensables (goudrons azotés) en appliquant dans un premier temps l'intégralité de la méthode de Kjeldahl et, dans un second temps, un protocole réduit aux phases de distillation/titration.

3. Résultats et interprétations

Cette partie présente les résultats concernant la phase de dépollution du processus en termes de comportement thermogravimétrique, de cinétique de dégradation et d'efficacité de traitement. Chacune des expériences dont ils sont issus a été au minimum tripliquée.

3.1. Caractérisation des échantillons

Les répartitions granulométriques massiques des échantillons de bois et de revêtement de sol à l'issue de la phase de tamisage sont données sur la *Figure 111*. Les différences sur les profils obtenus pour les deux matériaux se portent sur le pourcentage de particules fines (<300 µm), plus nombreuses pour le RDS. Ceci peut s'expliquer par la nature défibrée du bois qui entre dans la composition du matériau qui se retrouve certainement plus facilement en fractions de petite taille. En revanche, environ 70% en masse de ces échantillons sont compris entre 1.25 et 3.15 mm. Cette fraction massique, correspondant aux tamis numérotés 8 et 9, a été retenue pour les essais dans le réacteur séquentiel. Pour limiter les effets de diffusion, les échantillons retenus pour les expériences en thermobalance sont ceux du tamis n°6 (entre 425 et 850 µm).

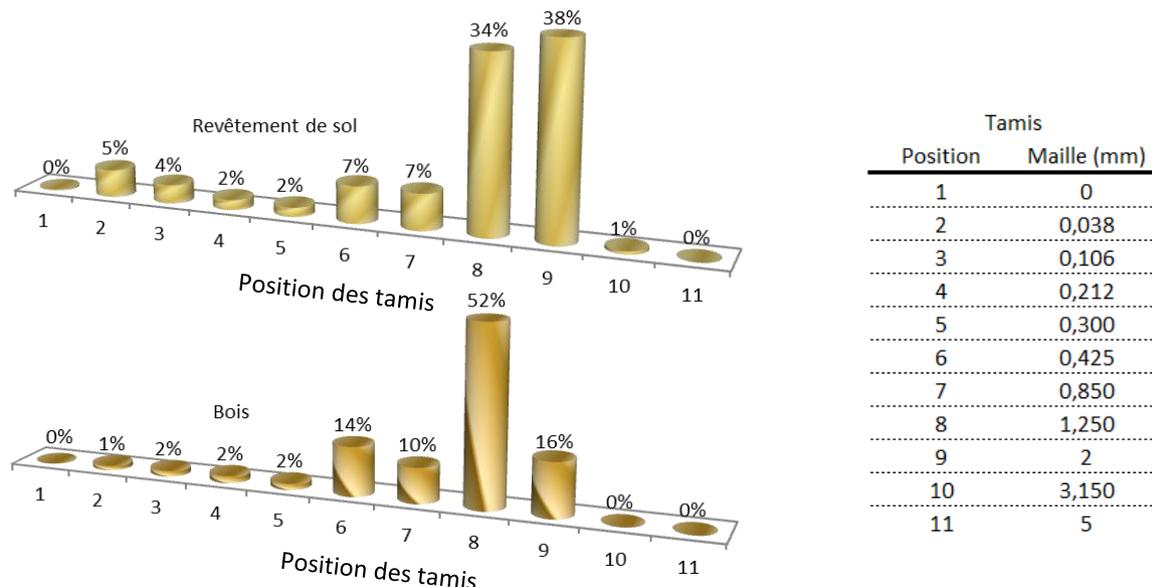


Figure 111 : Répartition granulométrique massique des échantillons de RDS et de bois.

Le risque d'une telle sélectivité sur un matériau hétérogène tel que le RDS peut s'exprimer par une composition moyenne élémentaire (et notamment azoté) différente et donc une représentativité de l'ensemble altérée. En d'autres termes, on peut par exemple imaginer une résistance au broyage pour le panneau de MDF différente de celle des parties imprégnées (papiers) qui pourrait se traduire par des granulométries représentatives finales différentes en fonction du constituant. L'étape de dépollution visant à faire chuter le taux d'azote, il a été décidé de vérifier que la teneur initiale de cet élément n'est pas affectée par cette sélection de granulométrie arbitraire. La méthode de Kjeldahl a été appliquée à chacune des classes granulométriques, exceptée pour la plus importante (tamis n°11) en raison d'une masse trop faible. Les résultats présentés sur la Figure 112 montrent une perte d'azote de l'ordre de 30% en fonction de la diminution de la taille d'échantillon. Les écarts type des valeurs obtenues sont plus élevés pour les granulométries importantes, ce qui peut s'expliquer par un accroissement de l'homogénéité du matériau par un broyage plus fin. Quoiqu'il arrive, les teneurs en azote des échantillons sélectionnés pour cette étape de dépollution sont parmi les plus élevées (entre 6.5 et 7%).

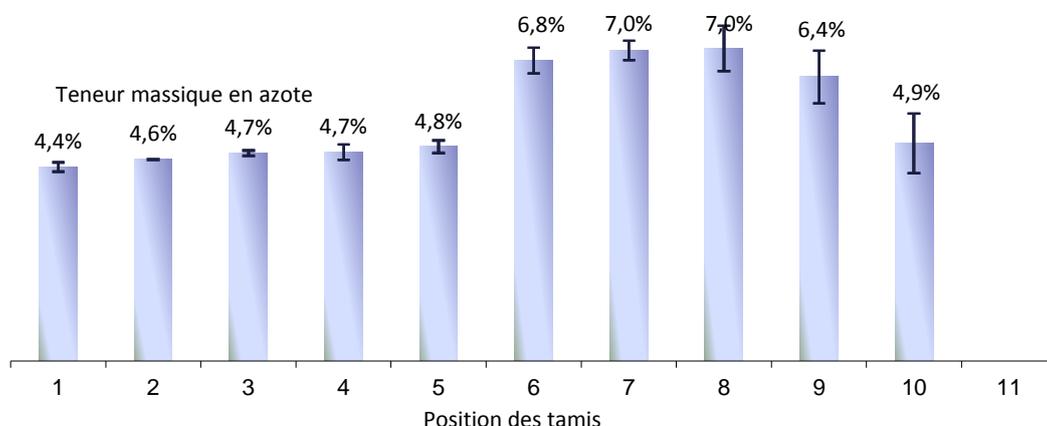


Figure 112 : Teneurs en azote déterminées par la méthode de Kjeldahl en fonction de la classe granulométrique.

Le *Tableau 18* récapitule l'ensemble des analyses élémentaires et ultimes effectués sur les deux types de combustible.

Tableau 18 : Analyses élémentaires et ultimes des matériaux étudiés.

	Analyses*	Bois	RdS
élémentaires	C	50,5	47,7
	H	6,24	5,8
	O**	43	39,8
	N	<0,3	6,9
ultimes	Humidité	5,9	4,2
	Taux de matière volatile	84	80
	Taux de carbone fixe	15,8	18,6
	Taux de cendres	0,2	1,4

* pourcentage massique sur masse sèche.

** par différence.

De manière générale, les valeurs trouvées pour le bois sont en accord avec la littérature. Les analyses élémentaires révèlent une teneur en azote nettement plus importante dans le RDS et mettent ainsi en évidence la présence des résines. Le taux d'humidité de chacun des deux échantillons se situe aux alentours de 5%. La valeur plus faible pour le RDS peut s'expliquer par la présence de mélamine qui confère une meilleure résistance à l'humidité au matériau. Le taux de matière volatile d'un combustible est un bon indicateur en termes de valorisation énergétique par voie thermique. En effet, plus celui-ci est important, plus les chances d'extraction énergétique par les vecteurs gazeux (dévolatilisation de la matière) sont grandes. Le bois et le RDS présentent des valeurs de respectivement 84 et 80 %. Le taux de cendres donne quant à lui une idée de la teneur en éléments inorganiques (métaux notamment) présents dans le combustible. Les tests indiquent que le RDS en contient environ sept fois plus que le bois. Les teneurs en métaux de chacun des échantillons sont détaillées sur la *Figure 113*. Les deux résines (MUF et MF) entrant dans la composition du RDS apparaissent également et permettent d'avancer des explications quant à la présence de certains éléments en quantités supérieures à celles rencontrées dans le bois.

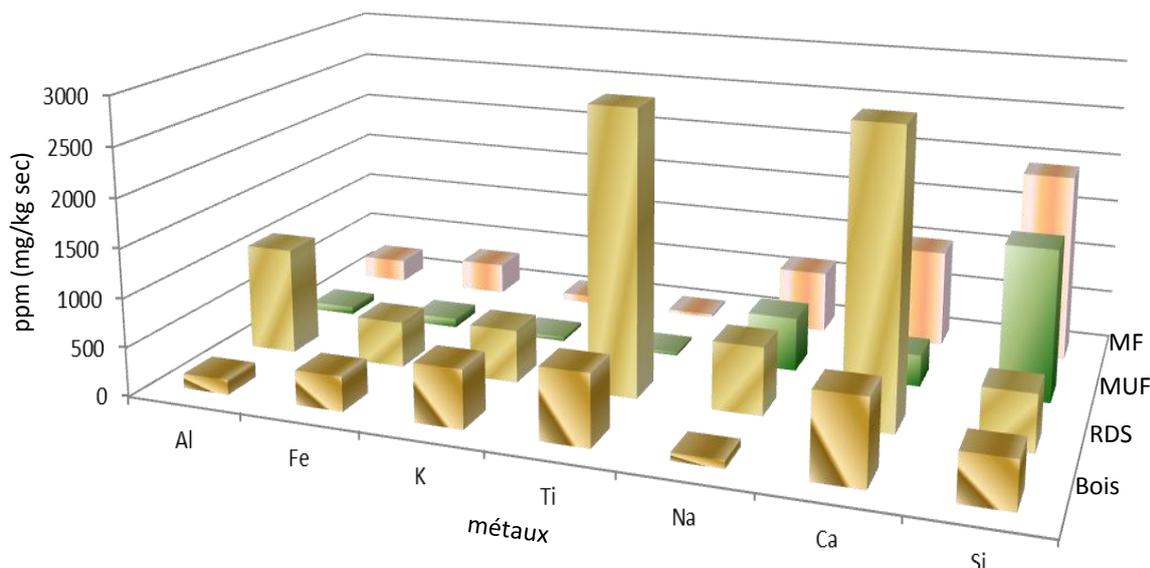
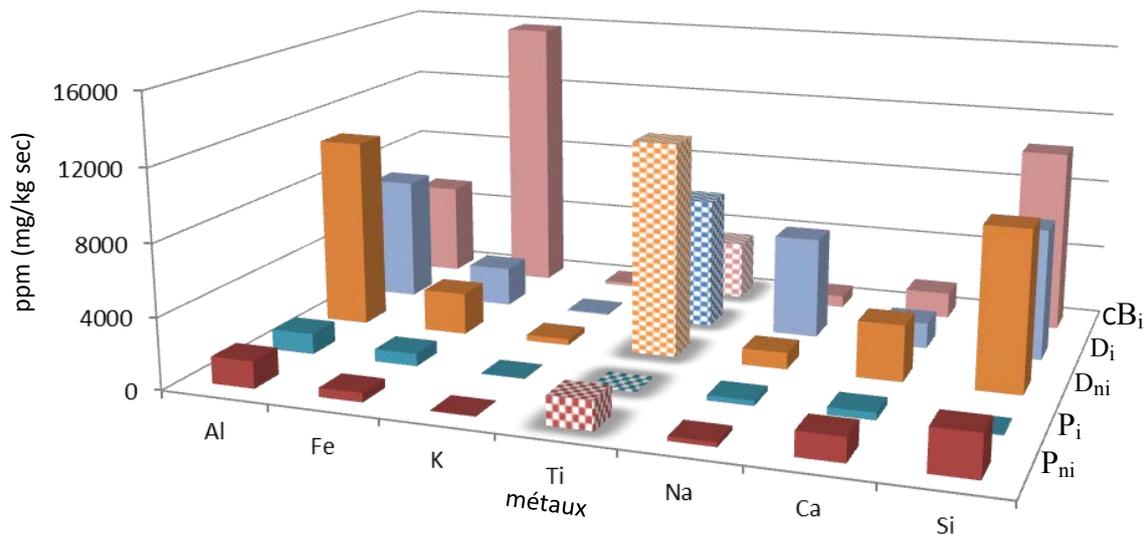


Figure 113 : Teneurs en métaux des échantillons de bois, RDS et résines.

Parmi les différences remarquables entre les deux matériaux, il ressort des teneurs en aluminium, titane, sodium et calcium nettement plus importantes pour le RDS. La présence des résines permet a priori d'expliquer les résultats observés pour les deux derniers. L'influence de celles-ci semble en revanche moins prononcée à propos du fer et du silicium, pour lesquels les teneurs sont quasiment équivalentes entre bois et RDS malgré une présence non négligeable dans la composition de ces liants. La présence de potassium dans le second semble provenir exclusivement du bois. Les fortes teneurs en aluminium et en titane ne sont cependant pas liées à la présence des résines. Par contre, l'étude menée sur les différents papiers entrant dans la constitution du matériau permet d'expliquer ces différences. La *Figure 114* présente les résultats pour les papiers protecteur, décors et de contrebalancement, sous formes non-imprégnée et imprégnée de résine MF. Les deux éléments concernés, et en particulier le titane, se retrouvent bien en quantités importantes dans ces constituants. Sous sa forme oxydée (TiO_2), le titane est un pigment servant comme agent de blanchiment dont l'utilisation en papèterie est très répandue. La présence des encres sur le papier décor peut également expliquer les quantités plus importantes trouvées sur celui-ci.



Pour l'interprétation de la légende et des valeurs liées au Ti, se référer à la note ci-dessous.

Figure 114 : Teneurs en métaux des différents papiers du RDS.

Note : Les différents échantillons de papier testés sont les suivants : protecteur (P), décor (D) et contrebalancement (CB). Les papiers non imprégnés sont suivis de l'indice « ni » et ceux imprégnés de « i ». Dans un souci de clarté du graphique, les teneurs du titane (textures en damiers) ont été divisées par dix. Ainsi, la valeur maximale obtenue pour cet élément avec le DNI est de 120 390 ppm soit environ 12%. Les études sur le contrebalancement non imprégné n'ont pas été réalisées par manque d'échantillon.

3.2. Analyses thermogravimétriques du matériau et de ses constituants

3.2.1. Domaines de dégradation

- Généralités

Les domaines de dégradation du RDS et de ses principaux constituants, mis en évidence par études thermogravimétriques, apparaissent à travers les courbes DTG sur la *Figure 115*. De manière générale, l'ensemble de ces domaines pour les matériaux étudiés se situent entre 200 et 400°C (l'évaporation de l'eau n'étant pas considérée comme une dégradation). Le bois et le revêtement de sol ont des profils très proches, ce qui s'explique aisément par les 70% massique du premier entrant dans la composition du second. On constate cependant que le MDF (fibres de bois encollées avec de la résine MUF) se décompose sur une gamme de températures plus étendue et que la vitesse de dégradation de celui-ci n'atteint pas les valeurs du bois. La même remarque peut être formulée pour la courbe représentative de la perte de masse de la résine MUF pour laquelle deux phases distinctes détaillées dans la suite existent. La dégradation principale de la résine MF se situe pour des températures plus élevées et pour un domaine plus restreint (290-350°C).

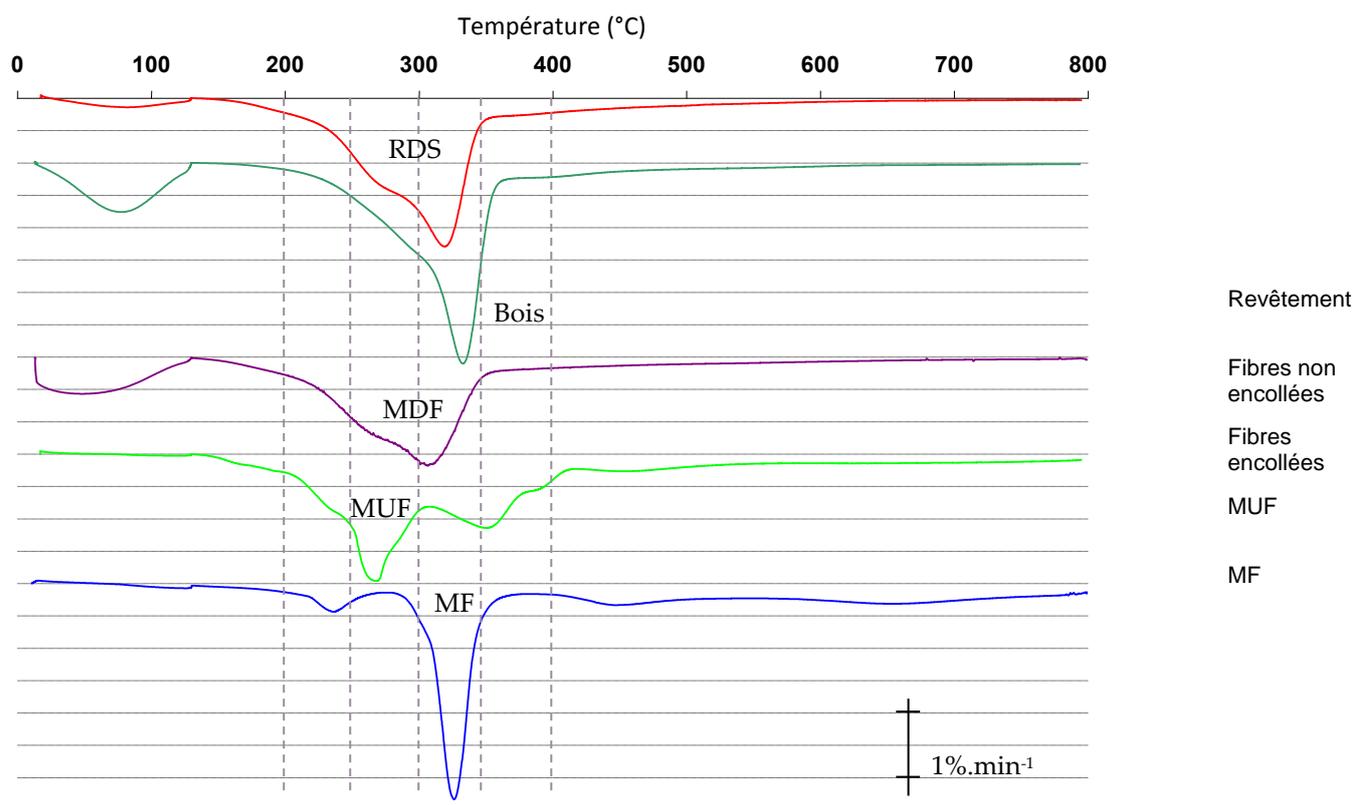


Figure 115 : Courbes DTG des principaux constituants du RDS.

- Comparaison RDS/bois

Les similarités entre les comportements thermiques du bois et du RDS apparaissent de nouveau clairement sur la Figure 116. Les profils présentés mettent cependant en évidence quelques différences notables. Concernant le bois, les phases typiques de dégradation du matériau correspondant à celle des hémicelluloses (entre 200 et 300°C) puis de la cellulose (entre 300 et 370°C) sont distinguées. La lignine se dévoile quant à elle par les épaulements aux extrémités du domaine de dégradation. La vitesse maximale de cette dégradation ($\sim 3\%.\text{mn}^{-1}$) est atteinte aux alentours de 330°C. Celle du RDS est plus faible ($\sim 2.3\%.\text{mn}^{-1}$) et apparaît à une température inférieure (300°C). Le profil semble révéler un phénomène de catalyse de la dégradation des hémicelluloses (dont l'empreinte semble plus prononcée aux alentours de 275°C) et de la cellulose. Les deux courbes se superposent en revanche parfaitement lors de la dégradation finale du matériau et de la lignine en particulier. La présence des 30% de constituants restants dans le RDS a donc bien une influence sur la dégradation thermique de ce matériau et celle-ci semble se manifester dans la partie des basses températures du domaine de cette dégradation. Une étude plus détaillée des résines et de leurs constituants est alors proposée.

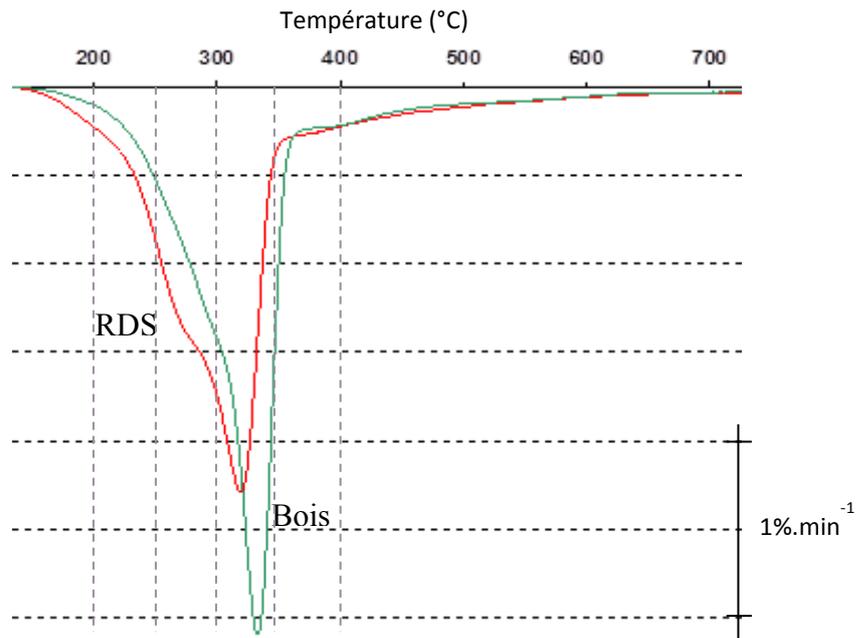


Figure 116 : Domaines de dégradation du bois et du RDS.

- Résines

La Figure 117 présente les courbes DTG de chacune des deux résines présentes dans le RDS. Celles-ci ont des domaines de dégradation relativement similaires (150-550°C) mais adoptent des profils différents. Les courbes relatives au bois et au RDS, en filigrane, permettent de visualiser l'interprétation qui suit.

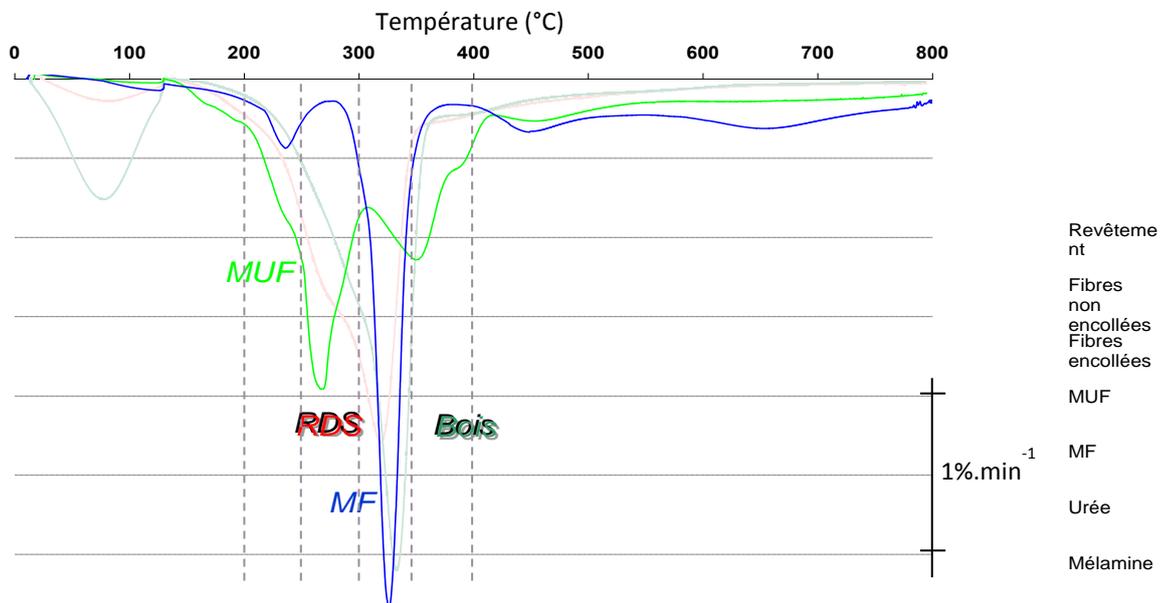


Figure 117 : Domaines de dégradation des résines MUF et MF.

Les deux pics pour lesquels la vitesse de dégradation de la résine MUF est maximale apparaissent à 270°C ($2 \text{ \%} \cdot \text{mn}^{-1}$) et, dans une moindre mesure, à 350 °C ($1,2 \text{ \%} \cdot \text{mn}^{-1}$). Le fait que ceux-ci se situent de part et d'autre du pic caractéristique du bois laisse à penser qu'une partie de cette résine (premier pic) peut être

dégradée en minimisant l'altération du bois. Il est cependant important de rappeler que l'étude séparée des constituants réalisée ici ne permet pas de rendre compte de l'influence des liaisons entre ces derniers qui existent dans le matériau global (RDS). En effectuant de nouveau un changement d'échelle, l'étude du composé principal de cette résine (l'urée) permet de comprendre son profil de dégradation (*Figure 118a*). L'urée adopte une décomposition thermique en deux étapes principales avec des vitesses maximales de 3 et 3,7 %. mn^{-1} pour des températures respectives de 210 et 360°C. Les formations successives de biuret et d'acide cyanurique décrites par [Schaber et al., 2004] se retrouvent clairement sur la courbe (même si l'importance des pics est inversée, très certainement en raison de différences de conditions opératoires (10°C. mn^{-1} de rampe contre 3°C. mn^{-1} dans notre cas)) et fournissent ainsi une partie des explications quant au comportement thermique de la résine MUF. La courbe TG obtenue par [Chen & Isa, 1998] semble en revanche en accord avec cet ordre d'importance de pics (comparaison approximative des vitesses par lecture graphique). Une fois encore, la présence de liaisons entre les différents constituants (mélamine, urée et formaldéhyde notamment) laisse très certainement des empreintes sur le profil de dégradation global. Leur détection et leur impact restent cependant délicats à visualiser ou à estimer. Le profil de dégradation de la résine MF est similaire à celui obtenu par [Hirata et al., 1991] avec cependant un domaine de températures inférieur pour le pic le plus important (aux alentours de 390°C contre 320°C pour notre étude). Des conditions opératoires ou tout simplement des formulations de résines différentes expliquent ici encore certainement cet écart.

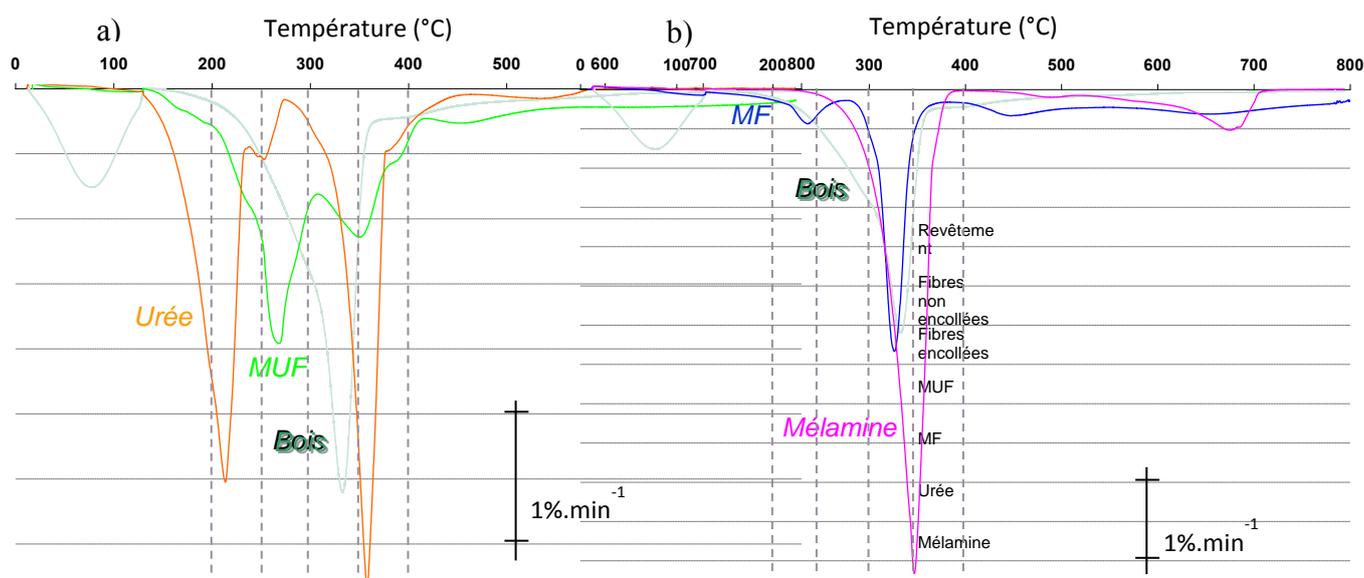


Figure 118 : Domaines de dégradation de l'urée (a) et de la mélamine (b).

La *Figure 118b* présente la dégradation thermique du principal constituant de la résine MF : la mélamine. La courbe en question laisse apparaître deux pics principaux. Le plus important se situe dans le premier domaine de dégradation qui s'étend de 250 à 380 °C. La vitesse atteinte est d'environ 6%. mn^{-1} à 350°C. Le second domaine s'étend de 450 à 700 °C avec une vitesse maximale de 0,5%. mn^{-1} atteinte à 675 °C.

L'élimination de la mélamine et de la résine MF en général sans altération du bois au sein du RDS semble donc plus compromise. On peut cependant constater que l'influence de cette résine sur le comportement thermique général du matériau reste faible (*Figure 117*), très certainement en raison de sa faible proportion dans la composition même du matériau (à hauteur de 5% massique correspondant à l'imprégnation des feuilles).

Les domaines de dégradations étudiés dans ce paragraphe permettent de conclure à la faisabilité d'une élimination d'une part importante des résines (qui contiennent la très grande majorité de l'azote), sans altération trop prononcée du bois

contenu dans le RDS, par traitement thermique. A l'issue de cette étude, les cinq températures réparties sur ces domaines retenues pour la suite sont les suivantes : 250, 275, 300, 350 et 400°C.

3.2.2. Cinétique de la pyrolyse

L'objectif de l'étude cinétique présentée ici est double. Dans un premier temps, celle-ci doit permettre de prédire le comportement thermique du matériau lors de la phase de dépollution. Une optimisation de cette phase en termes d'élimination de résines est recherchée dans la suite, en tentant d'identifier l'influence de chacun de ses constituants sur la dégradation globale du matériau. Le choix parmi les différents mécanismes réactionnels, repris au paragraphe 1.2.7, a consisté dans un premier temps à écarter ceux considérant le comportement du matériau comme la somme de celui de ses composants. En effet, si cet aspect fait polémique en ne considérant que le bois, la question est d'autant plus légitime en partant d'un matériau composite tel que le RDS. Outre le souci de savoir comment considérer la présence des résines (composant supplémentaire ?) le problème des interactions entre composés, plus nombreuses, est posé. L'idée est donc de s'orienter vers des mécanismes qui considèrent le phénomène de dégradation dans sa globalité en essayant d'attribuer les impacts de telle ou telle fraction massique aux observations effectuées sur la perte de masse générale. Les modèles de [Branca & Di Blasi, 2003] et [Grioui et al., 2006] semblent par conséquent mieux correspondre à nos attentes. Les deux sont effectivement appliqués à un matériau proche du RDS (le bois). Le deuxième a cependant été privilégié dans la mesure où le domaine d'étude de l'auteur (entre 225 et 375 °C) correspond mieux à celui de nos travaux.

Parmi les quatre températures de traitement retenues précédemment, celle de 400°C a été exclue de manière à rester en adéquation avec le modèle utilisé. [Grioui et al., 2006] estiment que la réaction de décomposition du composé intermédiaire l'éq. (49)) nécessite des températures supérieures à 250°C pour se dérouler. Pour cette température, la relation globale de perte de masse donnée par l'éq. (57) rappelée ci-après est simplifiée en l'éq. (59).

$$\frac{m(t)}{m_0} = \gamma_2 \alpha_2 + \gamma_4 \beta \alpha_3 + \alpha_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \alpha_2 (1 - \gamma_2) \cdot e^{-k_2 \cdot t} + \alpha_3 \left(1 - \beta \frac{k_3 - \gamma_4 k_4}{k_3 - k_4} \right) \cdot e^{-k_3 \cdot t} + \alpha_3 \beta k_3 \frac{1 - \gamma_4}{k_3 - k_4} \cdot e^{-k_4 \cdot t} \quad (57)$$

$$\frac{m(t)}{m_0} = \gamma_2 \alpha_2 + \beta \alpha_3 + \alpha_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \alpha_2 (1 - \gamma_2) \cdot e^{-k_2 \cdot t} + \alpha_3 (1 - \beta) \cdot e^{-k_3 \cdot t} \quad (59)$$

Un modèle pour chacun des deux matériaux en incluant les données expérimentales des quatre températures est proposé. Une démarche de minimisation de fonction d'erreur entre les valeurs théoriques (issus du modèle) et celles expérimentales (obtenues par thermogravimétrie) a été adoptée. La méthode des moindres carrés à partir de la relation de l'éq. (60) a été utilisée par l'intermédiaire d'un solveur numérique. L'approche retenue consiste à minimiser une valeur cible, représentant la somme des écarts pour chaque température, en appliquant certaines contraintes sur les différents paramètres, de positivité notamment. Les paramètres cinétiques optimisés (facteur de fréquence A et énergie d'activation Ea) de chacune des quatre réactions ainsi que les paramètres généraux du modèle de dégradation thermique du bois et du RDS sur le domaine de températures considéré sont présentés dans le *Tableau 19*. Les paramètres α_1 , α_2 et α_3 concernant le RDS ont été ajustés de telle sorte à se rapprocher de la réalité. En considérant un matériau initialement constitué de 80% de bois et une masse résiduelle finale ne représentant que celle de celui-ci, le paramètre α_3 du

RDS a été fixé à 80% de celui du bois soit 0.48. La dégradation plus rapide observée pour le RDS en début de réaction par rapport à celle du bois nous a fait opter pour un coefficient α_1 en revanche plutôt supérieur à celui du bois. Celui-ci a été fixé à 0.17 (0.13 pour le bois). Le dernier coefficient concernant le RDS a été obtenu par différence ($\alpha_2=0.35$).

$$\sum_T \sum_{t=0}^d |X_{mod} - X_{exp}|^2 \quad (60)$$

$T \in \{250, 275, 300, 350\} \quad d = 10mn$

Tableau 19 : Paramètres cinétiques (a) et généraux (b) de modèle de pyrolyse du bois et du RDS entre 250 et 350 °C.

a)					Ea (J.mol ⁻¹)			
réactions	A (s ⁻¹)				R1	R2	R3	R4
	R1	R2	R3	R4				
Bois	7,55E+02	8,98E+10	3,45E+08	6,95E-04	6,08E+04	1,58E+05	1,31E+05	1,00E+04
RDS	5,21E+02	2,42E+10	2,15E+06	3,61E-05	5,32E+04	1,49E+05	1,01E+05	1,66E+03

b)	α_1	α_2	α_3	β^{**}		γ_2	γ_4^{***}	
				a	b		c	d
Bois	0,13	0,27	0,60	-3,56E-03	2,58	0,42*	1,95E-03	-0,28
RDS	0,17	0,35	0,48	-4,37E-03	3,12		1,02E-03	-0,27

* valeur issue de l'étude de [Grioui et al., 2006].

** $\beta = a \times T + b$ (T en K)

*** $\gamma_4 = c \times T + d$ (T en K)

Le *Tableau 20* récapitule les valeurs des paramètres à intégrer dans les relations de perte de masse de chacun des matériaux en fonction de la température considérée. Le graphique représenté sur la *Figure 119* montre la linéarité entre $\ln(k_i)$ et $1/T$.

Tableau 20 : Constantes de vitesses des réactions et paramètres variables du modèle proposé

Matériaux	T (°C)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	k_3 (s ⁻¹)	k_4 (s ⁻¹)	β	γ_4
Bois	250	6,33E-04	1,35E-05	2,76E-05	6,97E-05	0,72	0,73
	275	1,20E-03	7,11E-05	1,09E-04	7,74E-05	0,63	0,78
	300	2,14E-03	3,24E-04	3,84E-04	8,52E-05	0,54	0,83
	350	5,98E-03	4,68E-03	3,49E-03	1,01E-04	0,36	0,93
RDS	250	2,23E-03	3,38E-05	8,43E-05	1,20E-05	0,85	0,78
	275	4,41E-03	1,94E-04	2,49E-04	1,33E-05	0,74	0,83
	300	8,22E-03	9,55E-04	6,69E-04	1,46E-05	0,63	0,88
	350	2,46E-02	1,58E-02	3,81E-03	1,73E-05	0,41	0,97

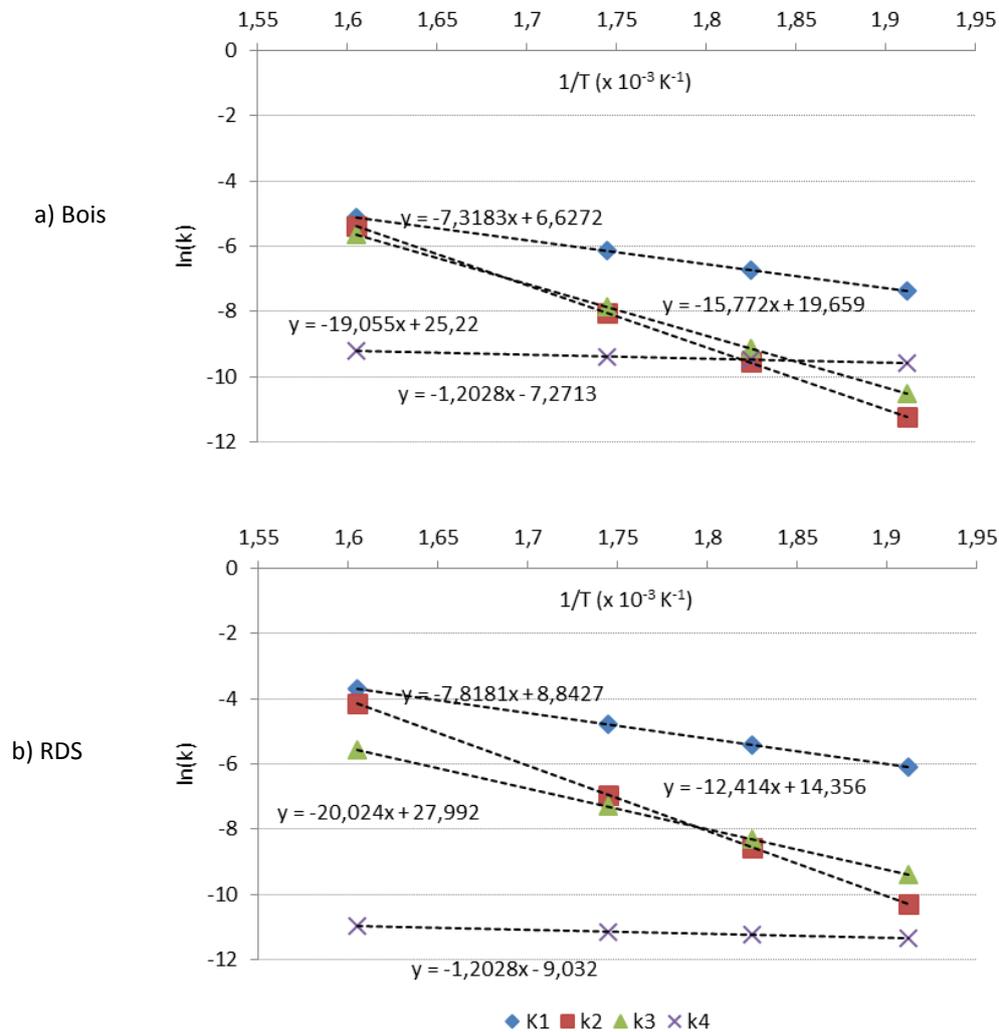


Figure 119 : Linéarité entre température ($1/T$) et constantes de réaction ($\ln(k_i)$) pour le bois (a) et le RDS (b).

Les graphiques de l'évolution de la perte de masse en fonction du temps pour le bois et le RDS sont présentées respectivement sur les *Figure 120* et *Figure 121*.

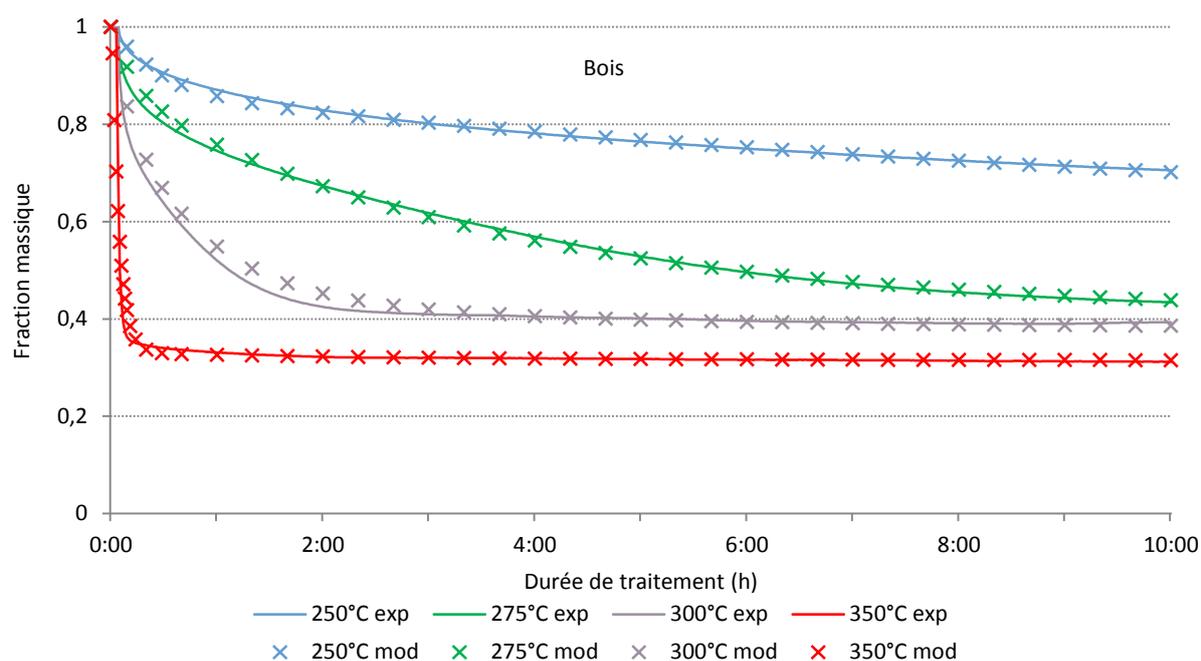


Figure 120 : Evolutions expérimentale et théorique de la fraction massique du bois en fonction de la température et de la durée de traitement.

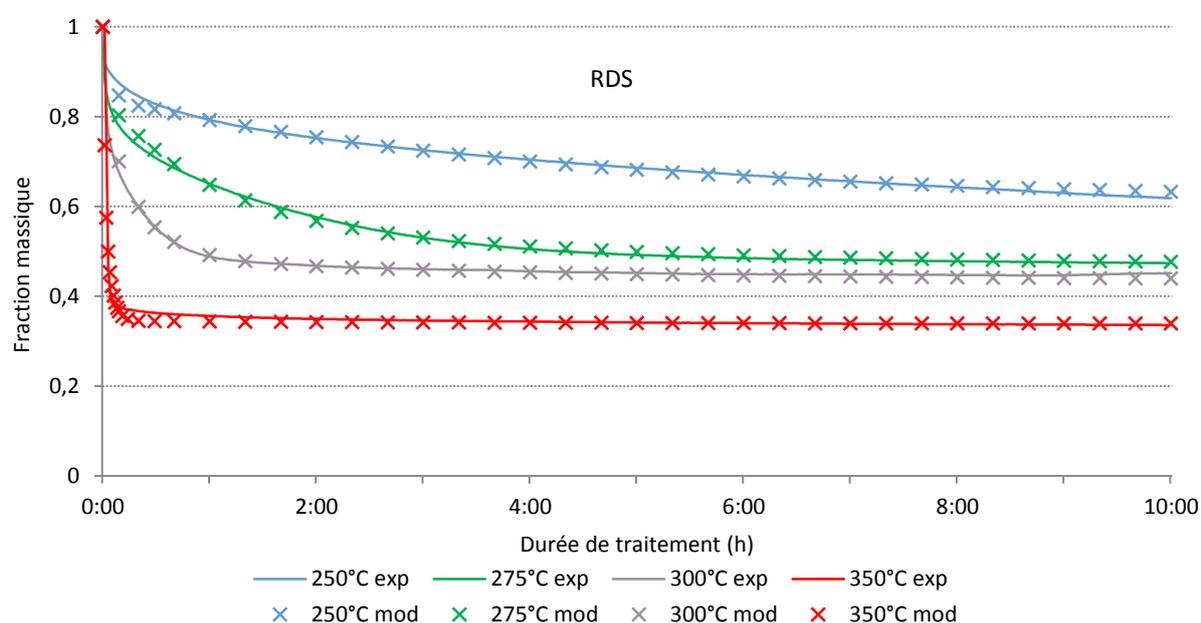


Figure 121 : Evolutions expérimentale et théorique de la fraction massique du RDS en fonction de la température et de la durée de traitement.

Le modèle développé par [Grioui et al., 2006] donne ainsi une bonne description des comportements thermiques du RDS et de l'un de ses constituants (le bois). La perte de masse de ces matériaux peut donc être déterminée de manière satisfaisante pour une température et une durée de traitement données. Une réflexion

supplémentaire sur cette base cinétique pour tenter de faire un lien avec l'efficacité de traitement recherchée (dégradation ciblée des résines) fait l'objet de la seconde partie de ce paragraphe.

L'idée est d'essayer d'apprécier et de quantifier l'influence des résines, que l'on cherche à éliminer, sur la dégradation thermique du RDS. On propose dans un premier temps de vérifier si le comportement thermique de ce matériau peut être considéré comme la somme de ceux de chacun de ses constituants, auquel cas la détermination de la durée optimale de dépollution pour une température donnée serait immédiate. Des études thermogravimétriques similaires à celles réalisées précédemment ont été menées avec chacune des deux résines (MF et MUF). Les courbes sont présentées sur les *Figure 122* et *Figure 123*. Les remarques formulées au paragraphe concernant les comportements thermiques de celles-ci sont vérifiées ici avec en particulier des dégradations plus importantes (à températures égales) en présence d'urée.

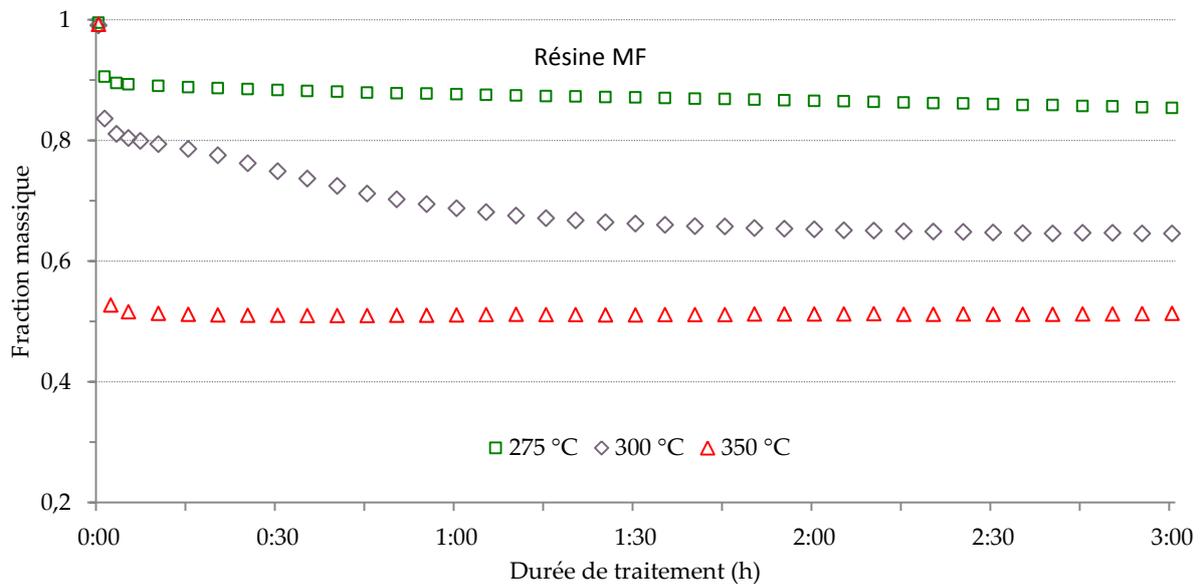


Figure 122 : Dégradation thermique isotherme des résines MF.

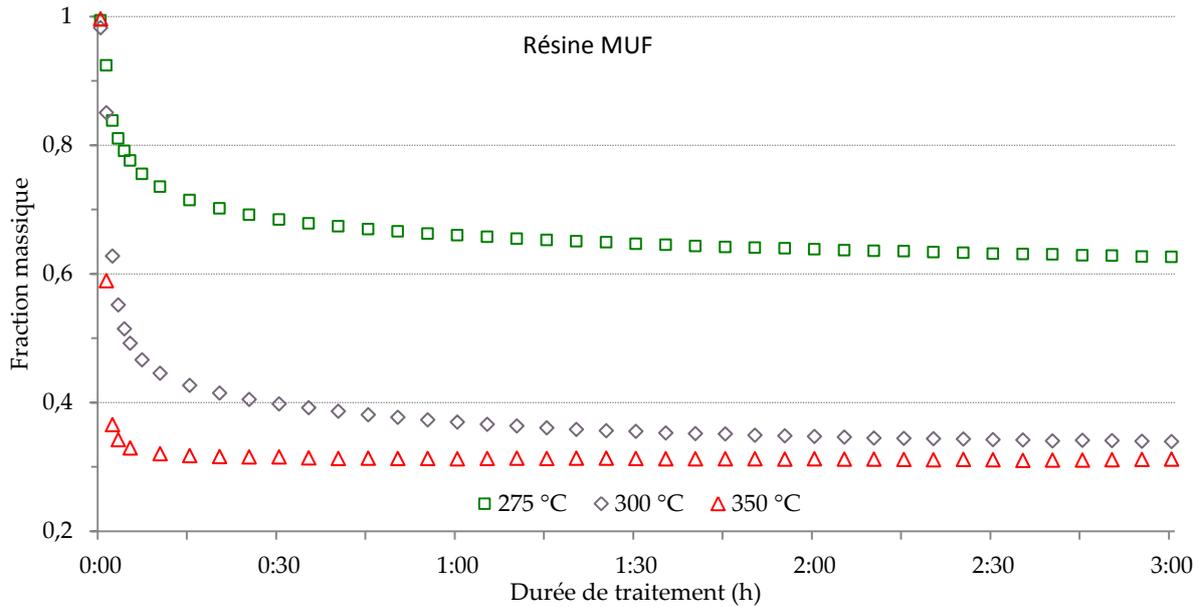


Figure 123 : Dégradation thermique isotherme des résines MUF.

La *Figure 124* propose une confrontation entre le comportement thermique du RDS et la somme pondérée de ceux de chacun de ses constituants donnée par l'éq. (61), à 275, 300 et 350°C.

$$[\text{RDS}] = [0.8 * \text{BOIS}] + [0.15 * \text{MUF}] + [0.05 * \text{MF}] \quad (61)$$

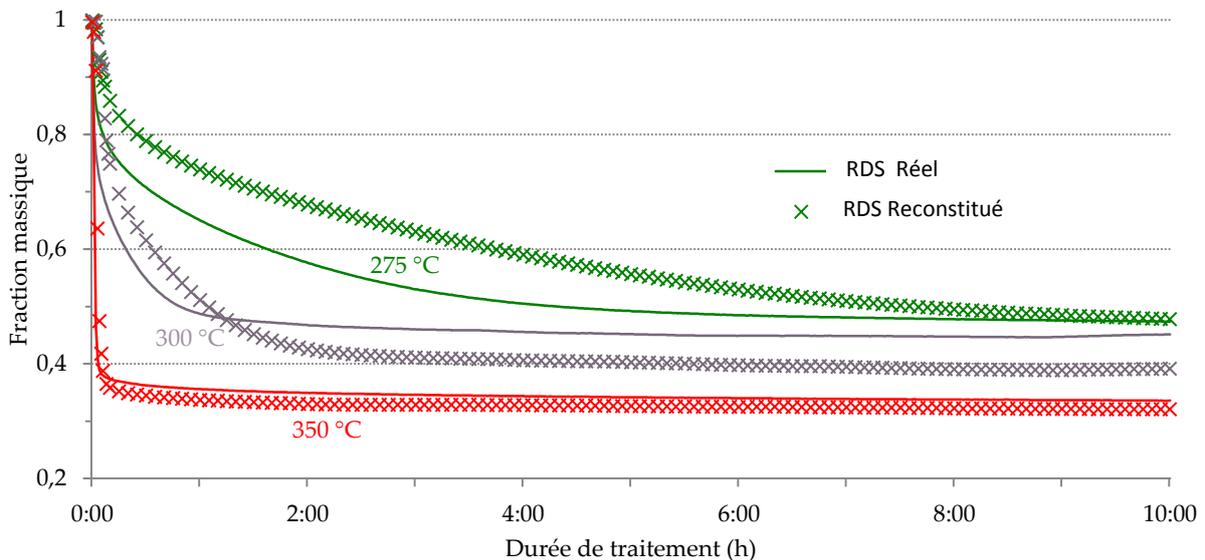


Figure 124 : Comparaison des profils de dégradation du RDS réel et reconstitué.

A l'issue de cette confrontation, les écarts entre les profils de perte de masse traduisent des comportements thermiques incontestablement différents. L'influence des liaisons étudiée à maintes reprises sur le matériau bois (paragraphe 1.2.5) est très certainement amplifiée ici avec celles subsistant entre ce matériau et

les résines. La dernière partie propose l'étude plus spécifique de cette influence par le biais de lavages des échantillons.

La *Figure 125* présente les courbes de perte de masse en régime isotherme du RDS et du bois. Une première remarque entre le comportement du bois et celui du RDS vient compléter celles formulées au paragraphe précédent : quelle que soit la température, on observe effectivement une dégradation initiale du RDS plus rapide (caractérisée par une pente plus prononcée dès les premières minutes de traitement). On remarque également dans chaque cas la présence d'un point d'intersection entre les thermogrammes de ces deux matériaux se traduisant par une masse résiduelle toujours plus élevée dans le cas du RDS (excepté à 250°C, peut-être en raison d'une durée et/ou d'une température de réaction trop faible(s)).

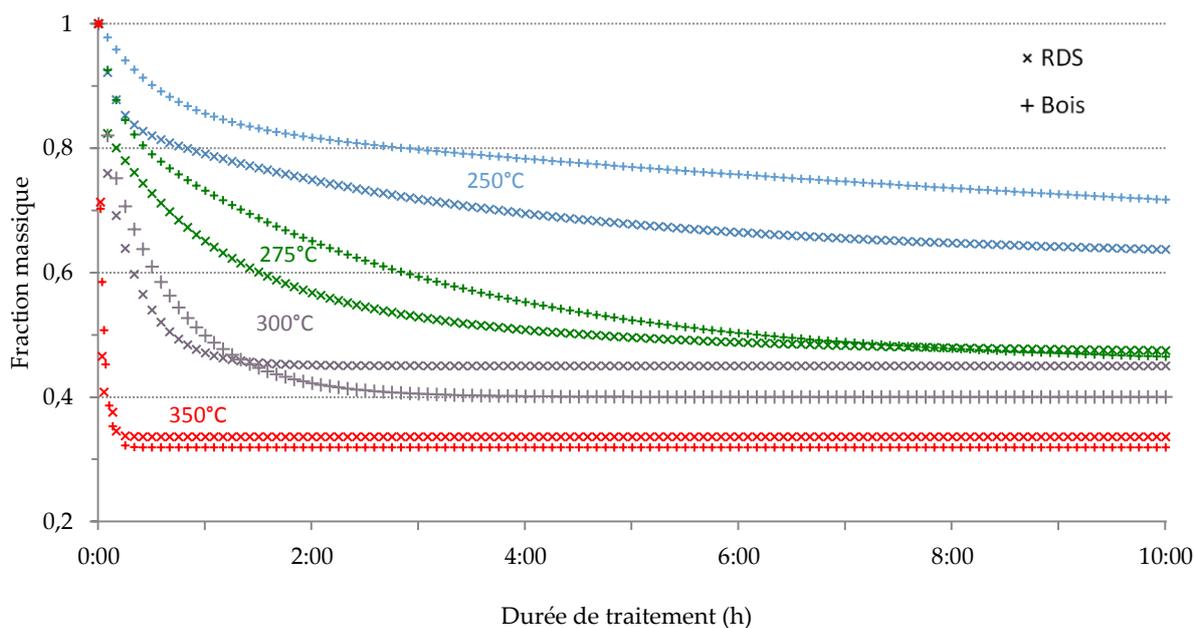


Figure 125 : Comparaison entre les profils de dégradation isotherme du RDS et du bois.

Deux hypothèses permettant d'expliquer le constat relevé précédemment sont proposées :

- ce comportement n'est pas sans rappeler l'influence des minéraux étudiée dans la littérature (paragraphe 1.2.5). La masse résiduelle supérieure dans le cas du RDS pourrait alors être le résultat d'une présence élevée de réactions de carbonisation conduisant à une formation plus importante de charbon. Ce phénomène, couplé à celui de catalyse présentée dans le paragraphe précédent (*Figure 115*), est caractéristique du comportement de certains inorganiques lors de la dégradation thermique de la matière.

- La seconde théorie proposée consiste en une dégradation préférentielle de l'azote présent dans les résines du RDS, empêchant ainsi le déroulement de celle du carbone dans les mêmes conditions qu'en absence de cet élément.

On propose de chercher à valider ces hypothèses dans la partie suivante.

3.2.3. Interprétation des profils de dégradation

La *Figure 126* présente les thermogrammes des échantillons de RDS ayant subi différents lavages à l'eau ou à l'acide nitrique (concentrations de l'acide de 0,1, 1 et 10%). A titre comparatif, les courbes de référence du bois et du RDS (non lavés) ont été ajoutées. De manière générale, en dehors du fait que l'impact de ces lavages s'avère faible sur la partie du graphique liée à la dégradation de la lignine (épaulement aux alentours de 370°C,

visible sur l'aperçu général de la *Figure 126*), on remarque que quelle qu'en soit la nature, la courbe de l'échantillon de RDS se rapproche toujours de celle du bois.

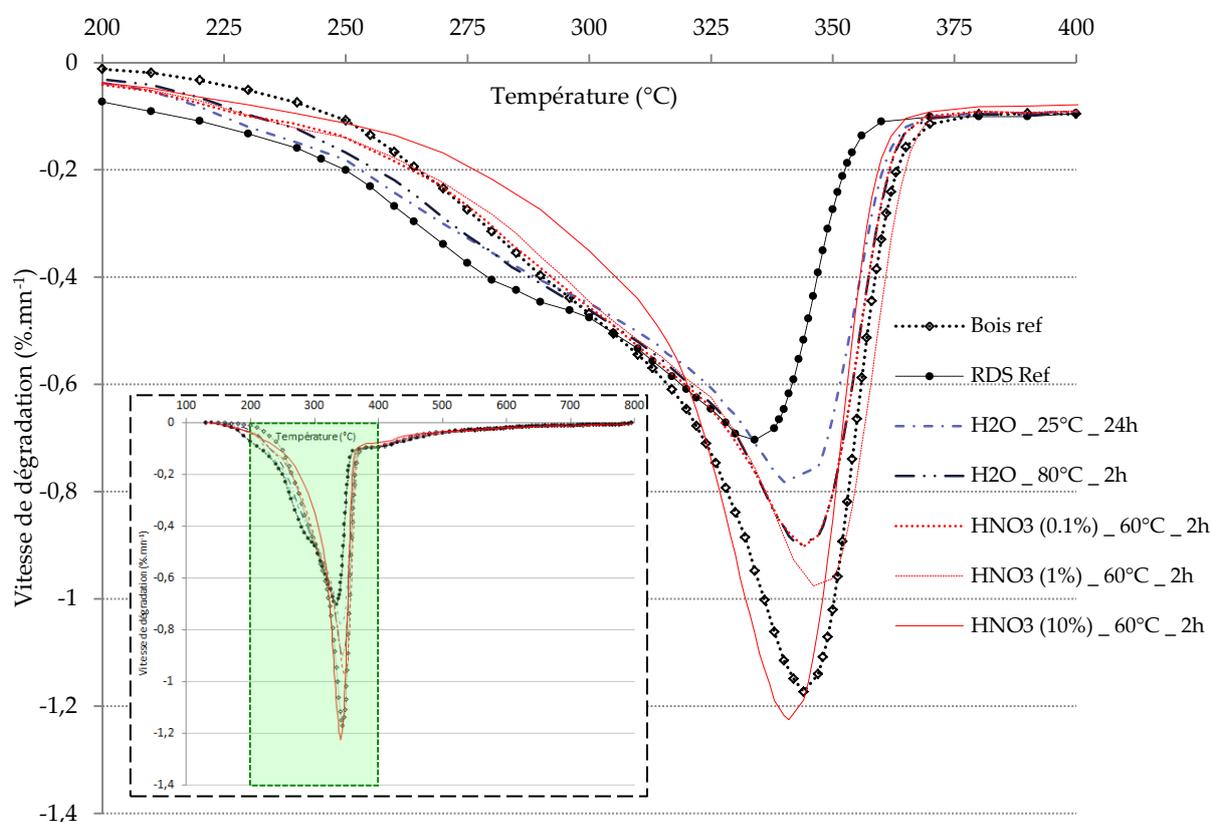


Figure 126 : Impact des différents lavages du RDS sur le comportement thermique du matériau.

Le graphique de la *Figure 127* traduit mathématiquement cette observation avec la représentation d'un indice de recouvrement calculé pour chaque cas. Celui-ci, obtenu en sommant le carré des écarts entre la courbe de l'échantillon en question et celle du bois entre 200 et 400°C, prend en compte des décalages de deux natures : le premier temporel (lié directement à la notion de température) et le second en termes de vitesse de dégradation du matériau. La valeur la plus importante (d'environ 9), obtenue avec le RDS référence, provient ainsi clairement d'un effet combiné de ces deux décalages. Parmi les indices relatifs aux échantillons lavés, qui se situent entre 1 et 3.5, les plus faibles sont obtenus suite au contact avec l'acide nitrique. L'écart observé entre les deux expériences avec l'eau est majoritairement dû aux vitesses de dégradation atteintes dans le domaine caractéristique de la cellulose (300 – 360 °C). La tendance quant aux lavages acides, d'abord décroissante entre les deux premières concentrations avant de s'inverser entre les deux suivantes, semble révéler une dégradation massive des hémicelluloses du bois présent dans le RDS dans le cas le plus sévère (10% d'acide). Ce phénomène se retrouve d'une part à travers une vitesse de perte de masse de cet échantillon plus faible dans le domaine caractéristique des hémicelluloses (au-dessous de 300°C) et d'autre part avec une dégradation de la cellulose à des températures de quelques degrés inférieures aux autres cas. On peut expliquer cette seconde observation par un apport énergétique à la cellulose relatif supérieur dans le cas d'absence d'hémicelluloses. Les phénomènes d'interactions entre les composés observés à maintes reprises dans la littérature (cf paragraphe 1.2.5) s'expriment sans doute également. Concernant l'efficacité de l'acide, les courbes et les indices montrent qu'une

concentration de 0.1% donne des résultats très similaires à ceux obtenus avec l'eau dans les mêmes conditions (durée et température). Les impacts graphiques pour les concentrations supérieures s'avèrent plus marqués.

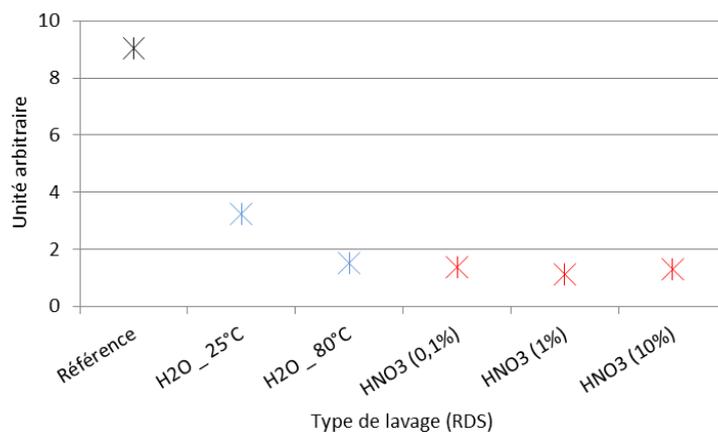


Figure 127 : Indice de recouvrement entre les courbes DTG des échantillons de RDS (référence et lavés) et celle du bois référence.

Les études thermogravimétriques à partir d'échantillons lavés (eau ou acide) présentées sur la *Figure 126* permettent de confirmer les phénomènes observés sans tout de même privilégier l'une ou l'autre des explications proposées. Outre les effets recherchés d'élimination des éléments minéraux, les différents lavages entraînent également la dissolution des résines voire une attaque des composés les moins résistants du bois (extractibles et hémicellulose notamment). Une étude de la nature des éléments extraits (via une chromatographie liquide par exemple) et la caractérisation de l'impact des lavages sur les composés du matériau (dosages cellulose, hémicelluloses et lignine) constituent des perspectives intéressantes qui permettraient d'approfondir ce domaine de recherche.

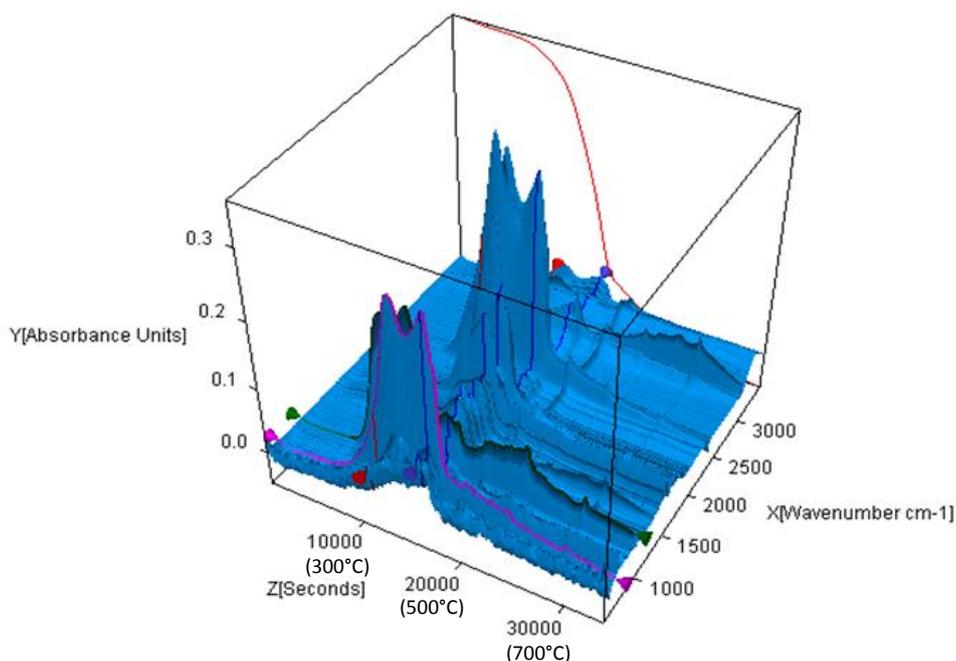
3.3. Identification des produits pyrolytiques

Dans une optique d'optimisation de la dépollution du combustible, il convient de vérifier l'impact du traitement sur l'élimination de l'azote. Deux voies sont envisageables : un bilan sur les gaz émis ou un bilan sur le charbon résiduel. Dans un premier temps, nous procéderons à une analyse qualitative des produits de la pyrolyse avec une attention particulière portée aux composés azotés. Les essais en thermobalance et ceux de référence aux cinq températures sélectionnées servent de support à cette première phase de l'étude. Les gaz émis et les goudrons formés ont ainsi été analysés respectivement par couplage thermogravimétrie / spectrométrie infrarouge / spectrométrie de masse et chromatographie phase gazeuse / spectrométrie de masse.

3.3.1. Gaz incondensables

Une représentation en trois dimensions des spectres infrarouge obtenus lors de la pyrolyse de RDS entre 25 et 800°C (1°C/mn) est donnée par la *Figure 128*. L'évolution dans le temps (et donc en fonction de la température de réaction) des quantités de gaz émises ainsi que la nature de ces derniers sont ainsi observables. Les gaz détectés, visibles sur la *Figure 129a*, (H₂O, CO, CO₂, NH₃ et HNCO) sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature ([Girods et al., 2008b; Raunier, 2003; Tan & Li, 2000]). L'azote dévolatilisé se retrouve donc sous deux formes principales dans les gaz : NH₃ et HNCO qui sont sans doute issus des phénomènes rapportés dans la revue bibliographique proposée précédemment. HCN n'a quant à lui jamais été détecté ce qui signifie que dans l'hypothèse où il ferait partie de ces gaz, les quantités sont si infimes qu'elles restent en dessous du seuil de détection des appareils de mesures. Les études bibliographiques confirment ce constat avec des productions

minimes de ce gaz pour des températures en dessous de 500°C ([Hirata et al., 1991; Jiang et al., 2010]. [Yu et al., 2007] rapportent des quantités produites entre 300 et 1000 fois inférieures à celles de NH_3 . Les autres formes d'azote détectable par la technologie infrarouge (la formation de diazote est de toute manière exclue en raison des conditions de réaction) ne sont pas présentes dans les gaz. L'aspect inerte du gaz vecteur (argon ou diazote) ne permet pas en particulier la formation d'oxydes d'azote, ce qui prouve que ces produits, observés dans le cas d'une combustion, ne sont pas primaires mais résultent des réactions oxydantes entre les précurseurs rencontrés ici (NH_3 et HNCO ainsi qu'une partie des goudrons détaillés dans la partie suivante) et l'oxygène de l'atmosphère de réaction ([Jiang et al., 2010; Tan & Li, 2000; Yu et al., 2007].



Note : les lignes de couleur renvoient aux traces reprises sur la Figure 129.

Figure 128 : Spectres infrarouge en 3 dimensions de la pyrolyse de RDS entre 25 et 800°C ($1^\circ\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$)

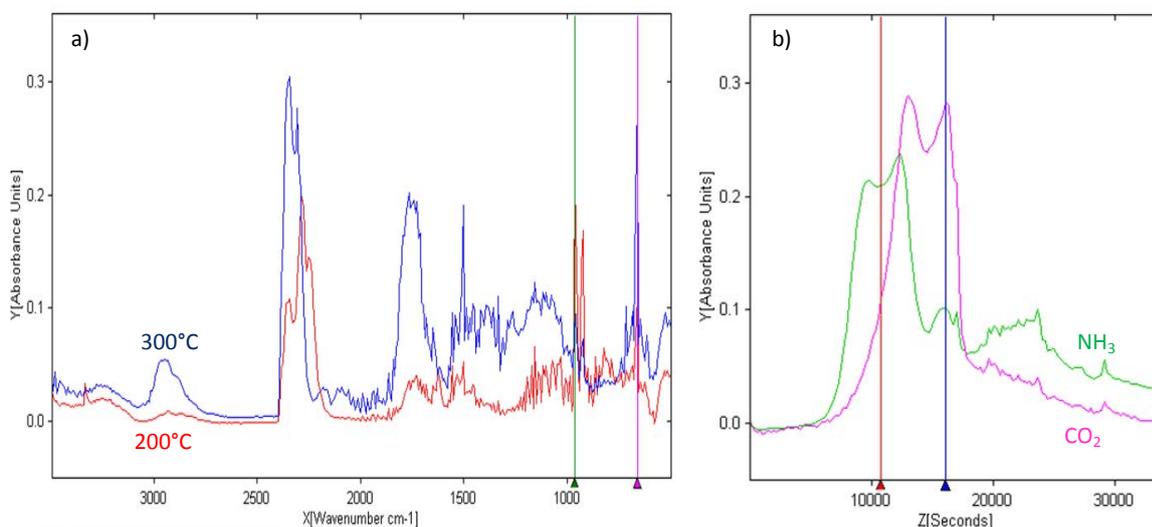


Figure 129 : Evolution du paysage spectral entre 200 et 300°C (a) et suivi des traces de CO_2 et de NH_3 (b).

La présence sur la *Figure 128* du profil de perte de masse de l'échantillon permet de constater que les pics caractéristiques des deux gaz azotés apparaissent relativement tôt dans le processus de dégradation de l'échantillon. Ce fait est confirmé par les traces de NH_3 (témoin d'une dépollution active) et de CO_2 (caractéristique d'une altération non désirée du combustible) représentées sur la *Figure 129b* d'une part et par les résultats de spectrométrie de masse (*Figure 130*) d'autre part. Le CO_2 a été sélectionné comme gaz référence pour la confrontation des traces en raison de sa détection dès les faibles températures (celles retenues pour la phase de dépollution sont inférieures à 400°C). Le phénomène observé est intéressant dans la mesure où il confirme les remarques formulées à l'issue des études thermogravimétriques (paragraphe 3.2.1) quant à la faisabilité de cette étape de dépollution.

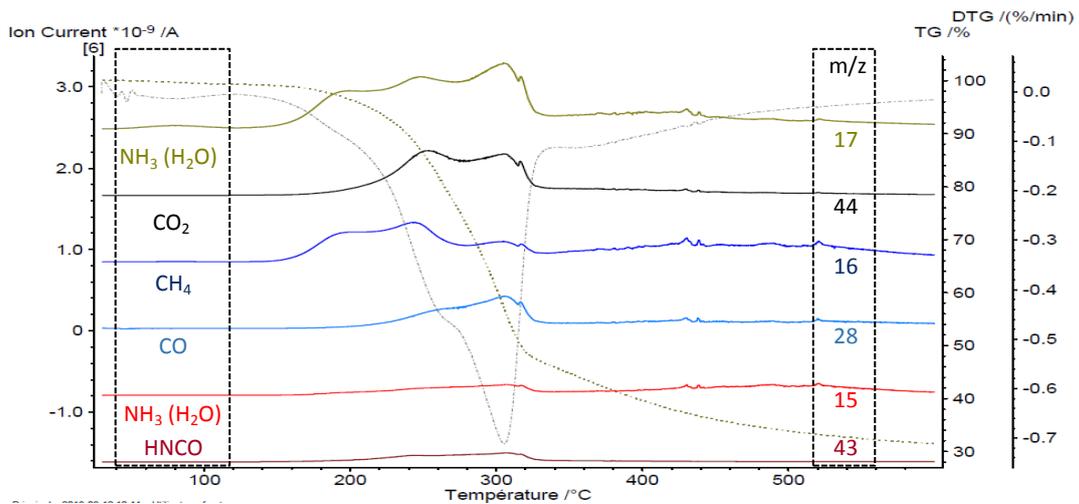


Figure 130 : Suivi des quelques masses caractéristiques de composés issus de la dégradation thermique de RDS entre 25 et 800°C par spectrométrie.

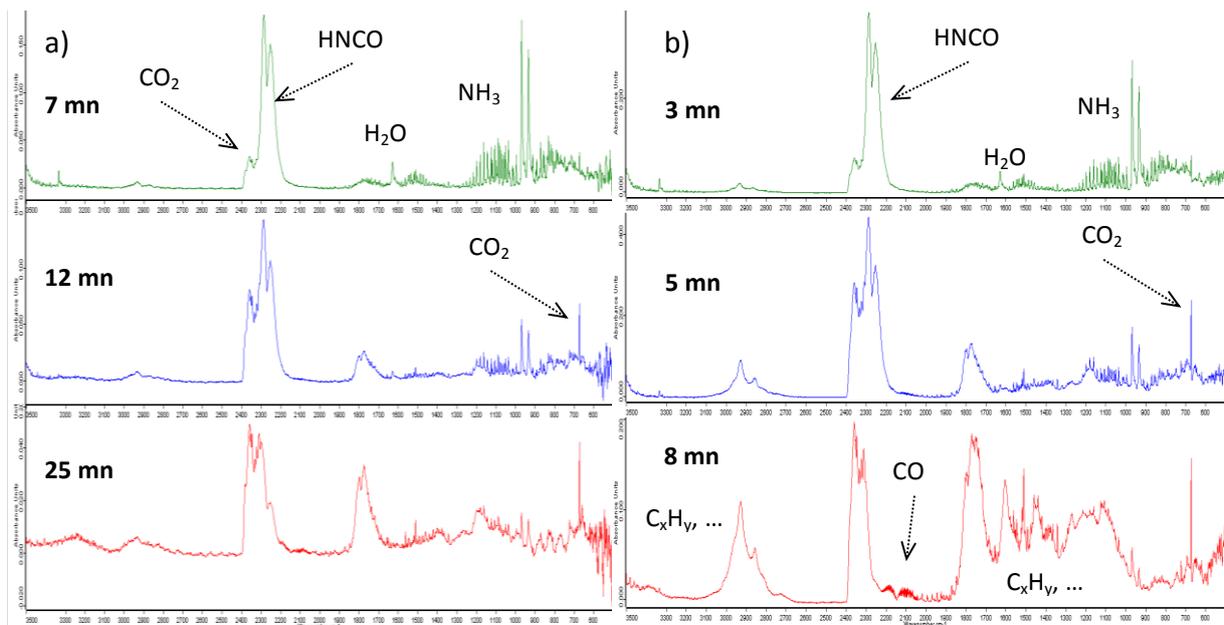


Figure 131 : Evolution des spectres infrarouge des gaz de pyrolyse du RDS à 275°C (a) et 400°C (b).

La *Figure 131* présente trois spectres infrarouge caractéristiques des émissions de gaz correspondant aux traitements de RDS à 275 et 400°C. Classés dans l'ordre chronologique de la réaction, ceux-ci correspondent de manière indicative aux émissions de gaz azotés maximales, aux émissions de CO₂ maximales et à celles d'autres composés. L'ensemble des composés cités précédemment apparaît sur cette figure avec une différence notable (entre les deux températures) située au niveau de la zone entre 1000 et 1800 cm⁻¹. A 400°C, l'existence d'un amas très garni de pics caractéristiques de différents gaz (hydrocarbures (méthane, éthane, propane...), acides organiques (acides méthanoïque, acétique,...), cétones...) devient effectivement prééminent sur le dernier spectre. Ces émissions apparaissent alors que celles des gaz azotés sont devenues faibles, ce qui traduit une dégradation avancée non nécessaire du combustible en termes d'élimination d'azote.

3.3.2. Gaz condensables

Cette partie de l'étude propose une analyse succincte de la phase condensable issue des pyrolyses du RDS à 250, 275, 300, 350 et 400°C. L'idée est de comparer les résultats à ceux de la littérature concernant le bois [Branca et al., 2003; Milne et al., 1998; Morf et al., 2002; Scholze & Meier, 2001; Vane, 2003] et d'identifier les composés azotés susceptibles de se former. Le *Tableau 21* dresse l'inventaire des principaux composés non azotés identifiés. Parmi ceux-ci, des condensables caractéristiques de l'un ou l'autre des polymères du bois sont reconnaissables (phénol ramifié tels que le syringol, guaïacol, o-crésol, eugénol [Scholze & Meier, 2001] en provenance de la lignine, furfural ou furanone issus de la cellulose ([Kawamoto et al., 2003; Moldoveanu, 2001]) dérivés terpéniques tel que limonène, etc...). La majorité d'entre eux appartiennent à la classe des goudrons primaires, ce qui est peu surprenant, étant données les températures de réactions qui restent relativement faibles.

Tableau 21 : Principaux condensables non azotés détectés par GC-MS issus de pyrolyse de RDS entre 250°C et 400 °C.

acide acétique	guaïacol / 4 éthyl-guaïacol
acide pentanoïque	limonène
benzène / 1,2,3 - triméthoxy - 5 méthyl - benzène	m- / p- / o- crésol
eugénol / iso-eugénol / Méthoxy-eugénol	acide pentanoïque
2,5 - diméthyl - furan	cyclopentanone
2(5H) - furanone / 3 - méthyl - 2(5H) - furanone / 5-méthyl - 2(5H) - furanone	phénol
furfural / alcool furfurylique	syringol

La *Figure 132* présente les composés azotés majoritaires obtenus. Ces derniers proviennent en grande partie de la dégradation des résines présentes dans le matériau initial. La comparaison avec la littérature reste difficile en raison du peu d'études consacrées aux composés condensables azotés issus de pyrolyse à basse température. De manière générale, les éléments identifiés par [Girods, 2008] figurent dans cette liste, ce qui paraît logique compte tenu des compositions relativement proches entre leurs échantillons (panneaux de particules) et ceux de cette étude. Enfin, une quantification de ces composés ne peut être réalisée sans la mise en place longue et fastidieuse d'une méthode d'étalonnage spécifique des appareils d'analyses, ce qui n'a pas été abordé dans cette étude. Cette phase pourra faire partie de travaux futurs.

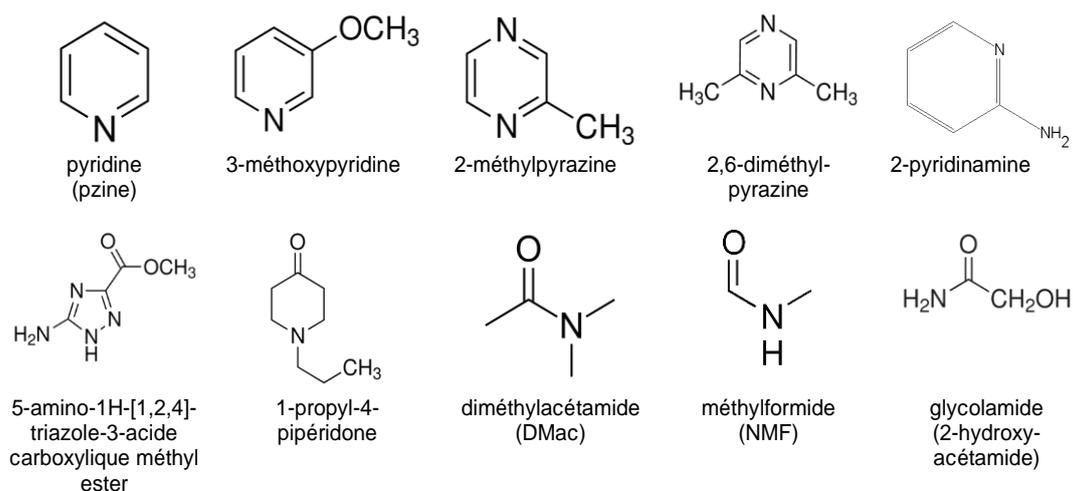


Figure 132 : Principaux condensables azotés issus de pyrolyse de RDS entre 250°C et 400 °C détectés par GC-MS.

La phase de dépollution consiste finalement en une dévolatilisation de l'élément azote sous forme de gaz (NH_3 et $HNCO$ principalement) et de goudrons azotés de différentes familles. Il convient à présent de procéder à l'optimisation de cette phase.

3.3.3. Charbons

Les charbons obtenus lors des différents essais (275, 300, 350 et 400°C) ont été récupérés et les analyses élémentaires effectuées apparaissent dans le *Tableau 22*.

Tableau 22 : Analyses élémentaires et masse résiduelle des résidus après les différents traitements

Température °C	Durée mn	% massique sur masse sèche								Bilan matière	
		C		H		N		O*		%	
Référence	-	47,5	3,6	5,8	1,0	6,9	1,1	39,8	4,4	-	-
275	7	44,8	0,6	5,2	0,7	3,4	0,4	47,7	5,8	86	3
	9	44,4	1,0	5,1	1,0	3,2	1,0	47,3	10,2	84	4
	11	44,2	0,7	5,1	0,9	3,0	0,9	47,1	7,2	81	3
	13	44,0	0,4	5,0	0,7	2,9	0,2	44,3	4,9	78	2
	30	52,9	0,2	5,7	0,6	2,7	0,6	38,3	4,3	62	1
300	6	48,9	0,1	5,6	0,5	3,4	0,5	42,2	1,3	82	3
	8	46,4	0,2	5,1	0,2	3,1	0,2	45,9	2,4	78	5
	10	38,4	1,0	4,1	0,5	3,0	0,5	55,2	10,7	74	7
	12	38,2	0,8	3,2	0,3	2,6	0,3	57,0	6,3	71	3
	30	54,0	0,6	3,2	2,0	2,8	2,0	40,0	11,9	49	2
350	4	52,2	0,8	5,7	0,9	3,5	0,9	38,7	7,3	73	3
	5	53,2	1,0	5,6	0,7	3,2	0,7	37,1	12,4	67	5
	6	53,8	1,3	3,9	1,1	3,1	1,1	36,1	4,5	63	5
	8	56,6	1,0	4,2	0,8	3,3	0,8	35,1	12,4	52	7
	30	54,0	1,5	4,2	0,4	3,4	0,4	38,4	14,8	36	3
400	3	56,2	0,6	5,4	0,4	3,4	0,4	35,0	6,5	62	5
	4	56,4	0,3	4,7	0,7	3,6	0,7	35,4	6,6	47	7
	5	56,7	0,9	3,7	1,4	4,4	1,4	35,2	13,8	37	5
	6	54,2	1,2	3,2	1,9	4,1	1,9	38,5	17,0	34	2
	30	56,0	3,0	3,1	1,7	3,5	1,7	37,4	11,7	31	1

* les valeurs de l'oxygène sont calculées par différence.

Note : les valeurs en gras correspondent aux valeurs moyennes, celles en italique aux écarts types.

Les écarts relatifs pour les valeurs concernant l'hydrogène, l'azote et l'oxygène (par différence pour le dernier) atteignent quelque 20% de la valeur moyenne. Deux raisons liées en sont certainement à l'origine : une hétérogénéité dans le matériau due à sa fabrication qui s'exprime d'autant plus par la faible masse de l'échantillon (de l'ordre de quelques milligrammes) nécessaire aux analyses. Ceux concernant le carbone, plus faibles (environ 2% de la valeur moyenne), s'expliquent sans doute par les quantités plus importantes de cet élément dans le matériau initial.

Les tendances qui se dessinent permettront cependant de calculer de manière satisfaisante les taux d'élimination des éléments C, H et N (O par différence) pour caractériser chaque type de traitement. Ces taux seront obtenus en considérant le bilan matière de chacune des réactions, également reporté dans le tableau.

3.4. Optimisation de la dépollution

Il s'agit, pour cette partie de l'étude, d'optimiser les paramètres de la pyrolyse en termes de durée et de température de traitement en fonction d'un critère de dépollution. Le but principal de l'ensemble du procédé proposé étant une valorisation énergétique « propre » du RDS, il convient de lier à ce critère celui d'une altération massique (et donc énergétique) minimum de ce qui servira de combustible dans la seconde étape. Cette optimisation selon ces deux contraintes fait l'objet du présent paragraphe.

3.4.1. Choix et suivi d'un traceur (ammoniac)

Parmi les produits azotés dévolatilisés, l'acide isocyanique reste difficilement quantifiable. Son état très instable rend effectivement l'opération d'étalonnage complexe et incertaine. [Raunier, 2003] propose une méthode de synthèse de ce gaz par décomposition thermique de l'acide cyanurique mais les opérations sont délicates et les différentes opérations requièrent quelques précautions de manipulation (pyrolyse à 700°C puis sublimation sous vide) qui conduisent à de fortes incertitudes. D'autres méthodes existent dans la littérature ([Ashby & Werner, 1965; Fujimoto et al., 1982], etc...) mais la pureté reste difficile à apprécier. La quantification des goudrons nécessite, comme mentionné dans le paragraphe précédent, la mise en place d'une méthode d'étalonnage. L'unique élément exploitable de façon sûre en tant que traceur de l'élimination de l'azote de l'échantillon dans nos conditions est donc l'ammoniac émis dans les gaz de pyrolyse.

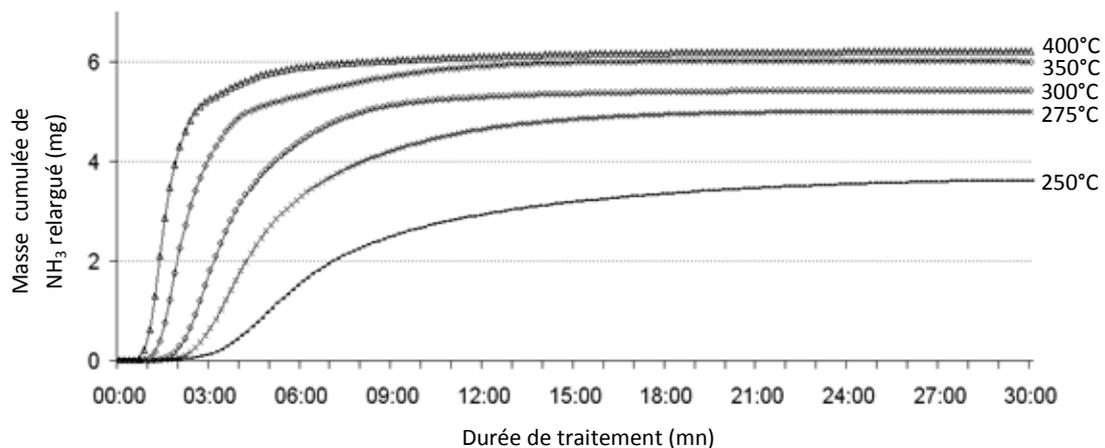


Figure 133 : Evolution de la masse d'ammoniac émise lors des différents traitements.

La *Figure 133* donne l'évolution de la masse d'ammoniac émise sous pyrolyse pour les cinq températures retenues. Les profils représentés mettent en évidence l'apparition de plateaux révélant le caractère temporaire des émissions du gaz. Les durées de traitement nécessaires à l'atteinte de ces plateaux sont d'autant plus faibles que les températures sont élevées. Celui de la pyrolyse à 250°C semble d'ailleurs inexistant en raison de l'étalement dans le temps des émissions. On remarque d'ailleurs dans ce cas que la quantité d'ammoniac éliminée reste faible par rapport à celles avec des conditions de températures supérieures : 3,5 mg contre 5 à 6 mg dans les autres cas pour un échantillon de RDS de 0,5g. Le faible impact de la température sur les quantités d'ammoniac émises (cas à 250°C mis à part) est d'ailleurs notable, puisque celles-ci ne varient que de l'ordre de 15% entre les deux températures extrêmes (275 et 400°C). Des conclusions similaires ont été formulées par [Girods et al., 2008a, 2008c] à partir de panneaux de particules.

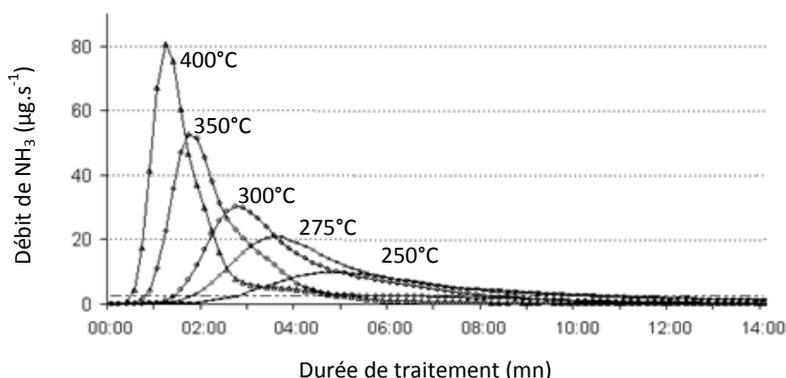


Figure 134 : Evolution du débit d'ammoniac dans les gaz de pyrolyse en fonction des paramètres de traitement.

La Figure 134 permet de suivre l'évolution des débits volumiques d'ammoniac dans les gaz de pyrolyse pour chaque température. Les durées de traitement pour lesquelles les valeurs maximales sont atteintes dépendent comme prévu de cette température (en lien avec les courbes de masse Figure 133). Un facteur 8 existe entre ces valeurs selon que la réaction se déroule à 250 ou à 400°C, ce qui confirme bien une dévolatilisation plus rapide à plus haute température. Les durées de traitement nécessaires à l'atteinte d'une valeur seuil de débits d'ammoniac (fixée à $2.5 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) une fois le pic d'émission franchi sont déterminées et apparaissent en caractères gras dans le Tableau 23. Ce sont ces valeurs qui seront retenues pour les essais suivants.

Tableau 23 : Durées de traitement étudiées en fonction de la température.

Paramètres de traitement	
Températures (°C)	Durées étudiées ^a (min)
250	8 ; 10 ; 12 ; 14 ; 30
275	7 ; 9 ; 11 ; 13 ; 30
300	6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 30
350	4 ; 5 ; 6 ; 8 ; 30
400	3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 30

a : les valeurs en caractères gras sont celles correspondant au seuil de $2.5 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ du débit volumique d'ammoniac dans les gaz de pyrolyse

A l'issue de cette première phase, la pyrolyse à 400°C semble la plus efficace en termes d'élimination d'azote puisqu'elle permet à la fois une dévolatilisation rapide et en quantité supérieure à celles aux températures plus faibles. Les résultats ont également permis d'écarter le traitement à 250°C en raison d'un profil d'élimination peu intéressant. Les tests menés dans la suite introduisent une confrontation entre ces premières observations et les pertes massiques de futur combustible qu'elles entraînent.

3.4.2. Taux d'élimination d'azote vs taux de dégradation massique de la matière

La Figure 135 présente les résultats obtenus à l'issue des traitements considérés en termes de bilans matière et élémentaire. Chaque diagramme apparaît en fonction de la température de traitement et de sa durée. Le centre fait apparaître le bilan matière avec la part restante (en plein) indiquée en %. Le pourtour propose le bilan élémentaire en C, H, N et, par différence, O. La part restante est de nouveau représentée en plein et précisée en % excepté pour l'oxygène, qui englobe la part des inorganiques, d'où les impressions de taux constants aux faibles températures.

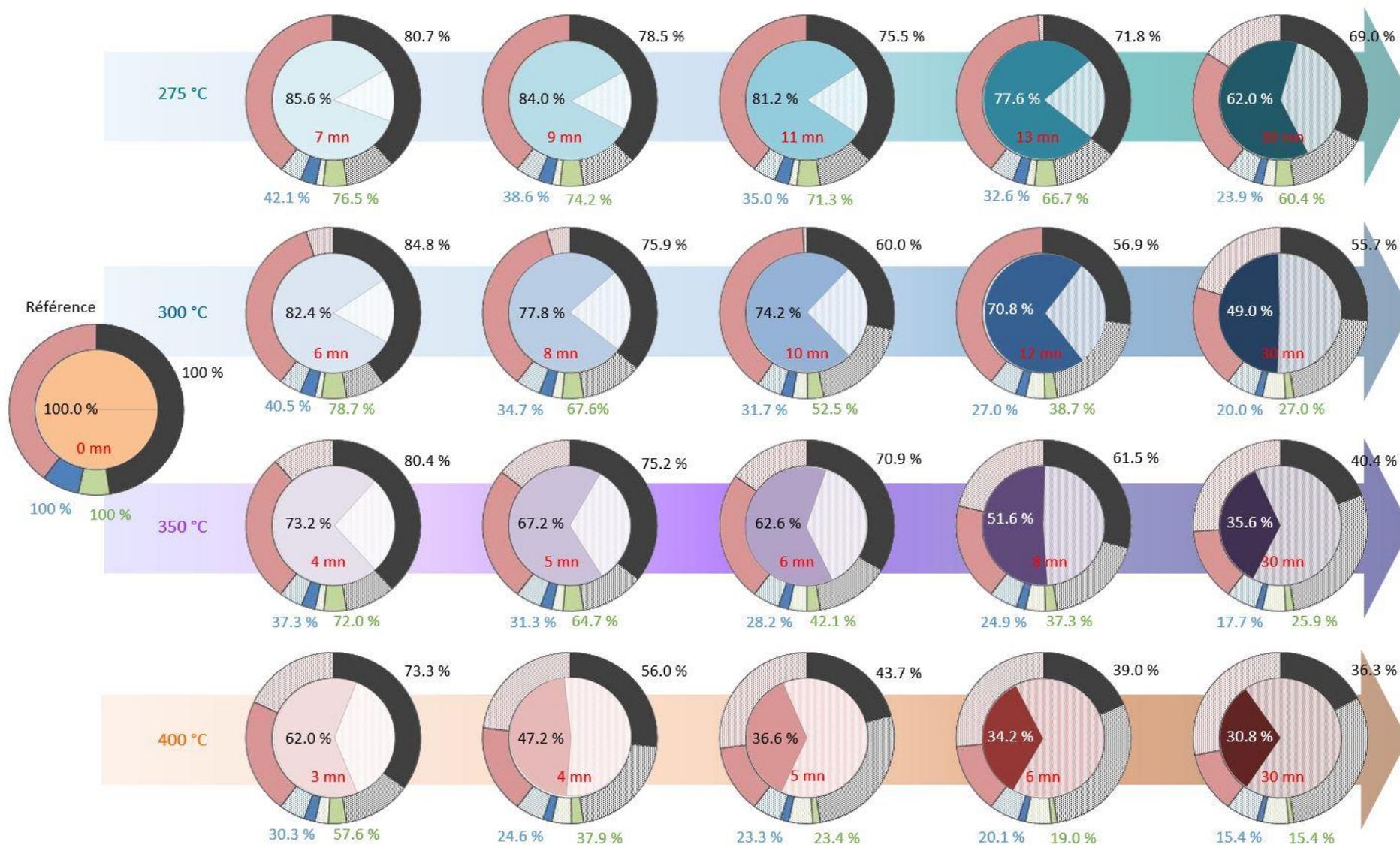


Figure 135 : Bilans matière et élémentaire de chacun des traitements testés.

De manière générale, l'élimination de l'azote par les différents traitements réalisés s'échelonnent entre 60 et 85 %, ce qui confirme le faible impact de la température observé précédemment. Dans un même temps, les taux d'élimination des autres éléments vont de 15 à 60% pour C et de 20 à 80% pour H. Ces taux ne sont a priori pas très élevés en comparaison de ceux concernant l'azote mais la dévolatilisation de ces éléments, qui se déroule sous forme de gaz combustibles (CO, CH₄...), témoigne de pertes énergétiques non souhaitées lors de cette première phase. Ce phénomène se manifeste entre autre par des pertes de masse plus conséquentes en fonction de la température et de la durée du traitement. La *Figure 136* propose une confrontation directe entre le taux d'élimination d'azote et celui de perte de masse. Dans les conditions testées, le taux de dégradation s'étend de 15 à 70%. En d'autres termes, une élévation de température de 275 à 400°C entraîne une augmentation du taux d'élimination d'azote d'environ 40% alors que celui de perte de masse croît de 370%.

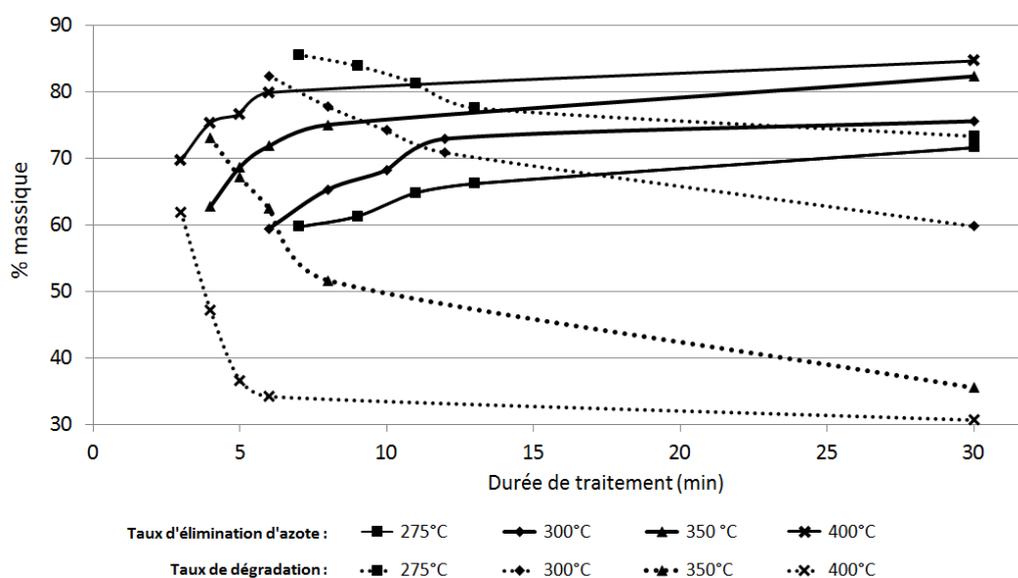


Figure 136 : Effets de la durée et de la température sur l'efficacité de traitement en termes d'élimination d'azote (ligne continue) et de masse résiduelle de l'échantillon après traitement (lignes en pointillés).

La *Figure 137* récapitule le devenir de l'azote initialement présent dans l'échantillon pour l'ensemble des cinq durées pour les cinq températures de traitement. La part sous forme d'ammoniac provient de l'analyse des gaz précédemment détaillée, celle restante par analyses élémentaires des différents charbons et celle intitulée « autre forme » est obtenue par différence. Un seuil arbitraire d'élimination de l'azote a été fixé à 65%. Ces conditions permettent à la fois de confirmer la mise à l'écart du traitement à 250°C et de déterminer la durée caractéristique pour chacun des quatre autres. Les valeurs retenues ont été encadrées sur la *Figure 137* qui permet en outre de mettre en évidence la faible part d'élimination de l'azote sous forme d'ammoniac dans chaque cas (entre 10% et 20% de l'azote éliminé, selon les traitements). Ces proportions diffèrent de celles obtenues par [Girods, 2008], avec des fractions d'ammoniac plus faibles laissant envisager des émissions principalement sous forme d'H₂NCO. Les ordres d'importance sont conservés avec une minorité de la part ammoniacale également relevée par [Jiang et al., 2010]. [Tan & Li, 2000] obtiennent cependant des proportions inverses entre ces deux principaux gaz certainement en raison de conditions opératoires différentes (température entre 600 et 1000°C).

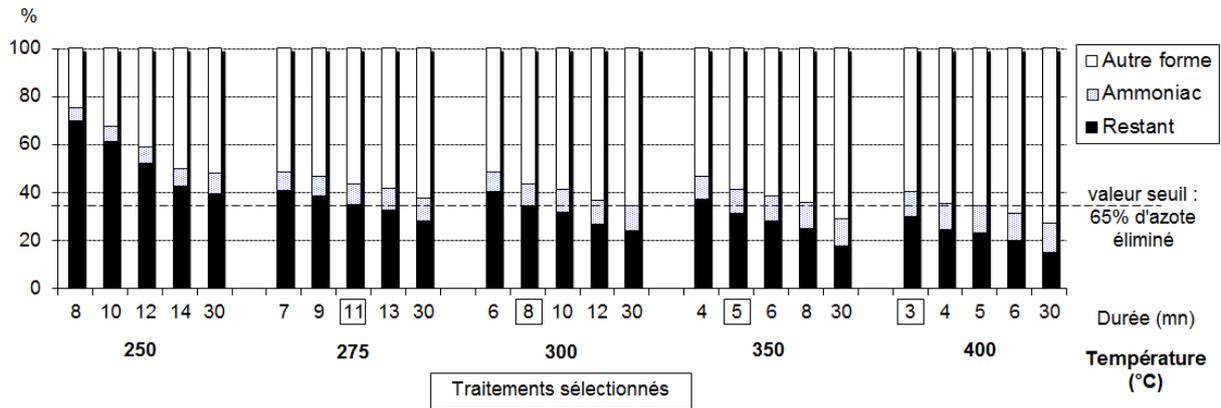


Figure 137 : Devenir de l'azote à l'issue des différents traitements pyrolytiques

A l'issue de cette seconde phase, les paramètres [température ; durée de traitement] d'optimisation de la phase de dépollution ne sont plus qu'au nombre de quatre : [275 ; 11], [300 ; 8], [350 ; 5] et [400 ; 3]. Les tests calorimétriques effectués dans la dernière phase vont permettre d'intégrer la notion complémentaire de conservation maximale d'énergie à considérer dans cette recherche d'optimisation des paramètres de traitement pour ne conserver que le couple [température ; durée] le plus approprié pour la suite de l'étude.

3.4.3. Aspect énergétique

Les pertes énergétiques entraînées par les différentes configurations de traitements sélectionnés précédemment ont été obtenues par analyses calorimétriques des résidus solides. Les résultats apparaissent sur la Figure 138. Les taux de dégradation massique ont été ajoutés sur cette figure pour confirmer le rapprochement entre perte de masse et perte d'énergie effectué dans la phase antérieure. Ces pertes de masses s'échelonnent finalement de 20% à 40%, alors que celles énergétiques croissent de 10% à 20%. Il apparaît par conséquent que le traitement à plus faible température (275°C) permet d'obtenir le meilleur compromis entre élimination d'azote et conservation énergétique.

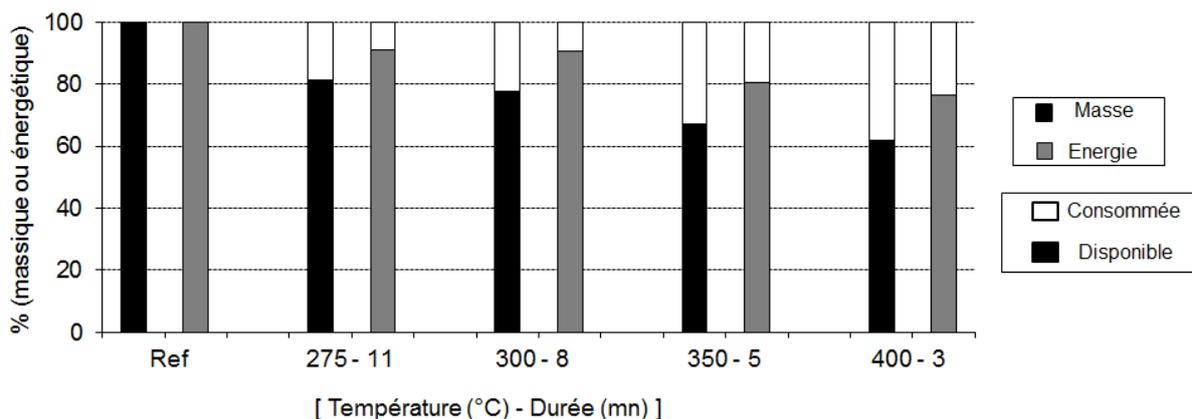


Figure 138 : Bilans matière et énergétiques des résidus solides des différents traitements.

Cette partie de l'étude a permis l'optimisation de la phase de dépollution du RDS qui consiste, dans les conditions opératoires utilisées, en une pyrolyse à 275°C pendant 11 mn. Le passage sur un réacteur à fonctionnement semi-continu est alors envisageable dans un but de production en grande quantité de combustible dépollué, constituant la matière première des différentes voies de valorisation du procédé. Avant de présenter cette production à l'échelle supérieure, les deux

paragraphes suivants proposent respectivement une variante de méthode de suivi de dépollution, par analyse infrarouge des résidus pyrolytiques et une tentative d'amélioration de la compréhension du devenir de l'azote au cours des différents traitements en utilisant la méthode de Kjeldahl.

3.4.4. Observations par spectrométrie infrarouge en phase solide

En guise d'ouverture à l'issue de cette première partie, la suggestion de deux méthodes complémentaires de caractérisation de l'efficacité du traitement est proposée. La première est fondée sur l'analyse infrarouge solide et propose une étude à partir des spectres des résidus solides obtenus dans les différentes conditions de dépollution présentées précédemment. L'objet de la seconde est d'obtenir un bilan plus précis de l'élément azote en tentant de dessiner une distribution de ce dernier parmi les produits pyrolytiques.

Le premier travail concernant l'étude infrarouge est présenté par la *Figure 139* et la *Figure 140*. Il consiste en la reconnaissance de l'ensemble des liaisons caractéristiques de groupes fonctionnels sur les spectres du bois et du RDS bruts. Il permet notamment de déceler la présence d'éléments spécifiques aux constituants du bois (*Figure 139*), avec par exemple les étirements des liaisons C-H hors du plan des noyaux aromatiques de la chaîne cellulosique, les déformations du squelette de la lignine, les étirements C=O de l'holocellulose, etc...

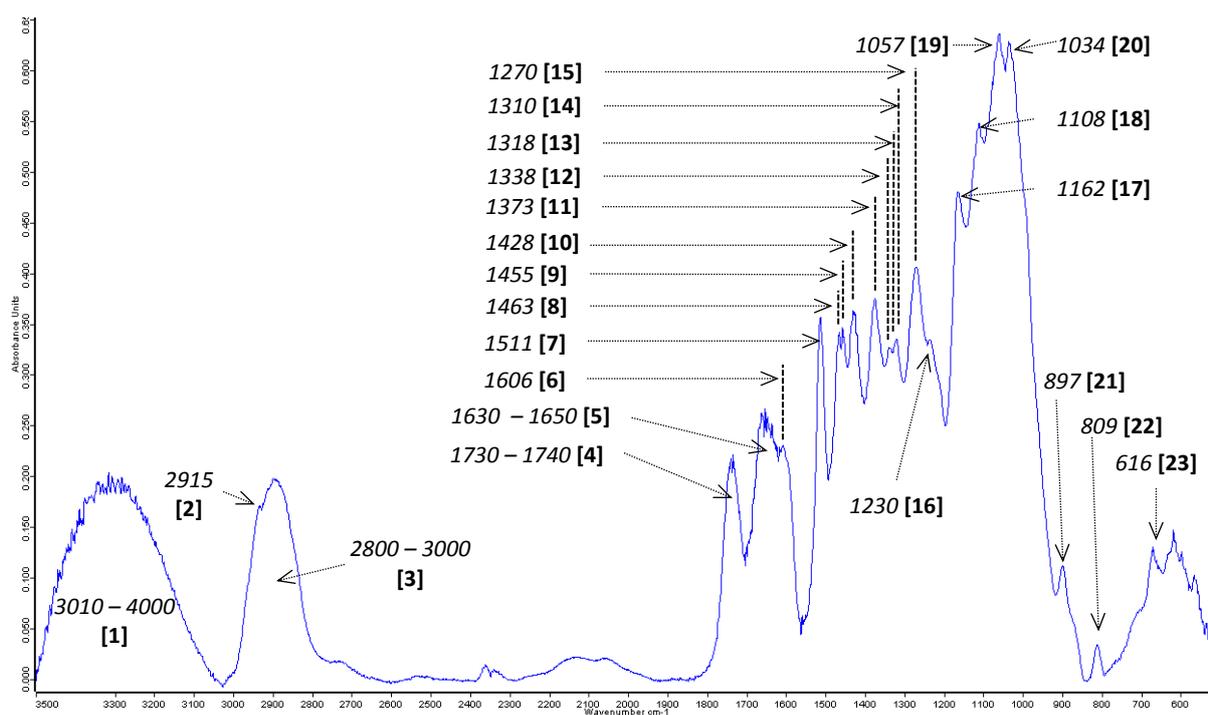


Figure 139 : Bandes caractéristiques d'un spectre infrarouge en phase solide d'un échantillon de bois.

Tableau 24 : caractéristiques des zones (pics) repérées sur la *Figure 139*.

Repérage (<i>Figure 108</i>)	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Caractéristiques
[1]	3010 - 4000	Liaisons O-H
[2]	2915	Etirement asymétrique des groupes méthoxy
[3]	2800 - 3000	Liaisons C-H groupes méthyle et méthylène Etirements des liaisons C=O
[4]	1730-1740	Hc : dans les xylanes Hlc : dans les cétones, esters et groupes carbonyles
[5]	1630-1650	Etirement des liaisons C=O des cétones
[6]	1606	(aromatique conjugué)
[7]	1511	Vibration du squelette aromatique de la L
[8]	1463	Déformation des liaisons de CH ₂ dans la L et les xylanes
[9]	1455	Déformation C-H dans la L et les Hc
[10]	1428	Etirement des liaisons C-H du squelette aromatique dans le plan
[11]	1373	Etirement des liaisons C-H aliphatiques dans les groupes méthoxy et phénol
[12]	1338	Déformation des liaisons CH ₂ et C-O-H
[13]	1318	Condensation des unités guaïacyl et syringyl étirement des unités syringyl et liaisons CH ₂ dans la C
[14]	1310	Déformations des liaisons C-H
[15]	1270	Vibration des unités guaïacyl
[16]	1230	Vibration des unités guaïacyl, étirement des liaisons C-O de la L
[17]	1162	Etirements des liaisons C-O-C dans les pyranoses C=O dans les groupes aliphatiques
[18]	1108	Etirement antisymétrique des noyaux
[19]	1057	Cercles aromatiques de la L
[20]	1034	Liaisons C-O des alcools primaires
[21]	897	Etirement des liaisons C-H hors du plan des noyaux aromatiques (chaîne de C)
[22]	809	Liaisons C-H aromatiques dans le plan
[23]	616	Déformations des liaisons C-H

La *Figure 140* propose le spectre correspondant au RDS. Les 80% de bois de la constitution du matériau expliquent les nombreuses similarités entre celui-ci est celui du bois. Parmi les différences qui apparaissent, la zone située entre 1530 et 1570 cm⁻¹, relative aux groupes amines de la mélamine (ayant réagi ou non) et amides en provenance de l'urée ayant réagi (le pic en cas de non réaction est plus prononcé), reste la plus importante. On peut remarquer également la disparition du pic à 1230 cm⁻¹ caractéristique de la présence de lignine de résineux (cf tableau) apparemment englobé dans le pic à proximité (1270 cm⁻¹) ainsi que la présence d'un second pic dans la région entre 780 et 820 cm⁻¹, caractéristique des groupes -CH₂.

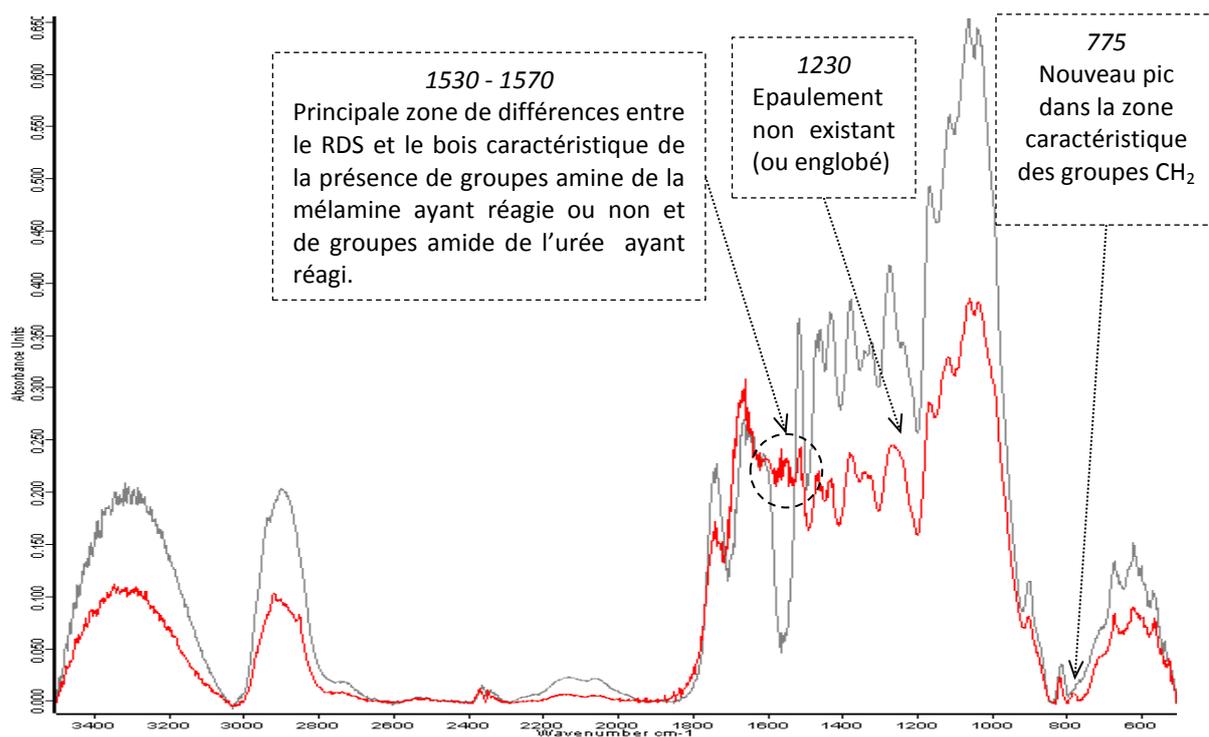


Figure 140 : Comparaison des spectres infrarouge en phase solide du bois et du RDS.

Le principal inconvénient de l'analyse infrarouge solide reste sans doute l'impossibilité d'appliquer avec précision un caractère quantitatif. Il est principalement dû à l'hétérogénéité de l'échantillon au sein de la pastille de KBr. Nous avons néanmoins tenté de mettre en place une méthode de quantification relative entre les résidus solides ayant subi les différents traitements aux cinq températures et durées détaillées précédemment. L'idée est d'intégrer les zones caractéristiques des composants du bois et ceux caractéristiques du RDS (notamment des résines) apparaissant sur la *Figure 141* et d'étudier l'évolution du rapport entre eux en fonction des conditions de traitements.

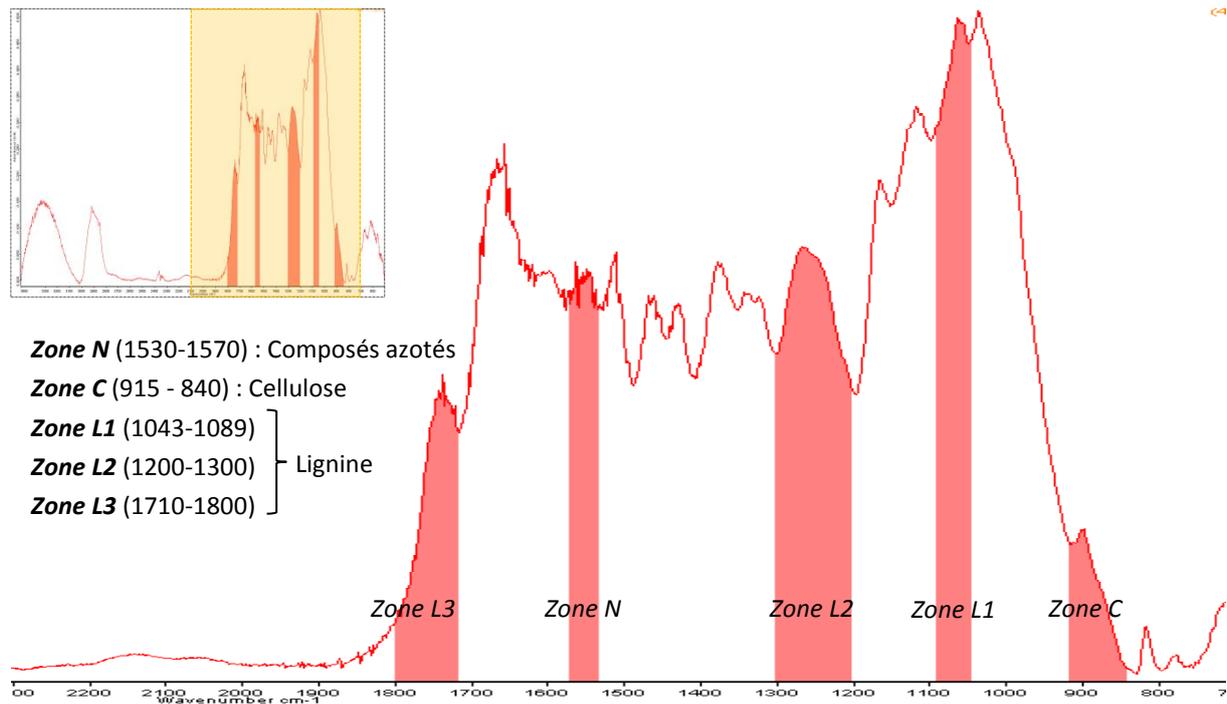


Figure 141 : Visualisation et correspondance des différentes zones sélectionnées sur le spectre.

Les rapports des zones figurant dans le tableau ont été calculé dans chacun des cas en utilisant une intégration identique (entre une ligne référence commune et la courbe dans les zones considérées) et reportés sur la *Figure 142*. Les valeurs concernant le bois et le RDS sains, également représentées, sont repérées par les jonctions en pointillés qui n'ont d'autre but que celui de situer chacun des échantillons par rapport à ces deux références. Dans de telles conditions et en particulier en considération des barres d'écart relatifs reportées, il serait peu prudent de tenter d'avancer des explications ne serait-ce que semi-quantitatives. Les tendances observables sur les différentes zones d'agrandissement restent cependant intéressantes et suggèrent qu'avec un traitement à faible température, la diminution du taux d'azote accompagnée d'une stabilité relative des liaisons caractéristiques de la lignine et de la cellulose aboutissent à l'indice de rapport le plus faible et donc le plus proche de celui du bois. Des conditions de températures plus sévères (350 et 400°C) provoquent la dégradation desdites liaisons (davantage dans le cas de la cellulose) pour un taux d'azote sensiblement identique (cf paragraphe précédent) avec comme résultat des rapports plus importants se rapprochant de nouveau du RDS sain. Le phénomène précédemment observé à 250°C semble se confirmer ici avec des indices toujours situés au-delà de ceux de 275°C. Ces tendances générales résument finalement bien l'objectif de cette première phase : obtenir un combustible à partir de RDS se rapprochant au maximum du bois sain. Elle conforte par la même occasion les conditions de traitement retenues pour la suite de l'étude, en réponse aux deux critères imposés en termes de dépollution et de conservation énergétique.

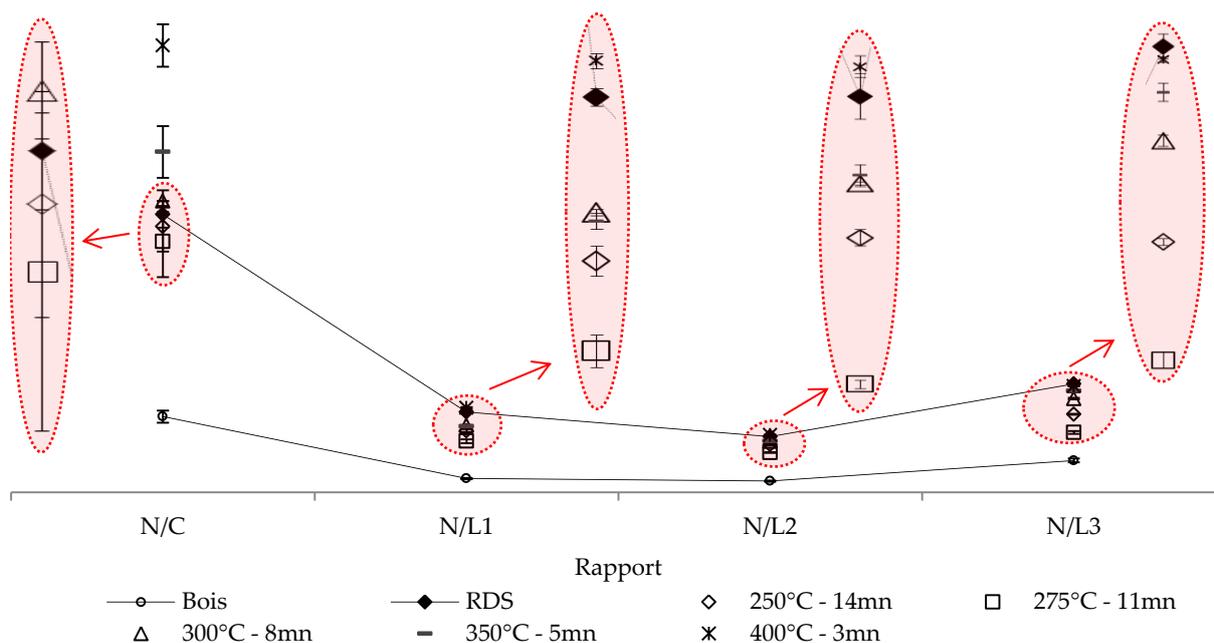


Figure 142 : Rapports entre l'aire de la zone spectrale relative aux composés azotés (N) et l'un des constituants du bois (cellulose (C), lignine (L1, L2 et L3)) dans des combustibles ayant subi différents traitements.

3.4.5. Bilan sur l'azote par la méthode de Kjeldahl

L'objectif de la détermination des quantités d'azote dans les différents produits des traitements du RDS vise à établir un bilan de cet élément plus précis que celui obtenu par les analyses précédentes (Figure 137). Dans un premier temps, le protocole proposé au paragraphe 2.3.3 a été appliqué à du RDS broyé non traité. Le **Tableau 25** présente la confrontation entre les résultats ainsi déterminés (à partir de différentes masses initiales d'échantillon) et ceux issus des analyses élémentaires. L'écart entre les deux est d'environ 6% avec une tendance de valeurs supérieures dans le cas de la méthode de Kjeldahl.

Tableau 25 : Teneur en azote dans le RDS référence.

Essai	masse mg	V acide mL	C acide mol/L	m Azote mg	Teneur azote %	Moyenne %	Ecart type -
ref-1	190,3	10,18	0,05	14,252	7,5	7,3	0,3
ref-2	205,9	9,86	0,05	13,804	6,7		
ref-3	166,1	8,97	0,05	12,558	7,6		
ref-4	411,9	21,78	0,05	30,492	7,4		
ref-5	401,4	21,42	0,05	29,988	7,5		
ref-6	403,9	21,11	0,05	29,554	7,3		
moyenne analyses élémentaires						6,9	

La **Figure 143** présente les résultats obtenus dans les différentes configurations de traitement. Chaque graphique comporte trois représentations (référéncées 1, 2 et AE) : la première correspond à l'application de l'intégralité de la méthode de Kjeldahl sur l'échantillon alors que seules les étapes de digestion/titration ont été appliquées aux condensats dans le cas de la seconde et la troisième reporte à titre comparatif les valeurs issues

des analyses élémentaires. D'une manière générale, la méthode mise au point (avec ou sans minéralisation des condensats) permet de retrouver entre 60 et 95% de l'azote.

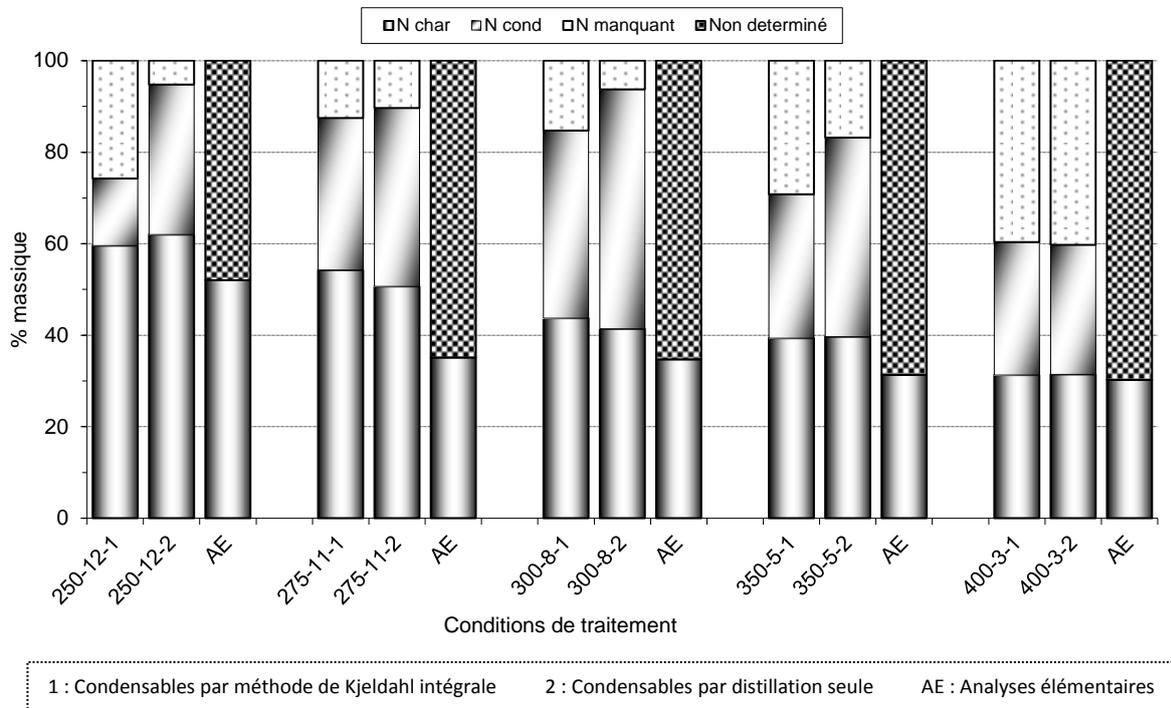


Figure 143 : Distribution de l'azote dans les produits de pyrolyse par la méthode de Kjeldahl.

La Figure 144 présente les moyennes et écarts types pour l'ensemble des déterminations de l'azote dans les charbons, par la méthode de Kjeldahl et sa variante, pour chaque configuration. Du fait d'une homogénéité de l'échantillon plus importante liée à une sévérité de traitement croissante (en termes de température notamment), on assiste à une diminution de cette valeur lorsque la température de la réaction est plus élevée. Elle s'étend ainsi de 3.5 à 0.5% entre 250 et 400°C. Les valeurs moyennes indiquées, représentant finalement l'azote restant dans le combustible à l'issue des traitements, s'échelonnent entre 60 et 30 % et montrent une variation d'une configuration à l'autre supérieure à celle obtenue par les analyses élémentaires. Celle-ci s'explique par les points présents sur la Figure 144 qui matérialisent les écarts relatifs entre ces deux valeurs (Kjeldahl/analyses élémentaires). En effet, cet écart tend à diminuer au fur et à mesure que les conditions de traitement sévissent. A basses températures, la méthode de Kjeldahl fournit des valeurs jusqu'à 50% plus importantes que celles provenant des analyses élémentaires. L'explication, peu évidente, réside potentiellement dans l'hétérogénéité du matériau, amplifiée par des prises d'essais différentes dans les deux méthodes (entre 100 et 250 mg pour celle de Kjeldahl contre quelques mg dans le cas des analyses élémentaires). Il est cependant intéressant de constater des valeurs similaires à la fois inter et intra méthode(s) et d'une configuration de traitement à l'autre pour les températures les plus importantes rappelant le caractère indépendant entre cette température et l'efficacité en termes d'élimination d'azote observé précédemment.

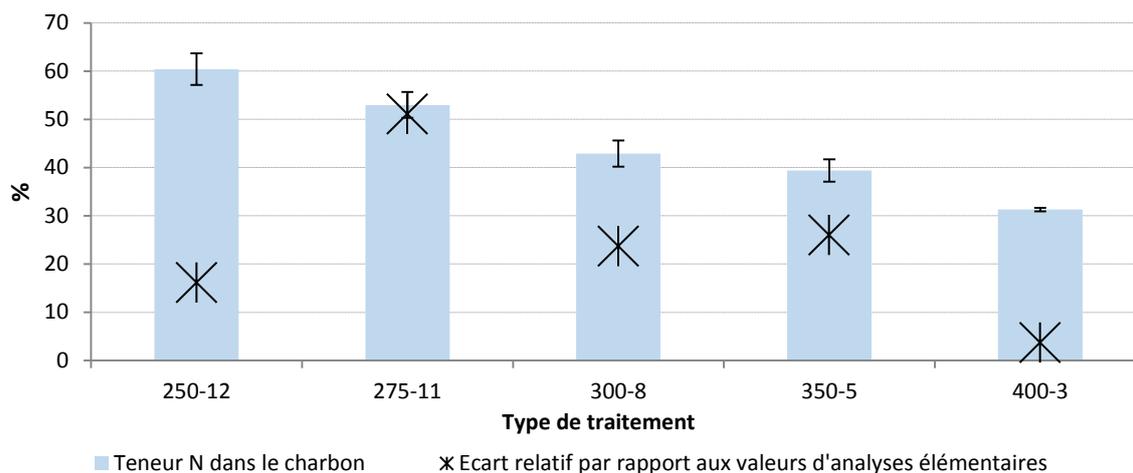


Figure 144 : Détermination de l'azote dans les charbons et comparaison avec les valeurs des analyses élémentaires.

La *Figure 145* concerne la détermination de l'azote dans les condensables. Les valeurs moyennes et écarts types sont représentés pour chaque traitement en fonction de l'application intégrale ou non de la méthode de Kjeldahl. La tendance générale est identique dans les deux cas avec l'existence d'une valeur maximale de détection pour la configuration [300 °C – 8 mn]. Les valeurs inférieures, de part et d'autre de cet optimum, s'expliquent potentiellement de deux manières : soit une présence moins importante de composés azotés en raison d'une production plus faible dans le cas des traitements à basses températures soit l'existence sous formes différentes de ces composés plus difficilement détectables par la méthode utilisée (essentiellement pour les températures supérieures). Une analyse des composés en solution serait en mesure de confirmer cette dernière hypothèse.

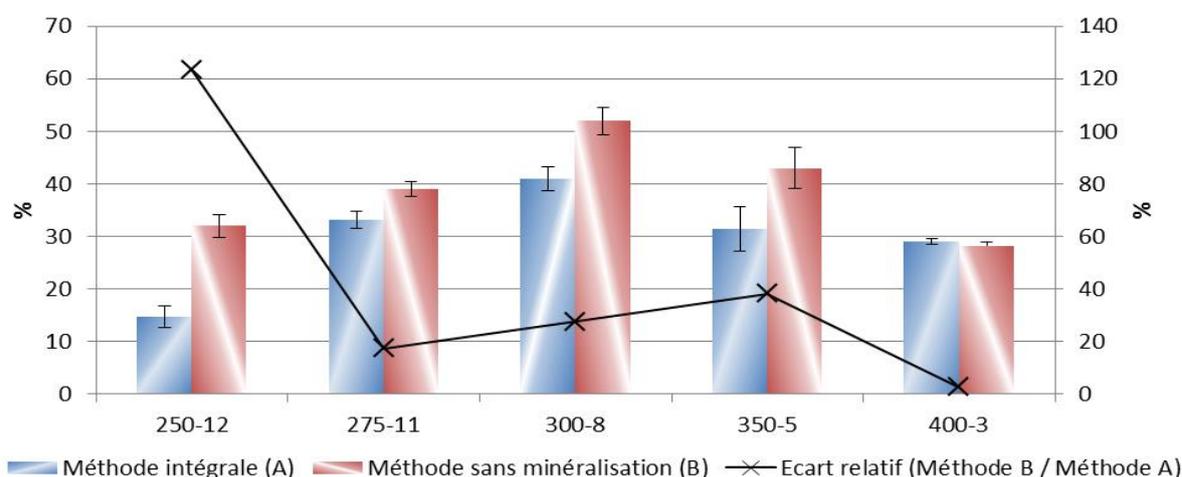


Figure 145 : Détermination de l'azote dans les condensables par la méthode de Kjeldahl.

Les différences obtenues entre les deux méthodes de Kjeldahl sont mises en évidence par le critère d'écart relatif apparaissant à travers la courbe de la *Figure 145*. L'impact de la minéralisation semble plus fort dans les conditions de traitement à basses températures avec des valeurs de 20 à 120 % plus importantes obtenues dans le cas de distillation directe. Les composés azotés piégés semblent ainsi s'évaporer lors de la minéralisation, ce qui sous-entend des conditions (de durée ou de température) trop sévères. Le critère

d'éclaircissement de la solution, suivi lors de cette phase à partir de solide, est effectivement moins précis puisque la coloration de l'échantillon initial renfermant les condensats est moins prononcée. L'écart relatif, très faible, pour le traitement à 400°C exclut quant à lui un problème de perte d'azote due à la minéralisation et semble confirmer l'hypothèse précédemment exposée consistant en un manque d'efficacité de la méthode en fonction de la nature des composés présents.

Les adaptations de la méthode générale de Kjeldahl ont permis de réaliser des bilans sur l'élément azote dans chacune des configurations de dépollution testées. Les différentes distributions de produits montrent des tendances similaires à la méthode par analyses élémentaires, notamment en considérant l'azote restant dans le combustible mais le lien apparent entre la nature des composés azotés (en fonction du traitement) et l'efficacité de la méthode de Kjeldahl relevé à maintes reprises dans la littérature semble avoir des influences non négligeables sur les répartitions obtenues.

3.5. Production sur un pilote à fonctionnement semi-continu

3.5.1. Présentation du dispositif

Une fois les conditions de dépollution déterminées sur le banc d'essais à l'échelle du laboratoire, un pilote à fonctionnement semi-continu, a été conçu et réalisé. Il s'agit d'une part d'étudier la faisabilité de la transférabilité des résultats obtenus précédemment, avec la mise en place de techniques de contrôle de l'efficacité de dépollution, et d'autre part, de constituer un stock homogène et suffisant d'échantillons traités pour la seconde étape du procédé proposé. Le principe de l'installation apparaît sur le schéma de la *Figure 146*.

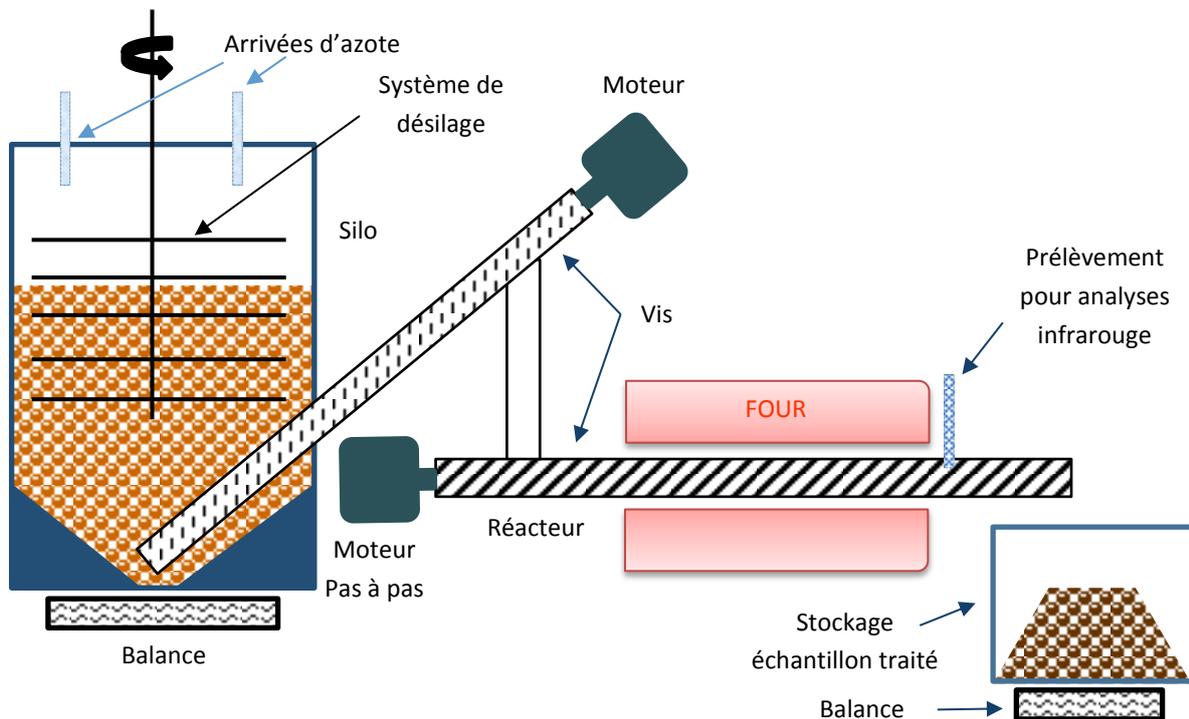


Figure 146 : Schéma de principe du pilote.

L'ensemble se compose d'une partie silo d'environ 0.3 m³ (zones mortes comprises) assurant plusieurs heures de fonctionnement. Ce silo, fermé de manière étanche, comprend une arrivée d'azote répartie en plusieurs points permettant de l'inertier et servant de gaz vecteur sur l'ensemble de l'installation. Le débit est

fixé à 10L.mn^{-1} pendant 30mn pour la phase d'inertage puis à 5L.mn^{-1} durant la phase d'essais. Le couvercle, constitué d'une plaque de PVC transparente, permet de suivre le désilage des particules et offre un accès étanche pour le passage d'un outil aidant à cette fonction. Ce premier ensemble est intégralement désolidarisé du reste par l'intermédiaire d'un conduit flexible permettant de suivre de manière continue la variation de masse par l'intermédiaire d'une balance. Les particules sont convoyées par une première vis d'Archimède mue par un moteur dont les temps de repos et de fonctionnement sont régis par une temporisation. Ce système permet de gérer la zone de stock tampon située en contre-bas, reliée par le conduit flexible cité précédemment. Les échantillons sont ensuite insérés dans le réacteur par une seconde vis d'Archimède mise en rotation par un moteur pas à pas. Une partie de ce réacteur est enclavé dans un four permettant d'obtenir la température désirée. L'asservissement de ce dernier est réalisé par l'intermédiaire d'un thermocouple situé à fleur de la paroi intérieure du réacteur (pour éviter tout contact avec la vis) en son centre. Un second thermocouple de sécurité est placé à l'intérieur du four pour prévenir de tout fonctionnement anormal. Un prélèvement de gaz est effectué en sortie de four par l'intermédiaire d'une pompe à palettes. L'ensemble, d'abord refroidi dans un condenseur est séparé en ces deux phases : gaz condensables et gaz permanents. Les premiers sont retenus dans un ballon alors que les seconds sont analysés par le spectromètre IRTF décrit précédemment. Les particules dépolluées sont finalement recueillies dans un récipient pesé également en continu après une fin de parcours dans le réacteur suffisamment long pour permettre un refroidissement de l'ensemble. La photographie de la *Figure 147* permet de situer chacun des éléments présentés sur l'installation.

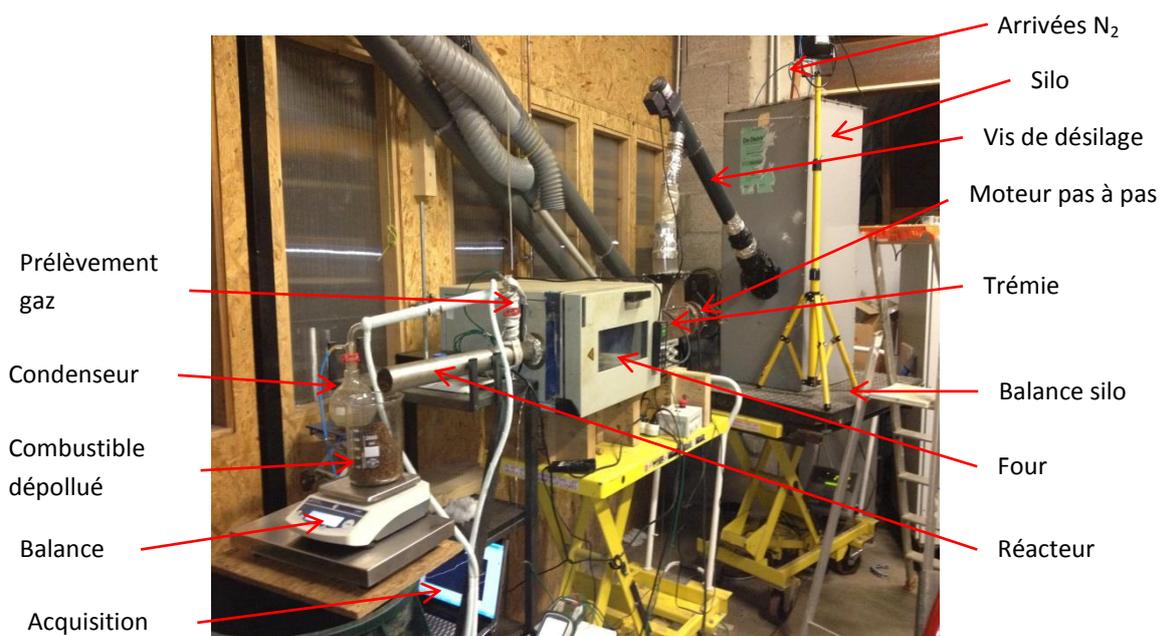


Figure 147 : Réacteur à fonctionnement semi-continu (photo de l'installation).

3.5.2. Réglages et production

Les différents réglages ont été opérés comme suit. Il a été choisi de conserver le paramètre de température optimal issu des essais menés sur le réacteur du laboratoire (275°C). Cette température de consigne est donc maintenue par un contrôle avec un thermocouple d'asservissement. Le principe de fonctionnement du montage rend l'application du second paramètre (durée de traitement) difficile. En effet, le temps de séjour des particules est à présent intimement lié à la technologie de convoyage par la vis d'Archimède. Ainsi, le calcul permettant d'obtenir le débit de l'échantillon doit prendre en compte non seulement les caractéristiques de la vis (diamètre, pas, âme...), celles de l'échantillon (géométrie, dimensions et

masse volumique notamment) mais aussi les phénomènes impliqués par ladite technologie : taux de remplissage du réacteur impliquant un fonctionnement séquentiel de l'ensemble, jeu entre la vis et sa goulotte, échantillon qui roule sur la vis...

Le but de l'opération étant d'obtenir des particules traitées présentant des propriétés identiques à celles issues des essais à l'échelle du laboratoire, il a été décidé de faire varier ce paramètre de rotation de vis en fonction de caractérisations de l'échantillon dépollué par cette installation. Un réglage grossier est effectué par contrôle visuel de la couleur de cet échantillon en sortie de réacteur. Celui-ci est affiné par des analyses calorimétriques effectuées sur des prélèvements ponctuels, permettant de quantifier les pertes énergétiques engendrées et de se rapprocher au maximum des propriétés de référence. En guise d'ultime vérification, des analyses élémentaires ont également été menées sur les particules traitées.

La production de combustible dépollué en quantité suffisante pour permettre la suite de l'étude a été effectuée grâce à l'installation présentée au paragraphe. Différentes phases de réglages ont été nécessaires afin d'obtenir un échantillon de caractéristiques identiques à ceux issus des essais à l'échelle du laboratoire. Une fois la stabilisation de l'ensemble obtenu (mise en chauffe du réacteur), un réglage grossier de la vitesse de rotation de la vis a été réalisé par un contrôle visuel de l'échantillon (comparaison en termes de couleur par rapport à celle référence). Une fois la couleur obtenue proche de celle désirée, un affinage est apporté par des mesures calorimétriques. Des prélèvements d'une dizaine de grammes sont effectués à l'issue de chaque réglage (après une période de stabilisation de l'ensemble). Les échantillons sont laissés à refroidir dans un dessiccateur et une série de trois déterminations de pouvoir calorifique est réalisée. Le graphique de la *Figure 148* rapporte les différents résultats obtenus et montre le rapprochement étape par étape des caractéristiques de l'échantillon référence. Le paramètre de réglage 28 a été retenu sur l'ensemble de la campagne.

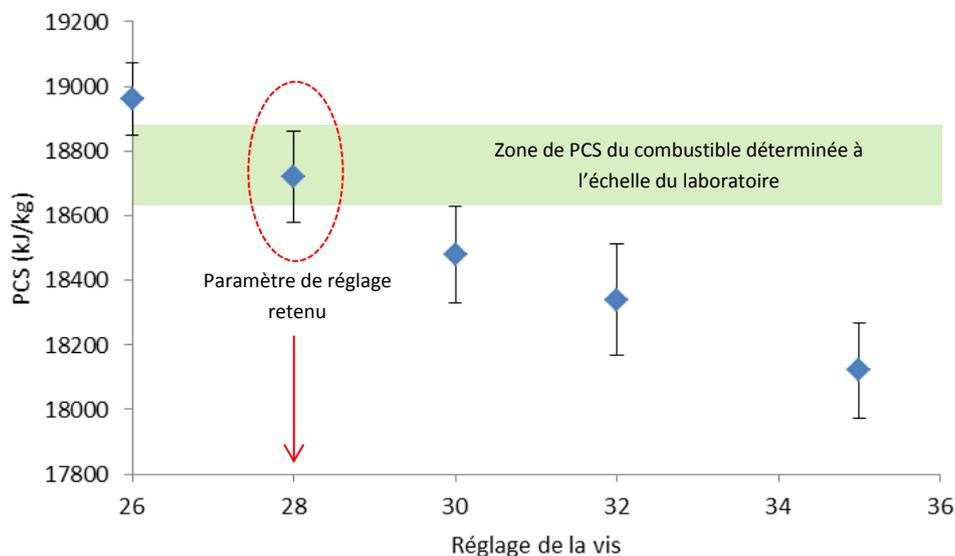


Figure 148 : Sélection du paramètre de réglage de la vis en fonction du pouvoir calorifique du combustible

La comparaison avec les analyses (élémentaires) réalisées précédemment est représentée sur le graphique de la *Figure 149*.

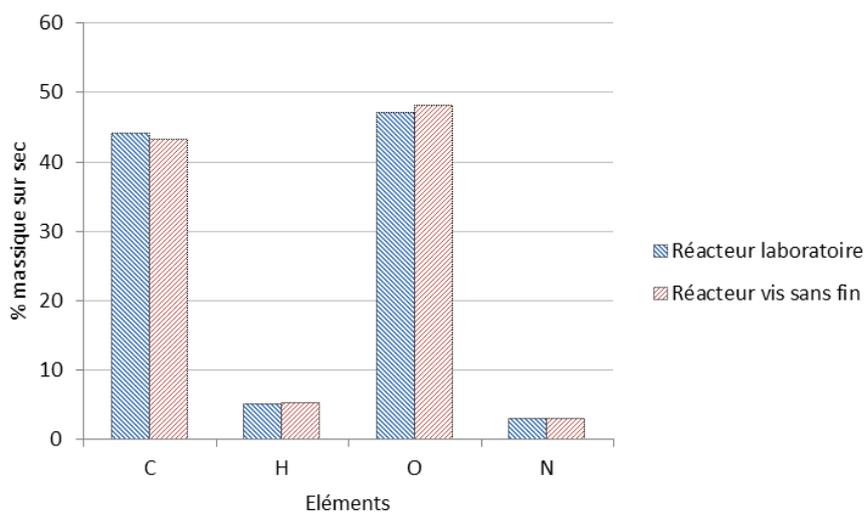


Figure 149 : Comparaison par analyses élémentaires des combustibles issus des deux installations de dépollution.

L'installation mise en œuvre a finalement permis l'obtention d'une dizaine de kilogrammes de combustible présentant des caractéristiques similaires à celui issu du traitement optimisé auparavant en vue de ses valorisations énergétique et matière détaillées dans la suite du manuscrit.

Les différentes méthodes d'analyse utilisées ont finalement abouti à la détermination et la confirmation de conditions opératoires qui permettent d'obtenir un combustible « dépollué » disposé à une valorisation énergétique ou matière « propre ». Cette étape de valorisation fait l'objet de la partie suivante.

4. Conclusion intermédiaire de l'étape de dépollution.

A l'issue de cette partie, les objectifs de dépollution du revêtement de sol stratifié ont été atteints avec une diminution en masse de la quantité d'azote de 65% dans le produit final avec les paramètres de traitement retenus : température de 275°C et durée de 11 min.

Ces conditions permettent de limiter considérablement les pertes énergétiques et matières (de respectivement 10 et 20 %), ce qui permet d'envisager des valorisations optimisées dans la suite du procédé.

D'un point de vue scientifique, les différents essais thermogravimétriques réalisés ont permis de mieux apprécier la dégradation du RDS sous conditions pyrolytiques à faibles températures. Un modèle de prédiction de perte de masse a été élaboré selon un mécanisme réactionnel mettant en œuvre la dégradation de différentes fractions du matériau. Cet outil a permis de mettre en évidence un comportement global de perte de masse différent de celui de la somme de ceux de chacun de ses constituants principaux (bois + résines).

D'autres méthodes, centrées sur le suivi de l'élément azote ont finalement été mises en place en réponse à l'objectif de dépollution fixé. Parmi les deux gaz azotés détectés dans les émissions de pyrolyse, l'ammoniac a été retenu comme traceur de cette dépollution. Suite à une quantification difficilement réalisable de la seconde espèce gazeuse en présence (acide isocyanique), ce suivi n'a pas permis d'évaluer la quantité d'azote éliminée. L'efficacité de dépollution a finalement été obtenue par les analyses élémentaires du combustible résiduel, réalisées en complément. L'identification des principaux produits condensables azotés a également été effectuée par analyse chromatographique en phase gazeuse.

Dans l'idée d'une meilleure compréhension des transformations permettant cette élimination d'azote dans le solide, des analyses par la méthode de Kjeldahl ont été réalisées. Après une phase d'adaptation complexe du fait de la présence d'échantillons sous différentes formes (solide et liquide), les résultats obtenus montrent des tendances comparables à ceux de la méthode précédente.

D'un point de vue industriel, un changement d'échelle du traitement a été réalisé avec succès, permettant l'obtention d'une dizaine de kilogrammes de combustibles, avec des caractéristiques finales identiques à celles des résidus issus des essais à l'échelle du laboratoire. Par rapport à la technique traditionnelle d'incinération appliquée à ce type de déchets, l'étape proposée présente l'intérêt d'une production globale de gaz relativement faible (en raison du niveau de température) qu'il sera par conséquent plus aisé de traiter.

Les phases de valorisation du procédé proposé peuvent dès lors être envisagées à partir du produit obtenu.

Page blanche

5. Références bibliographiques

- Adler E., (1977)**, Lignin chemistry—past, present and future, *Wood Science and Technology*, **11**, 169-218.
- Agblevor F. A. et Besler S., (1996)**, Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils, *Energy & Fuels*, **10**, 293-298.
- Agrawal R. K., (1992)**, Analysis of non-isothermal reaction kinetics: Part 1. Simple reactions, *Thermochemica Acta*, **203**, 93-110.
- Aho A., Kumar N., Eranen K., Holmbom B., Hupa M., Salmi T. et Murzin D. Y., (2008)**, Pyrolysis of Softwood Carbohydrates in a Fluidized Bed Reactor, *International Journal of Molecular Sciences*, **9**, 1665-1675.
- Alén R., Kuoppala E. et Oesch P., (1996)**, Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **36**, 137-148.
- Almeida A. L. F. S. d', Barreto D. W., Calado V. et Almeida J. R. M. d', (2008)**, Thermal analysis of less common lignocellulose fibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91**, 405-408.
- Alves S. S. et Figueiredo J. L., (1989)**, A model for pyrolysis of wet wood, *Chemical Engineering Science*, **44**, 2861-2869.
- Amin M. et Flowers T. H., (2004)**, Evaluation of Kjeldahl digestion method, *J. Res. Science*, **15**, 159-179.
- Anchukaitis K. J., Evans M. N., Lange T., Smith D. R., Leavitt S. W. et Schrag D. P., (2008)**, Consequences of a Rapid Cellulose Extraction Technique for Oxygen Isotope and Radiocarbon Analyses, *Analytical Chemistry*, **80**, 2035-2041.
- Antal M. J. J. et Varhegyi G., (1995)**, Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**, 703-717.
- Antal, Allen S. G., Dai X., Shimizu B., Tam M. S. et Grønli M., (2000)**, Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 4024-4031.
- Antal M. J., Friedman H. L. et Rogers F. E., (1980)**, Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam, *Combustion Science and Technology*, **21**, 141-152.
- Antal M. J., Várhegyi G. et Jakab E., (1998)**, Cellulose Pyrolysis Kinetics: Revisited, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 1267-1275.
- Apaydin-Varol E., Pütün E. et Pütün A. E., (2007)**, Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel*, **86**, 1892-1899.
- Arnaud P., Jamart B., Bodiguel J. et Brosse N., (2009)**, Chimie organique : Cours avec 350 questions et exercices corrigés, ed. DUNOD.
- Arseneau D. F., (1961)**, The differential thermal analysis of wood, *Canadian Journal of Chemistry*, **39**, 1915-1919.
- Arseneau D. F., (1971)**, Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose, *Canadian Journal of Chemistry*, **49**, 632-638.
- Ashby R. A. et Werner R. L., (1965)**, The vibration-rotation spectrum of HNCO between 1200-450 cm⁻¹, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **18**, 184-201.
- Babu B. V., (2008)**, Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2**, 393-414.
- Babu B. V. et Chaurasia A. S., (2002a)**, Modeling & simulation of pyrolysis: influence of particle size and temperature.p 103-128.
- Babu B. V. et Chaurasia A. S., (2002b)**, Modeling & simulation of pyrolysis: effect of convective heat transfer & orders of reactions.p 105-106.

- Balat M., (2008)**, Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass via Pyrolysis and Gasification Processes and Effects of Catalyst on Hydrogen Yield, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **30**, 552-564.
- Bamford C. H., Crank J. et Malan D. H., (1946)**, The combustion of wood. Part I, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **42**, 166-182.
- Bart J. C. J., (2005)**, Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications, ed. John Wiley & Sons.
- Beall F. C., (1971)**, Differential calorimetric analysis of wood and wood components, *Wood Science and Technology*, **5**, 159-175.
- Beaumont O. et Schwob Y., (1984)**, Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **23**, 637-641.
- Bellais M., Davidsson K. O., Liliedahl T., Sjöström K. et Pettersson J. B. C., (2003)**, Pyrolysis of large wood particles: a study of shrinkage importance in simulations, *Fuel*, **82**, 1541-1548.
- Bensch M. et Flouzat L., (2012)**, Bilan azoté dans les procédés de valorisation de la biomasse, Rapport de projet, Université de Lorraine.
- Biagini E., Lippi F., Petarca L. et Tognotti L., (2002)**, Devolatilization rate of biomasses and coal-biomass blends: an experimental investigation, *Fuel*, **81**, 1041-1050.
- Biagini E., Barontini F. et Tognotti L., (2006)**, Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 4486-4493.
- Bianchi O., Castel C. Dal, Oliveira R. V. B. de, Bertuoli P. T. et Hillig E., (2010)**, Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA, *Polímeros*, **20**, 395-400.
- Bidlack J., Malone M. et Benson R., (1992)**, Molecular structure and component integration of secondary cell walls in plants. In *Proc Okla Acad Scip* 51-56.
- Bilba K. et Ouensanga A., (1996)**, Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **38**, 61-73.
- Bilbao R., Mastral J. F., Ceamanos J. et Aldea M. E., (1996)**, Modelling of the pyrolysis of wet wood, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **36**, 81-97.
- Bizzari S. et Yakose K., (2008)**, Melamine In: Chemical economic handbook., *SRI Consulting Inc, Menlo Park, Ca.*
- Blasi C. Di, (1998)**, Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **47**, 43-64.
- Blasi C. Di, Signorelli G., Russo C. Di et Rea G., (1999)**, Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 2216-2224.
- Boroson M. L., Howard J. B., Longwell J. P. et Peters W. A., (1989)**, Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars, *AIChE Journal*, **35**, 120-128.
- Boutin O., Ferrer M. et Lédé J., (1998)**, Radiant flash pyrolysis of cellulose—Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **47**, 13-31.
- Bradbury A. G. W., Sakai Y. et Shafizadeh F., (1979)**, A kinetic model for pyrolysis of cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, **23**, 3271-3280.
- Bradstreet R. B., (1940)**, Effect of Selenium on the Kjeldahl Digestion, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **12**, 657-657.
- Bradstreet R. B., (1954)**, Kjeldahl Method for Organic Nitrogen, *Analytical Chemistry*, **26**, 185-187.
- Brage C., Yu Q. et Sjöström K., (1996)**, Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor, *Fuel*, **75**, 213-219.

- Branca C. et Blasi C. Di, (2003)**, Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **67**, 207-219.
- Branca C., Giudicianni P. et Blasi C. Di, (2003)**, GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, 3190-3202.
- Branca C., Albano A. et Blasi C. Di, (2005)**, Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization, *Thermochimica Acta*, **429**, 133-141.
- Broido A., (1976)**, Kinetics of solid phase cellulose pyrolysis. In *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins* Fred Shafizadeh, éd., ed. Academic Press 19-36.
- Broido A. et Nelson M. A., (1975)**, Char yield on pyrolysis of cellulose, *Combustion and Flame*, **24**, 263-268.
- Bruch C., Peters B. et Nussbaumer T., (2003)**, Modelling wood combustion under fixed bed conditions☆, *Fuel*, **82**, 729-738.
- Bryden K. M., Ragland K. W. et Rutland C. J., (2002)**, Modeling thermally thick pyrolysis of wood, *Biomass and Bioenergy*, **22**, 41-53.
- Burnham A. K. et Dinh L. N., (2007)**, A comparison of isoconversional and model-fitting approaches to kinetic parameter estimation and application predictions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **89**, 479-490.
- Byrne C. E. et Nagle D. C., (1997)**, Carbonization of wood for advanced materials applications, *Carbon*, **35**, 259-266.
- Caballero J. A., Font R. et Marcilla A., (1996)**, Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, *Thermochimica Acta*, **276**, 57-77.
- Carp O., (2001)**, Considerations on the thermal decomposition of urea, *Revue Roumaine de Chimie*, **46**, 735-740.
- Chan W.-C. R., Kelbon M. et Krieger B. B., (1985)**, Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle, *Fuel*, **64**, 1505-1513.
- Channiwala S. A. et Parikh P. P., (2002)**, A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*, **81**, 1051-1063.
- Chemat S., Lagha A., Amar H. Ait et Chemat F., (2004)**, Ultrasound assisted microwave digestion, *Ultrasonics Sonochemistry*, **11**, 5-8.
- Chen J. P. et Isa K., (1998)**, Thermal Decomposition of Urea and Urea Derivatives by Simultaneous TG/(DTA)/MS., *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **46**, 299-303.
- Chen W.-H. et Kuo P.-C., (2010)**, A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry, *Energy*, **35**, 2580-2586.
- Chen H., Liu N. et Fan W., (2006)**, Two-step consecutive reaction model and kinetic parameters relevant to the decomposition of Chinese forest fuels, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 571-576.
- Choi J. W., Choi D.-H. et Faix O., (2007)**, Characterization of lignin-carbohydrate linkages in the residual lignins isolated from chemical pulps of spruce (*Picea abies*) and beech wood (*Fagus sylvatica*), *Journal of Wood Science*, **53**, 309-313.
- Conesa J. A. et Domene A., (2011)**, Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions, *Thermochimica Acta*, **523**, 176-181.
- Conesa J. A., Caballero J., Marcilla A. et Font R., (1995)**, Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose, *Thermochimica Acta*, **254**, 175-192.
- Costa L. et Camino G., (1988)**, Thermal behaviour of melamine, *Journal of Thermal Analysis*, **34**, 423-429.

- Couhert C., Commandre J.-M. et Salvador S., (2009)**, Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?, *Fuel*, **88**, 408-417.
- Cozzani V., Lucchesi A., Stoppato G. et Maschio G., (1997)**, A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **75**, 127-133.
- Daudon J., (2001)**, Thermogravimétrie, *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse*, **TIB384DUO.**, 1260.
- Dauenhauer P. J., Colby J. L., Balonek C. M., Suszynski W. J. et Schmidt L. D., (2009)**, Reactive boiling of cellulose for integrated catalysis through an intermediate liquid, *Green Chemistry*, **11**, 1555-1561.
- Davis C. F. et Wise M., (1933)**, Use of selenium in the Kjeldahl digestion method, *Cereal Chem.*, **10**, 488-493.
- Déglise X., (1982)**, Thermochemical conversion of wood., *Revue Forestière Française*, **34**, 249-270, xi.
- Déglise X. et Magne P., (1987)**, « Pyrolysis and Industrial Charcoal » in Hall D.O. and Overend R.P. (eds.) *Biomass: Regenerable Energy* pp 221-235, John Wiley and Sons, Chichester.
- Demirbas A., (2002)**, Fuel Characteristics of Olive Husk and Walnut, Hazelnut, Sunflower, and Almond Shells, *Energy Sources*, **24**, 215-221.
- Demirbas A., (2005)**, Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass, *Energy Sources*, **27**, 327-337.
- Demirbas A., (2006)**, Production and Characterization of Bio-Chars from Biomass via Pyrolysis, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **28**, 413-422.
- Domini C., Vidal L., Cravotto G. et Canals A., (2009)**, A simultaneous, direct microwave/ultrasound-assisted digestion procedure for the determination of total Kjeldahl nitrogen, *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 564-569.
- Duarte A. P., Robert D. et Lachenal D., (2000)**, Eucalyptus globulus kraft pulp residual lignins. Part 1. Effects of extraction methods upon lignin structure, *Holzforschung*, **54**, 365-372.
- Dufour A., Quartassi B., Bounaceur R. et Zoulalian A., (2011)**, Modelling intra-particle phenomena of biomass pyrolysis, *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 2136-2146.
- El Mansouri N.-E., Vilaseca F. et Salvadó J., (2012)**, Structural changes in organosolv lignin during its reaction in an alkaline medium, *Journal of Applied Polymer Science*, **126**, E214-E221.
- Elek A. et Sobotka H., (1926)**, The Kjeldahl-Pregl method applied to nitro compounds, *Journal of the American Chemical Society*, **48**, 501-503.
- Emmons H. W. et Atreya A., (1982)**, The science of wood combustion, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, **5**, 259-268.
- Essig M. et Richards G. N., (1989)**, Mechanisms of formation of the major volatile products from the pyrolysis of cellulose, *In Proceeding of the Tenth Cellulose Conference, Syracuse, New York, USA, May 29 - June 2, 1988* 841-862.
- Etheridge R. ., Pesti G. . et Foster E. ., (1998)**, A comparison of nitrogen values obtained utilizing the Kjeldahl nitrogen and Dumas combustion methodologies (Leco CNS 2000) on samples typical of an animal nutrition analytical laboratory, *Animal Feed Science and Technology*, **73**, 21-28.
- Evans R. J. et Milne T. A., (1987)**, Molecular characterization of the pyrolysis of biomass, *Energy & Fuels*, **1**, 123-137.
- Fagbemi L., Khezami L. et Capart R., (2001)**, Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar, *Applied Energy*, **69**, 293-306.
- Fagernäs L., Kuoppala E., Tiilikkala K. et Oasmaa A., (2012)**, Chemical Composition of Birch Wood Slow Pyrolysis Products, *Energy & Fuels*, **26**, 1275-1283.

- Fahmi R., Bridgwater A. V., Thain S. C., Donnison I. S., Morris P. M. et Yates N., (2007)**, Prediction of Klason lignin and lignin thermal degradation products by Py-GC/MS in a collection of Lolium and Festuca grasses, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **80**, 16-23.
- Fahmi R., Bridgwater A. V., Donnison I., Yates N. et Jones J. M., (2008)**, The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability, *Fuel*, **87**, 1230-1240.
- Fan L. T., Fan L.-S., Miyanami K., Chen T. Y. et Walawender W. P., (1977)**, A mathematical model for pyrolysis of a solid particle: Effects of the lewis number, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **55**, 47-53.
- Ferdous D., Dalai A. K., Bej S. K. et Thring R. W., (2002)**, Pyrolysis of Lignins: Experimental and Kinetics Studies, *Energy & Fuels*, **16**, 1405-1412.
- Fisher T., Hajaligol M., Waymack B. et Kellogg D., (2002)**, Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 331-349.
- Flowers T. H. et Bremner J. M., (1991a)**, A rapid dichromate procedure for routine estimation of total nitrogen in soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **22**, 1409-1416.
- Flowers T. H. et Bremner J. M., (1991b)**, Evaluation of a rapid chromic acid method for determination of total nitrogen in soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **22**, 1417-1422.
- Flynn J. H., (1990)**, Temperature dependence of the rate of reaction in thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis*, **36**, 1579-1593.
- Flynn J. H., (1997)**, The 'Temperature Integral' — Its use and abuse, *Thermochimica Acta*, **300**, 83-92.
- Flynn J. H. et Wall L. A., (1966)**, General treatment of the thermogravimetry of polymers, *J Res Nat Bur Stand*, **70**, 487-523.
- Freudenberg K. et Neish A. C., (1968)**, Constitution and biosynthesis of lignin, ed. Springer.
- Friedman H. L., (1964)**, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **6**, 183-195.
- Fujimoto G. T., Umstead M. E. et Lin M. C., (1982)**, Dynamics of CO formation in the photodissociation of HNCO and CH₂CO at 193nm, *Chemical Physics*, **65**, 197-203.
- Galgano A. et Blasi C. Di, (2003)**, Modeling Wood Degradation by the Unreacted-Core-Shrinking Approximation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, 2101-2111.
- Galgano A. et Blasi C. Di, (2004)**, Modeling the propagation of drying and decomposition fronts in wood, *Combustion and Flame*, **139**, 16-27.
- Gani A. et Naruse I., (2007)**, Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, *Renewable Energy*, **32**, 649-661.
- Garn P. D., (1978)**, Kinetic parameters, *Journal of Thermal Analysis*, **13**, 581-593.
- Garraud I., (2009)**, Les adhésifs d'origine végétale, *Collage actualités*8.
- Gheorghe C., Marculescu C., Badea A., Dinca C. et Apostol T., (2009)**, Effect of pyrolysis conditions on bio-char production from biomass. In *Proceedings of the 3rd WSEAS international conference on renewable energy sources* 239-241.
- Gibson R. B., (1904)**, The determination of nitrogen by the Kjeldahl method., *Journal of the American Chemical Society*, **26**, 105-110.
- Girods P., (2008)**, Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules, Thèse de doctorat, Université de Nancy I.
- Girods P., Dufour A., Rogaume Y., Rogaume C. et Zoulalian A., (2008a)**, Pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **81**, 113-120.

- Girods P., Dufour A., Rogaume Y., Rogaume C. et Zoulalian A., (2008b)**, Thermal removal of nitrogen species from wood waste containing urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins, *Journal of Hazardous Materials*, **159**, 210-221.
- Girods P., Rogaume Y., Dufour A., Rogaume C. et Zoulalian A., (2008c)**, Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde resin, *Renewable Energy*, **33**, 648-654.
- Girods P., Dufour A., Rogaume Y., Rogaume C. et Zoulalian A., (2009)**, Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**, 171-183.
- González J. F., Ramiro A., González-García C. M., Gañán J., Encinar J. M., Sabio E. et Rubiales J., (2005)**, Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 3003-3012.
- Greenhalf C. E., Nowakowski D. J., Harms A. B., Titiloye J. O. et Bridgwater A. V., (2012)**, Sequential pyrolysis of willow SRC at low and high heating rates - Implications for selective pyrolysis, *Fuel*, **93**, 692-702.
- Grioui N., Halouani K., Zoulalian A. et Halouani F., (2006)**, Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere, *Thermochimica Acta*, **440**, 23-30.
- Grønli M., Antal M. J. et Várhegyi G., (1999)**, A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 2238-2244.
- Grønli M. G., Várhegyi G. et Blasi C. Di, (2002)**, Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 4201-4208.
- Gunning P. D. J. W., (1889)**, Ueber eine Modification der Kjeldahl-Methode, *Zeitschrift für analytische Chemie*, **28**, 188-191.
- Hagge M. J. et Bryden K. M., (2002)**, Modeling the impact of shrinkage on the pyrolysis of dry biomass, *Chemical Engineering Science*, **57**, 2811-2823.
- Halpern Y. et Patai S., (1969)**, Pyrolytic reactions of carbohydrates. Part V: isothermal decomposition of cellulose in vacuo, *Israel J. Chem.*, **7**, 673-683.
- Han Y., Chen H. et Liu N., (2011)**, New incremental isoconversional method for kinetic analysis of solid thermal decomposition, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **104**, 679-683.
- Hansson K.-M., Samuelsson J., Tullin C. et Åmand L.-E., (2004)**, Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds, *Combustion and Flame*, **137**, 265-277.
- Harmsen P., Huijgen W., Bermudez L. et Bakker R., (2010)**, Literature review of physical and chemical pretreatment processes for Lignocellulosic biomass, ed. Wageningen UR, Food & Biobased Research.
- Harrington J., (1996)**, Softwood structure, Copyright University of Canterbury.
- Hashmi M. H., Ali E. et Umar M., (1962)**, Kjeldahl Determination of Nitrogen without Distillation., *Analytical Chemistry*, **34**, 988-990.
- Hassid W. Z., (1936)**, Comparison of the Total Nitrogen in Wheat Seeds by the Gunning (Modified Kjeldahl) and the Dumas Combustion Methods, *Journal of the American Chemical Society*, **58**, 2075-2075.
- He F., Yi W. et Bai X., (2006)**, Investigation on caloric requirement of biomass pyrolysis using TG-DSC analyzer, *Energy Conversion and Management*, **47**, 2461-2469.
- Heifter A., Hollrung M. et Morgen A., (1884)**, , *Chem. Ztg.*, **8**, 432.
- Heikkinen J. ., Hordijk J. ., Jong W. de et Spliethoff H., (2004)**, Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 883-900.
- Helt J. E. et Agrawal R. K., (1987)**, Production and Characterization of Pyrolysis Liquids from Municipal Solid Waste, *Prepr. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.; (United States)*, **32:2**.

- Henwood A. et Garey R. M., (1936)**, A modified technique for the kjeldahl procedure, *Journal of the Franklin Institute*, **221**, 531-538.
- Hepburn J. S., (1908)**, The modifications of the kjeldahl method for the quantitative determination of nitrogen, *Journal of the Franklin Institute*, **166**, 81-99.
- Hirata T., Kawamoto S. et Okuro A., (1991)**, Pyrolysis of melamine-formaldehyde and urea-formaldehyde resins, *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 3147-3163.
- Hoekstra E., Swaaij W. P. M. Van, Kersten S. R. A. et Hogendoorn K. J. A., (2012)**, Fast pyrolysis in a novel wire-mesh reactor: Decomposition of pine wood and model compounds, *Chemical Engineering Journal*, **187**, 172-184.
- Honda C., (1962)**, Rapid determination of nitrogen in soil by Kjeldahl method, *J. Sci. Soil Manure*, **33**, 195-200.
- Hosmane R. S., Rossman M. A. et Leonard N. J., (1982)**, Synthesis and structure of tri-s-triazine, *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 5497-5499.
- Hosoya T., Kawamoto H. et Saka S., (2007)**, Influence of inorganic matter on wood pyrolysis at gasification temperature, *Journal of Wood Science*, **53**, 351-357.
- Isa K. M., Daud S., Hamidin N., Ismail K., Saad S. A. et Kasim F. H., (2011)**, Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM), *Industrial Crops & Products*, **33**, 481-487.
- Jakab E., Faix O., Till F. et Székely T., (1995)**, Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **35**, 167-179.
- Janse A. M. C., Westerhout R. W. J. et Prins W., (2000)**, Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **39**, 239-252.
- Jiang X., Li C., Chi Y. et Yan J., (2010)**, TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion, *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 205-210.
- Jung S., Rickert D. A., Deak N. A., Aldin E. D., Recknor J., Johnson L. A. et Murphy P. A., (2003)**, Comparison of kjeldahl and dumas methods for determining protein contents of soybean products, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **80**, 1169-1173.
- Jürgens B., Irran E., Senker J., Kroll P., Müller H. et Schnick W., (2003)**, Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 10288-10300.
- Kansa E. J., Perlee H. E. et Chaiken R. F., (1977)**, Mathematical model of wood pyrolysis including internal forced convection, *Combustion and Flame*, **29**, 311-324.
- Kawamoto H., Murayama M. et Saka S., (2003)**, Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation, *Journal of Wood Science*, **49**, 469-473.
- Kaye I. A. et Weiner N., (1945)**, Semimicro-Kjeldahl Nitrogen Determination.
- Khawam A. et Flanagan D. R., (2005)**, Complementary Use of Model-Free and Modelistic Methods in the Analysis of Solid-State Kinetics, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 10073-10080.
- Kifani-Sahban F., Kifani A., Belkbir L., Belkbir A., Zoulalian A., Arauzo J. et Cardero T., (1997)**, A physical approach in the understanding of the phenomena accompanying the thermal treatment of lignin, *Thermochimica Acta*, **298**, 199-204.
- Kilzer F. J. et Broido A., (1965)**, Speculations on the nature of cellulose pyrolysis, *Pyrodynamics*, **2**, 151-163.
- Kirk P. L., (1950)**, Kjeldahl Method for Total Nitrogen, *Analytical Chemistry*, **22**, 354-358.

- Kissinger H. E., (1956)**, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, ed. National Bureau of Standards.
- Kissinger H. E., (1957)**, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical chemistry*, **29**, 1702-1706.
- Kober P. A. et Graves S. S., (1913)**, Quantitative ammonia distillation by aeration for Kjeldahl : urea and other nitrogen estimations. III., *Journal of the American Chemical Society*, **35**, 1594-1604.
- Konwer D., Katakia R. et Saikia P., (2007)**, Pyrolysis of Some Indigenous Tree Species of Northeast India: Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Products Yield and Char Quality, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **29**, 1433-1442.
- Košíková B., Hricovíni M. et Cosentino C., (1999)**, Interaction of lignin and polysaccharides in beech wood (*Fagus sylvatica*) during drying processes, *Wood Science and Technology*, **33**, 373-380.
- Koufopoulos C. A., Lucchesi A. et Maschio G., (1989)**, Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **67**, 75-84.
- Koufopoulos C. A., Papayannakos N., Maschio G. et Lucchesi A., (1991)**, Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **69**, 907-915.
- Kung H.-C., (1972)**, A mathematical model of wood pyrolysis, *Combustion and Flame*, **18**, 185-195.
- Lagha A., Chemat S., Bartels P. V. et Chemat F., (1999)**, Microwave - ultrasound combined reactor suitable for atmospheric sample preparation procedure of biological and chemical products, *Analisis*, **27**, 452-457.
- Laidler K. J., (1984)**, The development of the Arrhenius equation, *Journal of Chemical Education*, **61**, 494.
- Lanzetta M. et Blasi C. Di, (1998)**, Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **44**, 181-192.
- Larfeldt J., Leckner B. et Melaaen M. C., (2000)**, Modelling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles, *Biomass and Bioenergy*, **18**, 507-514.
- Lauro M. F., (1931)**, Use of selenium as catalyst in determination of nitrogen by kjeldahl method, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **3**, 401-402.
- Lédé J., (2012)**, Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 17-32.
- Lédé J., Blanchard F. et Boutin O., (2002)**, Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions, *Fuel*, **81**, 1269-1279.
- Lee C. K., Chaiken R. F. et Singer J. M., (1977)**, Charring pyrolysis of wood in fires by laser simulation, *Symposium (International) on Combustion*, **16**, 1459-1470.
- Lewellen P. C., Peters W. A. et Howard J. B., (1977)**, Cellulose pyrolysis kinetics and char formation mechanism, *Symposium (International) on Combustion*, **16**, 1471-1480.
- Li J. et Li S., (2006)**, Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol-formaldehyde resin, *Journal of Wood Science*, **52**, 331-336.
- Liao G., Chen S., Quan X., Yu H. et Zhao H., (2012)**, Graphene oxide modified g-C₃N₄ hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 2721-2726.
- Liao Y. F., Wang S. R. et Ma X. Q., (2004)**, Study of reaction mechanisms in cellulose pyrolysis, *Preprint Papers—American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry*, **49**, 407-11.
- Liden A. G., Berruti F. et Scott D. S., (1988)**, A Kinetic Model for the Production of Liquids from the Flash Pyrolysis of Biomass, *Chemical Engineering Communications*, **65**, 207-221.
- Lierop W. M. Van, (1976)**, Digestion procedures for simultaneous automated determination of NH₄, P, K, Ca and Mg in plant material, *Canadian Journal of Soil Science*, **56**, 425-432.

- Liliedahl T. et Sjöström K., (1998), Heat transfer controlled pyrolysis kinetics of a biomass slab, rod or sphere, *Biomass and Bioenergy*, **15**, 503-509.
- Lin Y.-C., Cho J., Tompsett G. A., Westmoreland P. R. et Huber G. W., (2009), Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 20097-20107.
- Liu A. Y. et Cohen M. L., (1989), Prediction of New Low Compressibility Solids, *Science*, **245**, 841-842.
- Liu Q., Wang S., Zheng Y., Luo Z. et Cen K., (2008a), Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82**, 170-177.
- Liu Q., Wang S., Wang K., Guo X., Luo Z. et Cen K., (2008b), Mechanism of formation and consequent evolution of active cellulose during cellulose pyrolysis, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **24**, 1957-1963.
- Lotsch B. V. et Schnick W., (2007), New light on an old story: formation of melam during thermal condensation of melamine, *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, **13**, 4956-4968.
- Luo, Wang, Liao et Cen, (2004), Mechanism Study of Cellulose Rapid Pyrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 5605-5610.
- Ma T. S., Lang R. E. et Jr J. D. M., (1957), Determination of non-aminoid nitrogen by the micro-Kjeldahl method I. aromatic nitro compounds, *Microchimica Acta*, **45**, 368-377.
- Maa P. S. et Bailie R. C., (1973), Influence of Particle Sizes and Environmental Conditions on High Temperature Pyrolysis of Cellulosic Material—I (Theoretical), *Combustion Science and Technology*, **7**, 257-269.
- Madorsky S. L., (1964), Thermal degradation of organic polymers, ed. Interscience Publishers.
- Maiti S., Purakayastha S. et Ghosh B., (2007), Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates, *Fuel*, **86**, 1513-1518.
- Maliger V. R., Doherty W. O. S., Frost R. L. et Mousavioun P., (2011), Thermal Decomposition of Bagasse: Effect of Different Sugar Cane Cultivars, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 791-798.
- Manyà J. J., Velo E. et Puigjaner L., (2003), Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, 434-441.
- Margosches B. M. et Vogel E., (1922), Studien über die Kjeldahlisation der Mononitro-phenolo, Mononitro-benzoessäuren und der Mononitro-zimtsäuren, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, **55**, 1380-1389.
- Markley K. S. et Hann R. M., (1952), A Comparative Study of the Gunning-Arnold and Winkler Boric Acid Modification of the Kjeldahl Method for the Determination of Nitrogen, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **8**, 455.
- Martin-Sampedro R., Capanema E. A., Hoeger I., Villar J. C. et Rojas O. J., (2011), Lignin changes after steam explosion and laccase-mediator treatment of eucalyptus wood chips, *Journal of agricultural and food chemistry*, **59**, 8761-8769.
- Matsumoto T., Fujiwara T. et Kondo J., (1969), Nonsteady thermal decomposition of plastics, *Symposium (International) on Combustion*, **12**, 515-524.
- May H., (1959), Pyrolysis of melamine, *Journal of Applied Chemistry*, **9**, 340-344.
- McCutchan P. et Roth W. F., (1952), Determination of Nitrogen, *Analytical Chemistry*, **24**, 369-370.
- McKendry P., (2002), Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, **83**, 37-46.
- Meeker E. W. et Wagner E. C., (1933), Titration of Ammonia in Presence of Boric Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **5**, 396-398.
- Meier D. et Faix O., (1999), State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review, *Bioresource Technology*, **68**, 71-77.

- Melaen M. C. et Grønli M. G., (1997)**, Modelling and Simulation of Moist Wood Drying and Pyrolysis, ed. Blackie Academic & Professional.
- Mercer A. et Pizzi A., (1994)**, Consideration on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard, *Holzforschung Holzverwertung*, **46**, 51-54.
- Miller H. S., (1936)**, A source of loss of ammonia in Kjeldahl distillations: Method of eliminating this loss, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **8**, 50-51.
- Miller C. A. et Ramohalli K. N. R., (1986)**, A Theoretical Heterogeneous Model of Wood Pyrolysis, *Combustion Science and Technology*, **46**, 249-265.
- Miller R. S. et Bellan J., (1997)**, Tar Yield and Collection from the Pyrolysis of Large Biomass Particles, *Combustion Science and Technology*, **127**, 97-118.
- Milne T. A., Abatzoglou N. et Evans R. J., (1998)**, Biomass gasifier« tars »: their nature, formation, and conversion, ed. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO.
- Milner O. I. et Zahner R. J., (1960)**, Titration of Traces of Ammonia after Kjeldahl Distillation, *Analytical Chemistry*, **32**, 294-294.
- Milosavljevic I. et Suuberg E. M., (1995)**, Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**, 1081-1091.
- Miyanami K., Fan L.-S., Fan L. T. et Walawender W. P., (1977)**, A mathematical model for pyrolysis of a solid particle — effects of the heat of reaction, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **55**, 317-325.
- Moldoveanu S. C., (2001)**, Pyrolysis GC/MS, present and future (recent past and present needs)*, *Journal of Microcolumn Separations*, **13**, 102-125.
- Morf P., Hasler P. et Nussbaumer T., (2002)**, Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips, *Fuel*, **81**, 843-853.
- Mousquès P., Dirion J. et Grouset D., (2001)**, Modeling of solid particles pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 733-745.
- Müller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L. et Müller U., (2003)**, A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **68-69**, 231-249.
- Munir S., Daood S. S., Nimmo W., Cunliffe A. M. et Gibbs B. M., (2009)**, Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresource Technology*, **100**, 1413-1418.
- Narayan R. et Antal M. J., (1996)**, Thermal Lag, Fusion, and the Compensation Effect during Biomass Pyrolysis†, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 1711-1721.
- Nassar M. M., (1998)**, Thermal Analysis Kinetics of Bagasse and Rice Straw, *Energy Sources*, **20**, 831-837.
- Nelson D. W. et Sommers L. E., (1972)**, A Simple Digestion Procedure for Estimation of Total Nitrogen in Soils and Sediments, *Journal of Environmental Quality*, **1**, 423-425.
- Nimz H., (1974)**, Beech Lignin—Proposal of a Constitutional Scheme, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **13**, 313-321.
- Nordin S. B., Nyren J. O. et Back E. L., (1974)**, An Indication of Molten Cellulose Produced in a Laser Beam, *Textile Research Journal*, **44**, 152-154.
- Nunn T. R., Howard J. B., Longwell J. P. et Peters W. A., (1985)**, Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24**, 844-852.
- Nussbaumer T., (2003)**, Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction, *Energy & Fuels*, **17**, 1510-1521.

- Ogg C. L. et Willits C. O., (1950), Boiling temperatures of Kjeldahl digestion mixtures., *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*, **33**, 100-103.
- Ogg C. L., Brand R. W. et CO W., (1948), Micro and semimicro determination of nitrogen in heterocyclic nitrogen ring compounds by a Kjeldahl method, *J. Assoc. off. agric. Chem.(Washington)*, **31**, 663-669.
- Onay Ö., Beis S. et Koçkar Ö., (2001), Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **58-59**, 995-1007.
- Ortega A., (2008), A simple and precise linear integral method for isoconversional data, *Thermochimica Acta*, **474**, 81-86.
- Osborn R. A. et Krasnitz A., (1934), A study of the Kjeldahl method. III. Further comparisons of selenium with mercury and with copper catalysts, *Jour. Assoc. Official Agric. Chem.*, **17**, 339-42.
- Ouensanga A. et Picard C., (1988), Thermal degradation of sugar cane bagasse, *Thermochimica Acta*, **125**, 89-97.
- Ozawa T., (1965), A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **38**, 1881-1886.
- Özbay N., Apaydın-Varol E., Burcu Uzun B. et Eren Pütün A., (2008), Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy*, **33**, 1233-1240.
- Özçimen D. et Karaosmanoglu F., (2004), Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renewable Energy*, **29**, 779-787.
- Pacault A. et Sauret G., (1958), Etude de la dépolymérisation thermique de la cellulose, *R. Acad. Sci.*, **246**, 608-611.
- Pakdel H. et Roy C., (1991), Hydrocarbon content of liquid products and tar from pyrolysis and gasification of wood, *Energy & Fuels*, **5**, 427-436.
- Patel S. M. et Sreenivasan A., (1948), Selenium as Catalyst in Kjeldahl Digestions, *Analytical Chemistry*, **20**, 63-65.
- Patil R., Genco J. M., Pendse H. et Heiningen A. Van, (2013), Cleavage of acetyl groups from northeast hardwood for acetic acid production in kraft pulp mills, *Biorefinery*, **12**, 57-67.
- Pepkowitz L. P., Prince A. L. et Bear F. E., (1942), Rapid Kjeldahl Digestion Method Using Perchloric Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **14**, 856-857.
- Phuphuakrat T., Namioka T. et Yoshikawa K., (2010), Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption, *Applied Energy*, **87**, 2203-2211.
- Pictet A. et Sarasin J., (1918), Sur la distillation de la cellulose et de l'amidon sous pression réduite, *Helvetica Chimica Acta*, **1**, 87-96.
- Pizzi A. et Mittal K. L., (2003), Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded, ed. CRC Press.
- Poe C. F. et Schafer R. R., (1935), Combination of Catalysts to Reduce Digestion Time in the Determination of Nitrogen: II. Dairy Products, *Journal of Dairy Science*, **18**, 733-739.
- Prins M. J., Ptasinski K. J. et Janssen F. J. G., (2007), From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency, *Energy*, **32**, 1248-1259.
- Pyle D. L. et Zaror C. A., (1984), Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids, *Chemical Engineering Science*, **39**, 147-158.
- Radlein D., Piskorz J., Grinshpun A. et Scott D. S., (1987a), Fast pyrolysis of pre-treated wood and cellulose, *Prepr. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.:(United States)*, **32**.
- Radlein D. S. T. A. G., Grinshpun A., Piskorz J. et Scott D. S., (1987b), On the presence of anhydro-oligosaccharides in the sirups from the fast pyrolysis of cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **12**, 39-49.

- Ramajo-Escalera B., Espina A., García J. R., Sosa-Arno J. H. et Nebra S. A., (2006)**, Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion, *Thermochimica Acta*, **448**, 111-116.
- Ramiah M. V., (1970)**, Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin, *Journal of Applied Polymer Science*, **14**, 1323-1337.
- Raunier S., (2003)**, Etude par spectrométrie IRTF de la réactivité de l'acide isocyanique (HNCO) avec des glaces composées d'eau et d'ammoniac: Production spontanée de l'ion OCN⁻ dans le milieu interstellaire, Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Raveendran K., Ganesh A. et Khilar K. C., (1995)**, Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, **74**, 1812-1822.
- Raveendran K., Ganesh A. et Khilar K. C., (1996)**, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel*, **75**, 987-998.
- Rennie P. J., (1965)**, The determination of nitrogen in woody tissue, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **16**, 629-638.
- Richards G. N., (1987)**, Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **10**, 251-255.
- Roberts A. F., (1971)**, Problems associated with the theoretical analysis of the burning of wood, *Symposium (International) on Combustion*, **13**, 893-903.
- Roque-Diaz P., University C., Villas L., Zh. Shemet C. V., Lavrenko V. A. et Khristich V. A., (1985)**, Studies on thermal decomposition and combustion mechanism of bagasse under non-isothermal conditions, *Thermochimica Acta*, **93**, 349-352.
- Rostami A. A., Hajaligol M. R. et Wrenn S. E., (2004)**, A biomass pyrolysis sub-model for CFD applications, *Fuel*, **83**, 1519-1525.
- Rothpfeffer C. et Karlton E., (2007)**, Inorganic elements in tree compartments of *Picea abies*—Concentrations versus stem diameter in wood and bark and concentrations in needles and branches, *Biomass and Bioenergy*, **31**, 717-725.
- Runge T. M., Ragauskas A. J. et McDonough T. J., (1998)**, Lignin structural changes by oxidative alkaline extraction.
- Saastamoinen J. et Richard J.-R., (1996)**, Simultaneous drying and pyrolysis of solid fuel particles, *Combustion and Flame*, **106**, 288-300.
- Saddawi A., Jones J. M., Williams A. et Coeur C. Le, (2012)**, Commodity Fuels from Biomass through Pretreatment and Torrefaction: Effects of Mineral Content on Torrefied Fuel Characteristics and Quality, *Energy & Fuels*, **26**, 6466-6474.
- Sakakibara A., (1980)**, A structural model of softwood lignin, *Wood Science and Technology*, **14**, 89-100.
- Samolada M. C. et Vasalos I. A., (1991)**, A kinetic approach to the flash pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor, *Fuel*, **70**, 883-889.
- Samuel R., Foston M., Jiang N., Allison L. et Ragauskas A. J., (2011)**, Structural changes in switchgrass lignin and hemicelluloses during pretreatments by NMR analysis, *Polymer Degradation and Stability*, **96**, 2002-2009.
- Sandstedt R. M., (1932)**, A note on the use of selenium as a catalyst in Kjeldahl digestion with natural gas heat., *Cereal Chem.*, **9**, 156-7.
- Santos R. B., Hart P., Jameel H. et Chang H., (2013)**, Wood Based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries, *BioResources*, **8**.
- Sattler A., Pagano S., Zeuner M., Zurawski A., Gunzelmann D., Senker J., Müller-Buschbaum K. et Schnick W., (2009)**, Melamine-melam adduct phases: investigating the thermal condensation of melamine, *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, **15**, 13161-13170.

- Sbirrazzuoli N., Vincent L., Mija A. et Guigo N., (2009)**, Integral, differential and advanced isoconversional methods: Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **96**, 219-226.
- Scales F. M. et Harrison A. P., (1920)**, Boric Acid Modification of the Kjeldahl Method for Crop and Soil Analysis, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, **12**, 350-352.
- Schaber P. M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B. et Brauer J., (2004)**, Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel, *Thermochimica Acta*, **424**, 131-142.
- Schanzer C. et Buhner H. G., (2003)**, Investigating the curing of amino resins with TGA-MS and TGA-FTIR, *Spectroscopy Europe*, **14**.
- Scholze B. et Meier D., (2001)**, Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **60**, 41-54.
- Schroeter J. et Felix F., (2005)**, Melting cellulose, *Cellulose*, **12**, 159-165.
- Schwab G.-M. et Schwab-Agallidis E., (1951)**, Kinetics of the Kjeldahl Reaction.
- Schwarze F. W. M. R., (2007)**, Wood decay under the microscope, *Fungal Biology Reviews*, **21**, 133-170.
- Scott D. S., Piskorz J. et Radlein D., (1985)**, Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24**, 581-588.
- Scott D. S., Paterson L., Piskorz J. et Radlein D., (2001)**, Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **57**, 169-176.
- Sene M. L. et Alcorta J., (2009)**, Recherche de solutions alternatives permettant de limiter le dégagement de formaldéhyde dans les panneaux (fabrication & utilisation).
- Senneca O., Ciaravolo S. et Nunziata A., (2007)**, Composition of the gaseous products of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**, 234-243.
- Shafizadeh F., (1982)**, Introduction to pyrolysis of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **3**, 283-305.
- Shafizadeh F. et Chin P. S., (1977)**, Thermal Deterioration of Wood. In *Wood Technology: Chemical Aspects*, ed. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY p 57-81.
- Shafizadeh F. et McGinnis G. D., (1971)**, Chemical composition and thermal analysis of cottonwood, *Carbohydrate Research*, **16**, 273-277.
- Shafizadeh F. et Stevenson T. T., (1982)**, Saccharification of douglas-fir wood by a combination of prehydrolysis and pyrolysis, *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 4577-4585.
- Shen D. K., Fang M. X., Luo Z. Y. et Cen K. ., (2007)**, Modeling pyrolysis of wet wood under external heat flux, *Fire Safety Journal*, **42**, 210-217.
- Sher I. H., (1955)**, Two-Step Mixed Indicator for Kjeldahl Nitrogen Titration, *Analytical Chemistry*, **27**, 831-832.
- Shiraishi N., Aoki T., Norimoto M. et Okumura M., (1982)**, Thermoplasticization of cellulose and wood by graft copolymerization and acylation, *ACS Symposium Series - American Chemical Society*, (no. 187) p. 321-348.
- Shirley R. L. et Becker W. w., (1945)**, Determination of Nitrogen in Pyridine Ring-Type Compounds by Kjeldahl Method, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **17**, 437-438.
- Siimer K., Christjanson P., Kaljuvee T., Pehk T., Lasn I. et Saks I., (2008)**, TG-DTA study of melamine-urea-formaldehyde resins, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 19-27.
- Singh U., Sahrawat K. L., Jambunathan R. et Burford J. R., (1984)**, The use of hydrogen peroxide for the digestion and determination of total nitrogen in chickpea (*Cicer arietinum* L.) and pigeonpea (*Cajanus cajan* L.), *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **35**, 640-646.

- Slopiecka K., Bartocci P. et Fantozzi F., (2012)**, Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis, *Applied Energy*, **97**, 491-497.
- Soltes E. et Elder T., (1981)**, Pyrolysis. In *In Organic Chemicals from Biomass*, ed. Goldstein IS, Floridap 63-100.
- Spears H. D., (1921)**, Boric acid for neutralizing ammonia in nitrogen determinations, *Assoc. Offic. Agr. Chem.*, **5**, 105-108.
- Sreenivasan A. et Sadasivan V., (1939)**, Estimation of nitrogen by the Kjeldahl method: Nature of the action of selenium, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **11**, 314-315.
- Srivastava V. K., Sushil et Jalan R. K., (1996)**, Prediction of concentration in the pyrolysis of biomass material—II, *Energy Conversion and Management*, **37**, 473-483.
- Stamm A. J., (1956)**, Thermal Degradation of Wood and Cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry*, **48**, 413-417.
- Starink M. ., (2003)**, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, **404**, 163-176.
- Steinfeld J. I., Francisco J. S. et Hase W. L., (1999)**, Chemical kinetics and dynamics, ed. Prentice-Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Stradella L. et Argentero M., (1995)**, A DSC, TG, IR study of the thermal decomposition of some alkyl- and aryl-ureas, *Thermochimica Acta*, **268**, 1-7.
- Stubington J. F. et Aiman S., (1994)**, Pyrolysis kinetics of bagasse at high heating rates, *Energy & Fuels*, **8**, 194-203.
- Suard C. L., Mourel R.-M., Didenot D. et Feinberg M. H., (1997)**, Mechanisms Involved in Kjeldahl Microwave Digestion of Amino Acids, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**, 1202-1208.
- Suárez-García F., Martínez-Alonso A., Fernández Llorente M. et Tascón J. M. D., (2002)**, Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks, *Fuel*, **81**, 1161-1169.
- Sun R. et Hughes S., (1998)**, Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, **36**, 293-299.
- Sun S.-L., Wen J.-L., Ma M.-G. et Sun R.-C., (2013)**, Successive alkali extraction and structural characterization of hemicelluloses from sweet sorghum stem, *Carbohydrate Polymers*, **92**, 2224-2231.
- Svenson J., Pettersson J. B. C. et Davidsson K. O., (2004)**, Fast Pyrolysis of the Main Components of Birch Wood, *Combustion Science and Technology*, **176**, 977-990.
- Tan L. L. et Li C.-Z., (2000)**, Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part II. Effects of experimental conditions on the yields of NO_x and SO_x precursors from the pyrolysis of a Victorian brown coal, *Fuel*, **79**, 1891-1897.
- Tang W. K., (1967)**, Effect of inorganic salts on pyrolysis of wood, alpha-cellulose, and lignin determined by dynamic thermogravimetry, ed. Forest Products Laboratory.
- Tang W. K. et Eickner H. W., (1968)**, Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, Cellulose, and Lignin Determined by Differential Thermal Analysis, ed. Forest Products Laboratory.
- Tang W. K. et Neill W. K., (1964)**, Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of α -cellulose, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **6**, 65-81.
- Tang J., Chen K., Xu J., Li J. et Zhao C., (2011)**, Effects of dilute acid hydrolysis on composition and structure of cellulose in *Eulaliopsis binata*, *BioResources*, **6**, 1069-1078.
- Teixeira A. R., Mooney K. G., Kruger J. S., Williams C. L., Suszynski W. J., Schmidt L. D., Schmidt D. P. et Dauenhauer P. J., (2011)**, Aerosol generation by reactive boiling ejection of molten cellulose, *Energy & Environmental Science*, **4**, 4306-4321.

- Teng H. et Wei Y.-C., (1998)**, Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 3806-3811.
- Tennant J., Harrell H. L. et Stull A., (1932)**, Selenium in determination of nitrogen by Kjeldahl method, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **4**, 410-410.
- Ter Meulen H. et Peeren K., (1932)**, Communication. the Determination of Nitrogen in Yeast by the Hydrogenation Method, *Journal of the Institute of Brewing*, **38**, 330-331.
- Thompson M., Owen L., Wilkinson K., Wood R. et Damant A., (2002)**, A comparison of the Kjeldahl and Dumas methods for the determination of protein in foods, using data from a proficiency testing scheme, *Analyst*, **127**, 1666-1668.
- Thurner F. et Mann U., (1981)**, Kinetic investigation of wood pyrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **20**, 482-488.
- Tinney E. R., (1965)**, The combustion of wooden dowels in heated air, *Symposium (International) on Combustion*, **10**, 925-930.
- Tsamba A. J., Yang W., Blasiak W. et Wójtowicz M. A., (2007)**, Cashew Nut Shells Pyrolysis: Individual Gas Evolution Rates and Yields, *Energy & Fuels*, **21**, 2357-2362.
- Tsujiyama S. et Miyamori A., (2000)**, Assignment of DSC thermograms of wood and its components, *Thermochimica Acta*, **351**, 177-181.
- Uraki Y., Sugiyama Y., Koda K., Kubo S., Kishimoto T. et Kadla J. F., (2012)**, Thermal Mobility of β -O-4-Type Artificial Lignin, *Biomacromolecules*, **13**, 867-872.
- Valverde J. L., Curbelo C., Mayo O. et Molina C. B., (2000)**, Pyrolysis Kinetics of Tobacco Dust, *Chemical Engineering Research and Design*, **78**, 921-924.
- Vane C. H., (2003)**, The molecular composition of lignin in spruce decayed by white-rot fungi (*Phanerochaete chrysosporium* and *Trametes versicolor*) using pyrolysis-GC-MS and thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **51**, 67-75.
- Varhegyi G., Antal M. J., Szekely T., Till F. et Jakab E., (1988)**, Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts, *Energy & Fuels*, **2**, 267-272.
- Varhegyi G., Jakab E. et Antal M. J., (1994)**, Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True?, *Energy & Fuels*, **8**, 1345-1352.
- Várhegyi G., Chen H. et Godoy S., (2009a)**, Thermal Decomposition of Wheat, Oat, Barley, and Brassica carinata Straws. A Kinetic Study, *Energy & Fuels*, **23**, 646-652.
- Várhegyi G., Chen H. et Godoy S., (2009b)**, Thermal Decomposition of Wheat, Oat, Barley, and Brassica carinata Straws. A Kinetic Study, *Energy & Fuels*, **23**, 646-652.
- Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K. et Vassileva C. G., (2013a)**, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, **105**, 40-76.
- Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K. et Vassileva C. G., (2013b)**, An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges, *Fuel*, **105**, 19-39.
- Villiermaux J., Antoine B., Lede J. et Soullignac F., (1986)**, A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis, *Chemical Engineering Science*, **41**, 151-157.
- Vyazovkin S., (1997)**, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature, *Journal of Computational Chemistry*, **18**, 393-402.
- Vyazovkin S. et Wight C. A., (1999)**, Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, *Thermochimica Acta*, **340-341**, 53-68.

- Wang G., Li W., Li B. et Chen H., (2008a)**, TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas, *Fuel*, **87**, 552-558.
- Wang S., Wang K., Liu Q., Gu Y., Luo Z., Cen K. et Fransson T., (2009)**, Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species, *Biotechnology Advances*, **27**, 562-567.
- Wang S., Guo X., Wang K. et Luo Z., (2011)**, Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 183-189.
- Wang X., Maeda K., Thomas A., Takane K., Xin G., Carlsson J. M., Domen K. et Antonietti M., (2008b)**, A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature materials*, **8**, 76-80.
- Wan Jun T. et Donghua C., (2005)**, An integral method to determine variation in activation energy with extent of conversion, *Thermochimica Acta*, **433**, 72-76.
- White J. E., Catallo W. J. et Legendre B. L., (2011)**, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 1-33.
- Wicks L. et Firminger H., (1942)**, Perchloric Acid in Micro-Kjeldahl Digestions, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, **14**, 760-762.
- Winkler L. W., (1913)**, Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks, *Angewandte Chemie*, **26**, 231-232.
- Wirnhier E., Mesch M. B., Senker J. et Schnick W., (2013)**, Formation and characterization of melam, melam hydrate, and a melam-melam adduct, *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, **19**, 2041-2049.
- Xiao L.-P., Xu F. et Sun R.-C., (2011)**, Fractional isolation and structural characterization of hemicellulosic polymers from *Caragana sinica*, *E-Polymers*, **84**, 1-16.
- Yan S. C., Li Z. S. et Zou Z. G., (2009)**, Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine, *Langmuir*, **25**, 10397-10401.
- Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D. H. et Liang D. T., (2006a)**, Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, *Combustion and Flame*, **146**, 605-611.
- Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D. H. et Liang D. T., (2006b)**, In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin, *Energy & Fuels*, **20**, 388-393.
- Yao F., Wu Q., Lei Y., Guo W. et Xu Y., (2008)**, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 90-98.
- Yu F., Ruan R. et Steele P., (2008)**, Consecutive reaction model for the pyrolysis of corn cob, *Trans ASABE*, **51**, 1023-1028.
- Yu Q.-Z., Brage C., Chen G.-X. et Sjöström K., (2007)**, The fate of fuel-nitrogen during gasification of biomass in a pressurised fluidised bed gasifier, *Fuel*, **86**, 611-618.
- Yuen R. K. K., Yeoh G. H., Vahl Davis G. de et Leonardi E., (2007a)**, Modelling the pyrolysis of wet wood - II. Three-dimensional cone calorimeter simulation, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **50**, 4387-4399.
- Yuen R. K. K., Yeoh G. H., Vahl Davis G. de et Leonardi E., (2007b)**, Modelling the pyrolysis of wet wood - I. Three-dimensional formulation and analysis, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **50**, 4371-4386.
- Zabaniotou A. A., Gogotsis D. et Karabelas A. J., (1994)**, Product composition and kinetics of flash pyrolysis of *Erica arborea* (biomass), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **29**, 73-87.
- Zainal Z. A., Ali R., Lean C. H. et Seetharamu K. N., (2001)**, Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials, *Energy conversion and management*, **42**, 1499-1515.

- Zanzi R., Sjöström K. et Björnbom E., (1996)**, Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, **75**, 545-550.
- Zanzi R., Sjöström K. et Björnbom E., (2002)**, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy*, **23**, 357-366.
- Zaror C. A. et Pyle D. L., (1982)**, The pyrolysis of biomass: A general review, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, **5**, 269-285.
- Zhang X., Yang W. et Blasiak W., (2011)**, Modeling Study of Woody Biomass: Interactions of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin, *Energy & Fuels*, **25**, 4786-4795.
- Zier N., Schiene R. et Fischer K., (1997)**, Structural characterization of an Organosolv lignin by analytical pyrolysis and wet chemical degradation methods, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **40-41**, 525-541.

Page blanche

VALORISATIONS ENERGETIQUE ET MATIERE

[L'avenir, il ne s'agit pas de le prévoir mais de le rendre possible.]

Antoine DE SAINT-EXUPERY
Homme de lettre français (1900 – 1944)

INTRODUCTION AUX VALORISATIONS ENERGETIQUE ET MATIERE

A l'issue de l'étape de dépollution étudiée dans la partie précédente, la réflexion quant à la valorisation du solide « propre » peut être engagée. En réponse aux objectifs de valorisation sous forme d'énergie ou de matières retenus pour le procédé proposé, cette partie du rapport s'intéresse à la méthode à adopter pour optimiser les différentes voies à travers les problématiques suivantes :

Quels sont les paramètres de traitement qui permettent d'optimiser la production énergétique à partir du combustible dépollué ?

L'utilisation directe du solide issu de l'étape de dépollution comme matière première pour une application matériau est-elle envisageable ?

Le solide obtenu après pyrolyse possède-t'il des caractéristiques intéressantes pour un usage comme charbon actif ?

Chacune des questions précédentes fait l'objet de travaux exposés dans les trois sous parties composant ce chapitre.

La première, qui concerne l'optimisation de l'extraction d'énergie à partir du produit dépollué, est intitulée « valorisation énergétique par pyrolyse »

La seconde et la troisième traitent de l'aspect de valorisations matière envisagé sous deux formes principales : la fabrication de panneaux de particules à partir de revêtement de sol dépollué et la production de charbons actifs, à partir des résidus carbonés solides de la pyrolyse haute température réalisée pour l'extraction énergétique.

Page blanche

VALORISATION ENERGETIQUE PAR PYROLYSE

Le combustible dépollué lors de l'étape précédente peut à présent subir une phase pyrolytique à haute température dans un objectif double : récupérer l'énergie à travers les gaz de la réaction et préparer un charbon qui pourra être activé lors de la valorisation matière suivante. L'étude de cette pyrolyse sous différentes conditions fait l'objet de cette partie.

1. Etat de l'art

Parmi les différents enjeux de la pyrolyse, celui énergétique reste souvent l'élément de recherche principal d'un procédé se déroulant à hautes températures. La récupération de cette énergie s'effectue dans la plupart des cas sous forme de gaz issus de la transformation, ce qui explique l'attrait pour ce produit de la majeure partie de la littérature relative à ce sujet. D'autres domaines d'études sont cependant apparus au fil des années et ont participé à l'intérêt revêtu pour les autres produits. La revue bibliographique qui suit reprend les caractéristiques de chacun de ces produits.

1.1. Charbon

L'étude de la pyrolyse en tant que phase initiale de bon nombre de procédés de transformations thermo-chimiques de la matière (gazéification et combustion en particulier) a contribué à un intérêt plus développé concernant le charbon, combustible des réactions ultérieures. Parmi les études pionnières dans le domaine, celle de [Zanzi et al., 1996b] est focalisée sur la pyrolyse rapide à haute température de biomasse dans un réacteur à chute libre. Des analyses complémentaires sont menées en thermobalance, avec des vitesses de chauffe plus faibles.

En considérant l'idée d'une forte influence des conditions pyrolytiques sur les caractéristiques finales du charbon, les auteurs s'intéressent principalement à cette fraction solide obtenue à l'issue d'un tel traitement et à sa réactivité. Le temps de séjour des particules dans le dispositif est réglé de telle manière que la phase « initiale » de pyrolyse se déroule intégralement. La vitesse de chauffe compte parmi les paramètres d'opération qui impactent les caractéristiques finales de ce charbon. Les résultats apparaissant dans le *Tableau 26* montrent effectivement clairement une réactivité (vitesse de dégradation du charbon pyrolytique en présence de vapeur d'eau) plus forte dans des conditions de montée rapide en température. Les auteurs avancent l'explication d'une dévolatilisation plus brutale, favorisant la formation d'un tel charbon. Des vitesses de chauffe plus lentes sont quant à elles à l'origine de quantités finales de charbon plus importantes.

Tableau 26 : Masse résiduelle et réactivité des charbons en fonction de la montée en température et de la nature de l'échantillon. [Zanzi et al., 1996c].

Montée en température	Résultats	Bouleau	Quabracho	Paille	Bagasse	Charbon minéral
lente	C	15,0	20,0	16,0	10,0	67,0
	R	1,3	0,6	2,3	1,0	0,7
rapide	C	5,5	8,2	11,0	4,3	57,1
	R	3,1	2,0	3,7	1,6	1,3

C = masse résiduelle de charbon (%_{massique} sur sec sans les cendres)
R = réactivité à 750°C (850°C pour le charbon minéral des charbons (%_{massique}.mn⁻¹))

Les différences de technologies utilisées pour réaliser les essais dans les conditions souhaitées (en thermobalance pour les montées lentes en température et avec le réacteur pour celles plus rapides) sont tenues responsables d'une partie de ce constat. En effet, l'échantillon dans le cas de la thermobalance peut être en contact avec les gaz résultant de la transformation, phénomène qui ne se produit pas lors de la chute de quelques particules dans le réacteur du même nom. L'impact des réactions secondaires, susceptibles de se dérouler dans le premier cas, reste cependant limité et les auteurs concluent finalement à des conséquences davantage imputées aux différentes vitesses de chauffe.

L'effet plus marqué de ce paramètre observé sur la formation de charbon à partir de biomasse en comparaison à celle à partir du charbon minéral est très certainement dû à la présence de cellulose en plus grande quantité dans la première. En effet, une vitesse de chauffe plus importante est à l'origine d'un temps de dépolymérisation plus court, aboutissant à la formation d'anhydrocellulose moins réactive et contribuant donc à la hausse de la proportion finale de solide. Sans réelle surprise du fait des taux de matières volatiles dans les matériaux initiaux, la fraction de ces composés gazeux issus de la biomasse est plus importante que celle issue du charbon, et ce malgré des températures plus importantes dans le cas du dernier pour tenter de « contrer » les différences de réactivité (1000°C contre 800 à 850°C). Les charbons en provenance de biomasse restent d'ailleurs plus réactifs à la vapeur d'eau que ceux à partir de charbon. Les auteurs montrent ainsi la supériorité des effets du combustible sur ceux du protocole expérimental (dans des domaines de temps de séjour et de température respectivement limités à [1 - 3.4s] et [800 – 1000°C]) sur la distribution finale des produits. Celle-ci est d'ailleurs liée à la composition chimique de l'échantillon, avec notamment des proportions en charbon amplifiées par des teneurs en carbone et en lignine importantes et des teneur en oxygène et ratio H/C faibles. La présence d'éléments inorganiques, susceptibles de faire apparaître des phénomènes catalytiques, rend ces prédictions de répartition de produits plus délicates.

La température de réaction impacte elle-aussi de manière non négligeable les caractéristiques des produits finaux. Une augmentation de celle-ci entraîne une augmentation de la proportion de gaz incondensables au détriment de celles de condensables et de solides. Ce paramètre influence directement la vitesse de chauffe qui, lorsqu'elle augmente, fait chuter le taux de charbon. [Ekstrom & Rensfelt, 1980] et [Nunn et al., 1985b] ont montré que ce phénomène connaît une température seuil à partir de laquelle les effets s'amenuisent. Une augmentation de cette valeur au-delà de ce seuil n'a en effet plus d'impact sur le ratio de charbon. Des températures plus importantes entraînent en revanche davantage de réactions secondaires, notamment avec les goudrons et les hydrocarbures formés aux niveaux de température inférieurs, ce qui explique l'évolution de la composition des gaz incondensables. Les principaux résultats sont reportés dans le *Tableau 27*.

Tableau 27 : Conditions et résultats d'analyses pyrolytique de biomasse ([Zanzi et al., 1996b])

Grandeur	Unité	Bouleau		Mélange bouleau (90%) et peuplier (10%)	
		0,7-1,0	1000	0,5-0,7	900
Granulométrie	mm	0,7-1,0		0,5-0,7	
Température	°C	800	1000	750	900
Temps de séjour	s	1,4	1,4	1,6	1,7
Taux gaz incond.	% sur sec	71,2	83,0	73,0	81,1
Taux gaz cond.	sans	1,1	0,2	1,2	1,1
Taux charbon	cendres	7,2	5,6	7,2	5,9
H ₂		16,8	34,0	13,4	21,0
CH ₄		16,2	11,7	16,8	16,0
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄	% sur sec	6,2	0,5	6,2	4,4
C ₂ H ₆		0,3	-	1,5	0,2
CO ₂		8,3	7,5	9,4	8,2
CO		50,7	45,7	51,8	49,8

La réactivité du charbon final à la vapeur d'eau est fortement impactée par la taille de particule. Celle-ci connaît ainsi une augmentation de quelque 20% lorsque la granulométrie des échantillons varie de 0.5-0.7 à 0.7-1.0 mm. Cet effet reste plus prononcé avec des matériaux dont la proportion finale de charbon est faible, ce qui explique une augmentation de seulement 5% pour le charbon minéral avec une augmentation de granulométrie de 0.3-0.6 à 0.6-0.8 mm. La nature du combustible joue donc également un rôle important.

La distribution et les propriétés des produits pyrolytiques sont affectés par le temps de séjour. Les effets restent cependant limités dans les conditions étudiées avec une augmentation détectable à plus haute température de la proportion de charbon dû à l'apparition de davantage de réactions secondaires. Les auteurs remarquent enfin, de manière peu surprenante, une réactivité de charbons qui diminue avec un allongement de la durée de traitement.

Dans une étude complémentaire de la précédente, [Zanzi et al., 2002b] proposent des travaux à partir de bois et de résidus céréaliers. Ces derniers forment davantage de charbon (13% contre 7.2% pour le bois à 800°C) et moins de volatiles. De même que lors d'une pyrolyse à basses températures, la présence d'éléments inorganiques (notamment Na et Ca) est mise en cause. Le taux de lignine, supérieur au sein des déchets d'olives, est également donné responsable d'une distribution plus généreuse en solide (environ 25% à 800°C) à l'issue de la réaction.

Le tableau présente les résultats des analyses élémentaires à l'issue de chacune des configurations d'essais. Une augmentation de la température de traitement entraîne celle de la teneur en carbone et la diminution de celles en hydrogène et oxygène. Cette dernière s'explique par la rupture des liaisons faibles dans la structure interne du charbon ([Della Rocca et al., 1997]). [Espenäs, 1993] avaient déjà remarqué que la réactivité des charbons était amplifiée par une vitesse de chauffe importante lors du traitement du combustible. Ainsi, cette réactivité pour les charbons issus de bois et de déchets d'olives est plus importante après une pyrolyse à 1000°C qu'à 800°C.

[Guerrero et al., 2005] s'intéressent également à la phase solide issue d'un procédé de pyrolyse à partir de bois d'Eucalyptus dans un réacteur à lit fixe entre 600 et 900°C pour les faibles vitesses de chauffe, les plus importantes étant obtenue par l'intermédiaire d'un lit fluidisé (800 et 900°C). L'étude est orientée sur la caractérisation de ces charbons et en particulier les impacts des conditions d'obtention sur leur réactivité en

atmosphère oxydante (en présence d'oxygène). Les résultats sont présentés par le *Tableau 28*, qui reprend les compositions élémentaires de chacun des charbons en fonction de la température de traitement et de la vitesse de chauffe. Les proportions finales de charbon, également précisées, montrent une diminution de 24 à 21.4% lorsque la température augmente de 600 à 900°C. Avec une vitesse de chauffe plus importante, cette valeur chute à environ 18.5% (à 800 et 900°C). En termes d'éléments, l'augmentation de ce paramètre est à l'origine de teneurs en oxygène et en hydrogène plus importantes, principalement au détriment de celle de carbone. Les auteurs expliquent la réactivité plus importante des charbons par une présence renforcée de sites actifs oxygénés ou hydrogénés (en plus d'une surface plus développée) et retiennent pour cette raison la voie avec la vitesse de chauffe la plus importante. Le *Tableau 28* propose enfin les ratios en chaque élément en comparaison avec la distribution au sein de l'échantillon initial. Celui de l'azote augmente avec la température de traitement contrairement à ceux de carbone et d'hydrogène. Une augmentation de la vitesse de chauffe provoque quant à elle une hausse du ratio d'hydrogène et une baisse simultanée de celui des deux autres.

Tableau 28 : Analyses élémentaires de charbons issus de la pyrolyse de bois d'Eucalyptus sous azote à différentes températures ([Guerrero et al., 2005]).

Température	°C	600	700	800	900
Vitesse de montée en température faible (lit fixe)					
Taux charbon	%	24,0	22,9	21,8	21,4
C		87,38	87,99	88,23	89,54
H	%	1,22	0,87	0,71	0,52
N		0,52	0,62	0,74	0,95
O		10,88	10,52	10,32	8,99
Ratio N		44,6	50,7	57,6	72,6
Ratio C	%	43,1	41,4	39,5	39,4
Ratio H		4,8	3,2	2,5	1,8
Vitesse de montée en température forte (lit fluidisé)					
Taux charbon	%	-	-	18,5	18,3
C		-	-	81,85	81,22
H	%	-	-	1,55	1,25
N		-	-	0,55	0,64
O		-	-	16,05	16,89
Ratio N		-	-	36,4	41,8
Ratio C	%	-	-	31,1	30,6
Ratio H		-	-	4,7	3,7

1.2. Gaz condensables

En gardant à l'esprit une démarche d'industrialisation, certains auteurs se sont également intéressés à la formation des gaz condensables (goudrons) pour les problèmes qu'ils sont susceptibles d'engendrer dans le fonctionnement d'un procédé. Les techniques préventives ou curatives pour éviter ces désagréments reposent effectivement sur la détermination des composés en présence et la compréhension des mécanismes de leur formation.

La principale problématique rencontrée lors des transformations thermiques à partir de biomasse concerne la production de goudrons. Cet ensemble de composés organiques plus ou moins lourds possède effectivement la particularité de condenser à plus faibles températures, conduisant à des phénomènes d'encrassement des installations (moteur, turbines...) nuisant à leur bon fonctionnement. La quantité et la nature des goudrons émis dépendent du combustible en lui-même mais également des conditions d'opération (pression et température notamment). En dehors des mesures préventives, le craquage thermique reste parmi les voies les plus intéressantes pour contourner ce problème ([Bridgwater, 1995]). De nombreux travaux ([Gilbert et al., 2009; Houben et al., 2005; Phuphuakrat et al., 2010b]...) ont été effectués dans ce domaine avec l'objectif de transformer les macromolécules en composés plus légers. Après une phase d'étude préliminaire pour déterminer l'impact de la température de réaction sur les quantités finales de goudrons à l'issue de la pyrolyse de bois, [Wongchang et al., 2013] s'intéressent à la nature de ces condensables avec une température de réaction fixée à 600°C. Les gaz issus de cette réaction sont envoyés dans un second réacteur dont la température varie de 700 à 1200°C. La proportion de goudrons (divisés en trois groupes : composés aromatiques, phénol et HAP) ainsi que l'évolution chimique des principaux composés sont au centre de l'étude. La première décroît progressivement de 90% sur la plage de température étudiée, traduisant le déroulement de réactions de craquage de ces condensables en produits plus légers et plus stables. Les composés aromatiques, majoritaires lors des faibles températures tendent effectivement à disparaître pour laisser place aux HAP. De manière évidente, le graphique de la *Figure 150* montre que la réduction de goudrons est d'autant plus importante que la température de craquage est élevée. Ce phénomène peut cependant s'accompagner de formation de suie, comme l'ont observée [Septien et al., 2012] lors de la pyrolyse de bois à des températures supérieures à 1000°C. Celles-ci sont issues notamment de la polymérisation de C_2H_2 et d'HAP. La présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère de réaction permet de limiter la formation de ce composé indésirable (à l'origine des phénomènes d'encrassement) en favorisant celles de CO et H_2 à partir de ces mêmes hydrocarbures.

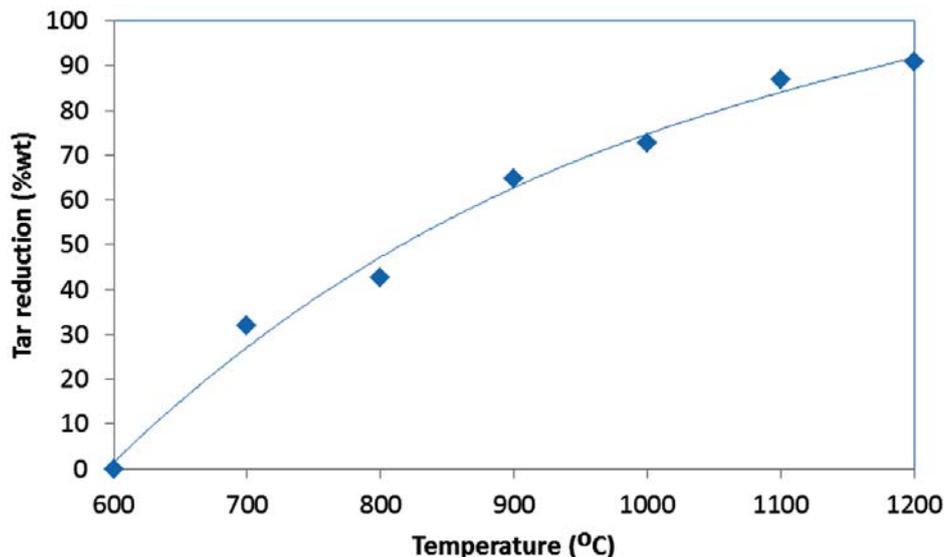


Figure 150 : Réduction de la teneur en goudrons dans les gaz issus de la pyrolyse de bois à 600°C en fonction de la température de craquage. ([Wongchang et al., 2013])

1.3. Gaz incondensables

Au centre de la plupart des études pyrolytique sous hautes températures, la qualification et la quantification des gaz incondensables permettent d'envisager les étapes suivantes de valorisation de l'énergie qu'ils renferment. Les débouchés sont nombreux, parmi lesquels la production de chaleur, d'électricité, de biocarburant... Comme pour chacun des trois produits de la transformation, la quantité et la composition de ces gaz sont affectés par différents facteurs, communément classés en deux groupes selon qu'ils sont liés directement au combustible ou aux conditions opératoires.

Au sein du premier groupe, la nature du combustible influence non seulement la qualité du charbon final, comme vue précédemment, mais aussi celles des gaz incondensables. [Li et al., 2004] s'intéressent à cet impact en expérimentant les transformations pyrolytiques de paille et de noyaux d'abricots, dont les caractéristiques initiales sont reprises dans le *Tableau 29*. L'intérêt de telles transformations restant souvent l'optimisation de la production de gaz hydrogénés, ce critère est retenu pour apprécier les influences de paramètres d'essais telles que la granulométrie (0.2-0.3, 0.3-0.45, 0.45-0.9 et 0.9-2.0 mm) et la température de réaction (500, 600, 700 et 800°C).

Tableau 29 : Caractéristiques physico-chimiques des deux échantillons (paille et noyau d'abricot). ([Li et al., 2004])

Grandeur	Paille	Noyaux	Grandeur	Paille	Noyaux
analyses ultimes (% massique)			analyses élémentaires (% massique*)		
Humidité	9,80	8,52	C	43,30	44,39
Cendres	1,62	0,17	H	5,62	5,74
Matière volati	73,74	75,14	O**	50,35	49,45
Carbone fixe	14,84	16,17	N	0,61	0,37
composition (% massique*)			S	0,12	0,05
Extractibles	1,96	5,20	** par différence		
Hémicellulose	34,08	20,83	* sur sec, cendres exclues		
Lignine	34,03	51,43			
Cellulose	28,13	22,36			

Les différences entre les deux combustibles, reprises dans le *Tableau 29*, apparaissent davantage dans l'arrangement des éléments que dans les éléments en eux-mêmes, ce qui se traduit par des résultats d'analyse élémentaire similaire (excepté pour les teneurs en N et en S, plus élevée dans le cas de la paille). Les analyses ultimes montrent quant à elles des disparités plus importantes, avec en particulier une teneur en cendres et un taux de lignine supérieurs pour les noyaux d'abricot.

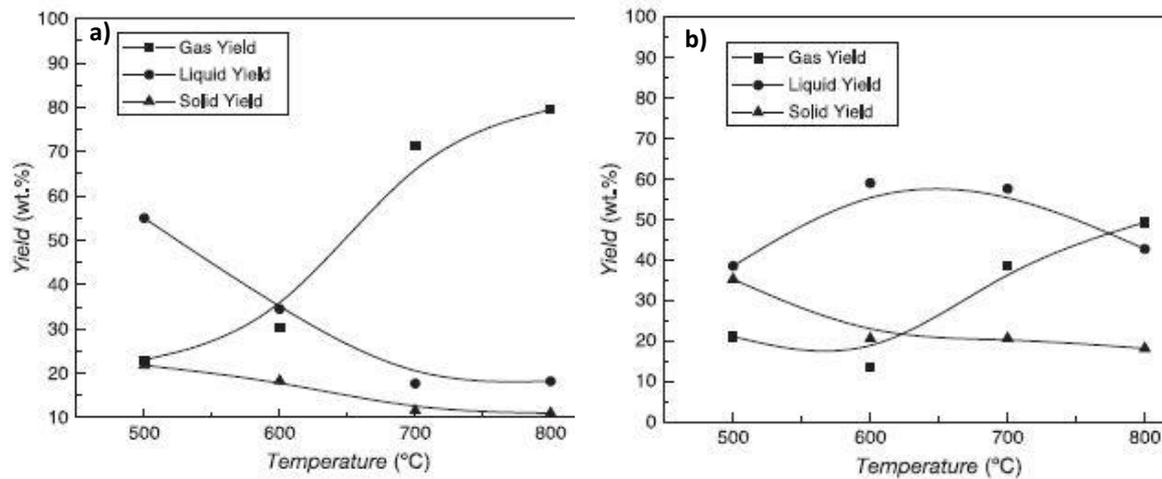


Figure 151 : Distribution des produits pyrolytiques de paille (a) et de noyau d'abricot (b) en fonction de la température de réaction. ([Li et al., 2004])

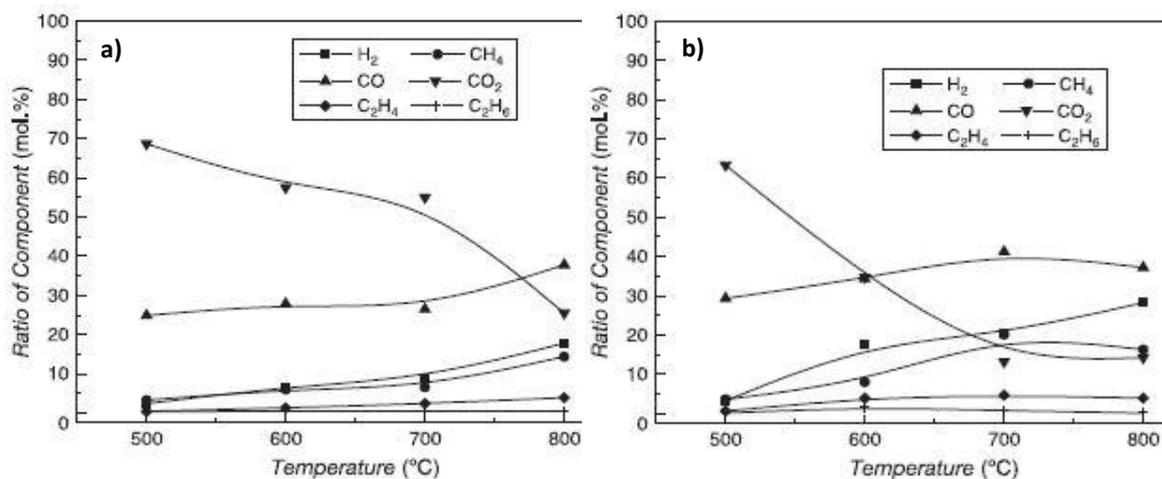


Figure 152 : Composition des gaz de pyrolyse de paille (a) et de noyau d'abricot (b) en fonction de la température de réaction. [Li et al., 2004])

Les impacts lors des transformations sont mis en évidence sur les graphiques des *Figure 151* et *Figure 152*, qui représentent respectivement l'évolution de la distribution des produits pyrolytiques et celle de la composition des gaz incondensables en fonction de la température de réaction de chacun des combustibles. Ainsi, concernant la paille, les proportions de chacun de ces produits connaissent deux phases d'évolution : une première entre 500 et 700°C avec une diminution progressive des proportions de liquide et de solide au détriment de celle de gaz puis une stabilisation relative de l'ensemble entre 700 et 800°C. La distribution pour les noyaux fait ressortir un maximum pour la proportion de liquide (de quelque 65%, atteint entre 600 et 700°C) et une augmentation continue de celle de gaz entre 600 et 800°C. Pour une température donnée, les graphiques montrent une production de gaz supérieure dans le cas de la paille, ce qui amène les auteurs à la conclusion d'une production de gaz plus intense en présence d'holocellulose. Les compositions respectives de ces gaz, représentées sur les figures, montrent également des différences notables.

En accord avec le critère retenu, les auteurs constatent une production d'hydrogène favorisée avec les hautes températures. Ainsi, la teneur molaire de ce composé passe de 3 à 28% et 2.5 à 18% pour respectivement la paille et les noyaux d'abricots sur la plage de températures étudiée. Les teneurs en syngaz ($\text{CO}+\text{H}_2$) sont également trouvées croissantes en fonction de la température (atteignant 65 et 55 % pour respectivement la paille et les noyaux à 800°C), tout comme le ratio H_2/CO .

La taille de particules se montre également comme un paramètre important lors de transformations thermiques de la biomasse. [Li et al., 2004] montrent ainsi que les proportions finales en solides et en gaz condensables augmentent en fonction du diamètre de particules alors que celle de gaz incondensables diminue. Dans certains cas, celui-ci se montre pourtant négligeable comme dans les travaux de [Septien Stringel, 2011], qui mènent des expériences de pyrolyse de biomasse sous des conditions sévères de température (entre 800 et 1400°C). La taille de particules (0.35 et 0.80 mm) sur le déroulement de la transformation et les produits issus est effectivement trouvé négligeable, ce qui n'exclut pas des mécanismes réactionnels en jeu très certainement différents. Les temps de réaction, conduisant à une formation dominante de composés volatils (96% de la masse de combustible initiale contre 4% de charbon à 1000°C ([Septien et al., 2012]) restent très faibles (< 2s) pour des températures supérieures à 1200°C.

L'atmosphère de réaction est également au centre de différentes études telle que celle de [Zhong et al., 2012], qui s'intéressent à son impact sur la distribution des produits et la nature des gaz incondensables formés à l'issue d'une pyrolyse de charbon à hautes températures (750 – 980°C). En phase purement pyrolytique, l'ajout de H_2 et/ou de CO_2 dans le mélange réactionnel entraîne une diminution de la proportion finale de goudrons. Le phénomène inverse est observé en présence de CO et CH_4 . En présence d' O_2 , l'élévation de la température de réaction provoque une augmentation de la proportion des gaz incondensables avec notamment celles de CO et H_2 .

La proportion des gaz incondensables quantifiés (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) dans les travaux de [Dupont et al., 2009] représentent environ 80% de la masse initiale de l'échantillon, les résidus solides quelque 10% et les 10% restant (englobant majoritairement les gaz condensables) n'ont pas été mesurés. Les résultats concernant la composition des premiers permettent de mettre en évidence la présence plus importante, à plus haute température, de réactions secondaires avec notamment l'augmentation engendrée de la teneur en C_2H_2 provenant majoritairement de la déshydrogénation du C_2H_4 . [Dupont et al., 2008] montrent effectivement dans leurs travaux que ce type de réactions est favorisé par des températures élevées.

[Commandré et al., 2011] confirment cette observation en étudiant l'influence de la température de réaction sur la pyrolyse de bois dans un réacteur entraîné entre 650 et 950°C (vitesse de chauffe de l'ordre de 10^3 K.s^{-1}). Les résultats sont montrés sur le graphique de la *Figure 153*, qui reprend la proportion massique de gaz obtenu à partir de bois pyrolysé sur la gamme de températures. L'hydrogène reste l'espèce la plus impactée par la variation de ce paramètre. Il apparaît à partir de 700°C pour atteindre environ 1% à la température maximale testée. Cette augmentation s'accompagne de celle de C_2H_2 qui passe de 0.3 à plus de 2% sur le domaine d'expérimentation alors que dans un même temps, le C_2H_4 connaît une décroissance au-delà de 800°C, confirmant le phénomène d'hydrogénation précédemment énoncé. La concentration de CO_2 croît progressivement jusqu'à 700°C, puis semble se stabiliser pour des températures supérieures alors que celles de CH_4 et de CO passent respectivement de 2 et 22% à 650°C à 5 et 40% à 800°C avant de se stabiliser également jusqu'à 950°C. [Dufour, 2007] trouve des résultats similaires pour des températures de pyrolyse du bois comprises entre 700 et 1000°C. Dans un objectif de valorisation énergétique de panneaux de particules usagés, [Girods, 2008] conclut à une optimisation de la récupération de cette énergie par le biais d'une pyrolyse sous haute température (1000°C).

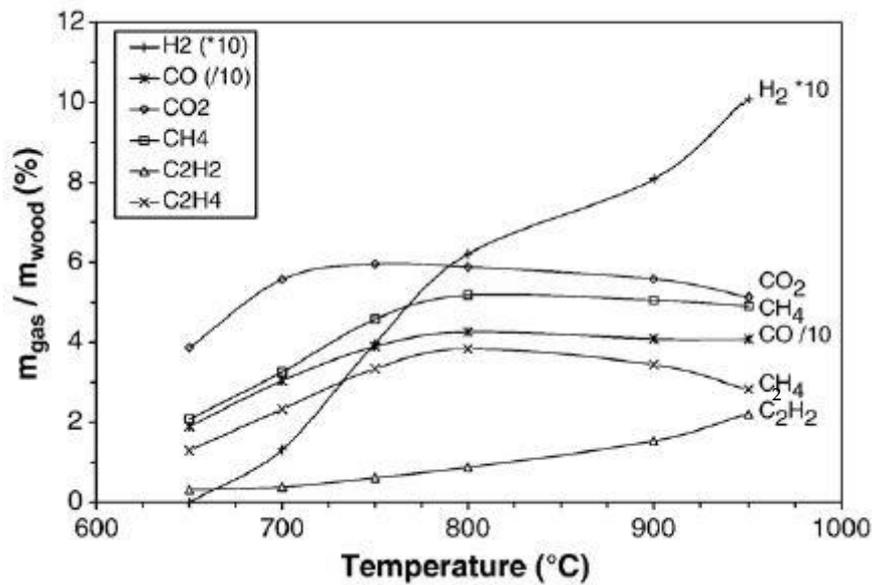


Figure 153 : Evolution massique des composés du gaz de pyrolyse de bois entre 650 et 950°C. ([Commandré et al., 2011])

Les travaux traitant de ce domaine de pyrolyse de la biomasse (à hautes températures) n'ont donc cessé d'apparaître et de se diversifier au fil de ces dernières années. Les données ainsi obtenues peuvent alimenter des modèles complexes qui tentent de décrire et de prévoir le fonctionnement d'une installation globale. Malgré un déroulement rapide et souvent englobé dans l'ensemble des réactions thermiques en présence, l'étape de pyrolyse influence de manière non négligeable l'ensemble du process. La mise en place de modèles repose sur la compréhension de l'influence de chacun des facteurs sur le déroulement de la transformation et la distribution finale des produits.

2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

2.1. Déroulement de l'étude

Cette étape du procédé, sous la forme de pyrolyse à hautes températures, est articulée autour de trois points principaux :

- Une première campagne d'essais est réalisée dans le but de déterminer la température de valorisation qui permet de récupérer un maximum d'énergie à partir de l'échantillon « dépollué » lors de l'étape précédente (275°C – 11mn). L'impact de cette phase de traitement sur la production énergétique est également étudié en menant des essais à partir de RDS sain. Enfin, à titre comparatif, et notamment dans un objectif de déterminer l'influence de la présence des résines, ces mêmes expériences ont été réalisées à partir de bois traité (275°C – 11mn) ou non.
- Une seconde campagne vise à étudier les effets de la phase de dépollution en termes de rejet de gaz azotés et à conforter le choix des paramètres de prétraitement effectué à l'issue de l'étape précédente. Les essais sont réalisés à partir de RDS sain et dépollué dans les différentes conditions proposées dans cette même étape ([275°C – 11mn], [300°C – 8mn], [350°C – 5mn] et [400°C – 3mn]). Cette campagne vient également en complément de la première dans la mesure où elle permet la quantification des gaz émis par une méthode différente de la précédente.

- Enfin, pour poursuivre l'étude de faisabilité du procédé à une échelle plus importante, des expériences en réacteur à lit fixe ont été réalisées. Le charbon obtenu à l'issue de ces essais sert de matière première à l'étape de valorisation (sous forme de charbons actifs) du schéma proposé.

Trois températures de pyrolyse sont retenues : 800, 900 et 1000°C. Les durées de traitement sont déterminées à chacune de ces températures lorsque le débit de gaz de production devient négligeable. Ce critère est défini dans un premier temps par lecture sur le dispositif de visualisation de pression au sein du réacteur (tube en U contenant de l'eau) puis confirmé par les analyses infrarouge. La nomenclature des différents essais réalisés lors de cette seconde étape est présentée sur la *Tableau 30*. Les humidités sur brut des différents échantillons, également indiquées, s'échelonnent entre 3.3 et 5.2 %.

Tableau 30 : Nomenclature des échantillons et humidités sur brut des échantillons.

Matériau	Prétraitement	Dénomination	Hb (%)
Bois		BNT	5,2
	X	BT	3,3
RDS		RDSNT	4,0
	X	RDST	3,6

2.2. Analyses chromatographiques

La première phase de quantification énergétique est réalisée dans le réacteur utilisé lors de l'étape précédente de dépollution. La sortie est reliée au condenseur (également utilisé précédemment). Les gaz incondensables sont ensuite convoyés dans un sac de prélèvement dont le contenu est analysé à l'issue de l'expérience par une micro-chromatographie en phase gazeuse (μ GC R-3000, SRA). L'appareil se présente sous la forme d'un à quatre modules analytiques tels que celui représenté sur la *Figure 154*.

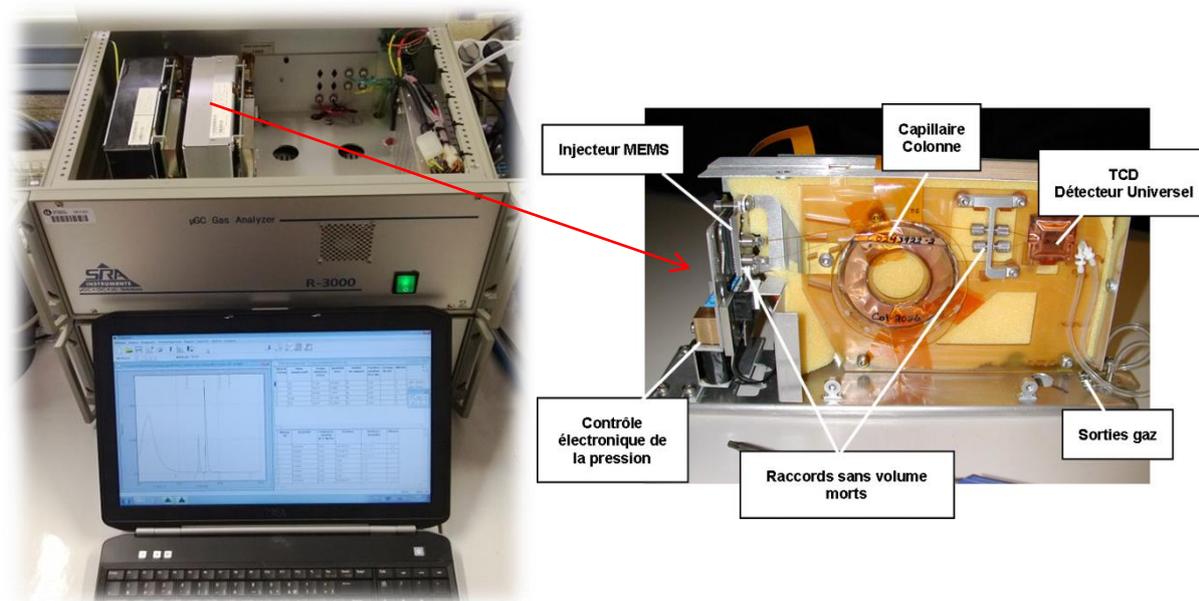


Figure 154 : Vue de la μ GC R-3000 (SRA) et détail des différents organes d'un module analytique.

Un module comprend :

- Un régulateur de pression électronique aidant à la phase de mise à pression atmosphérique des gaz analysés
- Un ensemble pneumatique de micro électrovannes d'injection, sous la forme de plaques de silicium micro-gravées limitant considérablement les volumes morts. Les injecteurs utilisés sont à volume fixe et contiennent un dispositif de backflusch.
- Une colonne capillaire (un module contenant une Poraplot U et un second avec un tamis moléculaire CP-Sil5) assurant la séparation des composés par rétention plus ou moins importante en fonction de leur affinité physico-chimiques avec la phase stationnaire.
- Un nano-détecteur à conductibilité thermique (TCD), réalisé sur une pastille en silicium, qui permet d'identifier le passage d'un composé en fonction de la variation de tension qu'il génère dans un pont de Wheatstone.

La composition globale du gaz de pyrolyse est ainsi obtenue et la quantification de chacun de ses composés détectables est réalisée à partir d'une série d'étalonnages. La *Figure 155* propose un chromatogramme type obtenu lors de d'une pyrolyse de RDS.

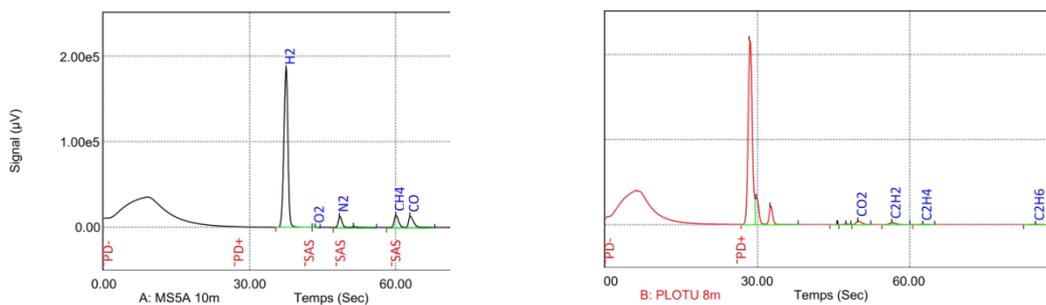


Figure 155 : Identification des différents gaz de pyrolyse du RDS sur un chromatogramme type obtenu par la μ GC.

Un système d'électrovannes (représenté sur la figure *Figure 156*) gérées par un boîtier de commande a été mis au point de telle sorte à connaître précisément la durée de prélèvement et à limiter considérablement les phénomènes de pollution des gaz à analyser en dehors de ces phases de prélèvement (inertage du sac, maintien sous dépression par l'intermédiaire d'une pompe,...).

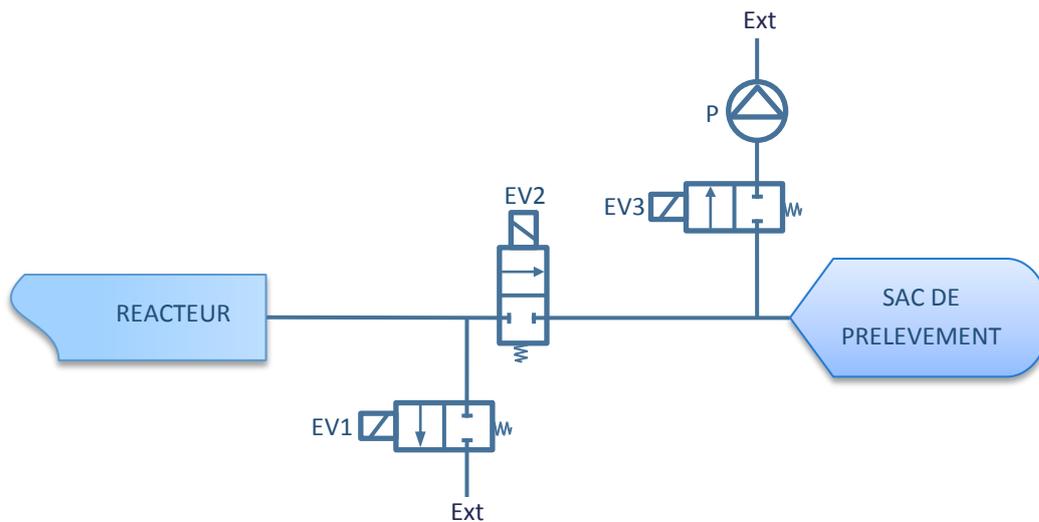


Figure 156 : Schéma de prélèvement pour les analyses de micro chromatographie en phase gazeuse.

Le déroulement d'un essai débute par une phase d'inertage du réacteur et du sac de prélèvement. Les actions ouverture et fermeture de l'électrovanne matérialisée EV2 sur le schéma de la *Figure 156* déterminent précisément le temps de prélèvement.

2.3. Analyses infrarouge

Les analyses de la seconde campagne sont effectuées par l'intermédiaire du spectromètre IRTF présenté précédemment (paragraphe 2.3.2). La différence fondamentale entre les essais de dépollution de la première étape et ceux de valorisation énergétique dont il est question ici se retrouve au niveau des débits de production de gaz qui sont importants. Le caractère négligeable de celui-ci face à celui du gaz vecteur alors mis en avant ne peut dorénavant plus être considéré. Il convient alors de mettre au point un dispositif permettant de connaître l'évolution de ce débit de gaz produit en fonction de l'avancée de la réaction. L'obtention de cette valeur au cours d'un essai de quantification s'avère particulièrement difficile à réaliser sans risque de perturbation du déroulement de la réaction (augmentation du volume mort, risque de pollution, refroidissement des gaz, etc...). Nous avons donc opté pour une étude indépendante, exclusivement dédiée à la détermination du profil du débit de production de gaz.

Le dispositif mis au point, présenté sur la *Figure 157*, est fondé sur le principe du débitmètre à bulles. Une colonne de verre de diamètre connu est installée à la sortie du réacteur. Une cartouche filtrante (coton cardé + tamis moléculaire) est placée entre les deux pour éviter le passage de particules dans la colonne. L'extrémité inférieure de celle-ci comporte un réservoir d'eau savonneuse dont le niveau vient araser l'arrivée perpendiculaire des gaz issus de la cartouche. Une pression plus ou moins importante sur ce réservoir souple permet de conserver ce niveau sur la durée de la réaction. Le contact du gaz avec l'eau savonneuse provoque la formation de bulles entraînées par le débit de celui-ci. Une phase de lubrification des parois de la colonne est effectuée avant chaque essai (avec le passage du gaz vecteur). Une caméra est placée à proximité de cette colonne et enregistre le passage du train de bulles véhiculées par le gaz (vecteur et de production). Un repère millimétré est placé en arrière-plan du champ de cette caméra.

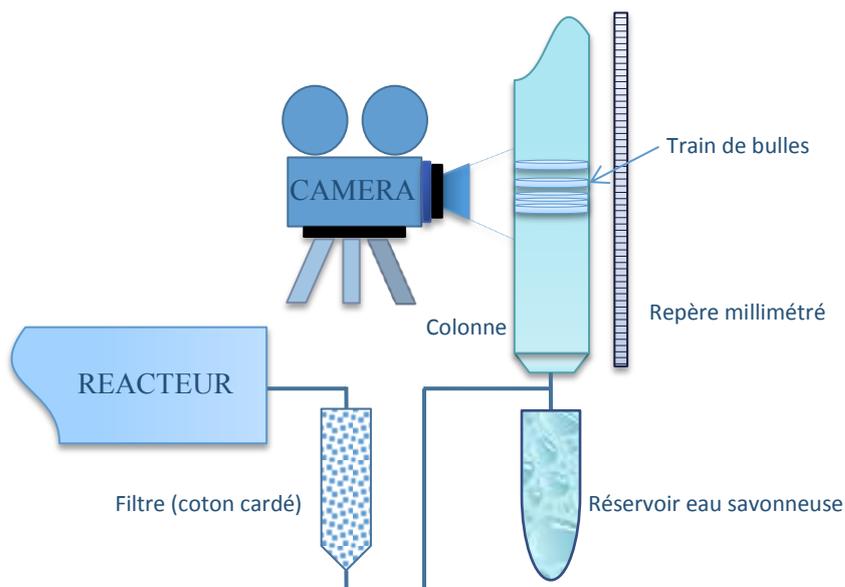


Figure 157 : Montage pour la mesure de débit.

Le profil du débit de gaz est obtenu par traitement de la vidéo dans chaque configuration d'échantillons et de températures. A intervalles précis et plus ou moins réguliers (en fonction du débit), l'avancée d'une bulle est mesurée grâce aux repères. La considération de chacun des débits ainsi déterminé sur l'ensemble de la réaction permet de tracer la variation du débit global. La *Figure 158* donne un exemple de courbe obtenue pour le traitement d'un échantillon de RDS traité à 800°C. La première partie correspond à la phase d'inertage du réacteur, lors de laquelle seul un débit de gaz vecteur est injecté. Après quelques minutes (non représentées intégralement sur la figure), l'échantillon est inséré, ce qui provoque une rupture de ce débit qui se stabilise de nouveau progressivement. L'échantillon est dès lors chauffé par le four puis commence à se dégrader, entraînant une augmentation du débit global en raison des gaz qui résultent de la transformation. Celui-ci diminue ensuite jusqu'à atteindre la valeur initiale de gaz vecteur. L'échantillon est alors retiré, provoquant de nouveau une rupture visible sur la représentation graphique, puis il est laissé refroidir quelques minutes en atmosphère inerte.

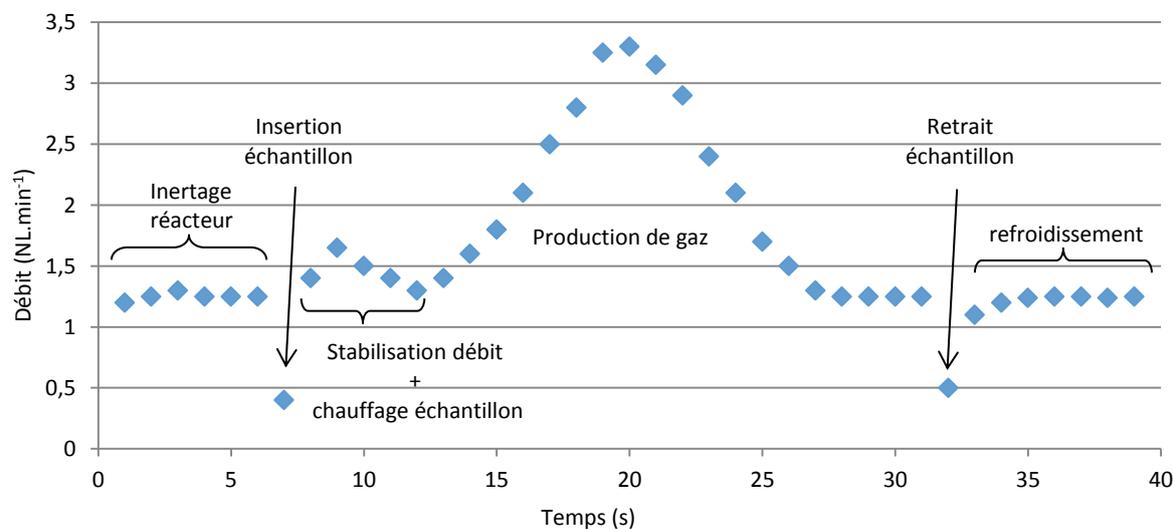


Figure 158 : Exemple de profil de débit obtenu par traitement vidéo.

Etant donné le caractère indépendant de la détermination de ce paramètre, une étape supplémentaire de validation de la répétabilité est nécessaire avant la mise en pratique. L'étalonnage du spectromètre IRTF étant effectué sous certaines conditions (débit de gaz étalon fixé à 1L.mn^{-1} notamment), la précision des analyses sera meilleure en respectant au mieux celles-ci. La conservation d'un débit constant (1L.mn^{-1}) au travers de l'appareil est réalisée par l'intermédiaire d'une pompe de prélèvement. L'opération est rendu possible par une étape de dilution au travers d'un dispositif conçu par nos soins. Celui-ci, logé dans un four électrique, permet d'injecter un débit de gaz inerte (N_2) préchauffé (à la température du four) et de prélever un débit souhaité du mélange à mi-distance entre le point d'injection et la sortie du dispositif. La position de ce point de prélèvement permet d'une part d'obtenir une bonne homogénéité du mélange prélevé et d'autre part de ne prélever que des gaz issus de la réaction.

Chacune des deux méthodes présentées présentent des avantages et inconvénients qui peuvent impacter la précision des résultats. Le premier dispositif fait apparaître un condenseur, susceptible de piéger quelques espèces et modifiant ainsi potentiellement les proportions du mélange gazeux. Seule la cartouche filtrante a été conservée pour la seconde méthode. La présence ou non de ce condenseur influence également les pertes de charge sur l'installation, ce qui impacte de manière directe le temps de séjour des gaz, notamment dans les zones de réactions et de craquage / reformage (au sein du réacteur), avec à la clé de nouveau des conséquences éventuelles en termes de nature et de répartition des produits pyrolytiques. De ce point de vue, l'installation de la première campagne d'essais est davantage en cause pour expliquer les écarts obtenus.

Des erreurs de mesures peuvent ensuite apparaître, notamment avec une appréciation visuelle de la distance parcourue par le train de bulles lors de la détermination du débit de production de gaz sur les différentes vidéos. D'autre part, le risque d'une trajectoire de ce même train de bulles qui ne soit pas régie par un mouvement de translation (pure ou circulaire selon l'axe de la colonne) existe. Une possibilité de réagencement des bulles n'est également pas écartée. A moindre mesure, la position des bulles le long de la colonne peut également intervenir avec l'apparition d'effets d'optique susceptibles de fausser l'appréciation visuelle et donc la valeur réelle recherchée. Ce dernier point a été minimisé en prenant dans la mesure du possible des bulles dans un champ restreint de cette colonne. Avec une hypothèse de « parfaite » répétabilité entre les déterminations de débits et les mesures d'analyses, l'erreur globale effectuée sur les mesures est estimée à 1%.

Des erreurs analytiques viennent enfin compléter les origines possibles des écarts observés avec en cause la précision et la robustesse de l'étalonnage des appareils viennent enfin compléter ces sources potentielles d'imprecisions. Cet aspect a été minimisé par des campagnes d'étalonnages régulières dans les gammes de proportions volumiques de gaz en accord avec celles obtenues lors des différents essais.

2.4. Essais en lit fixe

La dernière campagne d'essais est réalisée dans l'installation schématisée sur la *Figure 159*. Un réacteur en inox, inséré dans un four électrique en position verticale, est alimenté en combustible (obtenu à l'issue des essais sur le réacteur à fonctionnement semi-continu présenté dans la partie précédente) par un réservoir muni d'un système de désilage. Celui-ci est convoyé à l'aide d'une vis d'Archimède, mise en rotation au moyen du moteur pas à pas utilisé précédemment, et tombe par gravité dans le réacteur régulé en température par l'intermédiaire d'un thermocouple placé en son sein. Un second thermocouple de contrôle ainsi qu'une sonde de pression sont positionnés dans le bas du lit. Cette dernière permet de suivre la production de gaz et de détecter les surpressions potentielles engendrées en cas d'anomalie dans le fonctionnement de l'installation (obstruction notamment). Par sécurité, une soupape est disposée en entrée de réacteur. Le montage est équipé d'un dispositif de support du réacteur permettant de le retourner intégralement (en le sortant du four), ce qui permet notamment de récupérer les charbons en fin d'essai et de procéder à un nettoyage complet.

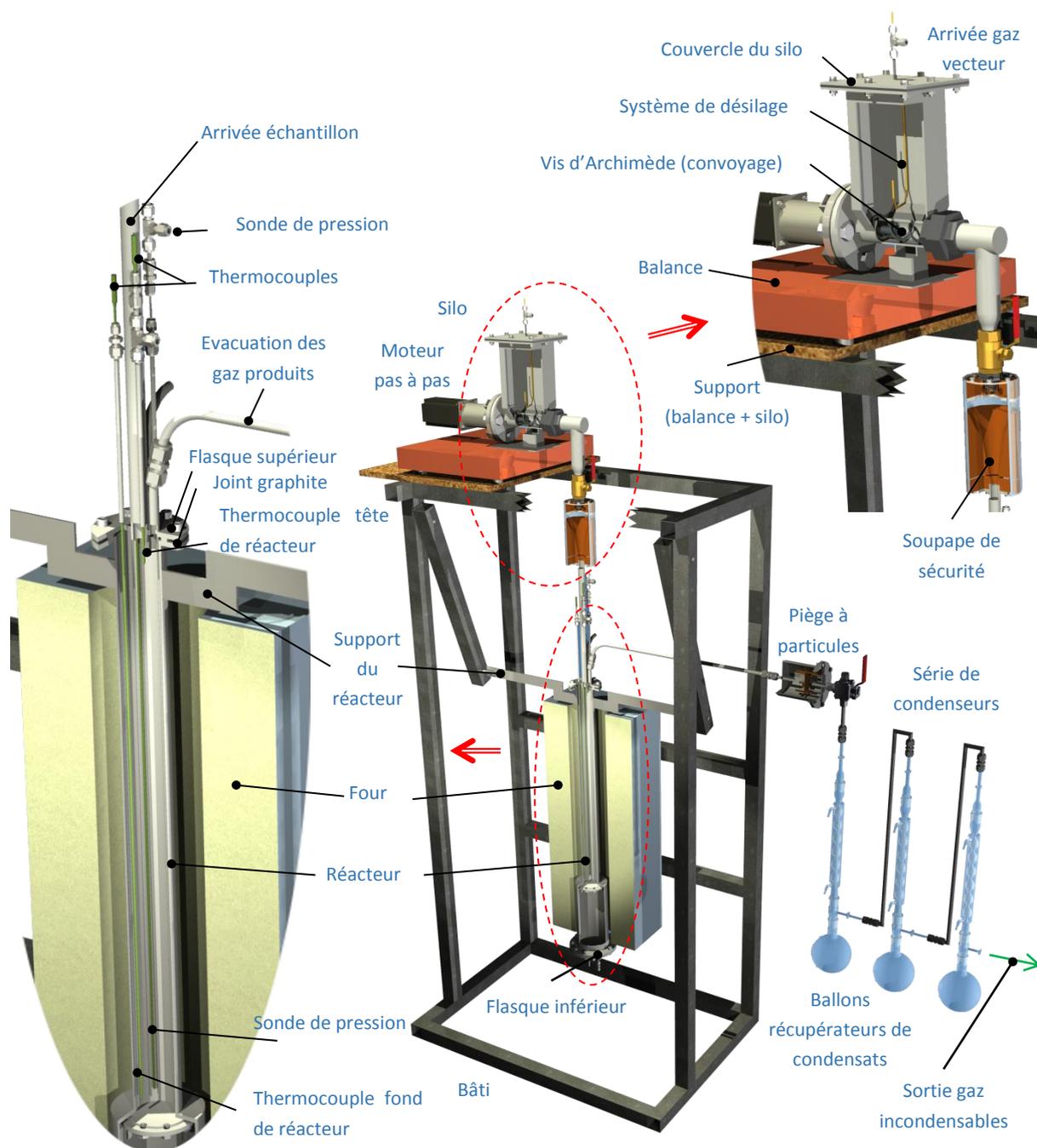


Figure 159 : Schéma du lit fixe.

Les produits de pyrolyse, véhiculés par le gaz vecteur (N_2 , $1L.mn^{-1}$) injecté par le réservoir, passent au travers d'un filtre destiné à piéger les particules puis d'une série de trois condenseurs pour séparer les goudrons. Les gaz incondensables sont finalement envoyés vers trois dispositifs d'analyse en parallèle : le μGC et le spectromètre IRTF utilisés précédemment ainsi qu'une chromatographie en phase gazeuse (CP 3800, Variant) équipée de deux colonnes (CP-MolSil 5 et poraplot Q) et d'un capteur TCD (catharomètre). Le système d'injection consiste en une vanne multivoies permettant le passage dans la boucle soit du gaz vecteur (Argon) soit du gaz à analyser. La rotation de la vanne entraîne le contenu de la boucle (échantillon), grâce au gaz vecteur, dans le système d'analyse.

Le pic de l'air (par ordre de rétention : H₂, O₂, N₂, CH₄, N₂) est dans un premier temps séparé par la colonne PPQ puis envoyé et retenu dans la colonne CP MolSieve 5. Le CO₂ et les hydrocarbures légers (C₂) sont quant à eux envoyés directement dans le détecteur sans quoi ils seraient piégés dans la seconde colonne. Le gaz vecteur est ensuite envoyé dans la colonne dans laquelle est retenu le pic de l'air dans le but de le séparer. Dans un même temps, la colonne PPQ est balayée par le gaz vecteur en sens inverse. Les composés plus lourds qui y sont restés peuvent ainsi éventuellement être envoyés dans une troisième colonne de séparation (CP-Sil 5) non utilisée pour la présente étude.

Le chromatographe est couplé à un système permettant une alternance (toutes les 12min) de remplissage/analyse entre deux sacs de prélèvement. L'ensemble des électrovannes, représenté sur la *Figure 160*, est piloté par un boîtier de contrôle. L'opération débute par l'inertage de l'installation (réacteur + sacs d'échantillonnage) puis les sacs sont successivement remplis et analysés, par alternance. Le nombre de cycles dépend de la durée de l'expérience.

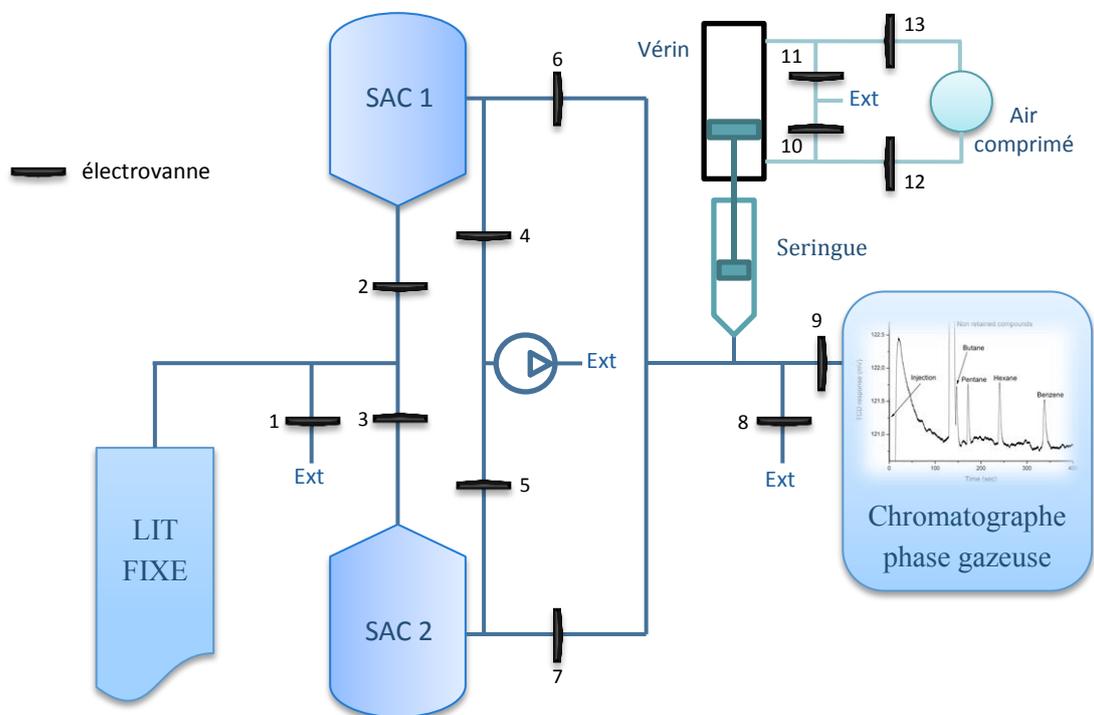


Figure 160 : Schéma d'échantillonnage des gaz pour analyses par chromatographie gazeuse.

La dérivation alimentant la GC-TCD, en amont d'un dispositif créant des pertes de charge, permet de conserver un débit de prélèvement représentatif du débit global de la réaction. Celui constant (300 mL.mn⁻¹), assuré par une pompe pour acheminer les gaz vers le spectromètre IRTF et le μ -GC est placé en aval de ce dispositif (*Figure 161*).

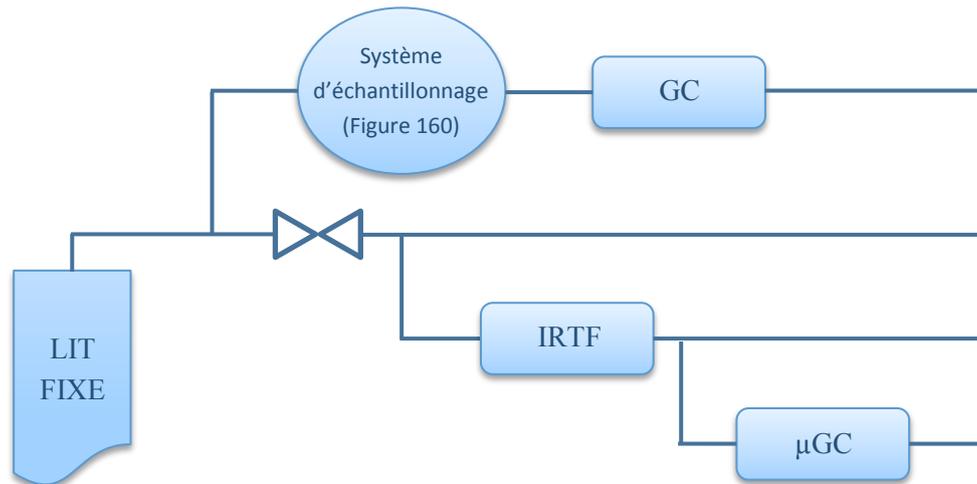


Figure 161 : Schéma des différentes analyses des gaz de pyrolyse issus du lit fixe.

3. Résultats et interprétations

Les bilans matière des échantillons de bois et de RDS traités (275°C – 11mn) ou non apparaissant sur la *Figure 162* sont issus de la première campagne d'essais. Ceux-ci permettent de visualiser les deux tendances suivantes :

- ✓ quelle que soit la température et qu'un prétraitement ait été effectué ou non, la pyrolyse à hautes températures du RDS conduit toujours à davantage de gaz condensables et de charbon que celle du bois. Les répercussions sur les proportions en gaz incondensables sont directes avec des valeurs qui s'échelonnent entre 36 et 47 % pour le premier alors qu'elles s'étendent de 50 à 62% pour le second, ce qui représente une diminution moyenne de 25%. Celle-ci s'accompagne de l'augmentation des taux de charbons et de condensables de respectivement 45% et 27% (en moyenne). Une explication hypothétique met une nouvelle fois en cause la présence d'inorganiques susceptibles de catalyser les réactions de carbonisation. En considérant une valorisation envisageable de l'ensemble des gaz (incondensables + condensables), la différence entre les bois et le RDS reste inférieure à 10%.
- ✓ Quel que soit le matériau, une augmentation de température provoque toujours une diminution de la masse de charbon résiduelle, ce qui s'explique par des dégradations plus abouties du fait de cinétiques accélérées.

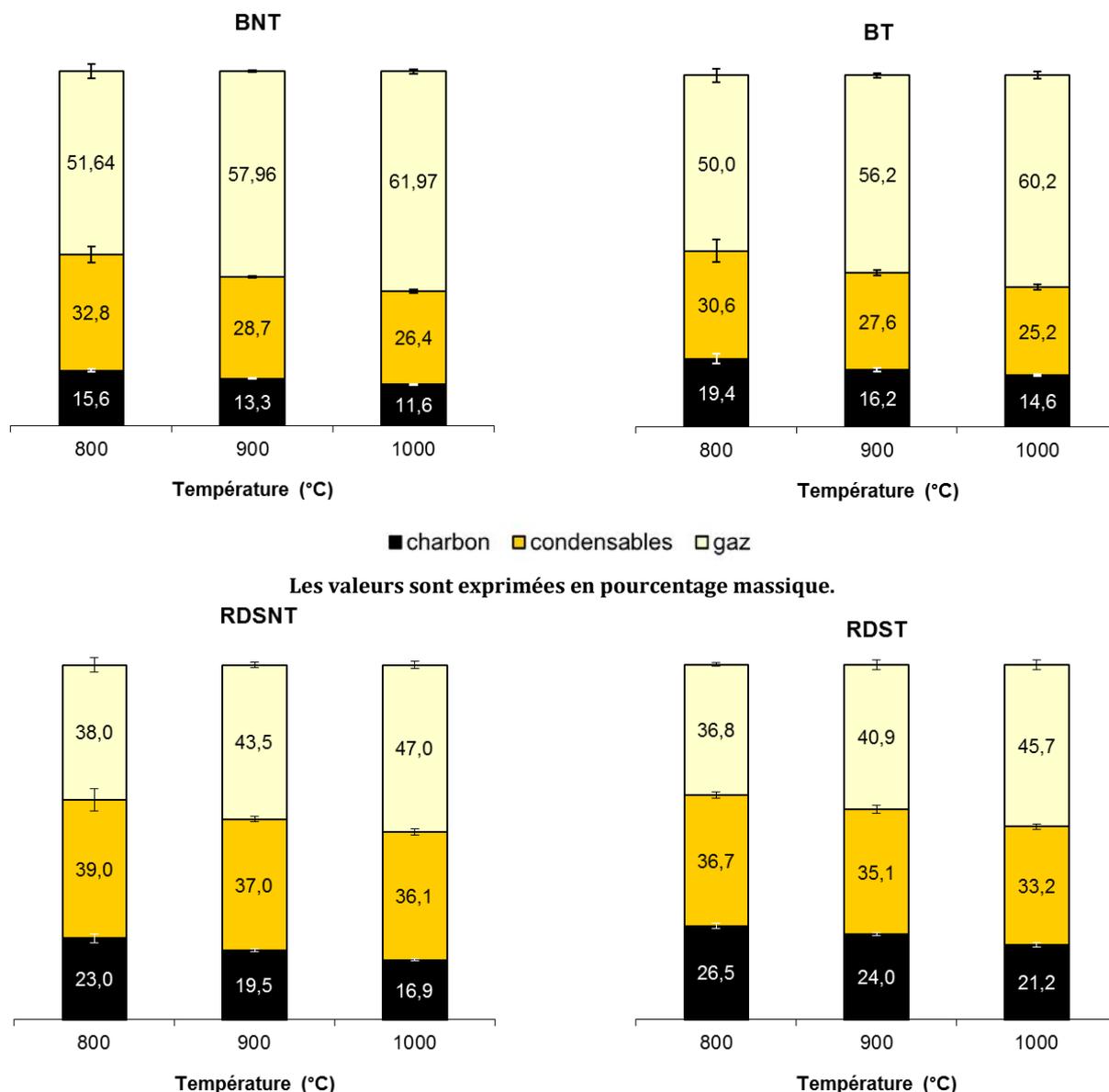


Figure 162 : Bilans matière des pyrolyses de valorisation énergétique en fonction de la température de traitement et de la nature de l'échantillon (T : prétraitement 275°C – 11mn / NT : sans prétraitement).

La Figure 163 met en relief l'influence du prétraitement sur la répartition des produits pyrolytiques du bois et du RDS. D'une manière générale, celle-ci reste relativement faible (variations inférieures à 5% sur la répartition de l'ensemble des produits), ce qui traduit les modifications peu importantes subies par le matériau dans les conditions de dépollution retenues. Le prétraitement des échantillons tend à augmenter la proportion de charbon (entre 3 et 4% pour le bois et 3.5 et 4.5% pour le RDS selon la température de réaction) au détriment de celle de gaz, condensables ou non. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la pyrolyse à basse température de l'étape précédente a initié des réactions de dévolatilisation (à travers l'émission de différents gaz condensables ou non) ayant comme impact direct une diminution du taux de matières volatiles de l'échantillon. La formation des composés volatiles est donc logiquement plus faible que dans le cas de combustibles sains.

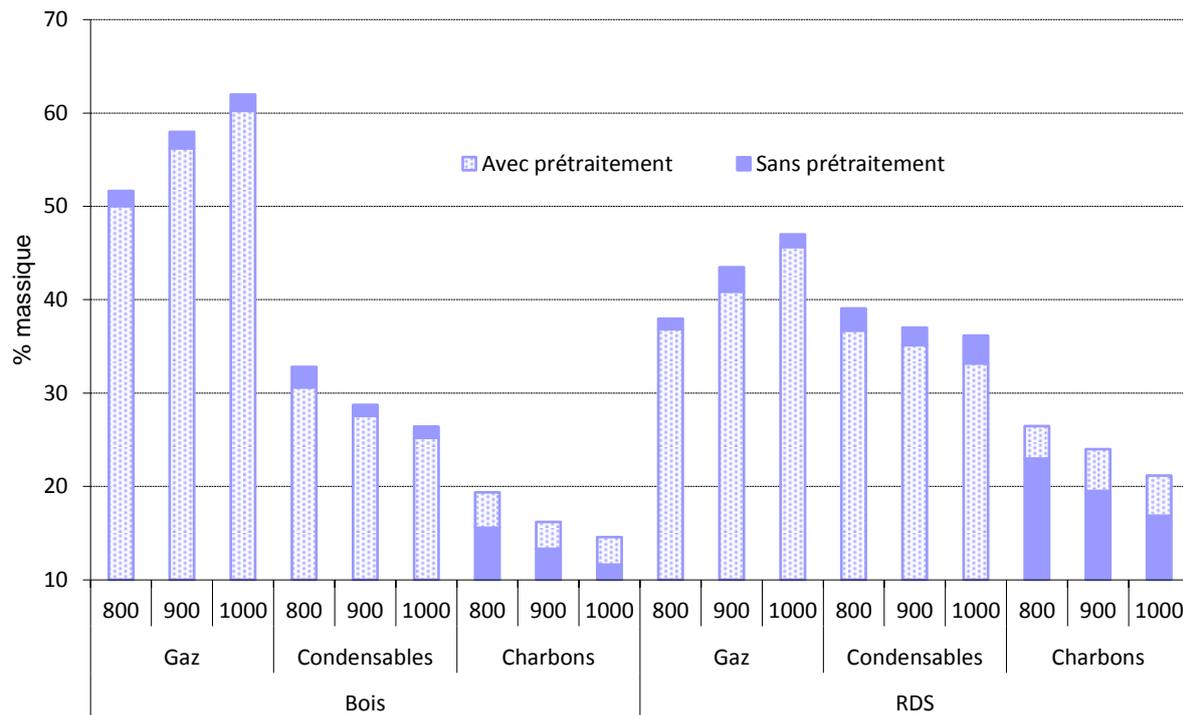


Figure 163 : Influence du prétraitement sur les bilans matière des valorisations énergétiques des différents combustibles.

La Figure 164 présente les volumes de gaz analysés par gramme d'échantillon valorisé (bois ou RDS, traité ou non) en fonction de la température de réaction. La tendance mise en avant par le bilan matière (Figure 162) se confirme avec des valeurs qui augmentent en moyenne de 40% pour le bois et 50% pour le RDS entre 800 et 1000°C. La représentation graphique permet de nouveau de montrer que si la nature de l'échantillon impacte la quantité de gaz produite (en moyenne 40% de plus dans le cas du bois), le fait que l'échantillon en question ait subi un prétraitement ou non n'influence que très peu le résultat (moins de 5% d'écart sur l'ensemble des valeurs concernées).

En termes de répartition volumique des gaz, l'espèce majoritaire identifiée est le CO qui représente environ 50% de l'ensemble. La seconde moitié est partagée entre le H₂, le CH₄, et en moindre mesure le CO₂. La disposition du graphique permet de visualiser de manière directe le choix à effectuer quant à la température pour extraire un maximum d'énergie à travers l'obtention d'un volume maximal de gaz. Ce choix se portera alors vers la température la plus importante (1000°C).

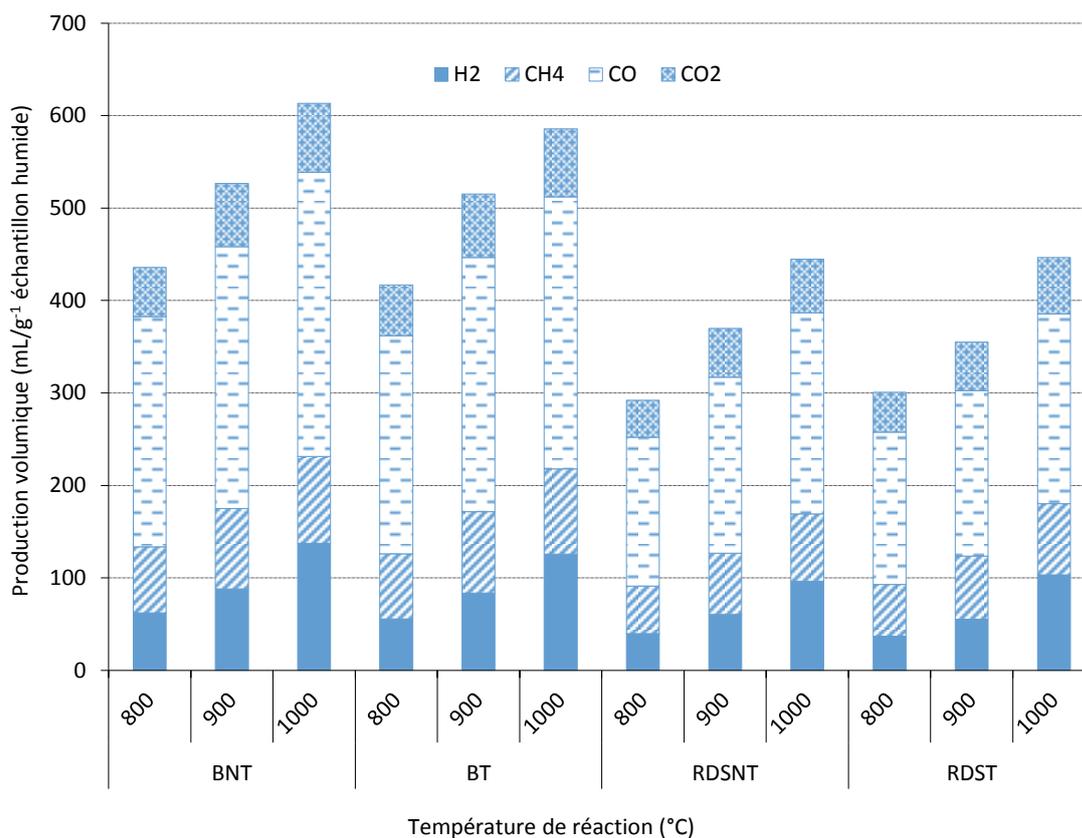


Figure 164 : Volumes de gaz produits en fonction de la nature d'échantillon et de la température de traitement.

Tableau 31 : Productions des différents gaz de pyrolyse par gramme d'échantillon humide et par gramme d'échantillon initial (prétraitement pris en compte).

T (°C)	Echantillon	Production (mg/g) : sur échantillon humide ; (sur échantillon initial) et <i>écart type</i>											
		H ₂			CH ₄			CO			CO ₂		
800	RDSNT	3,5	-	0,1	36,8	-	0,3	201,1	-	3,7	78,4	-	2,1
	RDST	3,3	(2,7)	0,1	40,0	(32,5)	0,4	205,7	(167)	3,5	85,1	(69,1)	1,5
	BNT	5,6	-	0,1	50,9	-	0,8	311,4	-	1,1	104,7	-	4,9
	BT	5,0	(4,4)	0,1	50,1	(44,1)	0,2	294,8	(259,5)	2,1	108,1	(95,2)	0,6
900	RDSNT	5,4	-	0,0	47,4	-	0,5	238,0	-	3,5	103,6	-	1,0
	RDST	4,9	(4)	0,1	48,8	(39,6)	0,9	223,5	(181,5)	4,0	103,4	(83,9)	2,5
	BNT	7,8	-	0,1	62,2	-	0,3	354,3	-	1,8	133,9	-	2,0
	BT	7,5	(6,6)	0,2	62,9	(55,4)	1,2	343,5	(302,3)	6,2	135,3	(119)	3,0
1000	RDSNT	8,6	-	0,1	52,1	-	0,6	271,9	-	3,3	114,5	-	1,1
	RDST	9,2	(7,5)	0,1	54,8	(44,5)	1,1	256,7	(208,4)	5,9	119,8	(97,3)	2,5
	BNT	12,3	-	0,1	67,1	-	0,6	384,3	-	3,7	146,7	-	1,4
	BT	11,2	(9,9)	0,1	65,9	(58)	1,0	367,9	(323,8)	5,7	144,0	(126,7)	2,1

Le Tableau 31 présente les productions massiques de ces mêmes gaz à partir d'un gramme d'échantillon valorisé lors de cette étape et à partir d'un gramme d'échantillon initial (valeurs entre parenthèses). Le second cas prend en compte la perte de combustible liée à la phase antérieure de dépollution (rendement massique de respectivement 81 et 88% pour le RDS et le bois). Les écarts relatifs calculés dans chacune des configurations (chiffres en italique) permettent d'apprécier le caractère très satisfaisant des

résultats obtenus en termes de répétabilité. La *Figure 165* propose une représentation graphique du tableau en considérant les deux étapes du procédé. La disposition des résultats fait apparaître clairement l'impact de la phase de dépollution sur l'objectif fixé pour notre étude. Les quelque 5% d'écart relevés précédemment en considérant les volumes de gaz produits par échantillon valorisé sont à présent échelonnés entre 13 et 21% de perte massique de ces gaz selon l'échantillon et la température. Ces pertes plus importantes dans le cas du RDS trouvent en grande partie leur explication par le rendement massique plus faible (comparé à celui du bois) obtenu lors de la dépollution.

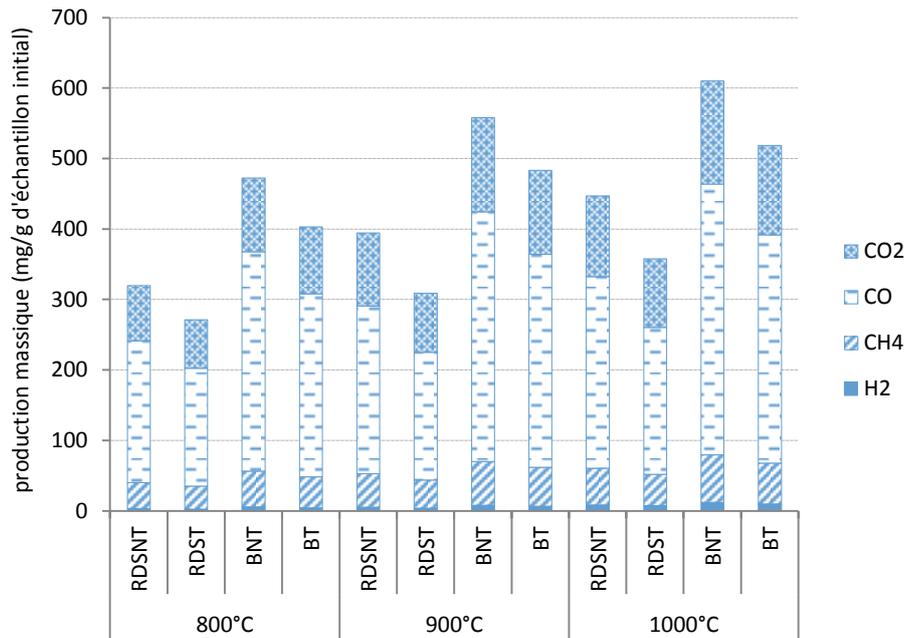


Figure 165 : Impacts du prétraitement sur les productions de gaz pyrolytiques.

Le *Tableau 32* récapitule l'ensemble des volumes de gaz obtenus pour un gramme d'échantillon humide initial en fonction de la température de valorisation et de la nature du prétraitement subi lors de la phase de dépollution. Les caractères en gras reprennent les valeurs obtenues par l'analyse chromatographique précédente, reportées ici pour établir une comparaison avec celles issues des analyses par spectrométrie infrarouge pour les espèces déterminées par les deux méthodes (CH₄, CO et CO₂). A cet effet, les valeurs reportées dans le

Tableau 33 permettent d'apprécier le caractère reproductible de l'expérience, traduit dans chaque cas par le rapport entre l'écart entre les valeurs de chacune de ces méthodes et leur moyenne. Ce critère reste dans la majorité des cas inférieur à 10% excepté pour le CO₂ à la température la plus faible pour lequel il avoisine les 25%. Les raisons exposées précédemment peuvent être invoquées pour expliquer ces écarts.

Tableau 32 : Récapitulatif des volumes de gaz produits (analyses μ GC et IRTF).

Valorisation énergétique	Température (°C)	Masses de gaz produites (mL/g de RDS initial). Méthodes d'analyses : μ GC ; IRTF									
		Dépollution	H ₂	C ₂	CH ₄	CO	CO ₂	NH ₃			
800	ref		39,6	12,1	51,5	54	160,9	152,3	49,9	65,6	34
	275		30	10,3	45,5	44,2	133,6	122,1	35,2	45,6	5,7
	300		-	9,4	-	42,1	-	115,1	-	41,5	5,4
	350		-	7,7	-	36,2	-	90,3	-	32,3	5,3
	400		-	5,5	-	26,2	-	65,3	-	27,2	5,1
900	ref		60,2	14,6	66,3	68,4	190,4	182,1	52,8	54,6	40,2
	275		44,9	11,6	55,5	58,6	145,2	138	42,7	42,3	7,4
	300		-	11,3	-	56,5	-	129,2	-	39,7	7,1
	350		-	9,1	-	46,8	-	102,6	-	33,4	6,9
	400		-	7,4	-	39,1	-	83,7	-	29,1	6,1
1000	ref		96,1	19,1	72,9	82,3	217,5	193,4	58,3	63,7	44,7
	275		83,9	16,4	62,3	65,2	166,8	168,1	49,5	53,2	8,1
	300		-	13,8	-	60,5	-	138,2	-	48,2	7,8
	350		-	11,3	-	52,3	-	113,1	-	41,3	6,7
	400		-	9,8	-	48,2	-	90,4	-	35,2	6,5

Tableau 33 : Comparaison entre les valeurs déterminées par IRTF et par μ GC.

Valorisation énergétique	Température (°C)	volume moyen* de gaz produit (mL/g d'échantillon initial) et écart relatif** entre les analyses infrarouge et chromatographiques (%)						
		Dépollution	CH ₄	CO	CO ₂			
800	ref		52,75	4,7%	156,6	5,5%	57,75	27,2%
	275		44,85	2,9%	127,85	9,0%	40,4	25,7%
900	ref		67,35	3,1%	186,25	4,5%	53,7	3,4%
	275		57,05	5,4%	141,6	5,1%	42,5	0,9%
1000	ref		77,6	12,1%	205,45	11,7%	61	8,9%
	275		63,75	4,5%	167,45	0,8%	51,35	7,2%

***Volume moyen** : moyenne des valeurs de chacune des deux analyses (IRTF et μ GC) (Tableau 32)

****Ecart relatif** : quotient de l'écart entre les deux valeurs sur la valeur moyenne

Les résultats obtenus lors de cette seconde campagne permettent également de visualiser les impacts des paramètres de prétraitement sur la production des différents gaz. L'évolution en fonction de la sévérité (en termes de température) de ce prétraitement est proposée par la *Figure 166*. Les taux de diminution d'émission rapportée à la valeur obtenue dans le cas d'échantillon non dépollué y sont représentés pour chacune des trois températures de valorisation.

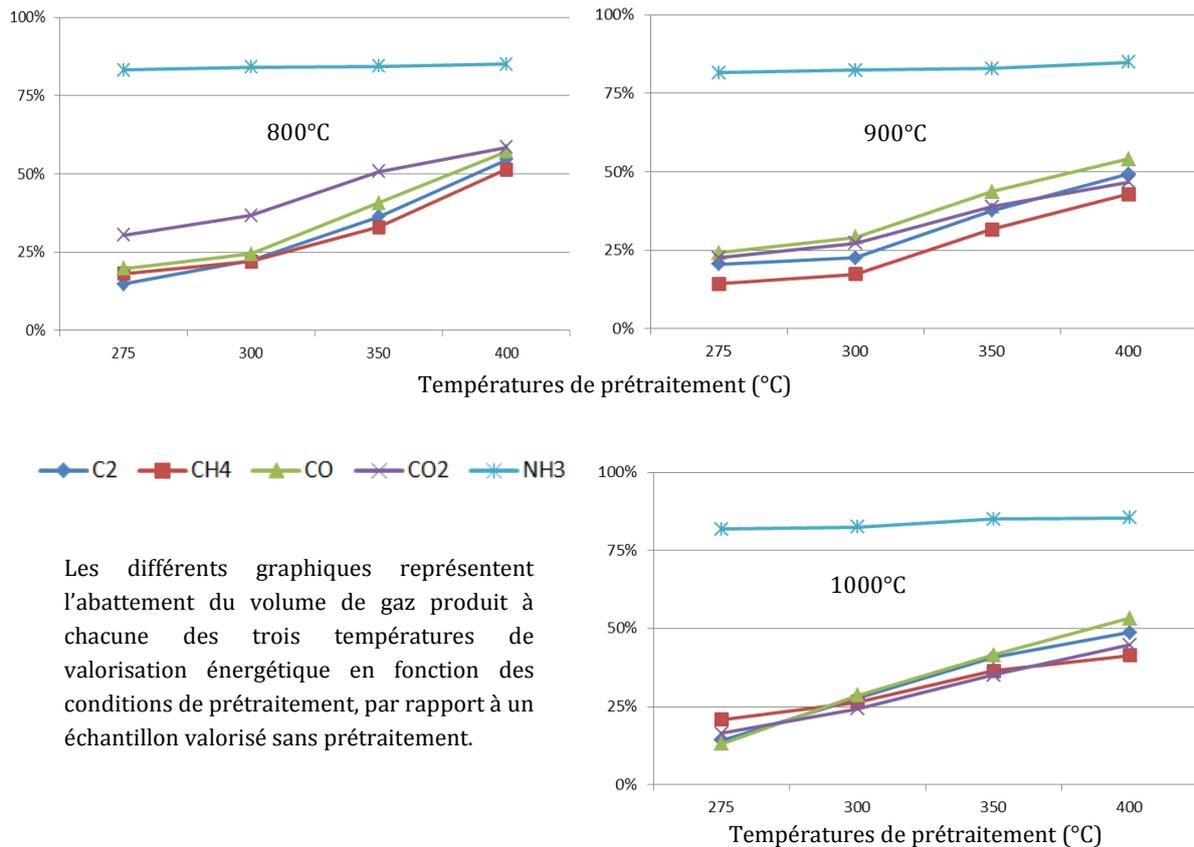


Figure 166 : Impact des conditions de prétraitement sur le volume de gaz pour les trois températures de valorisation énergétique.

La première remarque concerne l'abattement notable (entre 80 et 85%) des émissions d'ammoniac quelles que soient les températures de dépollution et de valorisation. La poursuite de la dégradation thermique de chacun des composés azotés (ou de leurs produits de réactions) apparaissant dans les résines explique en partie la présence de ce gaz. L'efficacité de la première phase du schéma de valorisation proposé en termes d'émissions d'ammoniac est donc ici confirmée. Elle doit néanmoins être relativisée aux seules émissions de ce composé puisque les spectres infrarouges permettent de mettre en évidence la présence d'HCN parmi les composés azotés. Ces derniers se retrouvent également très certainement dans les condensables. Une quantification relative de cette espèce dans les gaz (100% attribués pour les valorisations des échantillons non prétraités dans chacune des trois températures) montre cependant une baisse significative dans le cas d'échantillons prétraités.

D'autre part, la *Figure 166* montre les influences de la nature des prétraitements sur la production des autres gaz (C_2 , CH_4 , CO et CO_2). D'une manière générale, les pertes engendrées par cette première étape s'échelonnent entre 15-20% et plus de 70% entre les deux températures extrêmes retenues (275 et 400°C). Les caractères superflus et pénalisants d'un prétraitement à « haute » température sont de nouveau confirmés à cette étape du procédé de valorisation proposé.

La dernière campagne d'essais de cette partie consacrée à la valorisation énergétique du combustible s'inscrit dans la continuité de celle débutée lors de l'étape précédente incluant un changement d'échelle. Les *Figure 167*, *Figure 168* et *Figure 169* montrent la composition (partie (a) des figures) et les débits (partie (b) des figures) des gaz produits par les valorisations respectives du RDS non traité à 800°C, du RDS traité à 800°C et du RDS non traité à 1000°C. Les décalages dans le temps et l'aspect relativement lissé des courbes issues des

mesures par la GC proviennent de la méthode d'analyse utilisée, fondée sur une composition moyenne à intervalles de temps réguliers (12mn). Les teneurs en hydrocarbures (C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6) restant relativement faibles, (inférieures à 1% dans la représentation considérée), leurs courbes caractéristiques ont été retirées des graphiques pour améliorer leur lisibilité.

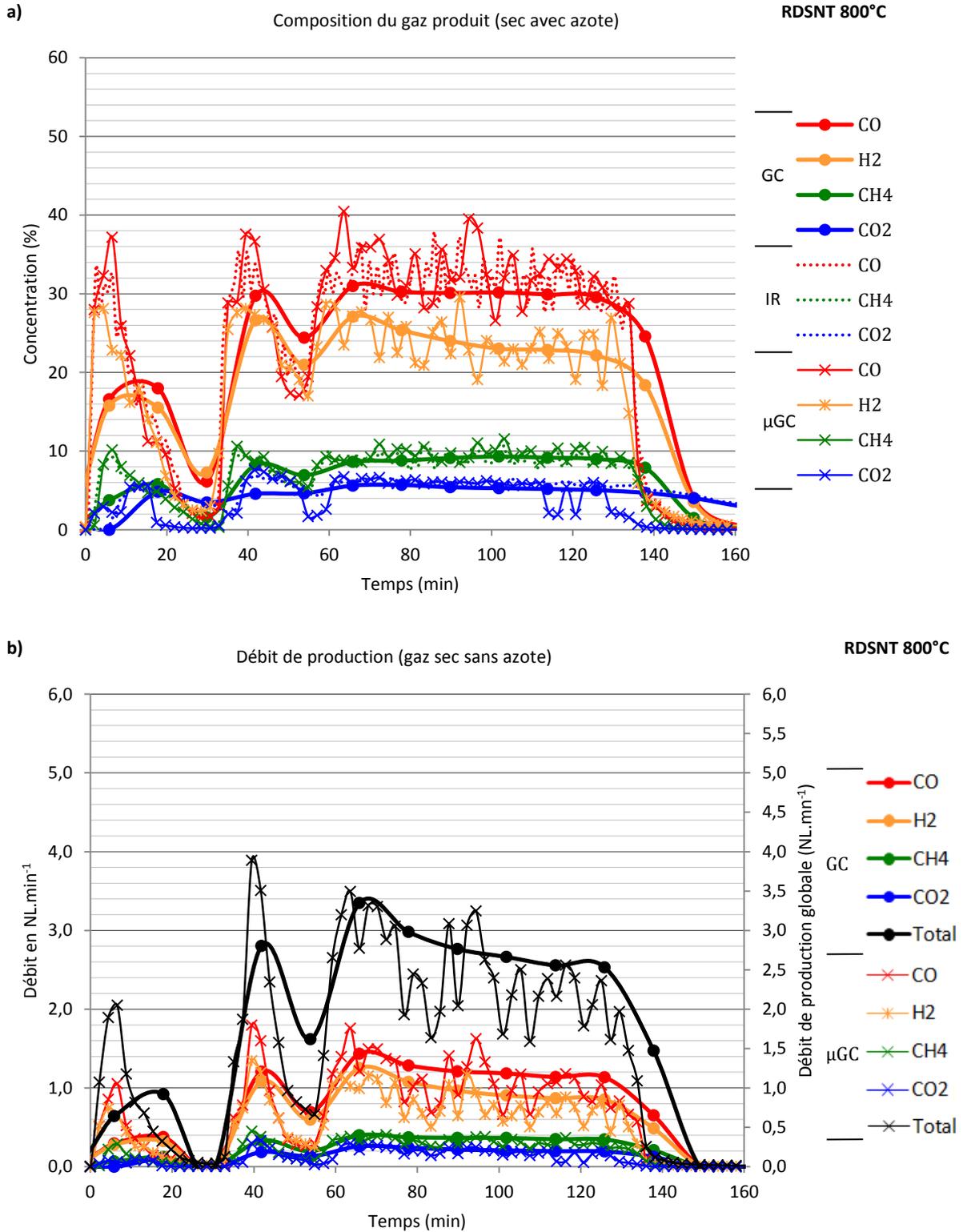
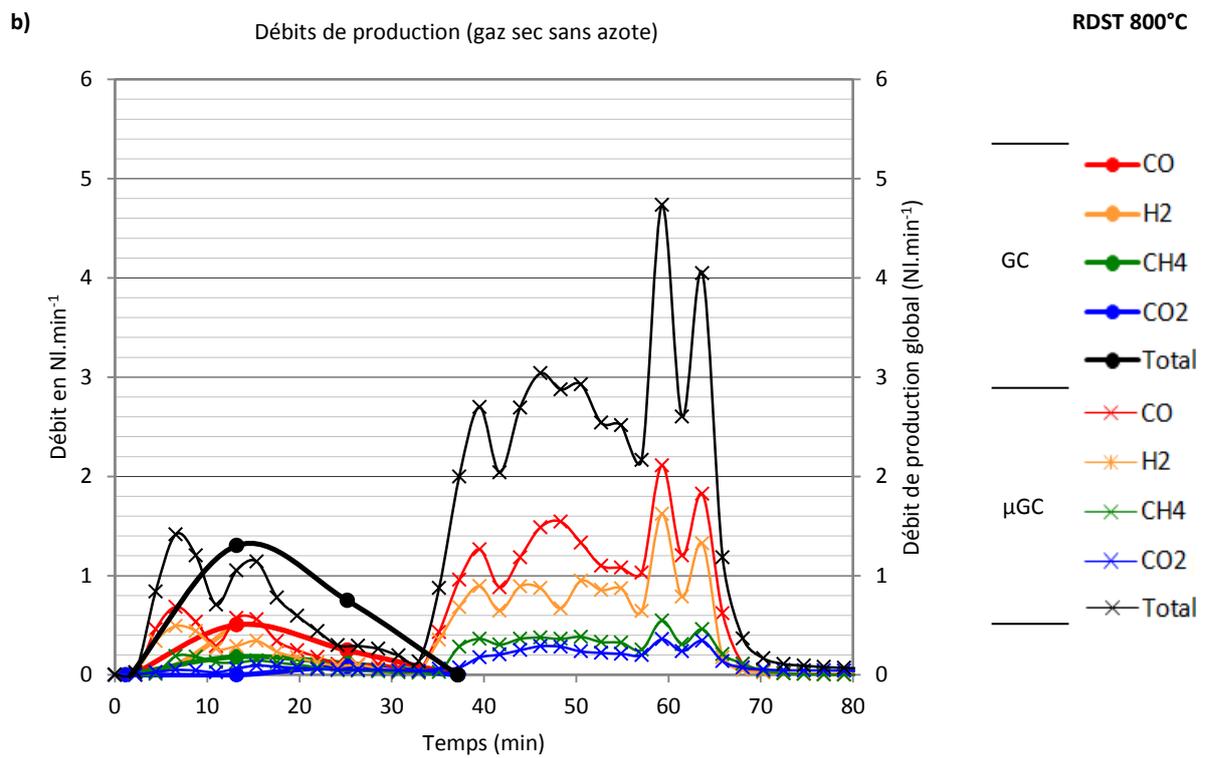
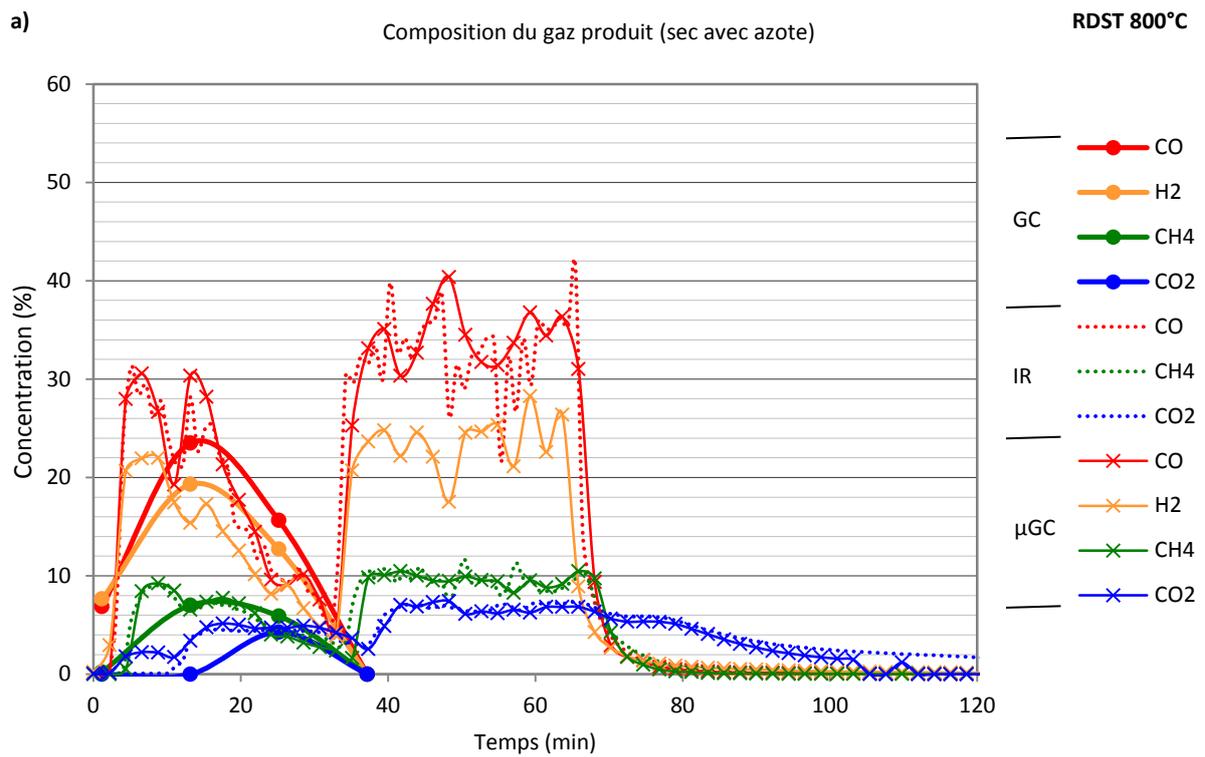


Figure 167 : Valorisation énergétique du RDS non traité à 800°C : composition et débit de gaz produits.



Note : les analyses par la GC ont été interrompues après le problème d'obstruction survenu.

Figure 168 : Valorisation énergétique du RDS traité à 800°C : composition et débit de gaz produits.

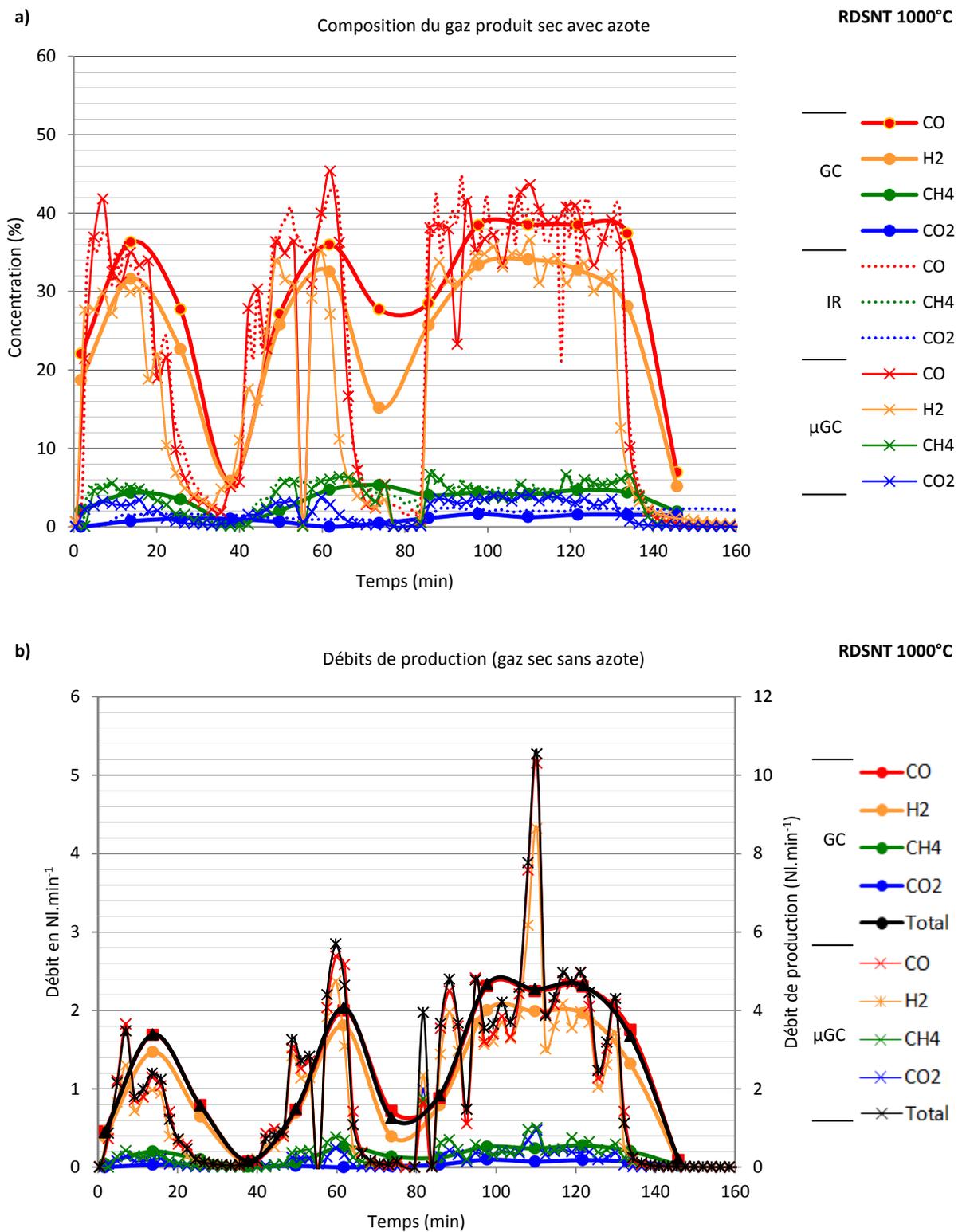


Figure 169 : Valorisation énergétique du RDS non traité à 1000°C : composition et débit de gaz produits.

Les mesures ont été fortement perturbées par la présence de quantités très importantes de poussières. La saturation très rapide du piège a contribué à une inefficacité prématurée de celui-ci lors des différentes

expériences. Les particules créent effectivement un gâteau qui, par des effets de colmatage, parvient à obstruer certains passages du parcours des gaz. Les photographies (b1, b2, e, g1 et g2) de la *Figure 170* illustrent ce phénomène à différents emplacements de l'installation (localisés sur la photographie a). Cette même figure montre deux photographies (c et d) témoignant de la production importante de feuilles laissant penser à la structure du graphite au sein même du charbon dans le réacteur. Nous pouvons alors supposer qu'un effritement de cette matière très fragile aboutisse à la formation de fines particules contribuant également à l'obstruction de certaines parties de l'installation.



a : installation ; **b** : filtre à particules **1** : intérieur, **2** : entrée ; **c** : feuilles dans le réacteur ; **d** : charbon + feuilles ; **e** : filtre coton ; **f** : condenseurs ; **g** : tête de condenseur **1** : profil, **2** : dessus.

Figure 170 : différents points de l'installation impactés par la formation de particules solides.

Les interventions pour tenter de déboucher ces différentes points se sont traduites par des pertes de gaz matérialisées par les différentes baisses (de débit ou de concentration des gaz) sur les *Figure 167*, *Figure 168* et *Figure 169*. Ces phénomènes sont visiblement accentués par l'utilisation d'échantillon prétraité (d'où une durée d'acquisition effective très réduite sur la *Figure 168*), peut être en lien avec une humidité plus faible (cf

Tableau 30) et, à moindre mesure, par l'augmentation de la température. Les tentatives d'expériences à partir du RDS prétraité se sont soldées par des échecs en raison des difficultés à maintenir l'installation dans son fonctionnement normal (obstructions intempestives et répétées des conduites entraînant des surpressions au sein du lit obligeant à l'arrêt de l'essai). Il est par conséquent difficile de proposer des bilans matière.

Quelques informations intéressantes sont néanmoins interprétables à l'issue de ces différentes expériences. Concernant les proportions des gaz, il a été choisi de représenter les graphes en présence du gaz vecteur. Ceux-ci permettent effectivement une meilleure appréciation de la bonne cohérence entre les résultats des différentes analyses (GC, µGC et IR). Les différentes interruptions sont effectivement à l'origine de l'apparition de teneurs très disparates qui non seulement ne reflètent pas le fonctionnement de l'installation mais surtout diminuent considérablement la lisibilité des graphes. Ces derniers, permettent cependant d'obtenir les teneurs réelles dans la production de gaz dont les tendances sont reprises dans le tableau. Celles-ci montrent de manière générale que l'influence d'un prétraitement pour les échantillons valorisés à 800°C reste faible et qu'une augmentation de température du traitement de 800 à 1000°C conduit à une diminution des teneurs en CO₂ et CH₄ au détriment de celles de CO et H₂. La campagne d'essais permet enfin de montrer que les productions des autres hydrocarbures (C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₆) sont très faibles. Leurs courbes respectives ont été retirées des Figure 167, Figure 168 et Figure 169 dans un souci d'amélioration de lisibilité.

A titre indicatif, les rendements en solides calculés à partir des masses de silo avant et après expériences et de la masse résiduelle de charbon sont rapportés dans le Tableau 34. D'une manière générale, la tendance observée lors des campagnes de mesures précédentes en termes de diminution de la proportion de charbon en fonction de la température est retrouvée ici, avec cependant des valeurs plus faibles, expliquées en grande partie par un temps de séjour plus long des particules dans le cas du lit. Les tendances de masses de particules piégées évoquées précédemment apparaissent également avec une fraction pesée qui semble s'accroître avec la présence de prétraitement (RDSNT 800 / RDST 800) et une augmentation de température de valorisation (RDST 800 / RDST 1000).

Tableau 34 : bilans matière des différents essais en lit fixe.

Dénomination essai valorisation énergétique	Bilan matière			Particules piégées				
	masse éch	masse charbon	bilan massique	Piège + vanne 3 voies	Filtre charbons actifs	Filtre coton	Total	fraction sur masse éch
	g	g	%	g	g	g	g	%
RDSNT 800	265,1	58,3	22,0	2,7	2,1	1,1	5,9	2,2
RDST 800	273,3	66,6	24,4	3,9	2,4	1,7	8	2,9
RDSNT 1000	300,8	48,4	16,1	3,6	2,5	1,8	7,9	2,6

A l'issue de cette phase de l'étude, l'objectif principal de production de charbon pour la phase suivante accompagnée d'une récupération énergétique a été atteint. Les quelques soucis rencontrés lors des essais en lit fixe reste principalement le résultat d'un dispositif initialement non destiné à ce genre d'opération mais ne remettent en aucun cas en cause la validité du procédé.

4. Références bibliographiques

- Bridgwater A. V., (1995)**, The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel*, **74**, 631-653.
- Commandré J.-M., Lahmidi H., Salvador S. et Dupassieux N., (2011)**, Pyrolysis of wood at high temperature: The influence of experimental parameters on gaseous products, *Fuel Processing Technology*, **92**, 837-844.
- Della Rocca P. A., Horowitz G. I., Bonelli P. R., Cassanelo M. C., Cukierman A. L. et Boocock D. G. B., (1997)**, Olive stones pyrolysis; Chemical, textural and kinetics characterizations, in, *Development in Thermochemical Biomass Conversion* 176-190.
- Dufour A., (2007)**, optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de conversions thermochimiques de la biomasse, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique Lorrain.
- Dupont C., Commandré J.-M., Gauthier P., Boissonnet G., Salvador S. et Schweich D., (2008)**, Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K, *Fuel*, **87**, 1155-1164.
- Dupont C., Chen L., Cances J., Commandre J.-M., Cuoci A., Pierucci S. et Ranzi E., (2009)**, Biomass pyrolysis: Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**, 260-267.
- Ekstrom C. et Rensfelt E., (1980)**, Flash pyrolysis of biomass in Sweden. In *SPECIALISTS'WORKSHOP ON FAST PYROLYSIS OF BIOMASS*, p.303.
- Espenäs B.-G., (1993)**, Reactivity of Biomass and Peat Chars Formed and Gasified at Different Conditions. In *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, éd. Springer Netherlands, p.142-159.
- Gilbert P., Ryu C., Sharifi V. et Swithenbank J., (2009)**, Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed, *Bioresource Technology*, **100**, 6045-6051.
- Girods P., (2008)**, Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- Guerrero M., Ruiz M. P., Alzueta M. U., Bilbao R. et Millera A., (2005)**, Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 307-314.
- Houben M. P., Lange H. C. de et Steenhoven A. A. van, (2005)**, Tar reduction through partial combustion of fuel gas, *Fuel*, **84**, 817-824.
- Li S., Xu S., Liu S., Yang C. et Lu Q., (2004)**, Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201-1211.
- Nunn T. R., Howard J. B., Longwell J. P. et Peters W. A., (1985)**, Studies of the Rapid Pyrolysis of Sweet Gum Hardwood. In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, et L.K. Mudge, éd., ed. Springer Netherlands, p.293-314.
- Phuphuakrat T., Namioka T. et Yoshikawa K., (2010)**, Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption, *Applied Energy*, **87**, 2203-2211.
- Septien S., Valin S., Dupont C., Peyrot M. et Salvador S., (2012)**, Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000-1400°C), *Fuel*, **97**, 202-210.
- Septien Stringel S., (2011)**, High temperature gasification of millimetric wood particles between 800°C and 1400°C.

- Wongchang T., Patumsawad S. et Fungtammasan B., (2013)**, An Analysis of Wood Pyrolysis Tar from High Temperature Thermal Cracking Process, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **35**, 926-935.
- Yu L. E., Hildemann L. M. et Niksa S., (1999)**, Characteristics of nitrogen-containing aromatic compounds in coal tars during secondary pyrolysis, *Fuel*, **78**, 377-385.
- Zanzi R., Sjöström K. et Björnbom E., (1996)**, Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, **75**, 545-550.
- Zanzi R., Sjöström K. et Björnbom E., (2002)**, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy*, **23**, 357-366.
- Zhong M., Zhang Z., Zhou Q., Yue J., Gao S. et Xu G., (2012)**, Continuous high-temperature fluidized bed pyrolysis of coal in complex atmospheres: Product distribution and pyrolysis gas, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **97**, 123-129.

VALORISATIONS MATIERE

Pour valoriser au mieux les produits de départ, les travaux concernant les valorisations matière du RDS ont été réalisés sous deux aspects : une étude de faisabilité de panneaux de particules à partir d'échantillons dépollués (issus de la première étape du process) et une activation des résidus de l'étape de valorisation énergétique (charbon à haute teneur en carbone). Ce chapitre présente les résultats obtenus pour la première voie : la fabrication de panneaux de particules à base de RDS traité.

Fabrication de panneaux de particules

1. Etat de l'art

La première valorisation matière proposée est donc celle consistant en la fabrication de panneaux de particules (PP) à partir de RDS dépollué. L'idée est en fait double, avec d'une part l'obtention d'un matériau contenant moins d'azote et dont le cycle de vie se verrait modifier, du fait d'une valorisation moins contraignante après la période de service et la substitution, d'autre part, de tout ou partie de la matière première utilisée actuellement (bois) par ce matériau, initialement considéré comme un déchet. L'obtention de panneaux de particules sous-entend l'utilisation de résines contenant des teneurs réduites en composés azotés, sans lesquelles les efforts d'élimination de cet élément seraient réduits à néant. La revue de littérature proposée ici est articulée autour de deux points principaux, reprenant dans un premier temps quelques données générales concernant les panneaux à base de bois, puis détaillant les impacts d'un traitement thermique sur les propriétés de ces derniers, en termes de stabilité dimensionnelle et de résistance aux agressions extérieures notamment.

1.1. Panneaux à base de bois

L'utilisation de bois massif est souvent limitée par les singularités du matériau aboutissant à des dimensions maximales directement liées à la taille de l'arbre, une hétérogénéité marquée par son anatomie, par un phénomène de variabilités intra et interspécifiques, etc... qui s'expriment à travers des propriétés intrinsèques telles que la masse volumique, la résistance mécanique, l'état de surface... Plusieurs solutions existent pour contourner ces « entraves naturelles ». Ainsi, si les nombreux travaux sur les assemblages apportent des éléments de réponse pour palier notamment aux problèmes dimensionnels et de transmission d'efforts, une seconde alternative, fondée sur le phénomène d'agglomération de particules, s'est développée au fil des dernières décennies, donnant naissance à différents produits regroupés sous le terme de panneaux. Différents types existent selon la forme et les dimensions du bois qui entre dans leur composition (déroulé, latte, particule, fibre...). Parmi les nombreuses autres classifications proposées, la norme EN 309 en propose six telles que selon le procédé de fabrication, selon l'état de surface, selon la structure du panneau, etc... Ils sont utilisés dans des domaines aussi variés que la construction, l'ameublement, l'emballage, etc... La *Figure 171*, issue de l'Union des Industries du Panneaux de Process (UIPP), propose la répartition en France pour ces différents domaines. La part de production pour le plus gros consommateur (construction) est également présentée d'après les estimations de ce même organisme.

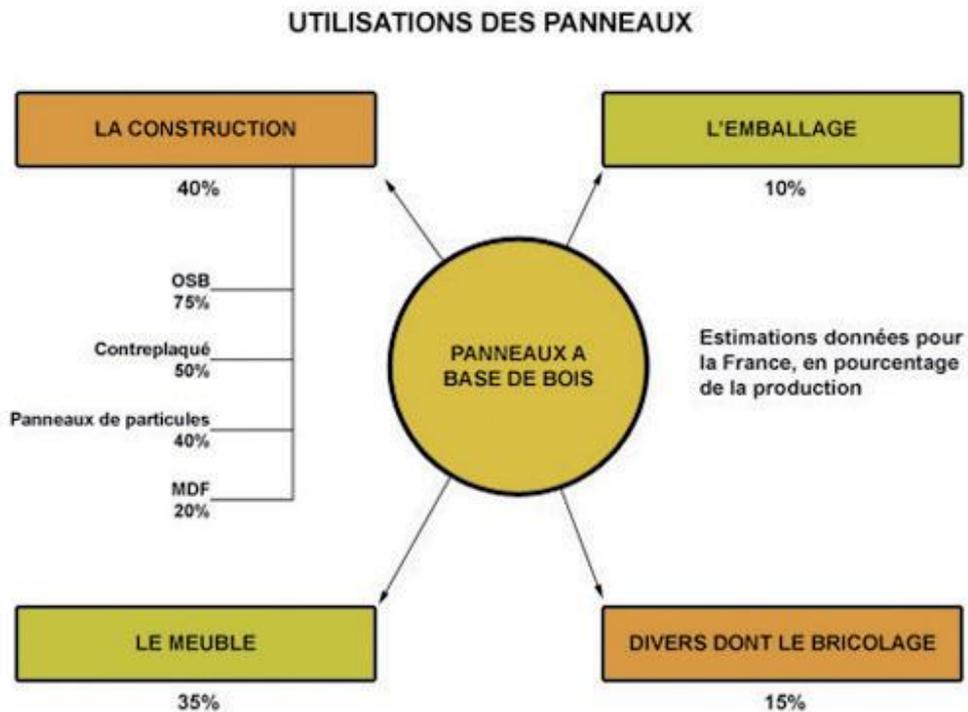


Figure 171 : Répartition des différents panneaux de bois en termes d'utilisations à l'échelle nationale.

L'un des avantages indéniables de ce type de matériau reste la possibilité d'utilisation de bois de qualité médiocre ou dont les caractéristiques en l'état ne permettent par leur emploi dans un domaine particulier (ameublement, construction, etc..). Le gisement est conséquent puisqu'il intègre les bois de rebut ou les parties connexes des industries du bois, mais surtout une partie non négligeable des déchets renfermant en partie ce matériau (cf la partie contexte), trouvant ainsi une voie de valorisation intéressante. Qu'il s'agisse d'aspects économiques, mécaniques ou environnementaux, le prix à payer pour cette solution réside dans la sélection d'un liant pour faire agréger ces particules : les résines.

Le graphique de la *Figure 172* propose l'évolution de la production mondiale des panneaux à base de bois dans leur intégralité ainsi que les chiffres pour les deux principales familles de matériaux agglomérés (PP / Oriented Strand Boards (OSB) et MDF) et le contreplaqué entre les années 1960 et 2010. La production globale a été décuplée sur ces cinquante dernières années. Si les productions de PP / OSB et de contreplaqués ont actuellement tendance à stagner, celle de MDF a connu une progression fulgurante depuis leur apparition dans les années 90. [COGNARD, 2007] explique d'ailleurs ce développement rapide par un matériau « plus compact, plus lisse et plus solide que les panneaux de particules », d'où cette orientation du marché. Après les travaux de [Girods, 2008] sur les panneaux de particules, il semble donc judicieux de considérer ce second gisement (MDF) dont une part important est utilisée pour la fabrication des revêtements de sol stratifiés.

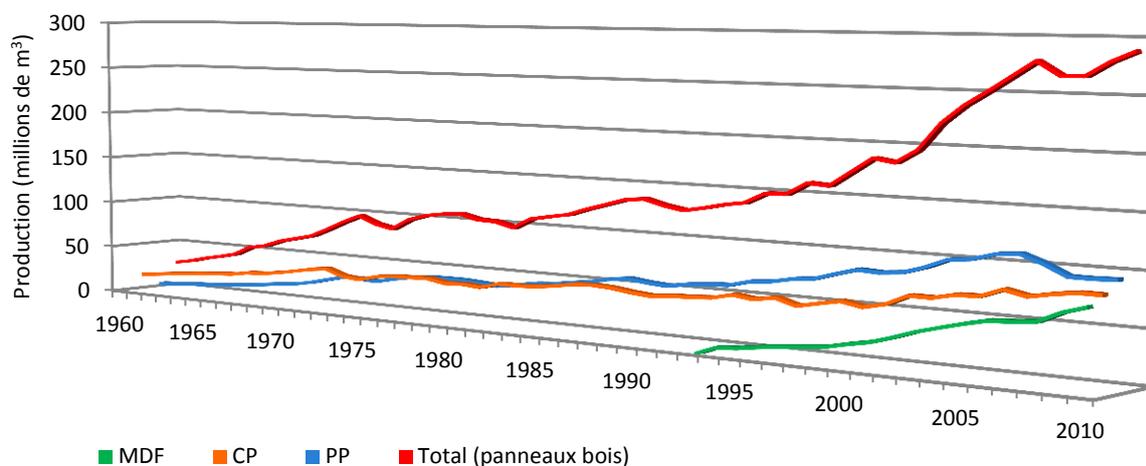


Figure 172 : Evolution de la production mondiale des panneaux de bois de 1960 à 2010.

Les process de fabrication de ces différents types de panneaux agglomérés sont similaires à celui décrit précédemment. Les produits fabriqués répondent aux critères de différentes normes, selon les utilisations réparties en sept classes rappelées par le *Tableau 35* (en intérieur ou en extérieur notamment). La norme NF 312 reprend également l'ensemble des exigences requises pour un panneau de particules à sa sortie d'usine. Malgré ses nombreux avantages, le panneau de particules présente quelques faiblesses que certains traitements tentent de minimiser. Cet aspect « curatif » fait l'objet de la partie suivante.

Tableau 35 : Classification des panneaux de particules selon leur usage (Norme NF EN 312).

Type	Caractéristiques
P1	Panneaux pour usage général utilisés en milieu sec
P2	Panneaux pour agencements intérieurs (y compris les meubles) utilisés en milieu sec
P3	Panneaux non travaillants utilisés en milieu humide
P4	Panneaux travaillants utilisés en milieu sec
P5	Panneaux travaillants utilisés en milieu humide
P6	Panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu sec
P7	Panneaux travaillants sous contrainte élevée utilisés en milieu humide.

1.2. Traitement thermique du bois

1.2.1. Histoire du traitement thermique

Les prémices du traitement thermique du bois sont présumées remonter à l'époque des amérindiens du nord-ouest du pacifique qui y avaient recours pour fabriquer leurs hameçons en utilisant la vapeur d'eau. Les premières études dans le domaine apparaissent au début du XX^{ème} siècle avec notamment ceux de [Tiemmann, 1920] qui montrent qu'un séchage du bois à haute température permet de diminuer la valeur de l'humidité d'équilibre du matériau avec des conséquences directes sur les phénomènes de retraits / gonflements. Ces travaux sont repris par [Kollman, 1936] avec l'étude de la densification par pressage à chaud et celles de [Stamm & Hansen, 1937; Stamm et al., 1946] qui mettent au jour le process dit de Staybwood, dans lequel la stabilité dimensionnelle du bois est améliorée sans étape de densification. Les débouchés commerciaux de l'époque se

voyaient restreints du fait d'une ressource abondante en bois de qualité. Les études n'ont pas été délaissées pour autant et le domaine a connu un regain d'intérêt, dopé par plusieurs facteurs s'étendant des phénomènes de déforestations aux mesures gouvernementales prises en termes de protection environnementale, restreignant considérablement l'utilisation des produits chimiques.

1.2.2. Types de traitement

Les propriétés des panneaux de particules restent naturellement soumises aux faiblesses de leur constituant majoritaire rendant sa mise en œuvre difficile lors de certaines applications : le bois. Cette vulnérabilité s'exprime notamment à travers une faible résistance à la biodégradabilité ou aux conséquences des phénomènes climatiques (succession de périodes sèches puis humides). Plusieurs solutions visant à améliorer ces différents points ont été proposées. Elles sont classées en deux groupes selon qu'elles sont de nature physique ou chimique. Comme leur nom l'indique, les méthodes chimiques font intervenir des produits qui réagissent avec le bois dans un objectif de modification de sa structure. Elles sont souvent limitées par des contraintes économiques et écologiques par l'utilisation d'additifs coûteux et peu respectueux de l'environnement. En parallèle, de nombreux travaux dédiés aux méthodes physiques ont vu le jour, notamment à travers des phénomènes de traitements thermiques (dits de torréfaction), économiquement plus abordables et répondant davantage aux préconisations d'un développement durable.

1.2.3. Traitement thermique dans l'Industrie

A l'échelle industrielle, le procédé le plus important en termes de volume de bois traité reste sans aucun doute celui dénommé Thermowood (brevet finlandais ([Viitaniemi et al., 1997])) avec plus de 130 000 m³ disponibles pour la seule année 2007 ([Boonstra, 2008]). Parmi les autres productions, on compte le hollandais Plato avec quelque 7 000 m³ de bois traités lors de cette même année ([Boonstra, 2008]), ainsi que les deux français Rétification et Bois Perdure. Le procédé allemand, se différenciant des autres par l'utilisation d'huile sous haute température, présente l'avantage de favoriser les transferts de chaleur de manière plus homogène autour de la matière sous condition inerte (l'huile en question chassant l'oxygène). Le principal inconvénient réside en revanche dans l'absorption de l'huile par le bois dont la masse peut augmenter de 50 à 70% à l'issue du traitement ([Rapp, 2001; Sailer et al., 2000]).

1.3. Impacts du traitement thermique sur le matériau

1.3.1. Perte de masse.

A l'instar de toute transformation thermique, l'une des conséquences immédiates de la torréfaction se retrouve en termes de perte de masse sur l'échantillon traité. Ce critère, qui dépend à la fois des conditions de traitements (durée et température) et de l'essence du bois, est utilisé par de nombreux auteurs comme témoin de l'avancement de la réaction. Comme attendu, une augmentation de l'un des paramètres du traitement se traduit par des pertes de masse accrues. Les mêmes tendances sont observées avec l'utilisation de feuillus. [Prins et al., 2006] montrent ainsi que les biomasses contenant davantage de xylanes, tels que les feuillus en général, sont davantage sujets aux dégradations (dévolatilisation plus prononcée) que les autres. La *Figure 173* montre l'évolution de la masse de charbon du traitement thermique de différentes biomasses (bois (feuillus et résineux) et paille) pour des températures de pyrolyse entre 230 et 300°C.

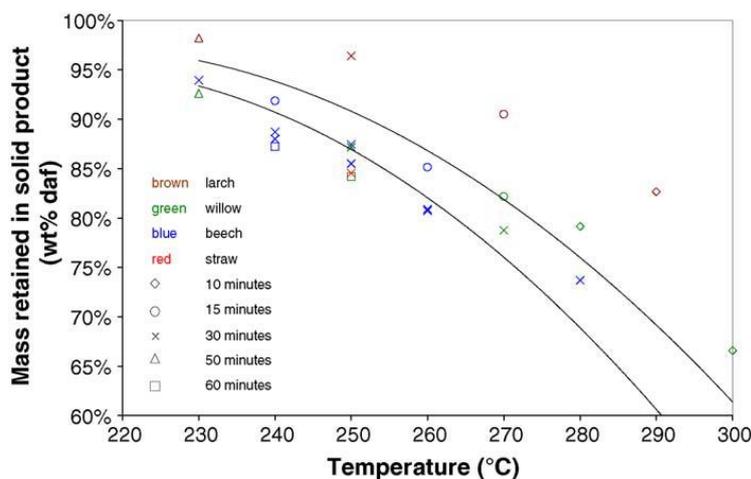


Figure 173 : Masse résiduelle de charbon à l'issue du traitement thermique de différentes biomasses en fonction de la durée et de la température de réaction.

1.3.2. Anatomie

Les modifications liées à la torréfaction se retrouvent dans l'anatomie du matériau. Ainsi, [Gosselink et al., 2004] remarquent sur du pin traité à 275°C pendant 15mn une structure davantage ouverte avec une augmentation significative du nombre et de la taille des pores. Des fissures, dont les caractéristiques dépendent du traitement lui-même et de l'essence du bois, sont également observées à diverses échelles ([Boonstra et al., 2006a]). [Hietala et al., 2002], expliquent la porosité plus importante obtenue à l'issue des traitements thermiques par une élimination des composants des parois cellulaires.

1.3.3. Chimie

De la même manière que les modifications pyrolytiques exposées dans l'état de l'art de la première partie, celles dues à la torréfaction du bois ont des conséquences multiples sur la structure du matériau. [Bourgeois et al., 1989] remarquent que celles-ci dépendent avant tout de la sévérité du traitement en termes de température. Parmi les polymères du bois, du fait de leur domaine de dégradation dès les plus faibles températures, les hémicelluloses restent dans un premier temps les plus sujettes à la décomposition thermique. [Alén et al., 2002] remarquent ainsi que celles-ci se dégradent plus facilement que la cellulose et que parmi les différentes formes du polymère, les xylanes sont les plus vulnérables. Des températures plus importantes initient les dégradations d'autres composés de la même famille tels que les xyloses et mannoses ([Jämsä & Viitaniemi, 2001]). [Esteves et al., 2008] déterminent les teneurs en hémicelluloses par hydrolyses acides, avant et après traitement thermique de l'échantillon, et confirment ces décompositions anticipées. [Kocaeft et al., 2008] expliquent une structure chimique du bouleau plus altérée par un tel traitement que celle du peuplier en raison d'une teneur initiale en hémicellulose supérieure dans le premier.

D'un point de vue chimique, les hémicelluloses subissent d'une part des réactions de déshydratation se traduisant par une diminution de la teneur en liaisons hydroxy ([Weiland & Guyonnet, 2003]) et d'autre part, des réactions de désacétylation accompagnées d'émissions d'acides (acétique et formique notamment) qui catalysent les réactions de dépolymérisation à l'origine de la décomposition des polysaccharides ([Nuopponen et al., 2005; Tjeerdsma et al., 1998]). [Sivonen et al., 2002] et [Pétrissans et al., 2003] attribuent la formation de l'acide acétique à la thermolyse des radicaux acétyles liés aux xyloses dans les xylanes alors que l'acide formique trouve ses origines dans les groupes carboxyliques des chaînes glucosidiques. Il résulte de ces réactions des émissions d'aldéhydes tels que le formaldéhyde, le furfural, etc... [Nuopponen et al., 2005] notent en ce sens des

formations majoritaires de furfural et d'hydroxy-méthyl-furfural issues des dégradations respectives de pentoses et d'hexoses.

Concernant la cellulose, les modifications structurelles ne sont pas majoritaires en termes de dégradation ([Bourgois & Guyonnet, 1988; Yildiz et al., 2006]). Elles apparaissent effectivement plutôt sous forme de restructuration avec en particulier une augmentation de la cristallinité du composé par dégradation des zones amorphes dans un premier temps (jusqu'à 200°C). Les dégradations de la structure du polymère apparaissent pour des températures plus élevées. [Melkior et al., 2012] parviennent à observer ce phénomène par analyses RMN à travers le suivi de la teneur en certains atomes ou groupes fonctionnels caractéristiques de l'un ou l'autre des composés du bois. Ils sélectionnent ainsi des résonances caractéristiques de l'un ou l'autre des polymères et obtiennent les courbes présentées sur la *Figure 174*.

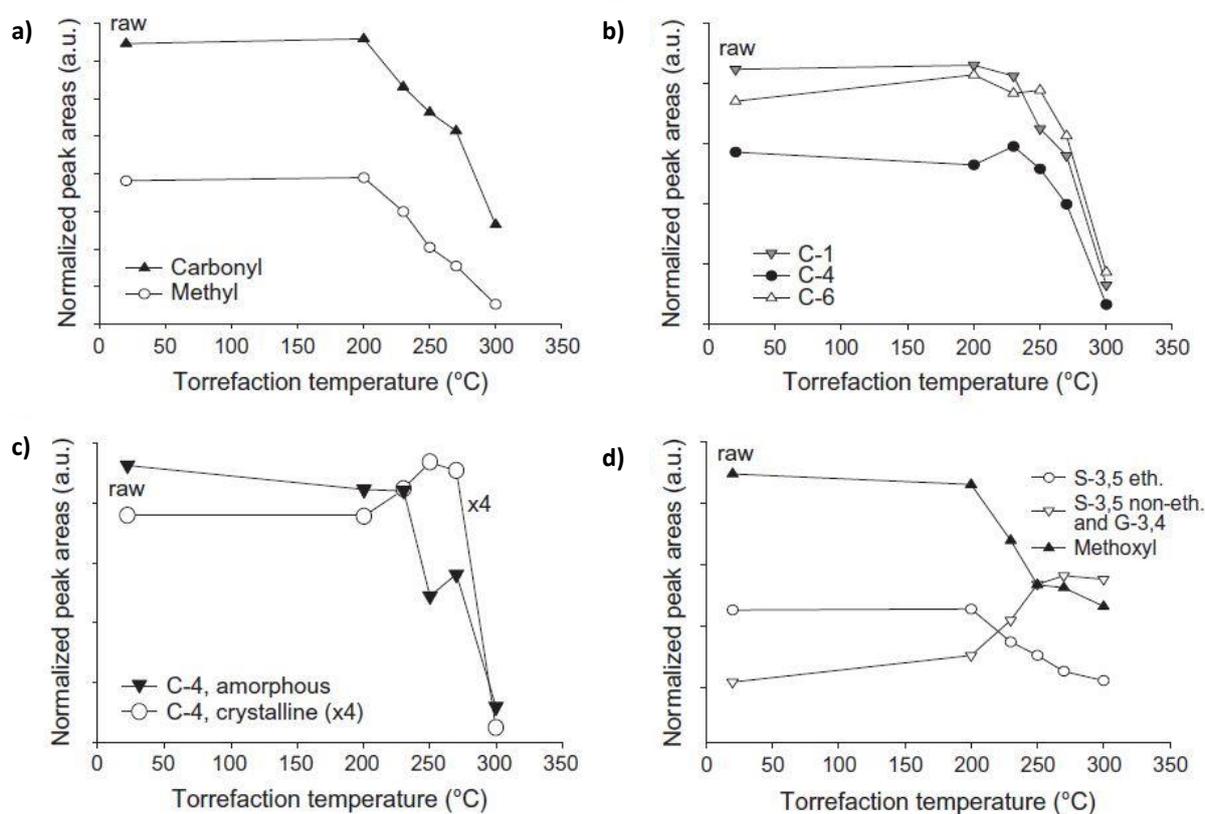


Figure 174 : Evolution des signaux RMN relatifs aux différents polymères en fonction de la température de traitement de bois de hêtre (a : hémicelluloses, b, c : cellulose, d : lignine).

Les comportements de chacune des deux courbes de la figure a), relatives aux groupes carbonyles et méthyles des hémicelluloses, sont similaires avec des décroissances notables, synonymes de pertes en groupes acétyles à partir de 200°C. Les courbes concernant les atomes C1, C4 et C6 sont représentées sur la figure b). L'appartenance exclusive à la cellulose des deux derniers confirme une dégradation de ce composé à des niveaux de températures supérieurs (aux alentours de 245°C). En revanche, l'amorce de la décroissance à plus faibles températures de la courbe relative à l'atome C1 justifie bien le rattachement de celui-ci à la fois aux hémicelluloses et à la cellulose.

Une attention particulière est portée à la dégradation de cette dernière avec une distinction des deux formes existantes du polymère. Le phénomène mis en relief sur la figure c) est intéressant dans la mesure où il

confirme les observations relevées précédemment : entre 200 et 245°C, le signal relatif à la cellulose cristalline connaît une croissance aux dépens de celui correspondant à la forme amorphe, avant une diminution simultanée des deux signaux. La cristallisation partielle du polymère avant sa réelle dégradation est donc corroborée par ces résultats.

Le dernier graphique est consacré à la dégradation de la lignine avec les signaux correspondant aux unités syringyles étherifiées, aux groupes méthoxy et aux unités syringyles et guaiacyl non étherifiées. Les comportements des deux premiers sont similaires montrant une stabilité relative jusqu'à 200°C avant une diminution notable indiquant le déroulement de réactions de déméthoxylation. Le retrait de l'un des deux groupes méthoxy d'une unité syringyl donne naturellement naissance à une unité guaiacyl, ce qui explique la tendance inverse de la courbe du dernier signal. Le plateau au-delà de 245°C sur la courbe représentant les deux unités non étherifiées traduit un début de déméthoxylation des groupes guaiacyls. Ce phénomène est confirmé par le signal de la courbe relative aux groupes méthoxy dont la décroissance se poursuit. La *Figure 175* reprend ces différents phénomènes observés lors de la dégradation thermique de chacun des composés du bois en fonction de la température et de la perte de masse du matériau.

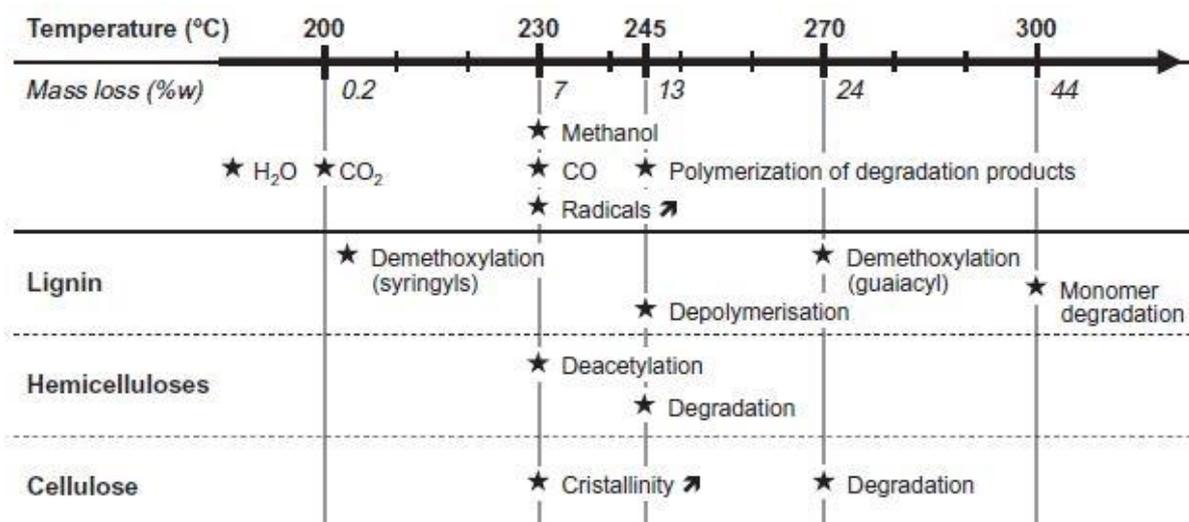


Figure 175 : Récapitulatif de l'apparition des différents volatiles issus de la dégradation polymérique du bois lors de son traitement thermique.

Comme l'illustre le *Tableau 36*, [Yildiz et al., 2006], plusieurs études montrent que la teneur de la lignine augmente en fonction de la température du traitement ([Esteves et al., 2008; Zaman et al., 2000]...). Certains auteurs mettent cependant en garde sur une mesure qui peut éventuellement être faussée suite à des réactions de polycondensation avec d'autres composés de la paroi cellulaire pouvant laisser penser à une augmentation de la teneur apparente de ce polymère. Parmi les transformations chimiques en jeu, [Kotilainen et al., 2000] relèvent une augmentation des groupes carbonyles dans les lignines de pin et d'épicéa. Des scissions de liaisons éther (notamment β -O-4) conduisent à la formation de groupes hydroxy-phénoliques et carbonyles libres ([Nuopponen et al., 2005]) qui peuvent conduire à la formation de ponts méthylène conférant une structure davantage réticulée à l'ensemble. [Wikberg & Liisa Maunu, 2004] remarquent une chute de la teneur en groupes méthoxy. Les sites actifs ainsi libérés sur les cercles aromatiques sont propices à l'apparition de réactions de condensation.

Tableau 36 : Evolution de la distribution en polymères lors d'un traitement thermique d'épicéa en fonction des paramètres de réaction.

Température °C	Durée h	Cellulose %	Lignine %	Hémicellulose * %
Référence	-	54,12	24,37	21,43
130	2	57,52	27,68	13,67
	6	55,41	30,1	11,99
	10	55,85	30,09	10,64
150	2	56,59	28,14	10,35
	6	57,24	28,6	9,77
	10	56,32	28,6	8,38
180	2	56,21	28,44	8,21
	6	56,19	30,55	6,02
	10	55,45	32,21	2,66
200	2	55,27	31,37	3,37
	6	54,46	34,03	2,06
	10	50,39	39,4	1,99

* par différence entre holocellulose et cellulose.

[Tjeerdsma & Militz, 2005] étudient les changements structurels intervenant suite à un traitement hydrothermique dans les parois cellulaires de deux bois (hêtre et pin) par analyses FTIR. Ils visualisent ainsi la désacétylation des hémicelluloses engendrée par celui-ci. Le traitement en question se déroule en deux étapes : l'une en conditions humides sous différentes températures (de 165 à 195°C) et l'autre en conditions sèches, à 180°C, sous atmosphère inerte. Le contrôle du pH au cours de la transformation montre des valeurs d'autant plus faibles avec des températures et des durées de traitement plus importantes. La teneur en acide carbonique formé est ainsi considérée comme un indicateur intéressant dans la mesure où celui-ci sert de catalyseur à la dépolymérisation des sucres présents dans le bois. Un contrôle du pH peut ainsi aider à la sélection des composés (hémicelluloses) recherchée en termes de dégradation. La relation entre pH et température de traitement est retrouvée avec les analyses infrarouge et en particulier le pic à 1740cm⁻¹ révélateur de la présence de groupes carbonyles.

1.3.4. Humidité d'équilibre

L'effet principal de la torréfaction sur le matériau se traduit par une diminution de la teneur en humidité relative à l'équilibre. Plusieurs interprétations, liées à celles du paragraphe précédent, sont avancées pour expliquer ce phénomène. [Jämsä & Viitaniemi, 2001] invoquent un phénomène chimique avec une baisse du nombre des groupes hydroxy, qui présentent des affinités particulièrement fortes avec les molécules d'eau. L'augmentation de la cristallinité de la cellulose par le traitement thermique est également relevée à plusieurs reprises, ayant pour conséquence principale une diminution de l'accessibilité à l'eau ([Boonstra & Tjeerdsma, 2006; Wikberg & Liisa Maunu, 2004]). La diminution du taux d'hémicelluloses, composés particulièrement hydrophiles, est d'autre part mise en avant pour expliquer le phénomène. [Repellin & Guyonnet, 2005] écartent l'idée d'une influence seule de ce polymère en incriminant également celle de la lignine, avec notamment une réticulation amplifiée, contribuant de nouveau à cette baisse d'humidité d'équilibre. [Acharjee et al., 2011] étudient l'impact de la température d'un traitement en condition humide (200, 230 et 260°C) et un en condition sèche (300°C) sur l'humidité d'équilibre de pin. L'hydrophobicité du matériau, accrue pour l'ensemble de ces prétraitements (par rapport à la biomasse saine), est d'autant plus importante que la température augmente. Le

traitement par voie sèche présente des résultats similaires à celui par voie humide à 230°C. Les résultats sont repris sur la Figure 176.

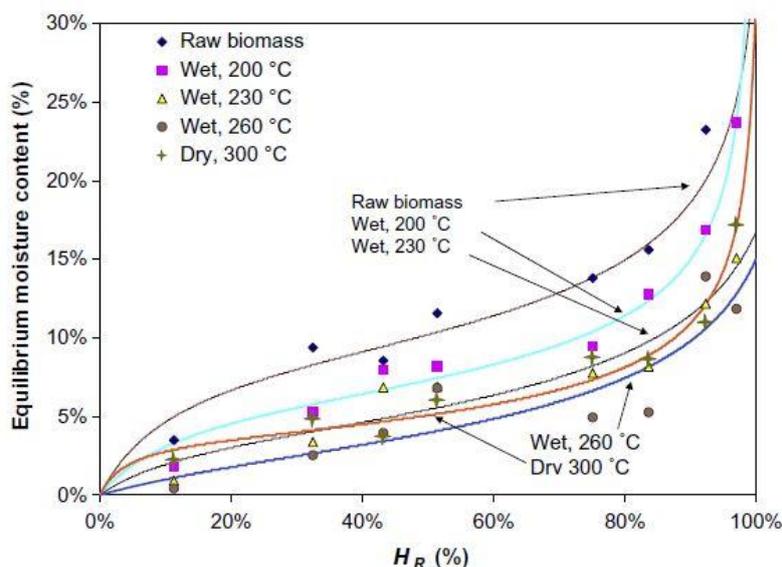


Figure 176 : Evolution de l'humidité d'équilibre en fonction de l'humidité relative d'échantillons de bois sain et traités à différentes températures.

1.3.5. Stabilité dimensionnelle

En lien direct avec le paragraphe précédent, l'un des intérêts recherchés par la torréfaction du bois est l'amélioration de sa stabilité dimensionnelle. Le caractère hygroscopique du matériau se retrouve effectivement dans sa capacité à atteindre une humidité d'équilibre avec le milieu qui l'entoure. L'eau est intégrée à la structure même de ce matériau par adsorption, au prix d'un gonflement mesurable sur les dimensions de l'échantillon. Ces variations dimensionnelles sont un réel problème pour l'intégration du bois dans les structures, dans la mesure où elles peuvent être à l'origine de sinistres plus ou moins importants, du fait des déplacements qu'elles sont susceptibles d'engendrer. [Burmester, 1973] avait déjà noté qu'avec un traitement thermique approprié, il était possible de réduire de plus de 50% le taux de déformation de différentes essences de bois (chêne, frêne, pin et épicéa). Une explication pour l'augmentation de cette stabilité dimensionnelle réside dans la formation de polymères à partir des différents oses dont l'hygroscopicité est probablement moindre que celle des hémicelluloses dont ils sont dérivés. [Tjeerdsma et al., 1998] invoquent de nouveau une perte de radicaux méthoxy de certaines unités de la lignine augmentant de fait le nombre de groupes phénoliques. Une fois de plus, les modifications chimiques augmentent sa réactivité et favorisent une réticulation conférant une meilleure stabilité à l'ensemble. L'adsorption des molécules d'eau est rendue plus délicate par une diminution de l'élasticité des polymères (microfibrilles de cellulose en particulier).

1.3.6. Mouillabilité et altération de la surface

Un aspect important du traitement thermique du matériau sur celui-ci s'exprime à travers sa qualité d'état de surface. Les modifications visuelles passent irrémédiablement par un changement de couleur imputé à la dégradation de certains composés. [Del Menezzi & Tomaselli, 2006] utilisent d'ailleurs cette propriété pour caractériser la variabilité dimensionnelle du matériau après traitement (par la méthode CIE L^*a^*b). D'autres caractéristiques sont également affectées telle que la conductivité thermique qui chute selon [Mayes & Oksanen, 2002] de 20 à 25% en fonction des conditions de traitement, ce qui peut être intéressant pour des utilisations en tant qu'isolant. La mouillabilité du matériau est une donnée primordiale pour des utilisations ultérieures de résines ou de revêtements sur celui-ci. D'une manière générale, celle-ci diminue à la suite d'un

traitement thermique. A partir de différentes essences de bois (hêtre, épicéa, peuplier et pin maritime) traitées entre 40 et 260°C. [Pétrissans et al., 2003] invoquent comme raison de cette diminution une augmentation de la cristallinité de la cellulose. Des phénomènes tels que la plastification de la lignine ou une hydrophobicité plus importante avec des traitements à des températures au-delà de 200°C sont également avancés. Dans le domaine des panneaux de bois, [Pincelli et al., 2002] étudient l'influence du traitement thermique entre 120 et 180°C dans le process d'encollage avec des résines « traditionnelles » : phénol-résorcine-formaldéhyde, polyvinyle-acétate et UF). Les différences entre les bois traités et sains sont trouvées relativement faibles. D'autres études se sont intéressées aux possibilités d'encollage de bois traité et expliquent dans l'ensemble des résultats légèrement plus faibles du au traitement par des modifications de pH et de mouillabilité du matériau. ([Sernek et al., 2008]...).

1.3.7. Durabilité

Le second aspect du bois visé par les traitements thermiques est sa durabilité. La plupart des essences existantes sont potentiellement dégradables au contact d'atmosphère très humide. Parmi les différentes attaques, les pourritures liées à des mycètes saprophytes (lignicoles ou lignivores) se traduisent de différentes manières, du « simple » bleuissement aux pourritures prononcées, susceptibles d'entraîner des modifications importantes, notamment en termes de propriétés mécaniques. Lors d'un test à la résistance de ces champignons, [Dirol & Guyonnet, 1993] remarquent qu'un traitement thermique entre 200 et 260°C appliqué à du sapin, de l'épicéa et du peuplier se traduit par des pertes de masse inférieures à 1% alors que celle du même bois non traité atteint en moyenne 40%. De nombreuses études présentent les résultats de tels tests avec diverses conditions de traitement du bois et en présence de différents champignons. Parmi celles-ci, [Kamdem et al., 2000] analysent des extractibles de pin et de peuplier traités et identifient quelques composés aromatiques toxiques dérivés du phénanthrène et de l'acénaphthylène. Les mêmes auteurs montrent cependant que la résistance supérieure à la pourriture n'est pas exclusivement due à l'apparition de telles substances puisque les différences entre un bois ayant subi une extraction (à l'eau et à l'acétone) et un bois sain restent faibles ([Kamdem et al., 2002]). [Weiland & Guyonnet, 2003] évoquent trois raisons principales pour expliquer cette augmentation de résistance :

- L'apparition de certaines molécules suite au traitement thermique comme le furfural sont susceptibles de réticuler avec la lignine et le système enzymatique fongique ne reconnaît pas le substrat résultant.
- L'humidité d'équilibre d'un bois traité étant plus faible, les conditions optimales de développement des organismes sont plus difficilement atteignables, limitant de ce fait les attaques.
- Le traitement thermique est à l'origine de la transformation des molécules hydrophiles, facilement digérables, des hémicelluloses en composés hydrophobes, moins attractifs pour les organismes en question.

Concernant la résistance aux insectes xylophages, les résultats de la littérature suivent généralement les mêmes tendances que ceux obtenus pour les champignons. [Nunes et al., 2004] montrent cependant que les différences entre bois traité et non traité restent peu significatives quant à la résistance aux termites. Ils concluent néanmoins leur étude en reconnaissant la préférence des insectes pour le second en cas de présence des deux côte à côte.

1.4. Traitement des panneaux

Le gonflement des panneaux de particules est un problème qui n'est pas nouveau comme le témoigne la revue littéraire des années 70 effectuée par ([Halligan, 1970]). Celui-ci mettait déjà en avant le lien direct entre la durabilité du matériau et une bonne stabilité dimensionnelle, préconisant une teneur importante en résine pour augmenter celles-ci. [Mottet, 1967] avance deux caractéristiques intrinsèques des particules pour

expliquer le gonflement du matériau : leur ratio longueur/épaisseur et leur épaisseur elle-même. Le taux d'encollage est souvent donné comme le levier principal agissant sur les phénomènes de variations dimensionnelles et de résistance à la biodégradation. [Kehr, 1967] annoncent ainsi une diminution du gonflement de 17 à 7% avec une augmentation de ce paramètre de 4 à 12%. La nature de la colle, les conditions de presse ou encore l'espèce du bois utilisé influencent également de manière plus ou moins importante (selon les auteurs) ces deux phénomènes au sein des panneaux de bois. Les caractéristiques du matériau bois telles que sa densité (lors de l'opération de presse en particulier), son pH (impactant la réticulation de la colle)... sont à l'origine de l'impact direct du bois sur le matériau global. Parmi les traitements répertoriés par [Halligan, 1970], on compte diverses imprégnations (polyéthylène glycol, phénol formaldéhyde, acétylation, etc...), des catalyses de réticulation de résine et en premier lieu différentes formes de traitement thermique, traditionnellement regroupés sous trois classes : les pré-traitements, les post-traitements et les traitements lors de la production.

Dans le cas du premier, le traitement est appliqué aux particules avant leur agglomération ([Hill, 2007; Paul et al., 2006; Wu, 1999]...). Il peut être de nature chimique ou physique alors que celle du second, s'appliquant directement au panneau, est traditionnellement plutôt sous forme de traitement thermique ([Del Menezzi & Tomaselli, 2006; Okino et al., 2007]...). La dernière classe fait davantage appel à la chimie avec l'ajout dans la formulation des colles ou des revêtements de composés hydrofuges tels que de la cire ([Halligan, 1970; Hsu & Bender, 1988]...) ou de l'huile ([Hager & Mayer, 1994; Jusoh et al., 2005]...).

L'application de ces divers traitements couvre un large éventail des panneaux de bois. [Mantanis & Papadopoulos, 2010] étudient ainsi l'impact sur le gonflement de plusieurs catégories de panneaux (particules, OSB et MDF) de l'application d'une solution aqueuse, appelée SurfaPore, contenant des nanoparticules pénétrant dans la matière et limitant l'accès aux molécules d'eau par réaction avec les groupes hydroxy du bois. Le traitement réduit le gonflement de 10 à 13 % selon la taille des fibres. De manière générale, plus la taille des particules est faible (fibres du MDF), plus la diminution de ce retrait est faible et inversement (pour l'OSB). Le lamellé collé à partir de deux colles (Polyvinyl acetate et polyuréthane) est au centre de l'étude de [ORDU et al., 2013], qui concluent à l'amélioration des propriétés mécaniques de celui-ci (torsion et compression) par un traitement thermique de 4h du bois entre 100 et 150°C. Les plus hautes températures permettent d'ailleurs d'obtenir les meilleurs résultats. Les auteurs avancent ainsi un avantage certain quant à l'utilisation de bois sans valeur commerciale à l'état brut. Concernant les panneaux de fibres, [Rowell & McSweeney, 2008] étudient l'impact de la présence d'eau lors de l'étape de pressage du panneau. Les fibres de tremble sont séchées puis mises à une humidité de 15%. Le pressage sous vapeur d'eau est effectué en présence d'un joint silicone destiné à contenir la vapeur formée (*Figure 177*). Dans le cas d'un pressage traditionnel, cet organe est retiré.

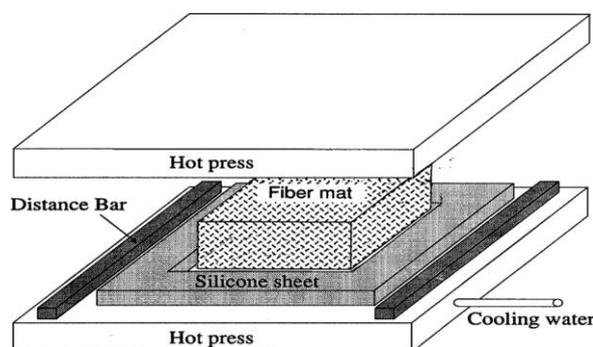


Figure 177 : Dispositif permettant d'étudier l'impact de la présence d'eau lors du pressage des panneaux.

Les auteurs confirment les pertes en hémicelluloses entraînées par de tels traitements. Les résultats entre les deux traitements (avec et sans rétention de la vapeur d'eau) ne diffèrent pas tant en termes d'humidité d'équilibre (diminuée d'environ 45% par rapport au panneau contrôle, réalisé à partir de fibres non traitées) mais plutôt en considérant le gonflement, qui reste bien inférieur dans le cas de rétention de vapeur. [Ayrilmis & Winandy, 2009] s'intéressent quant à eux au MDF à partir de fibres traitées à 120, 150 et 180°C pendant 15 à 30mn. Ici encore, le facteur de gonflement diminue en fonction de la température de ce traitement. A l'inverse, les propriétés mécaniques (flexion, résistance à l'arrachement des vis, cohésion interne...) se voient diminuées. La chute de la cohésion interne est expliquée par une augmentation de l'hydrophobicité réduisant à la fois l'adhésion et la pénétration de la résine urée-formaldéhyde. Un traitement de 180°C pendant 30mn des fibres a finalement été retenu, répondant au mieux au critère d'un gonflement minimal du matériau et conférant au matériau des caractéristiques mécaniques en accord avec les normes en vigueur.

Des traitements thermiques ont également été réalisés sur des panneaux d'OSB par divers auteurs, parmi lesquels [Okino et al., 2007], qui ont observé leur influence sur la résistance aux attaques de champignons. Les panneaux ont été réalisés avec des taux d'encollage de 5 et 8% de résine UF puis ont subi un post traitement thermique (190°C – 12mn). Le module d'élasticité est légèrement affaibli par celui-ci alors que, comme attendu, les taux de variations dimensionnelles et les pertes de masse suite au contact du matériau avec différents champignons ont diminué de manière importante (entre 40 et 50% par rapport à la masse anhydre initiale) lors de la dégradation fongique. [Paul et al., 2006] ont quant à eux orientés leurs travaux sur les effets d'un prétraitement des particules destinées à la fabrication de ces panneaux d'OSB. Ils confirment notamment l'influence plus prononcée de la température par rapport à celle de la durée d'exposition au traitement, soulignant à ce titre l'impossibilité d'obtenir les effets d'une certaine température sur l'échantillon à un niveau de température inférieur, y compris en prolongeant indéfiniment le temps d'exposition. Trois colles de natures différentes ont servi à la formulation des différents panneaux : MUPF, PF et PMDI. Les auteurs montrent ainsi que certaines caractéristiques des échantillons dépendent non seulement du type de traitement mais aussi, de manière plus ou moins directe, de la colle entrant dans sa composition. Quelle que soit la nature de celle-ci, les observations révélées par les autres études en termes d'humidité d'équilibre sont confirmées ici, avec des valeurs qui décroissent en fonction de la température de prétraitement. L'explication faisant intervenir la diminution de la teneur en groupes hydroxy, illustrée par les spectres infrarouge de la *Figure 178*, sur laquelle apparait une différence notable au niveau de la bande de fréquences proche de 3350 cm^{-1} (caractéristique de la présence de groupe -OH), entre un panneau prétraité (à 240°C) et un panneau référence.

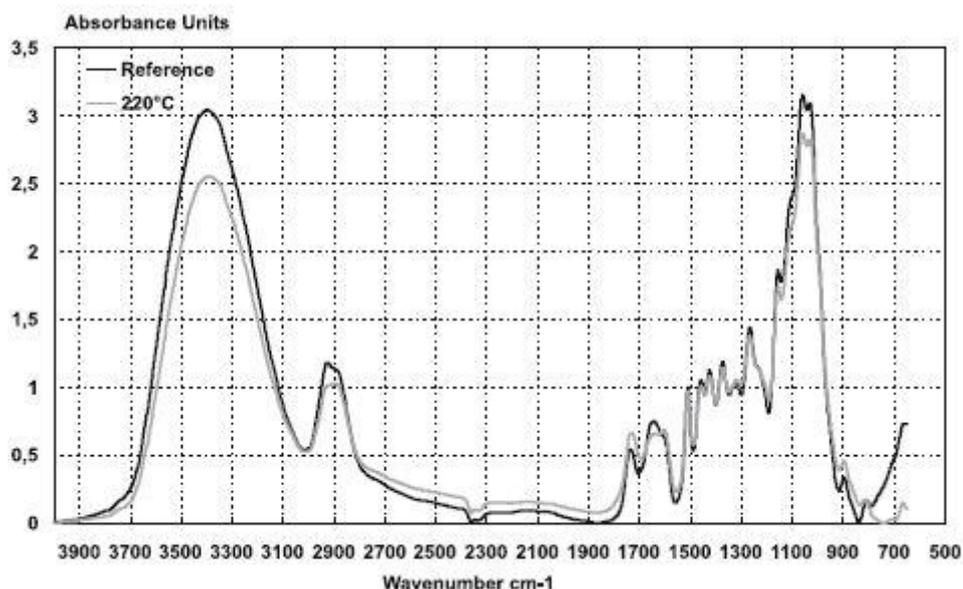


Figure 178 : Spectres infrarouge de panneaux d'OSB à base de particules de pin prétraité à 220°C et référence.

Les résultats en termes de gonflement, mesuré sur l'épaisseur des panneaux après immersion dans l'eau pendant 2 et 24h, couplés à ceux de coefficient d'absorption d'eau, permettent de visualiser l'impact évident de la nature de la colle. Ainsi, les valeurs plus faibles obtenues dans les deux cas avec la résine PMDI s'expliquent par des réactions possibles entre celle-ci et les atomes d'hydrogène actifs du bois. Or les différents réarrangements subis par la biomasse lors d'un traitement thermique entraînent entre autres une augmentation du ratio liaisons C-H / liaisons C-O accroissant de ce fait la disponibilité de ces atomes H. Une réticulation plus importante avec la lignine constitue un obstacle d'autant plus efficace à la pénétration de l'eau. A l'inverse, les coefficients d'adsorption plus importants obtenus avec la résine PF trouvent une part d'explication dans le comportement hygroscopique des alcalins présents dans la formulation de cette dernière. Davantage d'eau est donc susceptible d'être adsorbée sans pour autant contribuer au gonflement global du matériau.

L'intérêt général de tels travaux se résume en la possibilité d'utilisation en milieu extérieur de panneaux de bois. Partant du principe qu'une telle mise en œuvre sera soumise aux alternances de périodes sèches puis humides, orchestrées par les phénomènes climatiques, [Paul et al., 2006] jugent plus judicieux de considérer le coefficient de gonflement irréversible après retour dans des conditions déterminées (20°C et 65% d'humidité relative).

En termes de résistance mécanique, l'impact du type de prétraitement est relativement effacé devant celui de la nature de la résine. Le recours à ce prétraitement revêt davantage de conséquences avec l'utilisation de la PMDI, pour laquelle les mêmes auteurs notent une diminution de l'ordre de 40% de la valeur de la cohésion interne. Ce même critère a été déterminé après immersion dans l'eau bouillante. Les valeurs les plus importantes sont une nouvelle fois constatées avec la PMDI (doubles de celles obtenues avec la résine PF et décuplées par rapport à celles avec la résine MUPF) en raison de la résistance plus élevée aux dégradations thermiques de la résine mais également à une réticulation favorisée du réseau polyurée issue de la réaction entre les groupes isocyanate et l'eau. La résistance à l'hydrolyse explique les différences entre les résines PF et MUPF (liaisons C-C entre les anneaux phénoliques et les groupes méthylol des phénols plus résistants à la chaleur et plus stables à l'humidité que les liaisons C-N entre méthylol et groupes amides de la mélamine de la résine MUPF ([Dunky et al., 2002]).

L'intérêt d'un prétraitement se retrouve en termes de cohésion interne après exposition à l'eau bouillante. En effet, celui-ci permet d'obtenir des valeurs après immersion plus importantes que celles obtenues à partir des panneaux constitués de bois sain. Les pertes en termes de résistances mécaniques (MOE réduit de 6 à 30% et MOR de 35 à 50%) sont de nouveau liées fortement à la nature de la résine et sont expliquées par une perte notable de souplesse à la suite d'une réticulation favorisée par le traitement thermique entre les polymères de la matière ligneuse.

Parmi les trois catégories de traitements existantes, [Boonstra et al., 2006b] font le choix du prétraitement des particules sous vapeur d'eau avant le pressage du panneau pour deux raisons principales. Ils reprochent effectivement au traitement lors du pressage ou après pressage une influence non négligeable sur les phénomènes de réticulation des colles (avec la présence d'eau), restreignant de ce fait la mise en œuvre à certaines d'entre elles (PMDI, PMUF, MUF et PF) alors qu'un post-traitement peut entraîner, selon eux, l'apparition de fissures dans le matériau, avec des risques de détériorations des liaisons colle-bois plus importants. Malgré des résultats en termes de stabilité dimensionnelle très satisfaisants pour des températures de traitement au-delà de 200°C, [Sekino et al., 1999] remarquent une diminution significative des propriétés mécaniques du matériau. Les transformations induites par de telles températures des polyoses en furfural sont mises en avant pour expliquer cette perte de cohésion interne. [Boonstra et al., 2006b] choisissent par conséquent des niveaux de température en deçà de ce seuil pour le prétraitement en deux étapes de panneaux de particules de résineux. La première étape prend la forme d'une thermohydrolyse sous une pression de 8-10 bars dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau entre 165-185°C. Les particules sont ensuite ramenées à pression atmosphérique, refroidies puis séchées. La seconde étape se déroule sous conditions atmosphériques et sous un flux de vapeur surchauffée ou de gaz inerte pour prévenir tout risque d'incendie. Une variante a également été mise en place avec une immersion dans de l'eau pour la première étape. Différentes résines ont été utilisées pour la fabrication des panneaux (les taux d'encollage sont indiqués entre parenthèses) : MUF (10 et 13.5%), PF (10%), MDI (5%), tanin (15% d'extrait de tanin de Quebracho + 0.75% de paraformaldéhyde). Parmi les résultats obtenus, la *Figure 179* reprend les courbes d'isothermes de sorption/désorption du bois traité ou non traité. La teneur en humidité dans le second cas est sensiblement inférieure à celle dans le cas du bois sain, dont les impacts se traduisent directement sur la stabilité dimensionnelle du matériau, notamment par des phénomènes plus atténués de retrait/gonflement. Une augmentation de la température de thermolyse se traduit par une diminution plus importante de ces derniers. A l'inverse, la diminution du temps de traitement de 30 à 15mn les amplifie. Des résultats similaires sont obtenus dans les cas d'immersion dans l'eau ou dans la vapeur.

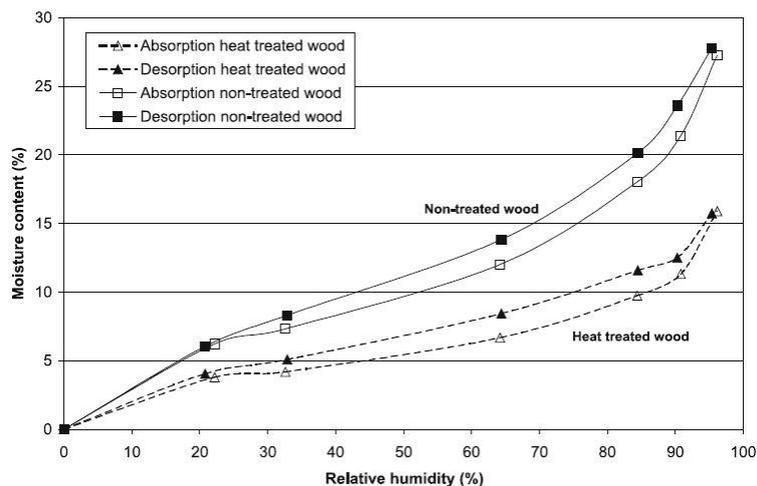
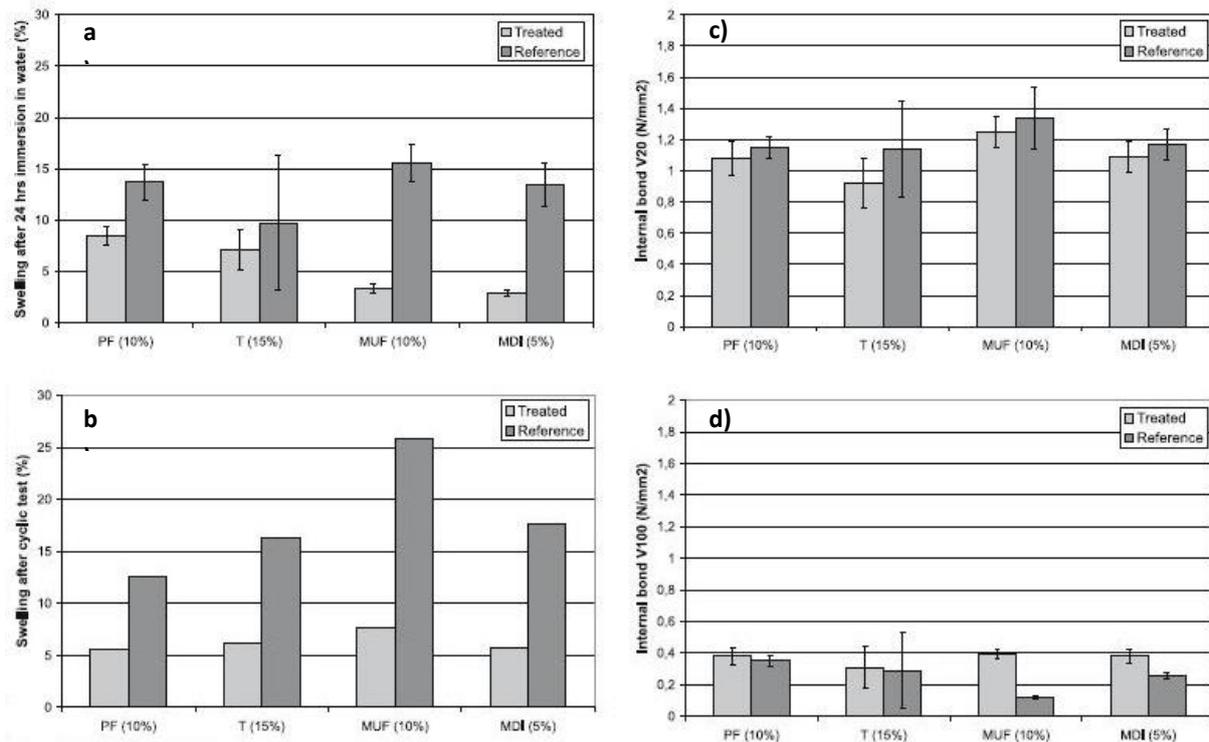


Figure 179 : Courbes d'adsorption/désorption d'humidité de pin sain et traité thermiquement.

Les variations de conditions opératoires ont davantage d'effets pour la thermolyse que pour la seconde étape. Concernant les propriétés mécaniques, les résultats présentés sur la *Figure 180* montrent comme attendu une diminution de la cohésion interne conséquente à la réduction de la résistance au cisaillement au sein du bois. Concernant le test par immersion dans l'eau bouillante, cette même figure montre des valeurs pour les panneaux traités égales voir supérieures à celles des panneaux non traités. Les auteurs expliquent cette observation par les ruptures de liaisons bois/résine plus développées avec des variations dimensionnelles plus importantes. Cet impact est moins marqué si celles-ci sont plus faibles, ce qui est notamment le cas pour les panneaux traités. La présence d'acides formés lors de la dégradation des polymères du bois est à l'origine de ces baisses de propriétés mécaniques. Les différences dues à l'utilisation de différentes natures de résines en termes de gonflement et de cohésion interne évoquées par d'autres auteurs sont confirmées ici. Après 24h d'immersion dans l'eau froide, les panneaux avec les résines MUF et MDI montrent les meilleurs résultats (*Figure 180*). Les deux autres types de résine présentent l'inconvénient d'une résistance plus faible en présence d'un pH acide, d'où des résultats plus faibles. En termes de cohésion interne, les différences entre les diverses résines existant après immersion dans l'eau bouillante disparaissent après le test cyclique. La résine naturelle à base de tanin semble cependant plus faible.



- a) Gonflement après immersion dans de l'eau à 20°C pendant 24h
- b) Gonflement après test cyclique
- c) Cohésion interne en conditions normales
- d) Cohésion interne après immersion dans l'eau bouillante

Figure 180 : Résultats de gonflement et de cohésion interne sur des panneaux de particules traités et non traités en fonction de la nature de la résine.

Le traitement thermique du bois ou des produits dérivés présente finalement de nombreux avantages notamment en termes d'amélioration de la stabilité dimensionnelle et de la résistance à la biodégradabilité au prix d'un affaiblissement des propriétés mécaniques. L'idée d'incorporer au process proposé un débouché de valorisation matière à travers la fabrication de panneaux de particules traitées thermiquement semble donc intéressante à étudier.

2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

Les protocoles de fabrication des panneaux de particules ont été mis en place selon plusieurs critères. Avant de les exposer, il est judicieux de rappeler que cette phase de valorisation matière ne constituant pas l'objet principal du process global proposé, son optimisation est réalisée en intégrant les contraintes imposées par la première étape. Ainsi, il ne sera pas question ici de visualiser les effets d'un traitement sous vapeur d'eau ou de rechercher le meilleur compromis en termes de température. L'optimisation de la présente étude concerne les impacts sur les propriétés mécaniques et de variations dimensionnelles en fonction du pourcentage de RDS prétraité et la nature de la résine entrant dans la composition des panneaux. L'objectif de cette partie se résume en l'obtention de produits satisfaisant, d'un point de vue mécanique, aux normes en vigueur et présentant une teneur en azote minimale dans sa composition. Il s'agit finalement de trouver un compromis entre une substitution maximale du bois dans le panneau avec l'utilisation d'une colle qui soit la plus

respectueuse possible de l'environnement et qui confèrent au produit final des propriétés mécaniques permettant son utilisation dans différents domaines (construction notamment).

Le protocole traditionnel utilisé lors de la mise au point d'un panneau de particules consiste à débiter par la fabrication d'un produit avec de la résine PMDI, réputée pour ses excellentes caractéristiques. Les résultats obtenus permettent de prédire la faisabilité d'un panneau à base de résine naturelle. A la suite de ce premier test concluant, il a été décidé d'utiliser les résines décrites ci-après. Des mélanges parmi celles-ci ont été effectués par la suite.

- ✓ La résine PMDI utilisée est d'origine industrielle.
- ✓ La résine à base de tanins de Mimosa est préparée à partir de mise en solution de tanins dans l'eau avec une concentration de 45%. Le durcisseur utilisé est le paraformaldéhyde à hauteur de 6% par rapport aux tanins solides.
- ✓ La dernière résine présente une variante de la précédente mettant en jeu un durcisseur plus écologique : l'héxamine. Le paraformaldéhyde ne reste effectivement qu'un dérivé de la famille du formaldéhyde au centre de nombreuses études et polémiques en termes de risques sanitaires et environnementaux. Le pH d'une solution aqueuse à 45% de tanins est ajusté à 10 par un ajout de solution d'hydroxyde de sodium à 33%. Enfin, 6% (par rapport aux tanins solides) d'une solution d'héxaméthylènetétramine ont été ajoutés comme durcisseur.

L'utilisation exclusive de particules de RDS prétraitées ne permet pas la réalisation de panneaux répondant aux exigences de la norme EN 312. Des mélanges avec 50 et 70% de bois non traité (particules de cœur de hêtre et d'épicéa Norway) ont donc été effectués. A titre de comparaison, des panneaux traditionnels à partir de 100% de bois ont été fabriqués pour chaque type de résine. Le taux d'encollage est de 5% pour les résines de type PMDI et 10% pour les autres.

2.1. Fabrication des panneaux

Une fois la résine élaborée, les particules sèches (2% d'humidité) de bois et de RDS sont pesées dans les proportions désirées et l'ensemble est transvasé dans un mélangeur, mis en action pendant cinq minutes. Le contenu est récupéré puis disséminé manuellement dans un moule de manière homogène. Le tout est compressé à l'aide d'un plateau dont les dimensions sont identiques à celles du panneau (350*300 mm²). Le moule est ensuite retiré et des barres d'acier, dont l'épaisseur détermine celle brute du panneau, sont disposées de part et d'autre du gâteau ainsi formé. Une feuille de papier sulfurisé est déposée sur la face supérieure sur laquelle est ajoutée une plaque métallique pour compléter le « sandwich ».

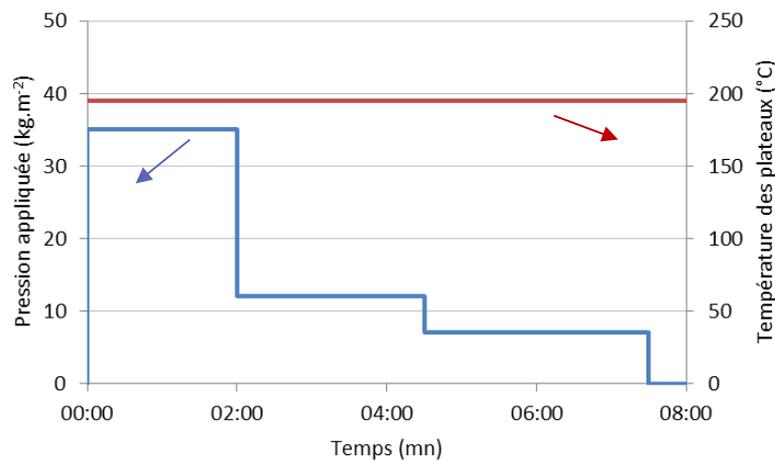


Figure 181 : Paramètres de pressage des panneaux.

L'ensemble est déposé dans une presse dont la température des plateaux est maintenue à 195°C pendant tout le cycle décrit par le graphique de la *Figure 181*. Les plateaux sont ensuite refroidis par une circulation d'eau et le panneau ainsi formé laissé revenir à température ambiante avant toute manipulation (après sortie de presse).

2.2. Echantillonnage

Chaque panneau est dupliqué pour vérifier la répétabilité et obtenir un nombre suffisant d'éprouvettes pour les tests décrits ci-après. Avant de procéder à l'échantillonnage, un ponçage est appliqué sur chacune de ces faces de sorte à obtenir une bonne planéité et à éliminer les particules faiblement agglomérées à l'ensemble (susceptibles d'influencer la qualité du collage nécessaire à la détermination de la résistance à la traction). Pour les mêmes raisons, des bandes de 10mm sont éliminées sur chaque côté du panneau. Les échantillons, sous la forme de carré de 50±1 mm de côté, découpés dans la partie restante de sorte que leurs bords soient nets, sans trace de brûlure et perpendiculaire au plan du panneau (NF EN 326-1). Les dimensions de chaque éprouvette sont mesurées. La masse de chacune déterminée par la suite permet de définir leur masse volumique.

2.3. Résistance à la traction perpendiculaire aux faces du panneau

Les essais de résistance à la traction ont été effectués selon la norme NF EN 319. Les éprouvettes testées sont assemblées sous la forme d'un « sandwich » entre deux semelles métalliques identiques en appliquant en joint de colle thermofusible entre les matériaux. La colle est appliquée sur chacune des semelles en question portée à une température suffisamment importante (plaque chauffante) pour maintenir celle-ci en fusion. L'échantillon est apposé sur l'une d'elle et la seconde vient compléter le tout. Une pression manuelle est appliquée le temps de refroidissement et donc de prise de la colle (quelques dizaine de secondes). Le surplus de celle-ci est éliminé dans un même temps. Le temps d'attente avant les tests permet à la fois un durcissement suffisant des joints pour éviter que la rupture ne s'y produise et un retour de distribution homogène de l'humidité au sein de l'ensemble. D'une manière générale, l'ensemble des éprouvettes est conservé au minimum 24H dans une atmosphère contrôlée en température et en humidité.

L'ensemble est ensuite mis en position dans les mors fixés sur une machine de traction. Pour assurer un effort de traction pure, ces mors sont maintenus par des liaisons rotules, empêchant tout effort parasite qui pourrait induire du cisaillement dans le panneau. Un effort de traction est appliqué jusqu'à rupture avec une

vitesse de déplacement du mors supérieur constante de 2 mm.mn^{-1} (de telle sorte que la rupture apparaisse entre 0.5 et 1.5s d'essai). La charge maximale (avant rupture) appliquée à l'éprouvette est enregistrée et sert à la détermination de la résistance à la traction perpendiculaire à travers la formule de l'éq. (62) :

$$f = \frac{F_{max}}{a \times b} \quad (62)$$

avec :

- F_{max} : la force de rupture (N)
- a et b : les dimensions (longueur et largeur) de l'éprouvette

La cohésion interne du panneau est ensuite déterminée comme étant la moyenne de l'ensemble des éprouvettes testées issues de celui-ci.

2.4. Détermination du facteur de gonflement

Cette propriété du panneau est obtenue selon le protocole exposé dans la norme EN 317. Les éprouvettes découpées précédemment sont utilisées ici et leur épaisseur est déterminée avec l'aide d'un micromètre au centre de celle-ci (intersection des diagonales). Les échantillons sont ensuite disposés verticalement sur des grilles (de manière à laisser les chants accessibles) dans un bain d'eau distillée maintenue à température (environ 20°C). A l'issue des durées retenues (2 et 24h), ils sont retirés du bain et l'excès d'eau est évacué avant de procéder à une nouvelle mesure d'épaisseur au même point. Le coefficient de gonflement de chacune des éprouvettes est ensuite déterminé par la formule de l'éq. (63) :

$$G = \frac{e_2 - e_1}{e_1} \times 100 \quad (63)$$

avec :

- e_1, e_2 : épaisseur de l'éprouvette respectivement avant et après immersion (mm)

Le coefficient de gonflement global du panneau est défini comme étant la moyenne des coefficients de chacune des éprouvettes testées qui en sont issues.

3. Résultats et interprétations

Pour faciliter les commentaires et améliorer la lisibilité des graphiques, un numéro de 1 à 14 a été attribué à chacune des formulations de panneaux étudiées. La masse volumique de l'ensemble des panneaux fabriqués (moyenne des valeurs des éprouvettes issues du panneau considéré) est de $700 \pm 15 \text{ kg.m}^{-3}$.

3.1. Cohésion interne

La *Figure 182* présente les résultats en termes de cohésion interne. Les exigences des différentes classes γ sont rappelées par l'intermédiaire des différents repères (EN 312). Les écarts relatifs pour l'ensemble des données s'échelonnent entre 0.01 et 0.07 N.mm^{-2} , ce qui témoigne de la bonne répétabilité des tests. Dans un premier temps, la faisabilité des panneaux à partir des trois mélanges de particules est vérifiée avec l'utilisation de la PMDI. Les résultats les meilleurs sont évidemment obtenus avec une utilisation exclusive de

bois sain. La résistance de 1.04 N.mm^{-2} permet l'intégration dudit panneau (1) à la classe P7. A titre de comparaison, Paul et al 2006, obtiennent une valeur de 1.1 N.mm^{-2} pour un panneau d'OSB à partir de bois non traité. Les résultats de Boonstra, 2006 à partir de panneaux de particules sont du même ordre de grandeur (1.2 N.mm^{-2}). Les panneaux (4) et (7), composés respectivement de 50 et 30% de RDS, sont classés P6. L'idée est ensuite de tester l'ajout de la résine naturelle (à partir de tanin de mimosa avec le paraformaldéhyde comme durcisseur) avec le bois seul. Les deux proportions PMDI/Tanin (30/70 et 20/80) permettent d'obtenir des panneaux respectivement classés P7 (2) et P6 (3). Les mêmes proportions ont par conséquent été reprises pour les panneaux de constitution Bois/RDS 50%/50%. Le panneau 5 obtenu par la première (30/70) est classé P3-P5 alors qu'une répartition 20/80 fait perdre deux classes (P1) au produit (6). D'une manière générale, la comparaison de ces résultats avec la littérature reste difficile dans la mesure où ils dépendent non seulement de la nature de la résine, mais aussi de la proportion de RDS, de surcroît prétraité, dans la composition globale du panneau.

Dans un second temps, il a été décidé d'améliorer les produits obtenus en diminuant la proportion de RDS, qui confèrent sans nul doute la fragilité à l'ensemble, à 30%. Les résultats sont immédiats avec des panneaux correspondants aux deux formulations précédentes (8 et 9) qui répondent respectivement aux exigences des classes P3-P5 et P2-P4. L'ajout de 10% de PMDI dans le mélange permet de nouveau d'obtenir un produit appartenant à la classe P2-P4. L'utilisation exclusive de résine naturelle (à base de tanin + paraformaldéhyde) abaisse la classe du panneau à P1 avec une résistance de 0.33 N.mm^{-2} . Les valeurs obtenues par [Boonstra, 2006] (0.9 N.mm^{-2} et 1.15 N.mm^{-2} avec traitement thermique) sont supérieures pour plusieurs raisons : le taux d'encollage qu'ils utilisent est supérieur à celui de la présente étude (15% contre 10%) et l'origine du tanin est différente (québracho vs mimosa dans notre cas).

Dans l'idée d'un process toujours plus en accord avec un développement durable, la dernière partie de l'étude de cohésion interne propose le remplacement du durcisseur précédent (paraformaldéhyde) par un composé de toxicité moindre : l'héxamine. Les deux proportions en PMDI/Tanin (30/70 et 20/80) ont été reprises et les valeurs trouvées sont inférieures à celles des formulations correspondantes avec le paraformaldéhyde. Le panneau avec 70% de résine naturelle (12) atteint ainsi tout juste la classe P3-P5 alors que celui avec 80% (13) est cette fois-ci intégrée à la classe P1. Enfin, de la même manière que précédemment, un panneau à partir de résine exclusivement naturelle a été fabriqué (14). Sa cohésion interne de 0.3 lui confère un rattachement à la classe P1.

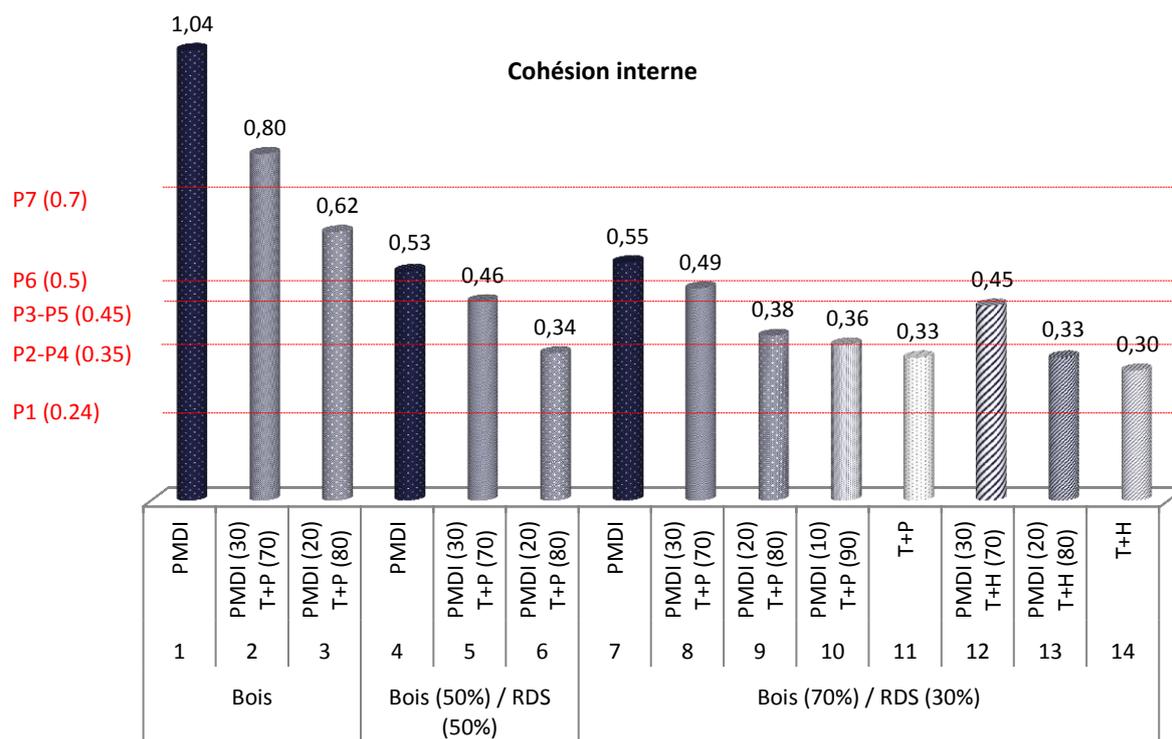


Figure 182 : Cohésion interne des différents panneaux selon leur formulation.

Les différentes formulations proposées ont donc abouti à la fabrication de panneaux répondant à plusieurs classes (selon la norme EN312).

3.2. Coefficient de gonflement

La dernière partie de l'étude est consacrée à la détermination des coefficients de gonflement selon la norme EN 317. Les résultats apparaissent sur le graphique de la *Figure 183*.

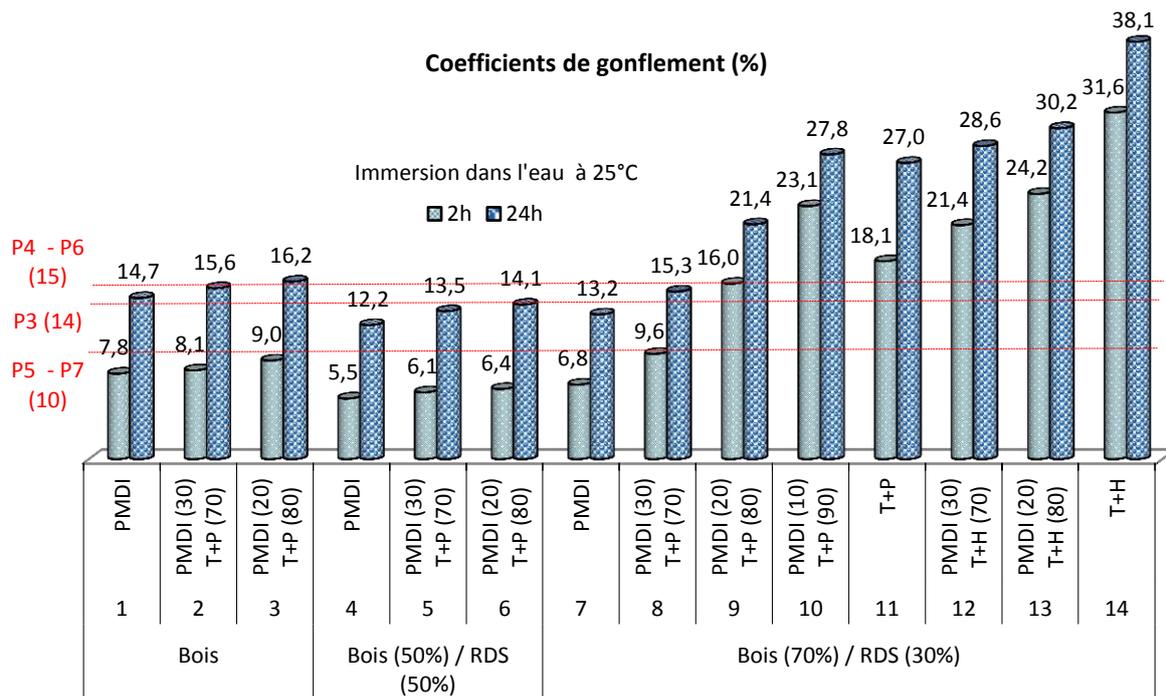


Figure 183 : Coefficients de gonflement des différents panneaux selon leur formulation.

Les valeurs des écarts relatifs s'échelonnent entre 0.1 et 0.6. De manière générale, on constate une influence de la nature de la résine relevée à maintes reprises dans la littérature et du mélange dans la composition du matériau en termes de particules. Les valeurs correspondant à deux heures d'immersion ont été ajoutées à titre comparatif. A proportions dans ce mélange identiques, les coefficients de retrait les plus faibles sont obtenus avec les formulations de résines contenant exclusivement de la PMDI (panneaux 1, 4 et 7). Les formulations les plus écologiques avec l'utilisation de résine à base de tannin et 30% de RDS (panneaux 2, 3 et 8 à 14) présentent à l'inverse toutes des valeurs au-delà de celle stipulée par la norme. Les utilisations des panneaux concernés sont donc restreintes à celles répondant aux classes P1 ou P2 (critère de cohésion interne présenté auparavant déterminant). L'augmentation de la part de RDS prétraité à 50% revêt une action positive sur ce phénomène de gonflement (panneaux 5 et 6) avec des valeurs répondant aux exigences des classes P3 et respectivement P4-P6. Le caractère hydrophobe conféré au matériau par le prétraitement d'une partie des particules entrant dans sa composition, mis en avant par différentes études citées dans l'état de l'art précédent, explique en partie cette observation.

Le *Tableau 37* récapitule les classes d'usage effectives de chacun des quatorze panneaux fabriqués selon les critères de classification reprenant exclusivement les résultats de cohésion interne et de gonflement (immersion de 24h). L'auteur insiste sur le fait que des tests complémentaires (tests de flexion, gonflement après essais cycliques...) doivent être réalisés pour valider définitivement l'appartenance de tel ou tel panneau à l'une ou l'autre de ces classes.

Tableau 37 : Récapitulatif des types de chacun des panneaux fabriqués.

N° panneau	1	2	3	4	5	6
Matériau	Bois			Bois (50%) / RDS (50%)		
Résine	PMDI	PMDI (30) T+P (70)	PMDI (20) T+P (80)	PMDI	PMDI (30) T+P (70)	PMDI (20) T+P (80)
Type	P6	P2	P2	P6	P4	P1

N° panneau	7	8	9	10	11	12	13	14
Matériau	Bois (70%) / RDS (30%)							
Résine	PMDI	PMDI (30) T+P (70)	PMDI (20) T+P (80)	PMDI (10) T+P (90)	T+P	PMDI (30) T+H (70)	PMDI (20) T+H (80)	T+H
Type	P6	P1	P2	P2	P1	P2	P1	P1

D'une manière générale, il ressort que la volonté d'utiliser des matériaux d'origine naturelle (notamment en termes de résines) a pour conséquence des diminutions non négligeables des critères de classification du produit final et donc une appartenance de ce dernier à des classes inférieures à leurs équivalents fabriqués à partir de composés non renouvelables et peu écologiques. On rappelle tout de même que cette phase de valorisation matière s'inscrit dans la démarche du process global proposé. Une étude à part entière sur la faisabilité de tels produits se doit de prendre en compte des paramètres englobant les étapes de conditionnement de la matière première (taille de particules plus ou moins importante en fonction du broyage ou du défibrage), de prétraitement (durée, température et atmosphère de traitement...) et de mise en œuvre (travail sur l'optimisation des formulations de résines, cycle de pressage...). En tenant compte des objectifs des présents travaux, il va de soi qu'une telle étude n'ait pas été envisagée ici. Elle pourra cependant faire l'objet d'une attention particulière ultérieurement.

Page blanche

4. Références bibliographiques

- Acharjee T. C., Coronella C. J. et Vasquez V. R., (2011)**, Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass, *Bioresource technology*, **102**, 4849-4854.
- Alén R., Kotilainen R. et Zaman A., (2002)**, Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225 C, *Wood Science and Technology*, **36**, 163-171.
- Ayrlimis N. et Winandy J. E., (2009)**, Effects of post heat-treatment on surface characteristics and adhesive bonding performance of medium density fiberboard, *Materials and Manufacturing Processes*, **24**, 594-599.
- Boonstra M., (2008)**, A two-stage thermal modification of wood, Nancy 1.
- Boonstra M. J. et Tjeerdsma B., (2006)**, Chemical analysis of heat treated softwoods, *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, **64**, 204-211.
- Boonstra M. J., Rijsdijk J. F., Sander C., Kegel E., Tjeerdsma B., Militz H., Acker J. Van et Stevens M., (2006a)**, Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 1. Softwoods, *Maderas. Ciencia y tecnología*, **8**, 193-208.
- Boonstra M. J., Pizzi A., Ohlmeyer M. et Paul W., (2006b)**, The effects of a two stage heat treatment process on the properties of particleboard, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **64**, 157-164.
- Bourgeois J. et Guyonnet R., (1988)**, Characterization and analysis of torrefied wood, *Wood science and Technology*, **22**, 143-155.
- Bourgeois J., Bartholin M.-C. et Guyonnet R., (1989)**, Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product, *Wood Science and Technology*, **23**, 303-310.
- Burmester A., (1973)**, Einfluß einer Wärme-Druck-Behandlung halbtrockenen Holzes auf seine Formbeständigkeit, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **31**, 237-243.
- Cognard P., (2007)**, Collage du bois. Applications - Produits de première transformation, *Techniques de l'ingénieur (BM 7 636)*.
- Dirol D. et Guyonnet R., (1993)**, The improvement of wood durability by retification process. In *The international research group on wood preservation _ Section 4 _ Report prepared for the 24 Annual Meeting* p 1-11.
- Dunky M., Pizzi A. et Leemput M. Van, (2002)**, State-of-the-art Report: COST Action E13 Wood Adhesion and Glued Products, Working Group 1, Wood Adhesives, ed. Directorate-General for Research.
- Esteves B., Graca J. et Pereira H., (2008)**, Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood, *Holzforschung*, **62**, 344-351.
- Gosselink R. J. A., Krosse A. M. A., Putten J. C. Van der, Kolk J. C. Van der, Klerk-Engels B. de et Dam J. E. G. Van, (2004)**, Wood preservation by low-temperature carbonisation, *Industrial Crops and Products*, **19**, 3-12.
- Hager R. et Mayer H., (1994)**, Waterborne silicones for wood protection. In *4th Asia pacific conference*.
- Halligan A. F., (1970)**, A review of thickness swelling in particleboard, *Wood science and technology*, **4**, 301-312.
- Hietala S., Maunu S. L., Sundholm F., Jämsä S. et Viitaniemi P., (2002)**, Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements, *Holzforschung*, **56**, 522-528.
- Hill C. A., (2007)**, Wood modification: chemical, thermal and other processes, ed. John Wiley & Sons.
- Hsu O. H. H. et Bender H. S., (1988)**, Water repellent efficacy of wax used in hardboard, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27**, 1296-1300.
- Jämsä S. et Viitaniemi P., (2001)**, Heat treatment of wood - Better durability without chemicals. In *Review on heat treatments of wood (Rapp, O, 2001)*.

- Jusoh I. B., Nzokou P. et Kamdem P., (2005)**, The effect of silicone on some properties of flakeboard, *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, **63**, 266-271.
- Kamdem D. P., Pizzi A. et Triboulot M. C., (2000)**, Heat-treated timber: potentially toxic byproducts presence and extent of wood cell wall degradation, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **58**, 253-257.
- Kamdem D. P., Pizzi A. et Jermannaud A., (2002)**, Durability of heat-treated wood, *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, **60**, 1-6.
- Kehr E., (1967)**, Zur Verfahrenstechnologie für die Spanplattenherstellung, insbesondere über den Einfluß des Festharz-, Härter-und Hydrophobierungsmittelanteils auf die Spanplattenqualität, *Holztechnologie*, **8**, 81-86.
- Kocaefe D., Poncsak S. et Boluk Y., (2008)**, Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen, *BioResources*, **3**, 517-537.
- Kollman F. F. P., (1936)**, Technologie des Holzes, ed. Julius Springer.
- Kotilainen R. A., Toivanen T.-J. et Alén R. J., (2000)**, FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating, *Journal of wood chemistry and technology*, **20**, 307-320.
- Mantanis G. I. et Papadopoulos A. N., (2010)**, Reducing the thickness swelling of wood based panels by applying a nanotechnology compound, *European Journal of Wood and Wood Products*, **68**, 237-239.
- Mayes D. et Oksanen O., (2002)**, ThermoWood handbook, *Thermowood, Finnforest, Stora*.
- Melkior T., Jacob S., Gerbaud G., Hediger S., Pape L. Le, Bonnefois L. et Bardet M., (2012)**, NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction, *Fuel*, **92**, 271-280.
- Menezzi C. H. S. Del et Tomaselli I., (2006)**, Contact thermal post-treatment of oriented strandboard to improve dimensional stability: A preliminary study, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **64**, 212-217.
- Mottet A. L., (1967)**, The particle geometry factor in particleboard manufacturing. In *Proceedings of the Washington State Universtiy Particleboard Symposium. Pullman, Washington: WSUp* 23-73.
- Nunes L., Nobre T. et Rapp A. O., (2004)**, Thermally modified wood in choice tests with subterranean termites, *COST E37, Reinbeck*.
- Nuopponen M., Vuorinen T., Jämsä S. et Viitaniemi P., (2005)**, Thermal Modifications in Softwood Studied by FT-IR and UV Resonance Raman Spectroscopies, *Journal of wood chemistry and technology*, **24**, 13-26.
- Okino E. Y. A., Teixeira D. E. et Menezzi C. H. S. Del, (2007)**, Post-thermal treatment of oriented strandboard (OSB) made from cypress (*Cupressus glauca* Lam.), *Maderas Cienc Tecnol*, **9**, 199-210.
- Ordu M., ATILGAN A., OZALP M. et PEKER H., (2013)**, The effects of heat treatment on some mechanical properties of laminated black pine (*Pinus nigra*), *International Journal*, **8**, 1029-1035.
- Paul W., Ohlmeyer M., Leithoff H., Boonstra M. J. et Pizzi A., (2006)**, Optimising the properties of OSB by a one-step heat pre-treatment process, *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, **64**, 227-234.
- Pétrissans M., Gérardin P. et Serraj M., (2003)**, Wettability of heat-treated wood, *Holzforschung*, **57**, 301-307.
- Pincelli A., Brito J. O. et Corrente J. E., (2002)**, Avaliação da termorreificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, *Scientia Forestalis*, **61**, 122-132.
- Prins M. J., Ptasinski K. J. et Janssen F. J., (2006)**, Torrefaction of wood: Part 2. Analysis of products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **77**, 35-40.
- Rapp A. O., (2001)**, Review on heat treatments of wood, ed. Office for Official Publications of the EC.
- Repellin V. et Guyonnet R., (2005)**, Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition, *Holzforschung*, **59**, 28-34.
- Rowell R. M. et McSweeny J. D., (2008)**, Heat Treatments of Wood Fibers for Self-Bonding and Stabilized Fiberboards, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **483**, 307-325.

- Sailer M., Rapp A. O., Leithoff H. et Peek R. D., (2000)**, Upgrading of wood by application of an oil-heat treatment., *Holz als Roh-und Werkstoff*, **58**, 15-22.
- Sekino N., Inoue M., Irle M. et Adcock T., (1999)**, The mechanisms behind the improved dimensional stability of particleboards made from steam-pretreated particles, *Holzforschung*, **53**, 435-440.
- Sernek M., Boonstra M., Pizzi A., Despres A. et Gérardin P., (2008)**, Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **66**, 173-180.
- Sivonen H., Maunu S. L., Sundholm F., Jämsä S. et Viitaniemi P., (2002)**, Magnetic resonance studies of thermally modified wood, *Holzforschung*, **56**, 648-654.
- Stamm A. J. et Hansen L. A., (1937)**, Minimizing wood shrinkage and swelling Effect of heating in various gases, *Industrial & Engineering Chemistry*, **29**, 831-833.
- Stamm A. J., Burr H. K. et Kline A. A., (1946)**, Staybwood—Heat-Stabilized Wood, *Industrial & Engineering Chemistry*, **38**, 630-634.
- Tiemmann H., (1920)**, Effect of different methods of drying of the strength and hygroscopicity of wood. In *The kiln drying of lumber*, ed. J.P. Lippincott Co.
- Tjeerdsma B. F. et Militz H., (2005)**, Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **63**, 102-111.
- Tjeerdsma B. F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P. et Militz H., (1998)**, Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **56**, 149-153.
- Viitaniemi P., Jamsa S., Ek P. et Viitanen H., (1997)**, Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of ...
- Weiland J.-J. et Guyonnet R., (2003)**, Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **61**, 216-220.
- Wikberg H. et Liisa Maunu S., (2004)**, Characterisation of thermally modified hard-and softwoods by ¹³C CP/MAS NMR, *Carbohydrate Polymers*, **58**, 461-466.
- Wu Q., (1999)**, In-plane dimensional stability of oriented strand panel: effect of processing variables, *Wood and fiber science*, **31**, 28-40.
- Yildiz S., Gezer E. D. et Yildiz U. C., (2006)**, Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat, *Building and Environment*, **41**, 1762-1766.
- Zaman A., Alén R. et Kotilainen R., (2000)**, Thermal Behavior of Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) and Silver Birch (*Betula Pendula*) at 200-230°, *Wood and fiber science*, **32**, 138-143.

Page blanche

Fabrication de charbons actifs

Dans un objectif de maîtrise des produits connexes du procédé proposé, cette dernière partie du rapport propose une ultime voie de valorisation matière des résidus solides de l'étape énergétique décrite précédemment. L'idée est de compléter le schéma global de valorisation par une transformation de ces produits en charbons actifs, matériaux à haute valeur ajoutée. L'état de l'art, rapporté dans un premier temps, traite des différents aspects de ces derniers ainsi que des avancées en termes de fabrication « traditionnelle ».

1. Etat de l'art

1.1. Généralités

1.1.1. Historique

L'utilisation de matériaux poreux est apparue avec la nécessité de purification de certains produits. Ainsi, un papyrus égyptien datant des années 1550 avant JC relate déjà celle-ci pour des fins principalement médicales, avec notamment la filtration de différentes huiles. On présume également, à la même époque, l'existence de barriques de bois, dont les parois intérieures avaient préalablement été carbonisées dans un but de piégeage d'impuretés, qui servaient au transport de l'eau potable sur les bateaux. Ce phénomène de purification des liquides a connu un regain d'intérêt à partir du XVIII^{ème} siècle avec l'apparition de nombreux charbons obtenus à partir de différents précurseurs tels que le bois, les os ou encore le sang. Les bonnes performances affichées par ces derniers en termes de décoloration leur ont valu un développement exponentiel avec notamment l'industrie grandissante du sucre de canne. Les méthodes de séparation ont évolué, de l'application séquentielle, lors de laquelle une quantité mesurée de charbon et le liquide à traiter sont mélangés puis, après un certain temps de contact, séparés par filtration ou sédimentation, à celle par percolation, pour laquelle la solution à traiter s'écoule (par gravité le plus souvent) à travers un lit filtrant. Les ressources en matières premières s'amenuisant suite à une utilisation de plus en plus massive, une nécessité de régénération de ces matériaux est apparue au cours du XIX^{ème} siècle. Le siècle suivant voit s'implanter les premiers procédés industriels de fabrication de charbons actifs, majoritairement sous forme de poudre. Les activités de purification d'eau puis celles de fabrication de masques à gaz, notamment stimulées par les deux conflits mondiaux, ont constitué de réels moteurs dans ce domaine. Depuis, de nombreuses recherches sur le matériau en lui-même et sur sa mise en œuvre ont permis à la fois des développements toujours plus ciblés et un élargissement considérable des domaines d'utilisation.

1.1.2. Applications

Les nombreuses applications des charbons actifs peuvent se diviser en deux grands groupes principaux selon que la phase à filtrer est sous l'état liquide ou gazeux.

Le premier groupe, qui représente quelque 80% de la production mondiale, est caractérisé par une présence de cavités (appelées pores) de grandes dimensions. Ceux-ci permettent à la fois un piégeage plus aisé des grosses molécules « polluantes » (souvent le cas en phase liquide) et une diffusion plus rapide vers des cavités plus petites qui retiennent ces espèces. Parmi les différentes formes, les poudres présentent les tailles moyennes de pores les plus faibles et restent souvent utilisées en applications séquentielles. Des granulométries plus importantes (telles que les granulés ou les charbons concassés ou agglomérés) se prêtent davantage à des systèmes de traitement en flux continu.

Les applications en phases gaz sont diverses selon qu'elles relèvent de la filtration (séparation), du stockage ou de la catalyse. La première, fondée sur les comportements d'adsorption de composés en fonction de leur affinité, taille et volume, reste la plus répandue. La purification de gaz et l'élimination d'odeurs sont parmi les débouchés les plus exploités actuellement.

1.1.3. Domaines d'utilisation

Parmi les applications les plus répandues en phase liquide, le traitement de l'eau peut se décliner sous deux formes principales selon qu'il se situe avant ou après l'utilisation (ou la consommation). La potabilité de cette eau peut être obtenue par des processus purement chimiques mais de nombreux auteurs (et consommateurs) dénotent la présence d'un goût et d'une odeur plus ou moins appréciés à l'issue de tels procédés. Les charbons peuvent alors être utilisés soit en traitement direct de cette eau, soit en post-traitement pour éliminer ces côtés désagréables. A l'inverse, l'eau peut également nécessiter un traitement après utilisation pour retenir les éventuels polluants qu'elle renferme. De nombreuses espèces à piéger sont étudiées parmi lesquelles le chrome ([Das et al., 2000; Khezami & Capart, 2005; Mohan & Pittman Jr., 2006]...), les composés phénoliques ([Dąbrowski et al., 2005; Radovic et al., 2001]...).

Une part importante de cette vaste littérature traite également des problèmes d'élimination de colorants en phase aqueuse ([Chuah et al., 2005; Crini, 2006]...). Les milieux industriels sont plus particulièrement concernés par cet aspect dans l'optique du respect des démarches environnementales concernant la qualité des rejets en milieu extérieur de plus en plus strictes.

Le domaine agroalimentaire reste également l'un des consommateurs principaux de charbons actifs avec de nouveau des aspects de décoloration (sucre, vins et spiritueux...) et d'élimination de goûts ou d'odeurs indésirables. Ces mêmes éliminations d'odeurs sont également le sujet de recherche dans le domaine du textile avec des études d'incorporation dans les vêtements ou accessoires tels que les semelles de chaussure par exemple.

En termes de purification d'air, de plus en plus de charbons sont utilisés pour les aérations/ventilations de lieux publics (aéroports, parkings souterrains, hôpitaux...). Les applications plus spécifiques telle que la protection (armée, nucléaire, etc...) constituent également des sujets de recherche permanente. Le développement pour les utilisations domestiques n'est pas en reste avec notamment la neutralisation d'odeurs (réfrigérateur, hotte de cuisson, aspirateur...) ou encore les différents systèmes de filtration d'eau présents sur le marché.

1.2. Caractéristiques physico-chimiques

La diversité remarquable du panel de charbons actifs proposés aujourd'hui repose en premier lieu sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau. Celles-ci font l'objet de la suite de cette revue littéraire.

1.2.1. Porosité

D'un point de vue physique, un charbon actif est un matériau dit poreux. L'importance de la connaissance et de la maîtrise de ces pores au sein des matériaux carbonés a fait l'objet de l'étude très complète de [Inagaki, 2009]. Parmi les allotropes naturels du carbone, le graphite est une entité minérale constituée de feuillets hexagonaux de carbone (appelés graphènes, cf *Figure 184*) assemblés par différentes liaisons donnant naissance à une structure non compacte, à l'origine de la présence de pores dont le nombre, la taille et la morphologie sont très variables d'un matériau à l'autre. Les recherches se sont rapidement orientées vers les matériaux proposant les porosités les plus développées dont les charbons actifs figurent en tête de liste. Les nombreuses applications auxquelles ils sont destinés ont débouché sur des mises au point très diverses requérant le développement particulier d'un certain type de structure. Malgré des recherches historiquement axées sur l'obtention de pores de plus petites dimensions, d'autres utilisations, avec la fabrication de nouveaux condensateurs par exemple, ou en réponse à un besoin de dépollution en cas de contamination par des entités plus massives ou volumineuses (fuel lourd notamment...), ont contribué à une diversification de ces axes de développement avec l'intégration d'une porosité plus étendue ou plus hétérogène. L'un des critères de classification d'un charbon actif se résume finalement en la définition de cette porosité qui regroupe des

informations aussi diverses que la quantité, la qualité, la répartition... des pores. La distinction de ces produits fait donc appel à la notion de classification.

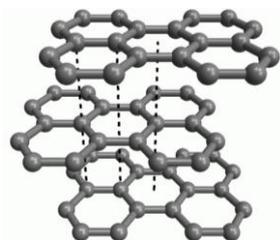


Figure 184 : Représentation schématique de différentes couches de graphène.

1.2.2. Classifications des pores

Outre la classification la plus répandue des pores par taille recommandée par l'union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) reprise par le schéma de la *Figure 185*, [Patrick, 1995] proposent différents critères de regroupement listés dans le **Tableau 38** : les pores y sont classés selon leur origine (intra ou inter particulaire), leur état (ouverts ou fermés) ou encore leur résistance mécanique (rigides ou souples).

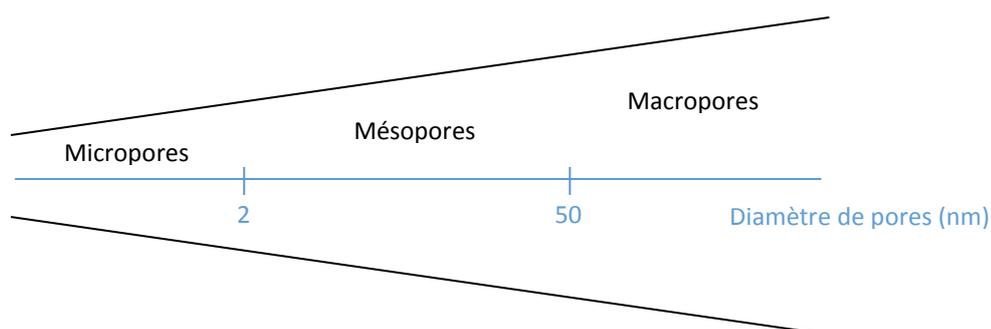


Figure 185 : Classement des pores selon l'IUPAC.

La majorité de ces pores concernant un charbon actif appartiennent au registre nanométrique (micro- (qui sont parfois subdivisés en supermicro- et ultramicro-), méso- et macropores) au sein même du matériau (intra particulaire). L'appartenance d'un charbon à telle ou telle catégorie est par conséquent attribuée selon son identité porosimétrique, qui est obtenue par les différentes techniques analytiques qui font l'objet du paragraphe suivant.

Tableau 38 : Différents critères de classement des pores.

Critère	classement
Origine	pores intraparticulaires
	pores extraparticulaires
Taille	Micropores (<2 nm) (Ultramicropores (<0,7nm), Supermicropores (0,7-2 nm))
	Mésopores (2-50 nm)
	Macropores (> 50 nm)
Etat	Pores ouverts
	Pores fermés (pores latents)
Résistance	Rigide
	Souple

1.2.3. Techniques d'analyse de la porosité

La *Figure 186*, issue de la revue littéraire de [Inagaki, 2009], récapitule la majorité des techniques traditionnellement utilisées pour la caractérisation des pores en fonction de la taille de ces derniers (classement IUPAC).

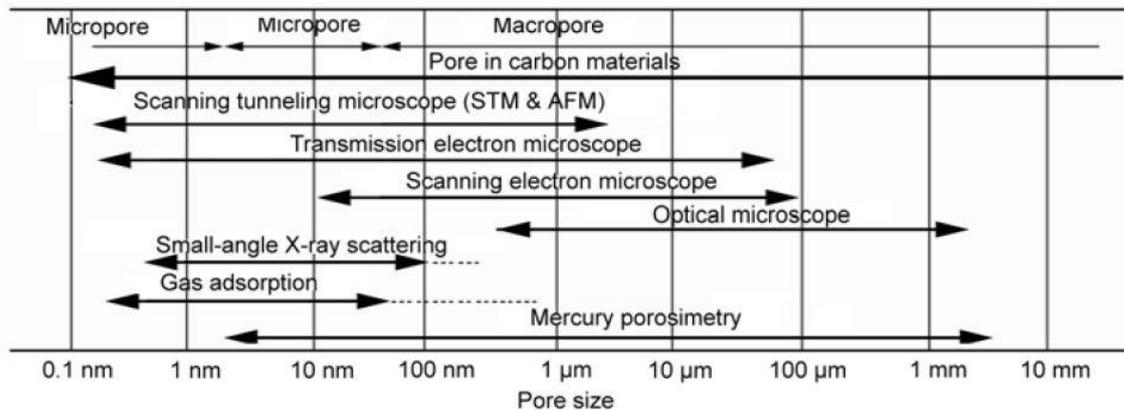
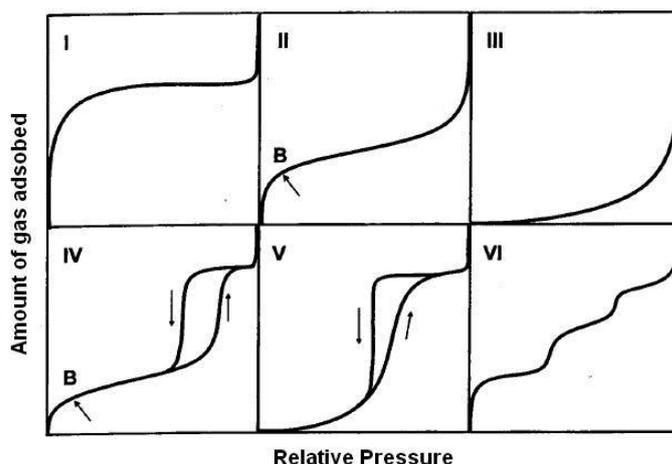


Figure 186 : Méthodes d'analyses en fonction de la taille des pores (Inagaki).

La détermination de la taille des pores en présence peut être réalisée à partir d'adsorption des gaz parmi lesquels le CO₂, le H₂, le H₂O, le CH₄, l'Ar, le Kr... le plus fréquent restant sans doute l'azote liquide à 77K. La technique fait donc appel aux phénomènes d'adsorption qui se résument en la fixation d'adsorbats sur la surface d'un solide appelé adsorbant à travers deux mécanismes principaux : la physisorption et la chimisorption. Le premier repose sur un processus exothermique et réversible en présence de liaisons dites faibles (du type Van der Waals) alors que le second fait appel à des phénomènes irréversibles mettant en jeu des liaisons chimiques covalentes plus résistantes. La classification de l'IUPAC met en avant six types d'isotherme, représentés sur la *Figure 187*, permettant de caractériser la porosité d'un milieu. Ces six courbes répondent pour chacune à un modèle particulier « parfait » dont les milieux réels reflètent dans la plupart des cas des tendances à partir de différentes combinaisons.



- Type I** : présence exclusive de micropores saturés avec des valeurs de P/P_0 faibles
- Type II** : milieu non poreux ou macroporeux (adsorption multimoléculaire)
- Type III** : similaire au type II avec des interactions adsorbant/adsorbat faibles
- Type IV** : similaire au type II avec palier de saturation à P/P_0 importantes (milieu mésoporeux avec condensation capillaire)
- Type V** : similaire au type IV avec des interactions adsorbant/adsorbat faibles
- Type VI** : formation successive des différentes couches adsorbées.

Figure 187 : Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique.

Par l'application de diverses méthodes mises au point par différents auteurs à ces isothermes, il est possible d'obtenir un certain nombre d'informations concernant les caractéristiques des pores. Parmi ces méthodes, celle dite BET, développée par Brunauer, Emmett et Teller, permet de déterminer la surface spécifique du matériau, qui correspond à la surface totale accessible aux molécules du gaz en présence (Figure 188).

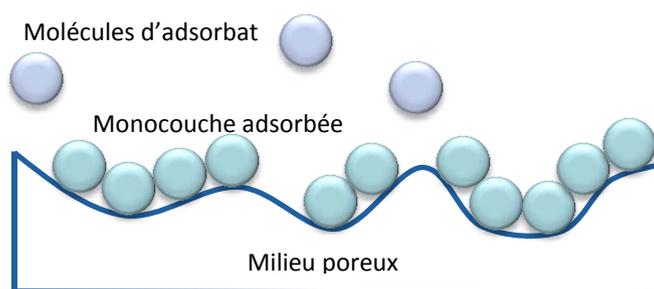


Figure 188 : Formation d'une monocouche de gaz à la surface d'un solide poreux.

Celle-ci est finalement obtenue à partir du volume de la monocouche formée et de l'aire occupée par une molécule du gaz utilisé à la température d'analyse (éq. (64)).

$$S_{BET} = \frac{V_{mono}}{V_m} \times N_A \times \mathcal{A} \tag{64}$$

avec :

- V_{mono} : le volume de la monocouche d'adsorbat (L)
- V_m : le volume molaire de l'adsorbat ($L \cdot mol^{-1}$)
- N_A : le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$)
- \mathcal{A} : l'aire d'une mole d'adsorbat (m^2)

Le volume de la monocouche est déterminé à partir de l'équation BET suivante (éq. (65)) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{mono} \times C} + \frac{(C - 1) \times P}{V_{mono} \times C \times P_0} \quad (65)$$

avec :

- V : le volume adsorbé à la pression P (L)
- V_{mono} : le volume de la monocouche d'adsorbat (L)
- P : la pression d'équilibre de l'adsorbat (Pa)
- P_0 : la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (Pa)
- C : la constante BET

Cette méthode prend en compte des phénomènes multicouches mais connaît quelques limites, notamment avec des interactions éventuelles entre molécules adsorbées qui sont négligées et une application restreinte à un certain domaine de pressions relatives ($P/P_0 < 0.3$). Elle reste malgré tout de loin la plus usitée. D'autres méthodes, telles que celle de Langmuir, qui permet également la détermination de la surface active à travers l'adsorption d'une monocouche moléculaire de gaz, celle de BJH (Barett, Jayn et Halenda) dédiée à la distribution des tailles de pores (applicable aux mésoporeux et à la limite inférieure des macroporeux principalement), celle de De Boer concernant la détermination de surface externe et de volume microporeux d'un milieu... viennent compléter ce panel analytique.

Avec les méthodes décrites ci-avant, seuls les pores ouverts sont détectés. D'autres, comme celle de la diffusion des rayons X aux petits angles (*small-angle X-ray scattering*), fondée sur la détermination des variations de densité électronique du matériau, permettent de visualiser l'ensemble. Des tailles de pores (même ouverts) trop faibles ne permettent pas l'accès au gaz. Ces pores sont donc comptabilisés dans les pores fermés et sont parfois désignés par l'appellation de « pores latents ». A l'opposé de l'échelle poreuse, les macropores sont fréquemment déterminés par mesures au mercure. Outre l'aspect dangereux de manipulation de l'élément en question, la méthode reste controversée du fait de son mode opératoire, soumettant l'échantillon à de fortes pressions, dans le but de faire pénétrer le fluide au plus profond des pores, mais susceptibles de provoquer une rupture de la structure carbonée, impactant de manière directe les résultats en termes de volume et distribution des pores en question. La diffraction par rayon X permet quant à elle la détermination des dimensions entre les différents feuillet de carbone. Différentes techniques microscopiques, qui permettent une observation directe des pores, figurent enfin parmi les analyses couramment réalisées. La microscopie à effet tunnel (*Scanning tunneling microscopy, STM*) est fondée sur la mesure d'un courant électrique entre la matière et un micropaleur. Le balayage de l'échantillon par ce dernier permet de reconstituer sa structure avec notamment la position dans l'espace des différents atomes dont les électrons libres sortent légèrement du plan sous l'effet de la pointe

(effet tunnel). Le profil surfacique de cet échantillon peut alors être déterminé avec une précision inférieure aux distances interatomiques. La microscopie électronique en transmission (MET) (*Transmission electron microscopy (TEM)*) repose, comme son nom l'indique, sur la transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon de très faible épaisseur. L'interaction entre les deux produit une image de très grande résolution (inférieure à 10^{-1} nm). Ces deux techniques sont destinées aux analyses micro voire mésoporosimétriques. Les macropores sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB) (*Scanning electron microscopy, SEM*), fondée sur les phénomènes d'interaction électrons/matière et permettent l'obtention de reconstitution en trois dimensions du produit. La microscopie optique traditionnelle vient enfin compléter ces différentes analyses.

1.2.4. Propriétés chimiques

Au-delà de ces aspects de porosimétrie, la capacité d'adsorption d'un charbon actif reste intimement liée à la présence dans sa structure d'hétéroatomes tels que N, O, S, P... dont l'origine peut provenir du matériau initial lui-même, des agents d'activation ou d'une addition ultérieure par le biais d'un post-traitement (appelé dopage, cf partie perspectives). Des groupes fonctionnels acides, basiques ou neutres naissent ainsi sur les parois des pores. Les principales études sont centrées sur les atomes d'oxygène (du fait de sa chimisorption relativement forte avec le carbone) et d'azote, comme le montre les représentations de la *Figure 189*, issue des travaux de [Montes-Morán et al., 2004] (pour l'oxygène) et de [Pietrzak, 2009] (pour les fonctions azotées). L'oxygène peut faire varier le pH vers des valeurs plus faibles ou plus importantes selon la nature du site actif alors que l'azote reste très utilisé pour augmenter la basicité d'un produit.

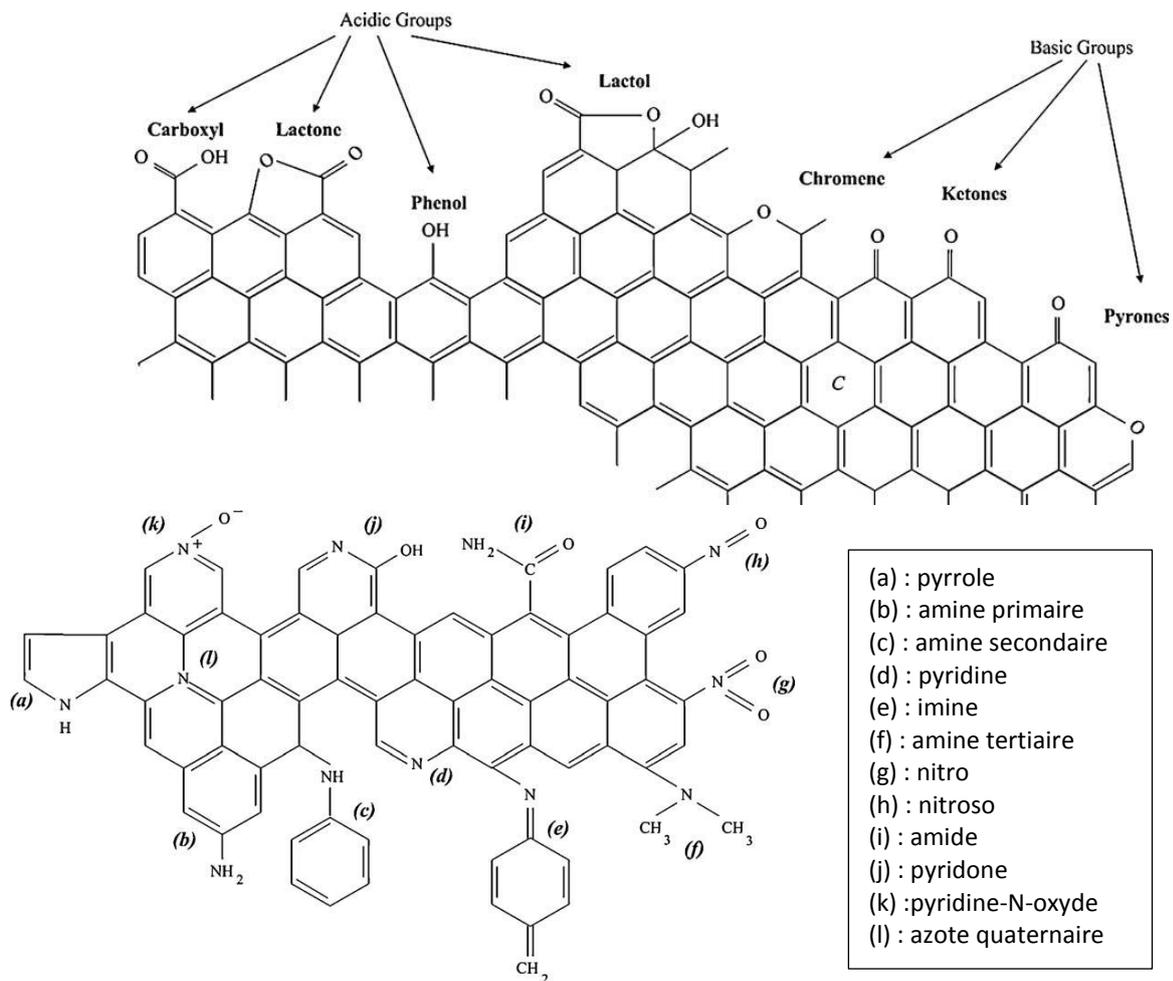


Figure 189 : Différents groupes fonctionnels renfermant des hétéroatomes d'oxygène (a) et d'azote (b) au sein d'un réseau carboné.

1.3. Fabrication

Si le terme générique de charbons actifs regroupe l'ensemble des matériaux renfermant de bonnes propriétés de séparation, de filtration, de purification,... cette famille de poreux revêt une déclinaison quasiment infinie de produits qui se distinguent par leurs propres caractéristiques. Deux facteurs sont à l'origine de ce panel : le choix du précurseur et les conditions d'obtention. Ces deux points font l'objet de la suite du paragraphe.

1.3.1. Précurseurs

Après une première période d'utilisation des divers précurseurs listés dans la partie (historique), de nombreux travaux concernant la faisabilité des charbons actifs à partir de matériaux carbonés ont été élaborés. Les charbons minéraux occupent dans un premier temps une place importante avec une option particulière pour le lignite, la houille ou encore l'antracite en raison de leur forte teneur en carbone (respectivement supérieures à 55, 75 et 90% en masse). Face à une demande de plus en plus forte et avec l'objectif principal d'une diminution des coûts du produit final, une diversification sans précédent de la matière première est apparue et les recherches se poursuivent aujourd'hui encore en ce sens. Les préoccupations environnementales croissantes de ces dernières décennies ont également participé à la mise en place du concept de transformation de déchets quotidiens en produits à forte valeur ajoutée.

Une disponibilité importante et un coût relativement faible font de ces déchets une ressource particulièrement intéressante. Deux catégories sont distinguées (conventionnels et non-conventionnels) selon que ceux-ci ont des origines agricoles (ou de l'industrie du bois) ou municipale/industrielle. De nombreux auteurs se sont intéressés à ce fort potentiel en étudiant et en proposant des conditions d'obtention optimisées en fonction de la matière première et des utilisations du produit final. [Mohan & Pittman Jr., 2006] et [Dias et al., 2007] présentent dans leurs revues littéraires respectives la liste non exhaustive des précurseurs ayant fait l'objet de ces recherches. [Carrott & Ribeiro Carrott, 2007] proposent quant à eux un état de l'art des travaux effectués à partir du matériel ligneux. La faible réactivité de la lignine est en effet considérée comme un atout majeur dans le développement de la microporosité des charbons. Les auteurs concluent en un manque d'information crucial concernant le polymère en lui-même pour expliquer la disparité des résultats en termes d'adsorption dans les études qu'ils citent mais relèvent également un potentiel très intéressant dans l'obtention d'adsorbants particulièrement efficaces.

1.3.2. Processus et paramètres d'activation

Parmi les différentes voies d'obtention des charbons actifs, une distinction est souvent précisée dans les études entre celles traditionnelles, dont le stade de l'industrialisation est d'ores et déjà franchi, et celles dites « nouvelles », encore au stade de développement à l'échelle du laboratoire, permettant l'obtention de produits plus communément regroupés sous la dénomination de « charbons poreux », sans recourir à cette étape « conventionnelle » d'activation. Dans un objectif clair d'industrialisation du process proposée, la présente étude ne considérera que les voies de la première catégorie. Celles-ci sont d'ailleurs elles-mêmes couramment divisées en deux groupes principaux selon la nature des phénomènes mis en jeu lors de l'activation des produits : physique ou chimique.

- Activation physique

Egalement rencontrée sous la dénomination d'activation thermique, l'activation physique est un processus souvent divisé en deux étapes consistant en une carbonisation, durant laquelle la plupart des composés volatils de l'échantillon sont éliminés, ce qui conduit entre autre à l'augmentation de la teneur en carbone dans le composé, et une activation, en atmosphère semi-oxydante composée de gaz tels que CO₂, vapeur d'eau, air ou un mélange entre ces derniers. Les températures varient selon les travaux mais sont généralement comprises entre 400 et 800°C (jusqu'à 1000°C) pour la première étape et entre 800 et 1000°C pour la seconde.

Des études comparatives entre les différents agents oxydants ont été menées par de nombreux auteurs et les résultats sont généralement très dépendants du précurseur et des conditions d'opération. [Allen et al., 1998] relèvent cependant dans leur revue littéraire une préférence pour la vapeur d'eau par rapport aux deux autres (CO₂ et air) en se référant aux travaux de [Allen et al., 1998][Park et al. 1996] et [Pashchenko et al. 1996] (in [Allen et al., 1998]). Les premiers montrent effectivement à travers leur étude d'adsorption de polluants (NO_x et SO_x) sur des fibres de charbons actifs que l'activation sous vapeur d'eau est environ trois fois plus rapide que celle sous CO₂ pendant que les seconds trouvent des vitesses diminuées par deux lors d'activation de déchets de biomasses avec ce même gaz (toujours en comparaison avec la vapeur d'eau). L'étude de [Pastor-Villegas & Duran-Valle, 2002] à partir de plantes (de la famille des Cistaceae) met en avant un volume poreux plus important avec une activation à la vapeur d'eau pour des températures entre 700 et 850°C. L'écart diminue à plus hautes températures en raison d'un taux de dégradation (burn-off) plus prononcé. Une activation au CO₂ favorise l'apparition de micropores, alors que celle à la vapeur d'eau développe davantage les mésopores. Des conclusions similaires sont observées par [Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992] à partir de noyaux d'olives. D'autres études montrent cependant des effets inverses entre les deux activations avec une microporosité davantage développée en présence de vapeur d'eau ([Kühl et al., 1992; Linares-Solano et al., 2000; Wigmans, 1989]...).

La présence directe d'oxygène (pur (O_2 ou O_3) ou sous forme d'air) entraîne des réactions exothermiques dont le contrôle reste plus difficile. Les travaux menés dans de telles atmosphères montrent souvent des propriétés moyennes des produits finaux, notamment en termes de surface disponible. D'une manière générale, cette présence initie dans un premier temps les réactions de dégradations des produits issus de la pyrolyse de l'étape précédente retenus dans le matériau, ce qui aboutit à la formation d'un réseau primaire de galeries. Les zones les plus actives des parois ainsi formées sont à leur tour oxydées, contribuant à la formation d'un réseau secondaire, développant notamment la structure microporeuse. La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de cristallites polyaromatiques appelées unités structurales de base. L'ordre dans lequel ces feuillettes sont empilés restant moins parfait que dans le cas du graphite, cette structure est dite turbostratique. Dans la plupart des charbons, les trois catégories de pores coexistent. Il faut par conséquent un développement des méso- et macropores pour accroître celui des micropores. Lorsque les charbons sont issus de la biomasse, ce développement de porosité est facilité par l'anatomie même du matériau avec notamment la présence du réseau cellulaire.

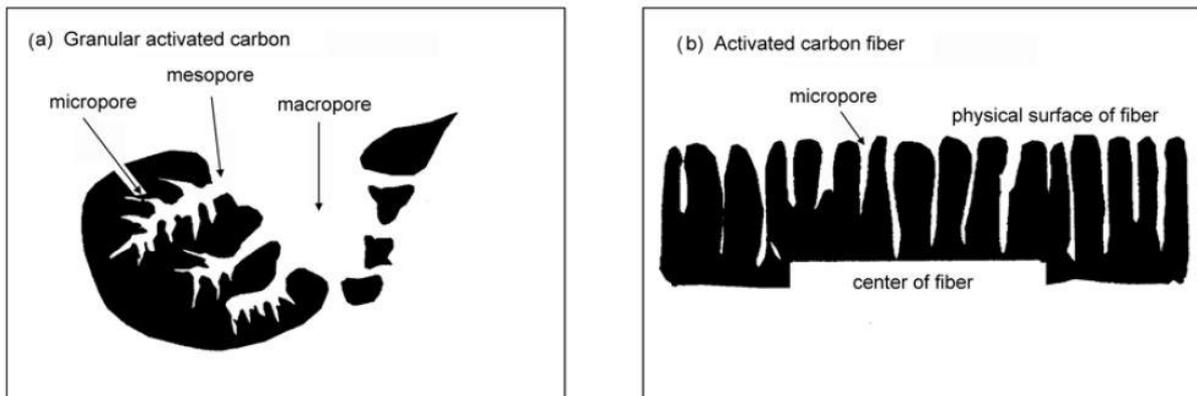


Figure 190 : Distribution des pores au sein d'un charbon actif sous formes de granulé (a) et de fibre (b).

Dans le cas de charbons actifs sous forme de fibres, cette microporosité se développe directement à la surface de celle-ci, comme le montre la *Figure 190*, ce qui présente, lors de leur utilisation, l'avantage d'une exposition plus directe avec le composé à fixer, favorisant des phases d'adsorption/désorption plus rapides.

La *Figure 191a* propose l'évolution du volume poreux à travers ceux des différentes classes de pores d'un carbone vitreux activé sous air à 400°C pendant 1 à 100h. Cette forme de charbon, amorphe et ne contenant pas (ou très peu) de pore, permet de suivre l'évolution de l'apparition de ces cavités par microscopie électronique.

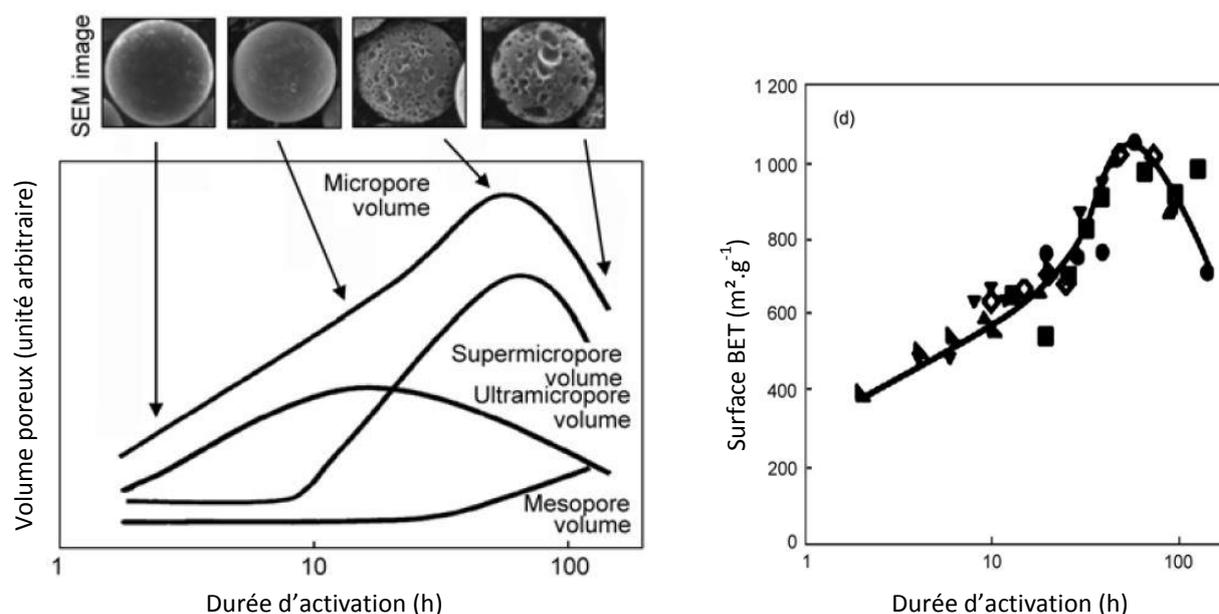


Figure 191 : Distribution du volume poreux (a) et développement de surface active (b) lors de l'activation sous air d'un charbon.

De manière générale, le volume poreux total présente un maximum avant de décroître à nouveau pour les temps d'oxydation plus long (au-delà de 60h). Le processus de formation des ultra-micropores restent celui le plus étendu dans le temps avec un maximum atteint après 10h d'oxydation. Ce dernier est relayé par celui des super-micropores dont le volume augmente jusqu'à environ 65h. Le volume de micropores connaît un maximum dans les mêmes durées d'oxydation mais arbore une croissance initiale plus régulière, et ce dès les premières minutes de traitement. L'évolution de la porosité est visible sur les quatre images issues d'analyses microscopiques figurant au-dessus du graphique. Le volume mésoporeux se développe quant à lui à partir de 60h, ce qui provoque une chute de la surface active du charbon, visible sur la *Figure 191b*.

Parmi les inconvénients de l'activation physique, on compte un développement de la mésoporosité au détriment de celui de la microporosité (qui ne suit donc pas un processus propre) et une oxydation potentielle des atomes de carbone importante par l'agent gazéifiant, se traduisant par des baisses de rendement matière non négligeables.

Au-delà des paramètres d'activation en eux même, plusieurs auteurs insistent sur le fait que les impacts des conditions de la première étape (de pyrolyse) se répercutent également de manière directe sur les propriétés du produit final. [Zulkarnain et al., 1992] ont étudié ce phénomène en faisant varier température et durée de pyrolyse de bois de mangrove. Diverses préconisations sont rencontrées concernant cette phase de traitement : [Chaney et al., 1923] suggèrent ainsi des températures inférieures à 600°C alors que [McBain & Sessions, 1935] préparent un charbon avec une pyrolyse à 900°C. Plus récemment, [Ioannidou & Zabaniotou, 2007] rapportent une diminution de la surface d'adsorption pour des températures de carbonisation supérieures à 500°C. La vitesse de cette diminution reste cependant plus faible que son augmentation lors des niveaux de températures inférieures et s'explique en partie par l'apparition de fissures dans la structure du matériau, provoquant un affaissement du réseau poreux. Les mêmes auteurs soulignent également l'effet du temps de traitement qui se manifeste de manière identique sur la structure poreuse : des durées trop importantes ne contribuent plus au développement structural des pores, elles initient au contraire des réactions de destruction des parois.

- Pyrolyse sous vapeur d'eau

Variante couramment rencontrée de l'activation physique traditionnelle décrite précédemment, la pyrolyse sous vapeur d'eau consiste en une transformation en une seule étape de la matière en présence de vapeur d'eau sous des niveaux de températures moyens (de 500 à 800°C). [Minkova et al., 2000] ont expérimenté ce process à partir de granulés de paille et de miscanthus dans une atmosphère constituée de vapeur d'eau mélangée ou non à du CO₂. Les auteurs concluent à une étude intéressante en termes de productions énergétique (récupération des gaz) et de charbons actifs.

- Activation chimique

Les deux étapes présentes lors de l'activation physique sont menées simultanément dans le cas d'une activation chimique. Le précurseur est effectivement mis en contact avec des agents chimiques d'activation (déshydratant et oxydant) dont les plus utilisés sont KOH ([Guo & Lua, 1999; Sudaryanto et al., 2006]...), ZnCl₂ ([Mohanty et al., 2005; Yorgun et al., 2009]...), H₃PO₄ ([Díaz-Díez et al., 2004; Ould-Idriss et al., 2011]...), K₂CO₃ ([Ainata et al., 2007; Erdoğan et al., 2005]...), NaOH ([Chen et al., 2013; Guo et al., 2005]...). Certaines études telle que celle de [Kılıç et al., 2012] propose un comparatif entre plusieurs de ces agents sur l'activation d'un précurseur donné. [Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992] expliquent par exemple le mécanisme d'activation du ZnCl₂ notamment par la présence de réactions d'hydrolyses initiées par le sel. La concentration de celui-ci a un impact direct sur la structure poreuse du charbon final. Les mêmes auteurs concluent à un volume microporeux similaire à celui obtenu avec une activation physique sous CO₂ mais avec un taux de dégradation inférieur du fait de l'absence de condensables.

Parmi les avantages vantés par les différents auteurs, on retrouve une mise en œuvre plus aisée par l'obtention en une seule étape qui se déroule souvent à des niveaux de températures plus faibles que ceux concernant les activations physiques (300 – 700°C) ainsi qu'une « facilité » relative de récupération des agents. Ces mêmes agents sont à l'origine des controverses écologiques et économiques d'un tel process avec des coûts non négligeables des produits et un risque réel de pollution environnementale.

1.4. Optimisation des caractéristiques des charbons actifs en fonction du précurseur

Au-delà de la compréhension des aspects physico-chimiques en jeu dans les phénomènes d'adsorption par les charbons actifs, la majeure partie des travaux référencés dans la littérature apparaissent sous la forme d'optimisation de conditions d'activation à partir d'un ou plusieurs précurseur(s). La suite de la revue proposée ici présente quelques-uns de ces travaux classés selon la nature de ces précurseurs, par ordre croissant de spécificité : biomasse, bois et composés azotés.

1.4.1. Biomasse

Parmi les études à partir de biomasse, [Minkova et al., 2001] cherchent à déterminer les effets de la nature du précurseur (bois de hêtre, noyaux d'olives, bagasse, granulés de paille et de miscanthus) et de la présence de la vapeur d'eau sur les produits pyrolytiques finaux (solide et liquide) après 1 à 2 h d'activation entre 700 et 800°C. Outre une empreinte évidente de chaque matériau dans la répartition globale des produits pyrolytiques, des effets « forts » de la présence de vapeur d'eau sont mis en avant avec notamment une augmentation significative de la proportion de condensables. Les auteurs montrent également l'augmentation de la surface active dans ce cas qui, avec un effet combiné de masses résiduelles plus élevées avec les noyaux d'olives, le bois et la bagasse, font de ces matériaux les précurseurs présentant le plus grand intérêt. [Savova et al., 2001] proposent quant à eux la valorisation de déchets de biomasse (coques d'amandes, de noix, noyaux d'abricots, de cerises, pépins de raisins) par pyrolyse sous vapeur d'eau selon le schéma de la *Figure 192*.

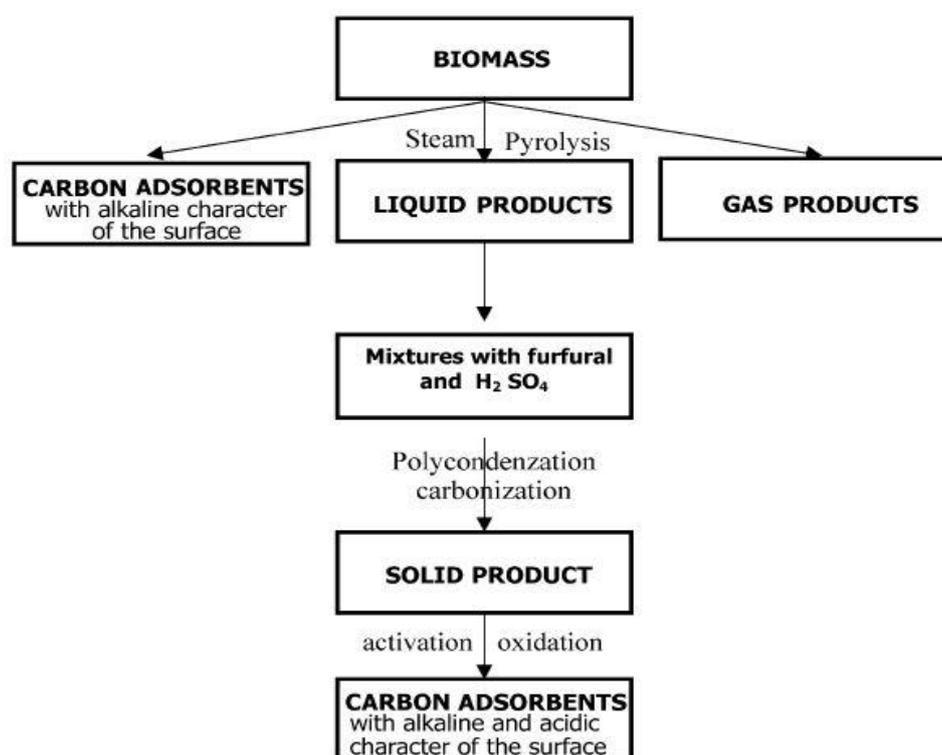


Figure 192 : Schéma de valorisation de déchets de biomasse proposé par Savova, 2001).

Les charbons sont activés à la vapeur d'eau, les goudrons récupérés et traités avec un mélange furfural / acide sulfurique puis le produit solide résultant est également activé. Les gaz sont présentés comme sources énergétiques exploitables. Les auteurs concluent sur l'impact des polymères présents dans le précurseur sur la distribution des pores : une structure macroporeuse est obtenue à partir de matériaux à forte teneur en lignine (noyaux de cerises, pépins de raisins) alors que des teneurs plus élevées en cellulose (noyaux d'abricot, coquilles d'amandes) se traduisent par un développement plus prononcé de la structure microporeuse. Une pyrolyse sous vapeur d'eau conduit d'après cette étude à une porosité plus importante qu'une activation du résidu carboné issue d'une réelle pyrolyse (respectivement : surfaces BET de 1190 contre 945 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et volumes poreux de 0.83 contre 0.77 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Les influences de l'étape précédant l'activation sont également étudiées par certains auteurs à l'instar de [Daud et al., 2000], qui présentent les effets de la température de carbonisation sur la structure poreuse de charbons actifs obtenus par voie physique (vapeur d'eau) à partir de noyau de palme. L'activation des résidus carbonés obtenus par pyrolyse à 500, 800 et 900°C est réalisée dans un lit fluidisé à 820°C. L'impact du paramètre étudié se traduit en termes de microporosité davantage développée avec des niveaux importants. Les volumes micro et macroporeux connaissent un maximum pour une valeur de burn-off donnée (entre 30 et 40%) alors que les mésopores semblent se développer davantage avec des burn-off plus élevés, ce qui rejoint les tendances exposées sur la *Figure 191*.

Les coproduits des activités céréalières occupent une place importante dans la littérature traitant de la faisabilité de charbons actifs. Ainsi, après avoir constaté le peu d'études relatives à la valorisation de rafle de maïs, [El-Hendawy et al., 2001] étudient l'obtention de charbons actifs à partir de ce précurseur par voies physique (sous vapeur d'eau) et chimique (H_3PO_4). Les différents schémas d'activation sont répertoriés sur le *Tableau 39*, qui permet également de visualiser les différentes caractéristiques obtenues dans les produits finaux en fonction de ceux-ci. Le charbon l'issue de la « simple » phase de carbonisation y est également présenté.

Tableau 39 : Résultats des différentes transformations de production de charbons actifs à partir de rafles de maïs (Abdel-Nasser).

Nom	Transformation	Temp. (°C)	Rendement solide global (%)	Taux de cendres (%)	pH	S BET $m^2.g^{-1}$	Volume microporeux $mL.g^{-1}$	Volume mésoporeux $mL.g^{-1}$	Volume poreux total $mL.g^{-1}$
C500	Carbonisation	500	21,7	6	7,3	500	0,009	0,064	0,075
CS600	Pyrolyse sous vapeur d'eau	600	20,8	5,5	8,8	600	0,215	0,081	0,321
CS700		700	20,1	7,7	9,2	700	0,252	0,121	0,43
CS850		850	8,7	8,2	8,8	850	0,218	0,061	0,296
CP-55	Activation chimique (H3PO4, 50%)	500	18,3	9,5	3,8	500	0,249	0,324	0,629

En termes de rendement matière, les résultats montrent des valeurs relativement similaires (environ 20%) pour l'ensemble des voies d'activation excepté pour celle en deux temps avec un rendement qui chute à 8%. Concernant le pH, l'aspect basique des charbons activés à la vapeur d'eau devient comme attendu acide dans le cas de l'activation chimique (imprégnation par l'acide phosphorique). Le charbon issu de la carbonisation présente quant à lui un pH neutre. Le taux de cendres varie de 5 à 10 % avec un maximum après activation chimique. Les auteurs expliquent ce fait par un possible piégeage des phosphates deshydratés, qui expliquerait également le pH obtenu dans ce cas. Le *Tableau 39* récapitule les surfaces BET et volumes micro, mésoporeux et totaux pour chacune des voies d'obtention des charbons. Celui issu de la simple pyrolyse renferme une porosité faible dont le développement se déroule lors de la phase d'activation suivante. Elle n'égalera cependant pas celles des charbons obtenus par les pyrolyses sous vapeur d'eau et l'activation chimique.

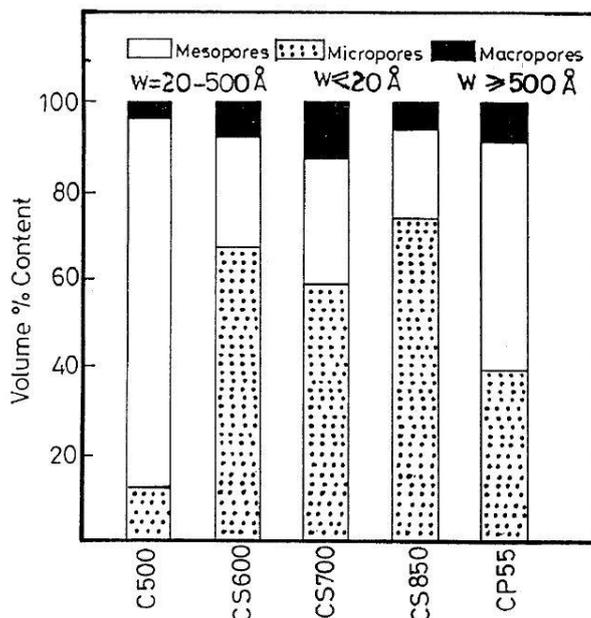


Figure 193 : Distribution du volume poreux au sein des charbons actifs en fonction de la voie de production.

La Figure 193 montre la répartition volumique des pores dans les charbons obtenus par chacun des procédés. La structure à dominante mésoporeuse du charbon pyrolysé apparaît clairement. Les différentes activations sont quant à elles bien à l'origine de l'évolution de la distribution vers les micropores. Celle chimique aboutit sur la porosité totale la plus importante du fait de la présence de nombreux mésopores. Dans un souci de respect de l'environnement, et suite aux nombreuses études démontrant la qualité de ce précurseur lors d'une activation chimique, [Chang et al., 2000] s'intéressent à l'alternative par activation physique (avec du CO_2 et de la vapeur d'eau) de ce coproduit. Ils relèvent des caractéristiques relatives à la porosité (volume, surface BET, diamètre moyen de pore) grandissantes en fonction du burn-off jusqu'à 50%, quel que soit l'agent activant ou la température (800 ou 900°C). Ils vantent cependant les avantages d'une activation à plus haute température avec une durée de réaction plus courte comparée à celle inférieure pour obtenir des caractéristiques d'adsorption égales voire supérieures. L'utilisation de vapeur d'eau à cette température (900°C) permet de développer une structure plutôt microporeuse alors que celle du CO_2 conduit davantage à la formation d'un charbon mésoporeux. [Fan et al., 2004] étudient quant à eux la faisabilité de charbons actifs par activation physique à la vapeur d'eau (500°C) à partir de rafles de maïs et de bales d'avoine. Les auteurs relèvent les différentes tendances des fonctions reliant la surface BET au temps de réaction. La linéarité obtenue avec les bales d'avoine laisse effectivement la place à une fonction plus élaborée avec le maïs. Les linéarités entre les temps d'activation et les burn-off semblent en revanche de mise dans les deux cas (Figure 194).

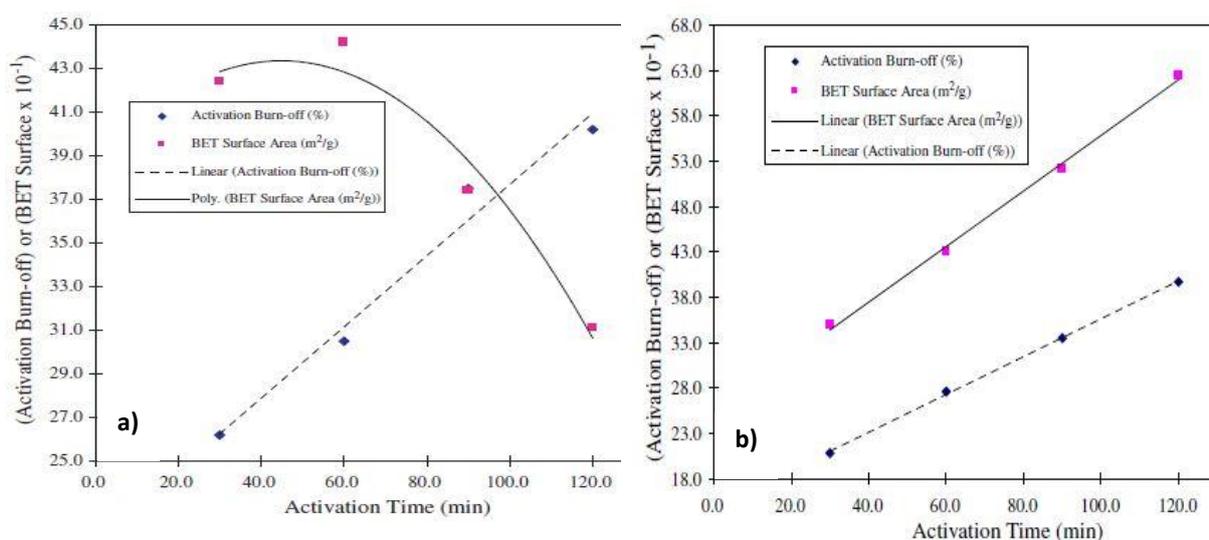


Figure 194 : Burn-off (losanges bleu) et surface BET (carrés mauves) en fonction du temps d'activation pour les bales d'avoine (a) et les rafles de maïs (b).

Les coques, noyaux et autres déchets des industries fruitières font également partie des tentatives d'élargissement des ressources avec par exemple l'étude d'activation chimique de [Girgis & El-Hendawy, 2002] à partir de coques d'arachides. Le développement de la structure mésoporeuse observé lors d'une pyrolyse sous vapeur d'eau est trouvé plus important lors d'une activation chimique avec du KOH , alors que celle avec du ZnCl_2 ou H_3PO_3 favorise l'apparition d'un réseau microporeux. L'efficacité d'adsorption liquide de bleu de méthylène reste cependant supérieure après activation avec H_3PO_3 . Le développement du volume poreux est fonction du ratio d'imprégnation avec l'apparition d'un maximum pour une valeur de 1 liée essentiellement à la microporosité. Au-delà de cette valeur seuil, la mésoporosité se développe davantage avec une chute notable du volume poreux total. Cette influence de l'agent chimique en présence est d'ailleurs étudiée sur un tout autre précurseur par [Tay et al., 2009]. Les travaux portent effectivement sur l'activation chimique (avec K_2CO_3 et KOH)

de tourteaux de soja pyrolysés à 600 et 800°C. Une efficacité plus importante avec le premier en termes de porosité (volume et surface) et de rendement matière (de 10 à 16% contre 4 à 6% pour le second aux températures respectives de 600 et 800°C) a été observée. La surface maximale ($1350\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) est obtenue après une carbonisation à 800°C. Les résultats d'analyses élémentaires montrent une disparition quasiment intégrale de l'azote du matériau après une pyrolyse à 800°C (quel que soit l'agent activant). Les auteurs proposent des utilisations en termes de filtration de gaz ou de liquides en industrie comme applications principales.

Pour répondre à leur objectif de mise au point d'adsorbants pour piégeage de CO_2 , [Plaza et al., 2009] choisissent deux types de traitements appliqués à des coquilles d'amandes : une activation au CO_2 après carbonisation à 600°C et un traitement direct à l'ammoniac (ammonoxidation ou ammination, selon qu'il y ait présence d'air ou non) avec des températures respectives de 800 et 300°C). Ces traitements permettent d'incorporer entre 4 et 5 % d'azote dans la composition finale du charbon, ce qui permet d'accroître l'efficacité d'adsorption malgré des surfaces relativement faibles (inférieures à $850\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). A 25°C, les meilleurs taux d'adsorption sont obtenus avec les charbons activés au CO_2 ou ayant subi une ammination. Les tendances sont confirmées avec les charbons placés à 100°C mais avec des valeurs nettement plus faibles (le maximum de 10% obtenus dans la configuration précédente chute à 3.5%). Enfin, les auteurs notent un développement de la microporosité au sein des charbons plus prononcés dans le cas de l'activation. L'oxydation partielle qui se déroule durant l'ammonoxidation reste certainement la cause d'une porosité moins développée.

[Heschel & Klose, 1995] proposent l'obtention de charbons actifs sous forme de granulés de différents coproduits issus de l'agriculture à travers deux objectifs principaux : une clarification pour savoir dans quelles mesures les caractéristiques du précurseur peuvent être liées à la qualité du charbon actif qui en est issu et une optimisation des conditions de pyrolyse et d'activation pour chacune des matières premières. L'étude montre que l'efficacité du produit final dépend davantage de l'anatomie du précurseur que de sa composition (élémentaire). Les propriétés de porosité, de densité et de dureté sont ajustées par la phase de carbonisation, préliminaire à l'activation. Une montée en température rapide produit par exemple un matériau macroporeux. Lors de la phase d'activation, la porosité du produit final est majoritairement tributaire de la température de réaction et du degré d'activation. Bien que la contribution des différents polymères soit différente (la cellulose intervenant davantage dans le squelette carboné après pyrolyse), aucune tendance forte n'a été relevée entre la porosité initiale du matériau et sa composition chimique (élémentaire ou polymérique). A l'inverse, cette dernière influence fortement le rendement matière comme le montre la *Figure 195a*. Les auteurs concluent finalement au peu d'information apportée par le ratio O/C d'un matériau quant à la qualité d'un charbon actif résultant.

La *Figure 195b* propose la relation entre la dureté d'un charbon (importante pour sa résistance à l'abrasion, à l'écrasement, etc...) et la porosité du matériau initial. La représentation montre de façon claire qu'il est préférable de privilégier les précurseurs pour lesquels la porosité est inférieure à 35%, ce qui explique en particulier que le bois sain, avec une valeur d'environ 40%, reste peu disposé à une transformation directe en charbon actif. L'influence des paramètres de pyrolyse sur la structure poreuse du charbon s'exprime par une porosité plus développée lors de montées rapides en température. Ce développement apparaît clairement à travers l'augmentation du nombre de méso et macropores (diamètres respectivement supérieurs à 3.8 et 25nm) et une diminution simultanée (excepté à 750°C, peut être en raison d'une énergie apportée plus faible) de la microporosité (diamètres inférieurs à 3.6 nm). L'activation permet quant à elle un développement massif de la microporosité au détriment de celle de la macroporosité.

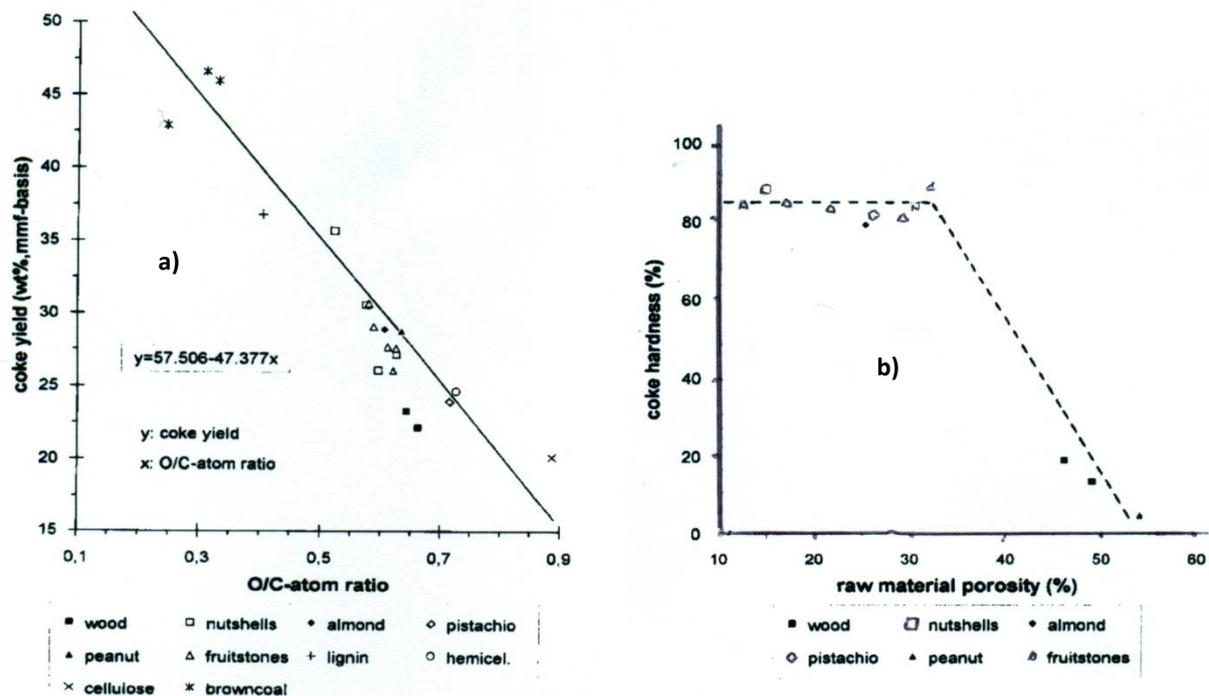


Figure 195 : Influences du ratio O/C sur le rendement solide (a) et de la porosité initiale du matériau sur la dureté du charbon actif (b).

La présence de la phase semi oxydante (vapeur d'eau) participe de manière importante à l'augmentation de la surface BET. En revanche, la vitesse de montée en température, dont les influences se font ressortir lors de la pyrolyse, n'a que peu d'impacts lors de cette phase, ce qui n'est pas le cas en l'absence de vapeur d'eau. Les auteurs expliquent cette observation par un phénomène d'inhibition de réactions secondaires (décomposition de goudrons et apparition d'un « charbon secondaire » en particulier), laissant un accès plus important pour développement de la microporosité. Les deux paramètres gouvernant la phase d'activation sont la température et le degré d'activation. Les courbes de la *Figure 196* montrent le burn-off pour obtenir la surface BET optimale assurant une adsorption la plus importante pour respectivement la coquille de noix de coco, les noyaux de pêches et de prune. Celui-ci se situe entre 40 et 60%.

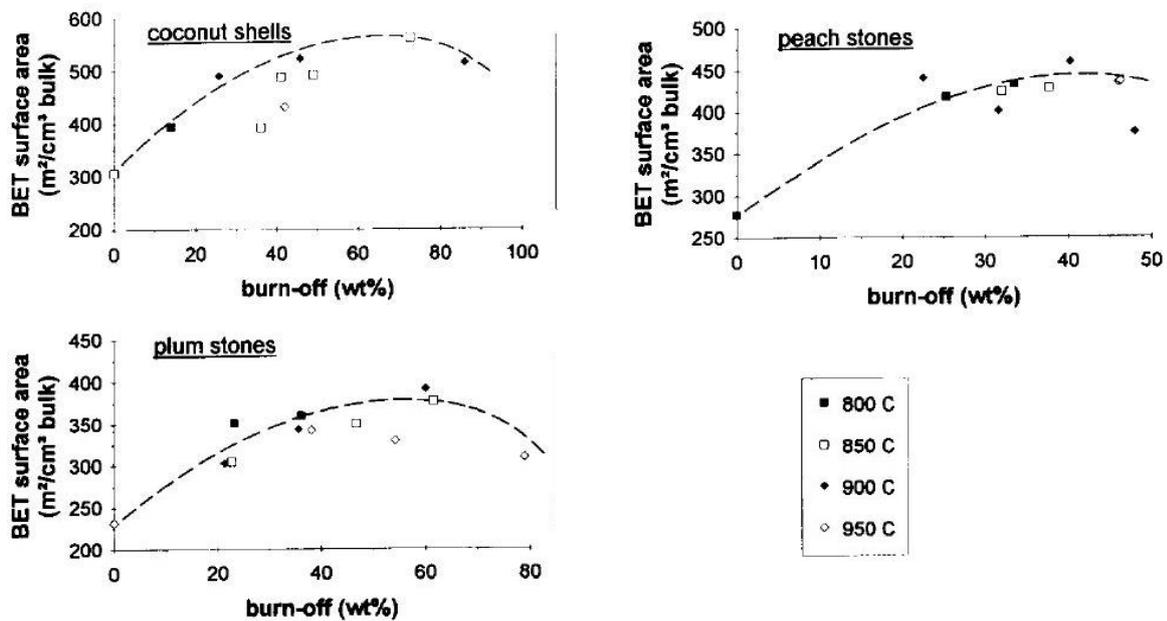


Figure 196 : Evolution de la surface BET de charbons actifs issus de différentes biomasses en fonction du burn-off.

Les charbons actifs obtenus par traitement physique (vapeur d'eau) par [Demiral et al., 2011] à partir de bagasse d'olives ont des surfaces BET qui s'étendent de 500 à 1100 m².g⁻¹. Les influences des conditions d'activation (après carbonisation) sont étudiées. Une augmentation de la température d'activation (de 750 à 900°C) provoque une diminution du rendement matière du fait d'un relargage plus important de matière volatile et d'une attaque plus prononcée de la structure carbonée par la vapeur d'eau. Une augmentation simultanée de la température et de la durée de traitement est à l'origine d'un développement plus important du volume de pores et en particulier de celui des micropores. [Girgis et al., 2002] proposent l'obtention de charbons actifs à partir de grignon d'olives à travers un processus de pyrolyse sous vapeur d'eau. La variation des paramètres de traitements tels que la température (600, 700 et 800°C) et durée (15, 30, 60 et 120 min) est étudiée. Les auteurs distinguent deux phénomènes d'activation distincts : l'un consistant en des réactions lentes de l'eau avec les carbones en périphérie du charbon éliminant la matière désordonnée. Cette phase affecte essentiellement le rendement matière mais contribue peu au développement de la porosité. Le second phénomène se déroule avec des paramètres de réactions plus importants (température ou durée) et participe davantage à ce développement. La présence de vapeur permet d'après les auteurs une meilleure conduction de la chaleur au sein du matériau favorisant entre autres l'élimination des composés volatils tout en retardant les décompositions de goudrons et en empêchant des phénomènes de retrait/gonflement trop prononcés. Les auteurs proposent finalement une activation optimale à 800°C pendant 2 heures.

1.4.2. Bois

Les études impliquant le bois restent également parmi les plus nombreuses du fait de l'utilisation ancienne de ce matériau. [Tennant & Mazyck, 2003] proposent ainsi la fabrication d'un charbon pour élimination d'odeur et de goût à partir de bois. Ils procèdent à une activation physique traditionnelle en deux étapes à la vapeur d'eau. Les paramètres d'activation optimaux sont obtenus en faisant varier température, durée de réaction et ratio vapeur/carbone. La température semble avoir l'impact le plus fort et les meilleures propriétés d'adsorption sont obtenues à 850°C. Les analyses ont en fait révélé que l'adsorption du composé pris comme référence (2-méthylisobornéol, MIB) est plus importante en présence de mésopores dont le développement est

favorisé à cette température. L'application principale d'un tel charbon reste d'après les auteurs la purification de l'eau.

[Tancredi et al., 1996] étudient la faisabilité de charbons actifs à partir de bois d'eucalyptus activé physiquement en présence de CO₂, vapeur d'eau et un mélange des deux. Les trois températures de carbonisation testées (400, 600 et 800°C) initient la formation d'un réseau micro et macro-poreux qui voit son développement s'accroître lors de l'activation au CO₂ et davantage encore en présence de vapeur d'eau. Les mésopores sont également plus nombreux dans la structure du charbon dans ce dernier cas. La présence d'O₂ jusqu'à 5% avec le CO₂ conduit, en plus d'une accélération de réactions d'activation, à une augmentation notable de la microporosité. Ces observations ne sont cependant extraites que d'un seul et unique cas pour lequel les burn-off sont comparables. La réactivité plus importante de la vapeur d'eau sur le CO₂ est confirmée dans l'étude avec des burn-off atteints beaucoup plus rapidement dans le premier cas.

[Ahmad et al., 2007] présentent une étude de préparation et de caractérisation de charbons actifs obtenus à partir de bois de palmier à huile. L'activation se fait en présence de gaz issus de la dégradation thermique de CaCO₃ et de la combustion de gaz de pétrole liquéfié (GPL) formant notamment du CO₂ et de la vapeur d'eau. Les auteurs constatent un développement plus prononcé des micro et mésoporosité. Ils analysent également par infrarouge les groupes fonctionnels présents dans le produit obtenu et trouvent entre autres des groupes méthylène, aldéhydes, cabonyl (quinon et pyrone), cétones... Parmi ceux-ci, les groupes basiques seront susceptibles de former des bases de Lewis et donc de retenir des espèces acides.

1.4.3. Composés azotés

Enfin, quelques auteurs se sont intéressés à la faisabilité de charbons actifs à partir de matériaux azotés. Le rapprochement immédiat avec la présente étude a naturellement conduit à leur considération en clôture de cette partie bibliographique.

Parmi ces études, [Gan et al., 2004] s'intéressent à la transformation de sciures de MDF, produits connexes de la production de moulures, en charbons actifs. Les auteurs parlent ainsi d'un précurseur original tant par sa masse volumique relativement importante (400-455 kg.m⁻³) et sa granulométrie fine (<150 µm) que par sa composition renfermant quelque 10% de résine UF. Deux transformations sont étudiées : une carbonisation directe dans un premier temps et une variante avec une pré-étape d'imprégnation métallique (Zn, K et Fe) et d'acide (H₃PO₄). Les tests effectués avec l'adsorption d'un colorant se sont avérés peu concluants. Les spécificités du précurseur citées ci-avant sont mises en cause pour expliquer le très faible caractère adsorbant des charbons obtenus. Les analyses montrent un développement de porosité très faible dû, d'après les auteurs, à des particules trop vulnérables aux transformations menées. Une activation physique à la vapeur d'eau est proposée comme perspective de l'étude.

[Raymundo-Piñero et al., 2002] étudient une valorisation possible du brai de pétrole en fibres de charbon actif imprégnées de résine MF à travers une succession d'étapes : filature, stabilisation sous un flux d'air, carbonisation et activation sous CO₂ à 850°C. Les réactions de polymérisation se déroulant avec la résine rendent possible ces différentes étapes, le brai en tant que tel n'étant pas directement utilisable. La présence de la résine permet en outre l'incorporation d'azote dans le réseau du charbon à hauteur de 2% en masse sur le produit final. L'évolution de la forme d'insertion de l'hétéroatome, suivie par différentes analyses montre une inclusion progressive dans les anneaux aromatiques suites aux différentes réactions de condensation. Au final, des groupes fonctionnels tels que pyridine ou pyroles sont les plus répandus avec une présence également détectée d'azote quaternaire. L'azote ainsi incorporé contribue à la formation de couches de graphène plus grandes du fait de réactions de condensation et d'aromatization favorisées par l'hétéroatome.

[Vanreppelen et al., 2011] proposent une évaluation technico-économique de la fabrication de charbon actif par co-pyrolyse de panneaux de particules et de résine MUF à travers le process détaillé par le schéma de la *Figure 197*.

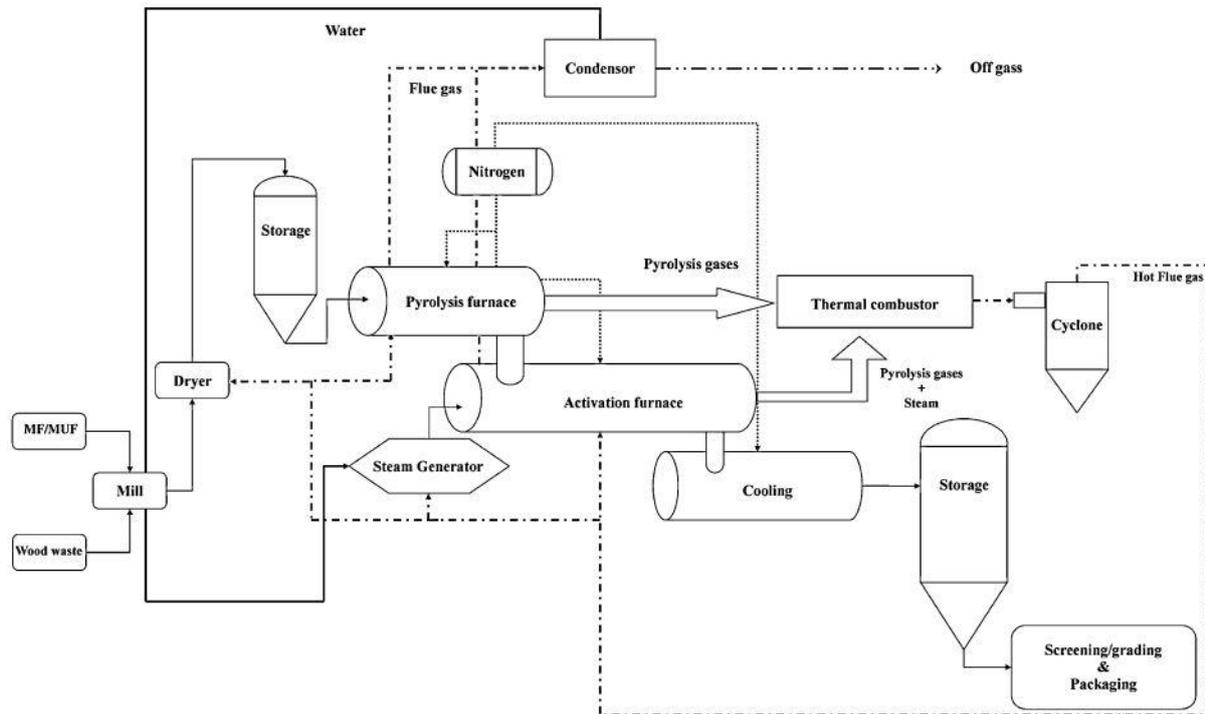


Figure 197 : Schéma de valorisation de déchets de panneaux de particules et de résines proposé par Vanreppelen.

Celui-ci comprend quatre parties principales reprenant les quatre étapes de prétraitement, pyrolyse, activation et conditionnement. Les déchets sont dans un premier temps mélangés et broyés en particules de petites dimensions (de l'ordre du millimètre) qui sont séchées et stockées dans un silo. Lors de l'étape suivante, elles sont convoyées dans un four de pyrolyse régulé en température à 800°C. Après quelques minutes, le charbon est transporté vers un second four, également maintenu à 800°C, pour son activation sous vapeur d'eau pendant 30 min. Les gaz de pyrolyse rejoignent un brûleur dont les fumées qui en sont issues passent à travers un cyclone avant d'être réinjectées aux trois endroits du process nécessitant une source de chaleur : le réacteur de pyrolyse, celui d'activation et le générateur de vapeur. Les charbons actifs sont ensuite refroidis, tamisés puis stockés avant conditionnement. Les gaz d'activation sont refroidis dans le but de récupérer l'eau puis évacués vers l'extérieur. L'étude montre un fonctionnement envisageable d'un tel process rendu possible par une récupération de matières premières peu coûteuse et une valeur ajoutée importante au produit final (incorporation d'azote dans les charbons actifs).

2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

2.1. Echantillons

Les échantillons utilisés pour cette phase de l'étude sont ceux obtenus à la suite des expériences en lit fixe, lors de la phase de valorisation énergétique précédente, à la température optimale retenue (1000°C). Ils regroupent les RDST et RDSNT, selon que le matériau ait subi le traitement de dépollution ou non et le BNT. Les caractéristiques de chacun d'eux sont rapportées dans le *Tableau 40*.

Tableau 40 : Analyses élémentaires et ultimes des différents précurseurs des charbons actifs.

Dénomination échantillons	Analyses élémentaires *				Analyses ultimes **		
	C	H	N	O	cendres	matière volatile	carbone fixe
RDST-1000-REF	81,7	1,63	4,48	12,19	6,5	5,1	88,4
RDSNT-1000-REF	81,2	1,67	3,97	13,16	7,3	5,2	87,5
BNT-1000-REF	91,3	1,54	0,2	6,96	0,9	6,4	92,7

* : % massique sur sec (inorganiques non considérées)

** : % massique sur sec

2.2. Choix de la voie d'activation

Au-delà de l'aspect de valorisation énergétique, ce projet s'inscrit également dans le cadre de l'amélioration du respect de l'environnement avec notamment une volonté de développement d'un procédé « propre » permettant une élimination réfléchie et bénéfique des déchets. Un processus d'activation chimique nécessiterait des dispositions particulières supplémentaires, potentiellement coûteuses pour rester en accord avec ces principes. La voie d'activation physique lui a naturellement été préférée. Parmi les différents agents semi-oxydants rencontrés dans la littérature, une réflexion d'ordres économique, écologique et technique (le CO₂ étant plus coûteux que l'eau et la maîtrise de l'activation par l'air restant plus complexe) ont abouti au choix de la vapeur d'eau. Des études sous CO₂ et sous mélange H₂O/O₂ figurent parmi les différentes perspectives de ces travaux, avec l'objectif principal d'une récupération des gaz issus de la phase de dépollution (constitués majoritairement de ces deux gaz, en plus des azotés, cf partie I) pour une utilisation en tant qu'agent activant, avec d'éventuels compléments (cf partie perspectives).

2.3. Réacteur d'activation

Le réacteur présenté sur la *Figure 198* a été adapté pour procéder à l'activation des charbons. Le dispositif de mesure de pression au sein de ce réacteur est retiré pour laisser place à celui d'injection de la vapeur. Celui-ci est constitué d'une réserve d'eau déminéralisée maintenue sous pression (environ 2 bars) dont la sortie est reliée à un débitmètre massique (Bronkhorst, 0-300 g.h⁻¹) permettant de réguler le débit de liquide à injecter. L'eau, convoyée à travers une ligne chauffée maintenue à 250°C, arrive dans le réacteur quelques centimètres avant l'entrée du four principal où elle se mélange sous forme de vapeur au débit de gaz vecteur (N₂, 1 L.mn⁻¹). Ce gaz vecteur est dorénavant préchauffé et l'ensemble de la tête du réacteur isolé pour prévenir toute condensation de l'eau. Un dispositif constitué de deux électrovannes permet d'injecter un débit de vapeur constant et stable (représentant 25% du débit du gaz total) pendant une durée précise, prise comme référence pour le temps d'activation. En dehors de la durée d'activation, le flux de vapeur est dirigé vers l'extérieur. L'ensemble est schématisé sur la *Figure 198*. En raison des temps de manipulation plus longs et pour permettre l'activation de davantage d'échantillons par essais, des expériences ont été menées sur une nacelle plus longue (150 mm) que celle utilisée précédemment. L'hétérogénéité des caractéristiques des échantillons après activation (aspect visuel et contrôle par analyses élémentaires à partir de prélèvements réalisés sur les différents tronçons de la nacelle) a finalement fait renoncer à cette option et la nacelle plus courte a été préférée pour écarter tout risque de disparité dans les résultats.

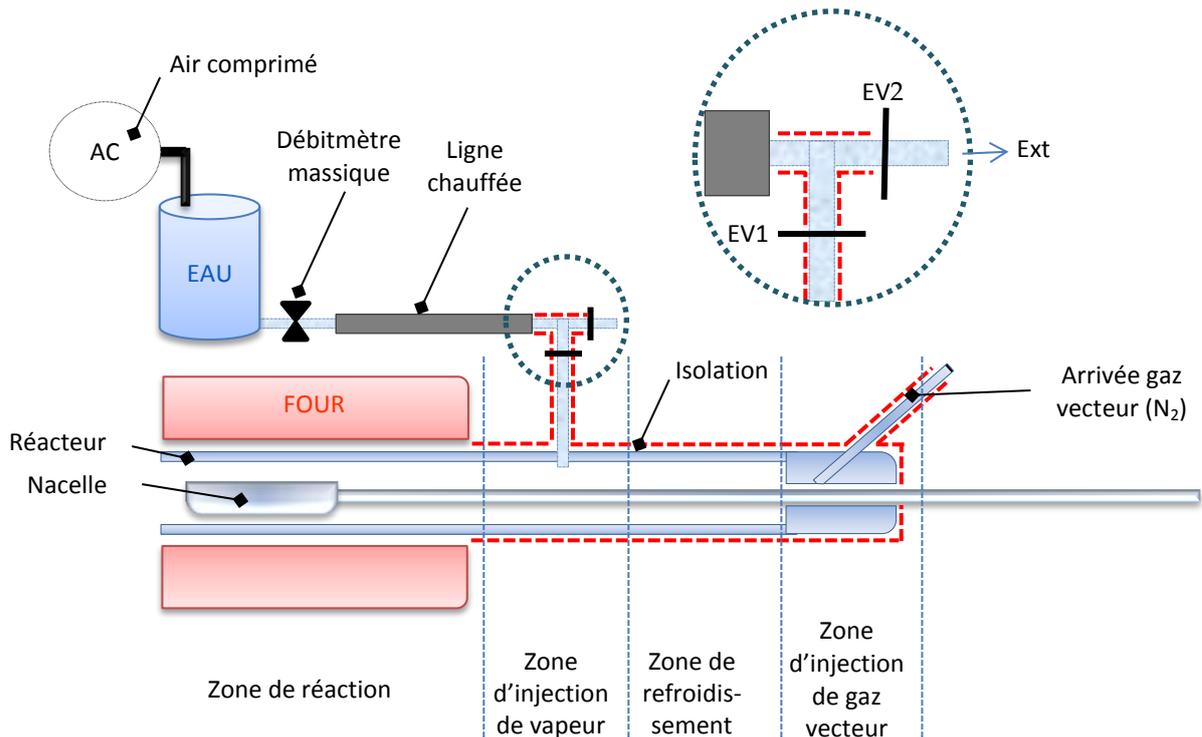


Figure 198 : Schéma du réacteur d'activation utilisé.

2.4. Protocole d'essais

Comme indiqué précédemment, les échantillons utilisés proviennent des essais en lit fixe. Le fonctionnement de ce dernier ne permet pas un temps de séjour identique à l'ensemble de ces échantillons : ceux dont l'injection remonte aux premières minutes de l'essai ont été pyrolysés sur une durée égale à celle de l'expérience contrairement à ceux injectés à la fin. Pour pallier à cette hétérogénéité, une phase de dévolatilisation sous gaz vecteur inerte (N_2 , 1 L.mn^{-1}) est réalisée avant chaque activation. Des analyses infrarouge ont permis de visualiser ce dégazage (CO_2 majoritairement) et de définir le temps nécessaire à son déroulement (quelques minutes), en fonction de la température d'essais. Deux températures d'activation ont été retenues : 800 et 1000°C. Le *Tableau 41* récapitule l'enchaînement des différentes étapes lors de l'un de ces essais.

Tableau 41 : Etapes du déroulement de l'activation d'un charbon.

Action	EV1	EV2	Remarques
Mise en place échantillon	0	1	
Inertage	0	1	~ 10 min
Début d'activation	1	0	détermine le
Fin d'activation	0	1	temps de réaction
Refroidissement	0	1	~ 10 min
Retrait échantillon	0	1	

Parmi les nombreuses possibilités de conduite d'étude de cette phase d'activation, il a été décidé de se focaliser sur la détermination de paramètres de traitement (température et durée) optimisés en se basant sur le critère de surface BET. Ce schéma d'étude implique un déroulement en trois phases principales :

- ✓ La recherche des relations temps de traitement/burn-off pour chaque cas étudié.
- ✓ L'obtention des charbons actifs avec les burn-off souhaités, déterminés à l'issue de la phase précédente.
- ✓ La mesure de l'efficacité des charbons selon le critère de la surface BET dont le protocole de mesure est exposé ci-après.

L'étude d'adsorption des charbons dans l'objectif de détermination de sa surface BET se déroule en deux temps. La première phase permet de procéder au dégazage de l'échantillon à analyser (banc Micromeritics VacPrep061). Ce dernier est déposé dans une cellule en quartz préalablement soigneusement lavée et le tout est placé sous vide à une température de 250°C. Après environ quatre heures (temps correspondant à deux analyses successives permettant un enchaînement idéal), l'ensemble est laissé refroidir puis monté sur le poste d'analyse (Micromeritics Tristar) et plongé dans un récipient contenant de l'azote liquide. Les mesures sont ensuite réalisées automatiquement (après renseignement des paramètres d'acquisition) par l'appareil, capable d'analyser trois échantillons simultanément. Les six postes de dégazage permettent d'assurer une durée minimale de quatre heures pour cette phase (deux heures par analyse en moyenne). La *Figure 199* propose un aperçu de l'installation utilisée.



Figure 199 : Photo du Micromeritics Tristar utilisé pour la détermination des surfaces BET.

En parallèle, il est proposé de visualiser l'impact de l'étape de dépollution sur le produit final en testant chacun des deux types d'échantillon RDST et RDSNT. Les résultats et interprétations issus du déroulement de ces travaux font l'objet de la suite de cette partie.

3. Résultats et interprétations

3.1. Détermination des burn-off

La première phase des travaux consiste en l'amélioration de la précision de mesure du burn-off des charbons en déterminant la masse initiale « réelle » lors de l'injection de la vapeur d'eau. Cette étape a été mise en place après le constat d'une perte de masse non négligeable de l'échantillon lors de la mise en température sous atmosphère inerte précédant son activation. Ces pertes de masse, observées dans chacune des configurations, sont reprises par le graphique de la *Figure 200*.

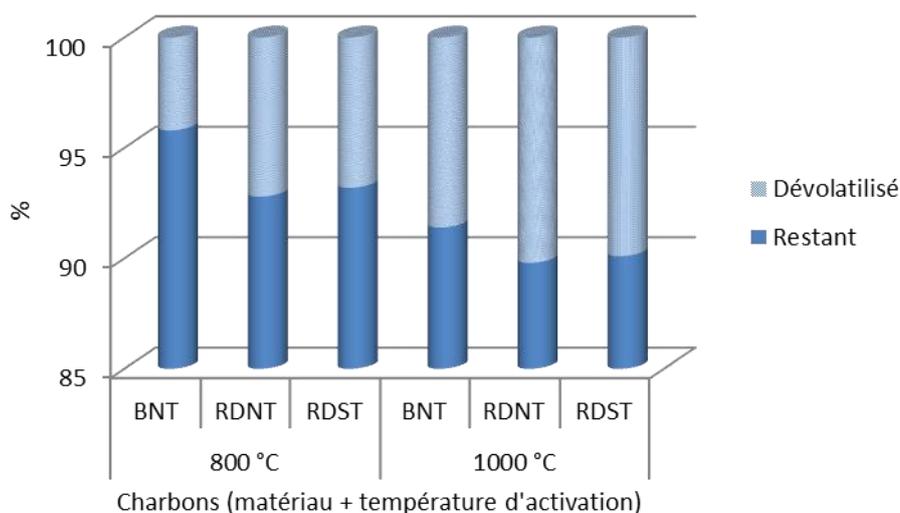


Figure 200 : Pourcentage de matière dévolatilisée à l'issue de la phase de pyrolyse.

Les *Figure 201* et *Figure 202* présentent l'évolution du burn-off en fonction de la durée d'activation pour respectivement le RDS et le bois. Les points obtenus toutes les quinze minutes jusqu'à 2h et 45mn pour des températures de réaction respectives de 800 et 1000°C ont permis de tracer les courbes de tendance de type polynomial de degré 2 également représentées. Ce type de courbe a été préféré aux modèles de linéarité du fait d'une valeur de coefficient de détermination (r^2) plus proche de 1. Les équations de ces courbes de tendance rendent ensuite possible la détermination des durées nécessaires pour obtenir les burn-off recherchés (à intervalles de 10mn sur le domaine étudié).

La première différence apparaît entre les deux matériaux, avec des valeurs de burn-off supérieures dans le cas RDS (en considérant des durées de réaction identiques). Ainsi, les valeurs pour les durées maximales à 800 et 1000°C pour le RDS sont effectivement respectivement de 88% (après 2h d'activation) et 83% (après 45 min), alors que dans un même temps, elles ne sont que de 78% et 73% pour le bois. En termes de bilan matières, concernant le résidu solide, le processus à partir de bois reste par conséquent plus avantageux.

La vitesse d'activation dépend davantage de la température de réaction. A burn-off égaux, la différence entre les durées croît en fonction de celles-ci. Un compromis semble donc se dessiner entre une notion de coût énergétique (température d'activation) et un rendement global de production (durée de traitement). Une caractérisation physico-chimique de chacun des charbons pourra également influencer le choix dans l'une ou l'autre direction.

Dans l'objectif de déterminer l'impact éventuel du prétraitement sur l'évolution du burn-off du RDS, les expériences menées précédemment à intervalles réguliers de quinze minutes ont été reprises à partir de RDSNT,

n'ayant pas subi l'étape de dépollution. Les résultats apparaissent sur chacun des graphiques sous forme de croix. Les écarts relativement faibles entre les points relatifs au RDST et ceux représentant le RDSNT amènent à la conclusion d'une influence négligeable voire inexistante de ce paramètre à ce niveau de l'étude. Pour cette raison, la suite des travaux (caractérisation surfacique) ne sera menée qu'avec du combustible prétraité (en accord avec les objectifs du procédé).

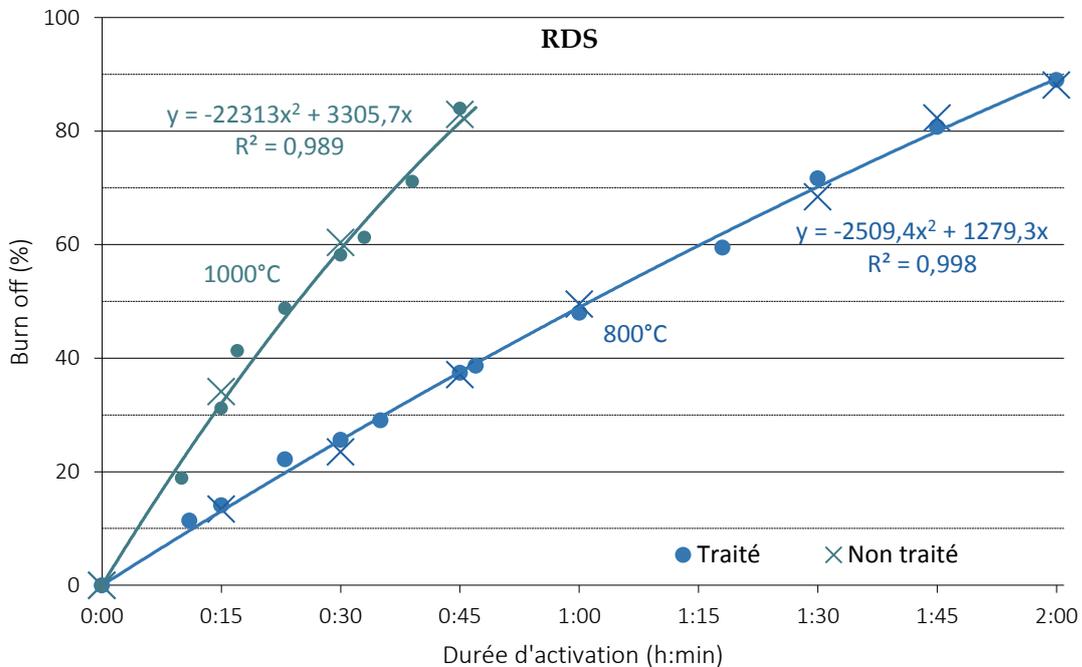


Figure 201 : Evolution du burn off en fonction de la durée d'activation du RDS traité et non traité.

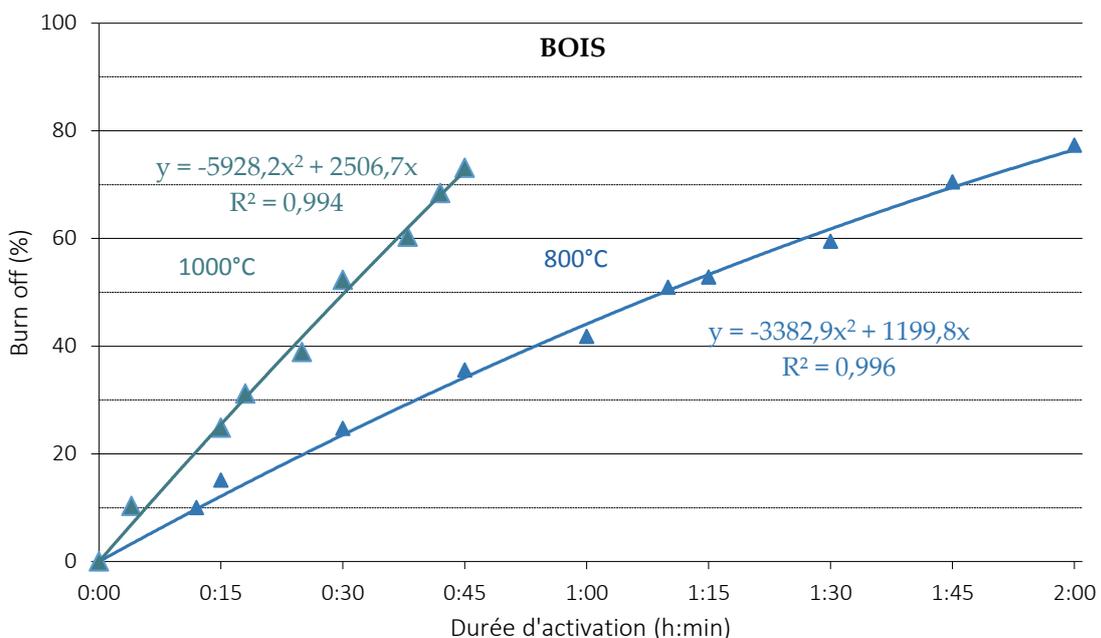


Figure 202 : Evolution du burn off en fonction de la durée d'activation du bois.

A l'issue de cette phase de recherche des durées d'activation, la production des différents charbons a pu débuter. La nomenclature de ces derniers fait apparaître successivement l'abréviation du précurseur (B ou RDS), l'existence ou non de la phase de dépollution (T ou NT) et le burn-off (en pourcentage).

3.2. Caractérisation par analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des différents charbons obtenus sont présentées dans le *Tableau 42*. De manière générale, l'augmentation de la durée d'activation, donc du burn-off, conduit à une diminution des teneurs en carbone et en hydrogène au détriment de celle en oxygène (obtenue par différence). Ce phénomène peut s'expliquer par une consommation progressive des atomes de carbone et d'hydrogène par le gaz semi-oxydant (vapeur d'eau) et par l'apparition simultanée de sites oxygénés sur les parois du charbon activé. Il est à noter que la teneur en carbone commence par croître pour obtenir sa valeur maximale (pour les trois échantillons) pour décroître légèrement par la suite. Concernant l'élément azote, il est intéressant de constater que la phase d'activation contribue de manière notable à la chute de sa teneur. De même, l'élimination plus massive en absence de prétraitement observée lors de la phase de valorisation énergétique est conservée tout au long de l'activation entraînant des diminutions entre 65 et 70 % pour le RDST et de 57 à 62 % pour le RDSNT selon le burn-off. A titre comparatif, les valeurs obtenues dans le cas du bois apparaissent également dans le tableau. La teneur en carbone, plus élevée (>90%), ne connaît pas une diminution aussi importante que celle observée dans le cas du RDS. De même, la teneur en oxygène qui augmentait précédemment en fonction de la durée d'activation, connaît ici une diminution avec le burn-off de 40% puis une augmentation beaucoup moins prononcée avec les burn-off supérieurs. La teneur en hydrogène connaît quant à elle la même tendance de diminution et celle en azote reste stable, inférieure à 1%.

Tableau 42 : Résultats d'analyses élémentaires des différents charbons actifs.

	C	H	N	O*	
RDST-1000-REF	81,7	1,63	4,48	12,19	
RDST-1000-40	84,9	0,66	1,59	12,85	
RDST-1000-50	78,9	0,48	1,46	19,16	
RDST-1000-60	74,6	0,67	1,33	23,4	
RDSNT-1000-REF	81,2	1,67	3,97	13,16	
RDSNT-100-40	82,8	0,8	1,71	14,69	
RDSNT-1000-50	78	0,71	1,59	19,7	
RDSNT-1000-60	77,7	0,69	1,48	20,13	
BNT-1000-REF	91,3	1,54	0,2	6,96	
BNT-1000-40	94,8	0,51	0,28	4,41	
BNT-1000-50	94,4	0,48	0,37	4,75	
BNT-1000-60	93,5	0,37	0,33	5,8	

Les valeurs sont exprimées en % massique (cendres exclues)

* Par différence

Ces mêmes analyses élémentaires avait permis d'écarter l'utilisation d'une nacelle porte-échantillon de plus grande dimension en raison de l'hétérogénéité affichée par les résultats en fonction de plusieurs prélèvements effectués à différentes positions à l'intérieur de celle-ci. Les valeurs d'écart relatif obtenues avoisinaient les 15% (pour la teneur en carbone notamment) alors qu'ils ne sont que de l'ordre de quelques pourcents dans le cas de la nacelle utilisée lors des étapes précédentes. Pour expliquer cette valeur, il faut très

certainement prendre en compte la technique d'activation induite par le dispositif. En effet, la disposition de l'échantillon au sein de la nacelle ne peut être intégralement en contact direct avec l'atmosphère semi-oxydante. Celle-ci se voit forcer de pénétrer progressivement, à l'origine d'une attaque couche par couche par un phénomène de léchage, d'où le nom de lit léché pour cette configuration. Dans le cas de la nacelle plus grande, un problème de consommation des espèces oxydantes est certainement à l'origine de l'apparition de gradient d'activation selon l'axe du réacteur, qui vient s'ajouter au phénomène indiqué précédemment, d'où une hétérogénéité plus prononcée. En considérant ces phénomènes, un réacteur de technologie différente a été conçu et réalisé dans lequel les zones de contact entre l'échantillon et le gaz sont maximisées. Le gaz en question est effectivement acheminé au sein du lit d'échantillons par de nombreux tubes métalliques percés d'une multitude d'orifices assurant sa bonne diffusion. Une phase d'étude d'impact de la présence de ces tubes (catalyse, dopage...) est à prendre en compte. Les premiers essais ont d'ores et déjà été réalisés et les résultats feront l'objet d'études à venir.

3.3. Effets liés à la présence d'éléments inorganiques

La *Figure 203* présente les taux de cendres de chacun des charbons obtenus par une activation à 800°C. Différentes études telles que celles de [Linares-Solano et al., 2000] ou de [Vamvuka et al., 2006], ont pour objet l'influence de ces éléments inorganiques lors de l'activation de différents précurseurs. Les observations, similaires d'un auteur à l'autre avec la conclusion principale d'effets relativement faibles, sont de mises ici avec une augmentation en fonction du degré d'activation. Des teneurs faibles restent cependant préférables car la présence de ces éléments contribue à l'augmentation de masse du produit sans meilleure efficacité.

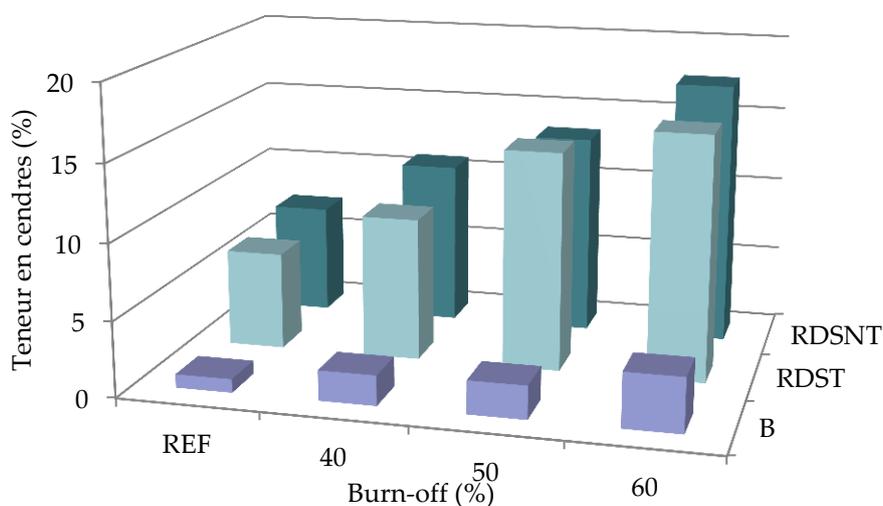


Figure 203 : Teneur en cendres en fonction du matériau et du degré d'activation des charbons actifs (800°C)

La présente étude s'inscrit dans ces mêmes recommandations pour des raisons d'un autre ordre, qui ont pu être observées lors des travaux à 1000°C. Les photographies de la *Figure 204* ont été prises à la suite d'activation de RDS à cette température. Le quartz de la nacelle (a) et du réacteur a été littéralement attaqué provoquant même la rupture de ce dernier (photo b et c).



Figure 204 : Vues du réacteur et de la nacelle après plusieurs activations de charbons actifs issus de RDS à 1000°C.

La présence d'espèces acides potentiellement issues de ces éléments inorganiques est une source d'explication possible à ce phénomène. En effet, d'après le schéma de la *Figure 205*, issue des travaux de [Vassilev et al., 2013], de nombreux éléments présents dans les cendres de RDS (Ti, Si, Al, Fe, Na,...) (cf paragraphe 2.2.1 de la partie précédente) font partie de la zone matérialisée S regroupant les composés fortement acides.

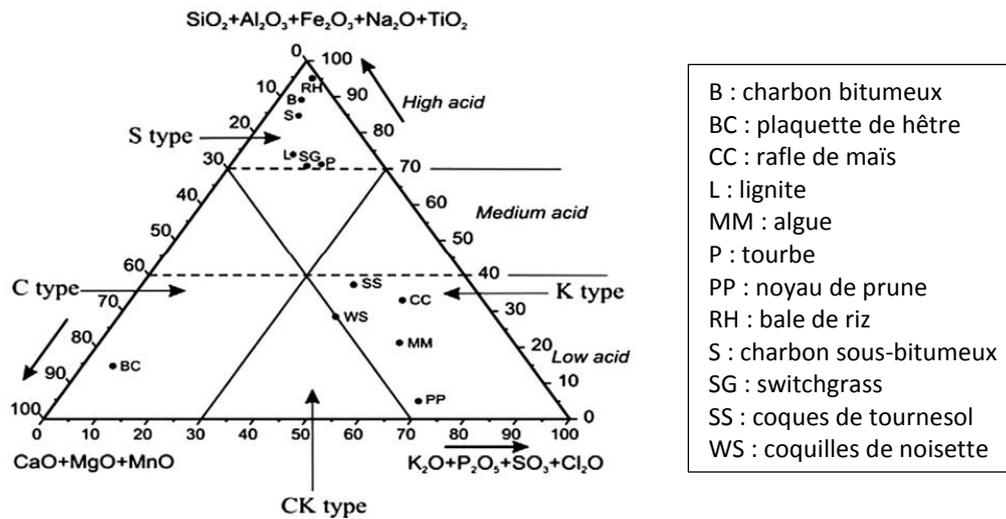


Figure 205 : Représentation de différentes biomasses en fonction de la nature de leurs cendres. ([Vassilev et al., 2013]).

Ce phénomène d'attaque, observé sur le quartz lors de cette étude, est susceptible de se manifester dans une installation à l'échelle industrielle sous forme de corrosion sur les principaux matériaux métalliques couramment utilisés. Le problème n'est donc pas anodin puisqu'il peut avoir des répercussions sur le choix de ces matériaux ou sur les conditions d'opération lors des différents traitements. Outre le facteur d'échelle, une optimisation en termes de caractéristiques des produits finaux n'est par conséquent pas forcément compatible avec une bonne conduite d'installation.

3.4. Caractérisation surfacique des charbons actifs par la méthode BET

Avec un objectif de détermination des paramètres optimaux dans les conditions expérimentales testées, une caractérisation des charbons a été effectuée. Parmi les différents critères existant, le choix d'une comparaison sur la base de la surface BET a été retenu. Les résultats de cette campagne d'essais sont reportés sur le graphique de la *Figure 206*.

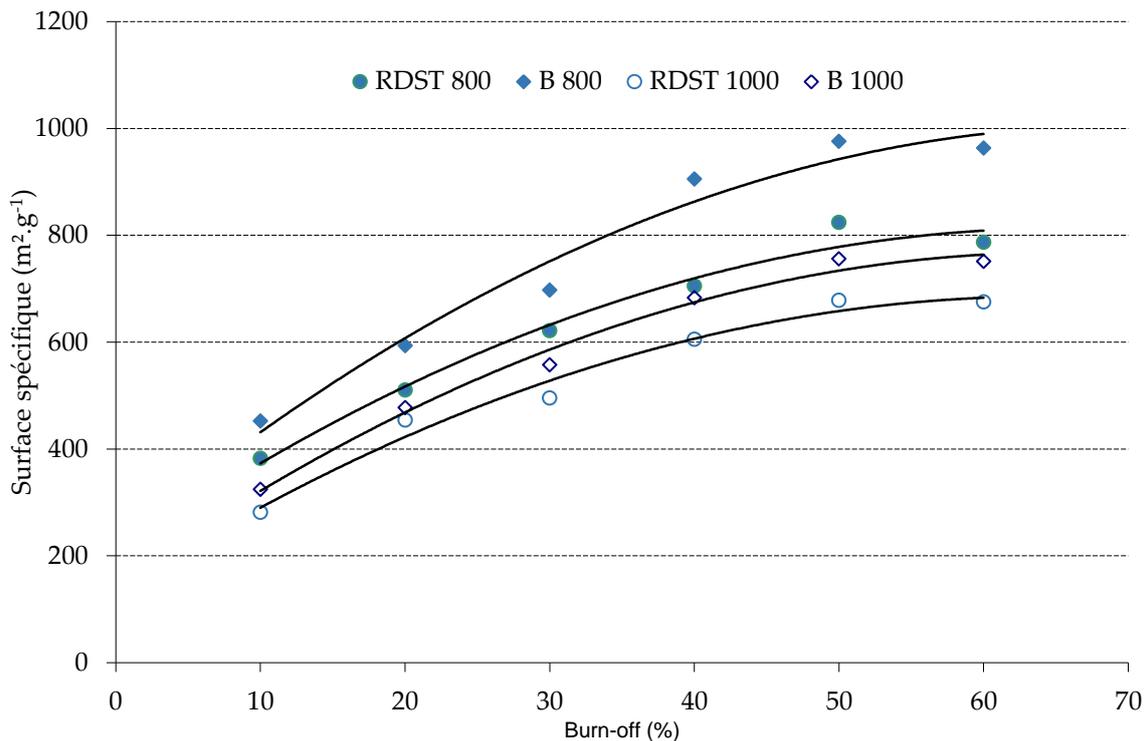


Figure 206 : Surface spécifique des différents charbons actifs en fonction de leur burn-off.

D'une manière générale, ces résultats montrent des surfaces BET moyennes (pour des charbons actifs à partir de biomasse) qui n'excèdent pas $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les valeurs les plus importantes sont obtenues avec le bois à l'issue d'une activation à 800°C . A températures d'activation égales, les surfaces BET de ce matériau sont toujours supérieures à celles du RDS. Un parallèle avec les teneurs en carbone dans chacun de ces précurseurs (respectivement 91% et 81%) peut être fait ici pour initier des explications à cette observation. Pour un matériau et un burn-off donnés, la surface BET à 800°C est toujours supérieure à celle à 1000°C . Une différence dans la distribution des tailles pores est potentiellement à l'origine de ce constat. Une oxydation sous un apport d'énergie plus important (donc à plus haute température) est effectivement susceptible de dégrader davantage les parois cellulaires subsistantes, renfermant le squelette carboné, empêchant ainsi le développement de la structure microporeuse. Des courbes de tendance, sous la forme polynomiale du deuxième degré, ont été ajoutées pour chacune des quatre configurations. Toutes arborent la même forme générale, présentant une valeur maximale de la surface BET entre 50 et 60% de burn-off. L'augmentation initiale traduit un développement progressif de la structure poreuse jusqu'à atteindre un seuil pour lequel la dégradation du réseau carboné devient trop importante et ne contribue plus à ce phénomène. Les tendances observées sont finalement similaires à celles exposées dans la littérature (notamment avec la *Figure 196*).

4. Conclusion intermédiaire des valorisations énergétique et matière.

D'un point de vue énergétique, la valorisation a été menée à partir du vecteur gazeux issu d'une pyrolyse sous haute température (voie retenue parmi plusieurs envisageables) du revêtement de sol dépollué. Le volume et la proportion de ces gaz parmi les différents produits pyrolytiques augmentent avec la température dans les conditions testées (800, 900 et 1000°C). Le choix de ce paramètre s'est naturellement orienté vers la valeur la plus importante pour cette application.

La nécessité de l'étape de dépollution a été démontrée par l'étude de son influence sur cette valorisation énergétique. En effet, celle-ci permet un abattement remarquable des productions d'ammoniac (de l'ordre de 80%) et d'acide cyanurique (non quantifiée mais observée sur les spectres infrarouge), accompagné d'une diminution très limitée (inférieure à 5%) du volume de gaz produit. Les objectifs fixés et atteints pour la première phase sont donc entièrement justifiés.

La présence de résine dans le matériau initial entraîne en revanche des modifications dans la distribution finale des produits pyrolytiques (comparaison avec des expériences menées sur du bois sain). La production de gaz incondensables diminue sensiblement (25% en moyenne selon la température de valorisation) au détriment de celles de charbon et de condensables. Cependant, en considérant une valorisation possible de la totalité des produits dévolatilisés, cette différence devient inférieure à 10%.

D'un point de vue matière, les voies de valorisation proposées et étudiées semblent intéressantes dans la mesure où elles permettent l'obtention de produits aux débouchés multiples et variés.

Les panneaux de particules obtenus lors de l'étude permettent une économie de matière première (bois) qui peut atteindre 50% (en masse) en fonction des applications visées et de la résine utilisée. L'incorporation d'un matériau dépollué, contenant une faible teneur en azote, permet d'envisager une valorisation en fin de vie du produit plus aisée.

La production de charbons actifs à partir des résidus carbonés solides de l'étape de valorisation énergétique a été étudiée comme voie de valorisation matière. Une activation physique à la vapeur d'eau a permis l'obtention de matériau dont la surface spécifique s'étend entre 600 et 800 m².g⁻¹. Le besoin grandissant en termes de matériaux dépolluants (capables de retenir certains corps indésirables) permet d'envisager un bilan économique intéressant pour cette voie.

L'étude de ces trois points a finalement contribué à répondre à la problématique générale de l'étude en proposant des voies de valorisation de différentes natures.

Page blanche

5. Références bibliographiques

- Adinata D., Wan Daud W. M. A. et Aroua M. K., (2007)**, Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃, *Bioresource Technology*, **98**, 145-149.
- Ahmad A. L., Loh M. M. et Aziz J. A., (2007)**, Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption, *Dyes and Pigments*, **75**, 263-272.
- Allen S. J., Whitten L. et McKay G., (1998)**, The production and characterisation of activated carbons: A review, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, **6**, 231-261.
- Carrott P. J. M. et Ribeiro Carrott M. M. L., (2007)**, Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource technology*, **98**, 2301-2312.
- Chaney N. K., Ray A. B. et John A. S., (1923)**, The Properties of Activated Carbon Which Determine Its Industrial Applications, *Industrial & Engineering Chemistry*, **15**, 1244-1255.
- Chang C.-F., Chang C.-Y. et Tsai W.-T., (2000)**, Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam, *Journal of Colloid and Interface Science*, **232**, 45-49.
- Chen C., Zhao P., Huang Y., Tong Z. et Li Z., (2013)**, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Eucalyptus Sawdust I. Activated by NaOH, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **23**, 1201-1209.
- Chuah T. G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S. et Thomas Choong S. Y., (2005)**, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination*, **175**, 305-316.
- Crini G., (2006)**, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, **97**, 1061-1085.
- Dąbrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z. et Barczak M., (2005)**, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, *Chemosphere*, **58**, 1049-1070.
- Das D. D., Mahapatra R., Pradhan J., Das S. N. et Thakur R. S., (2000)**, Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Activated Cow Dung Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, **232**, 235-240.
- Daud W. M. A. W., Ali W. S. W. et Sulaiman M. Z., (2000)**, The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, *Carbon*, **38**, 1925-1932.
- Demiral H., Demiral İ., Karabacakoglu B. et Tümssek F., (2011)**, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 206-213.
- Dias J. M., Alvim-Ferraz M., Almeida M. F., Rivera-Utrilla J. et Sánchez-Polo M., (2007)**, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *Journal of Environmental Management*, **85**, 833-846.
- Díaz-Díez M. A., Gómez-Serrano V., Fernández González C., Cuerda-Correa E. M. et Macías-García A., (2004)**, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods, *Applied Surface Science*, **238**, 309-313.
- El-Hendawy A.-N. A., Samra S. et Girgis B. ., (2001)**, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **180**, 209-221.
- Erdoğan S., Önal Y., Akmil-Başar C., Bilmez-Erdemoğlu S., Sarıcı-Özdemir Ç., Köseoğlu E. et İçduygu G., (2005)**, Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation, *Applied Surface Science*, **252**, 1324-1331.
- Fan M., Marshall W., Daugaard D. et Brown R. ., (2004)**, Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover, *Bioresource Technology*, **93**, 103-107.
- Gan Q., Allen S. J. et Matthews R., (2004)**, Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics, *Waste Management*, **24**, 841-848.

- Girgis B. S. et El-Hendawy A.-N. A., (2002)**, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, **52**, 105-117.
- Girgis B. S., Khalil L. B. et Tawfik T. A. M., (2002)**, Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue Under Steam Pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, **9**, 105-113.
- Guo J. et Lua A. C., (1999)**, Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **32**, 111-117.
- Guo J., Xu W. S., Chen Y. L. et Lua A. C., (2005)**, Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄, *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 285-290.
- Heschel W. et Klose E., (1995)**, On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon, *Fuel*, **74**, 1786-1791.
- Inagaki M., (2009)**, Pores in carbon materials-importance of their control, *New Carbon Materials*, **24**, 193-232.
- Ioannidou O. et Zabaniotou A., (2007)**, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 1966-2005.
- Khezami L. et Capart R., (2005)**, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, **123**, 223-231.
- Kiliç M., Apaydın-Varol E. et Pütün A. E., (2012)**, Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄, *Applied Surface Science*, **261**, 247-254.
- Kühl H., Kashani-Motlagh M. M., Mühlen H.-J. et Heek K. H. Van, (1992)**, Controlled gasification of different carbon materials and development of pore structure, *Fuel*, **71**, 879-882.
- Linares-Solano A., Salinas-Martinez de Lecea C., Cazorla-Amoros D. et Martin-Gullon I., (2000)**, Porosity development during CO₂ and steam activation in a fluidized bed reactor, *Energy & fuels*, **14**, 142-149.
- McBain J. W. et Sessions R. F., (1935)**, Activation of Redwood and Ash-free Sugar Charcoal in a Current of Air., *The Journal of Physical Chemistry*, **40**, 603-611.
- Minkova V., Marinov S., Zanzi R., Björnbom E., Budinova T., Stefanova M. et Lakov L., (2000)**, Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide, *Fuel Processing Technology*, **62**, 45-52.
- Minkova V., Razvigorova M., Björnbom E., Zanzi R., Budinova T. et Petrov N., (2001)**, Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass, *Fuel Processing Technology*, **70**, 53-61.
- Mohan D. et Pittman Jr. C. U., (2006)**, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 762-811.
- Mohanty K., Jha M., Meikap B. C. et Biswas M. N., (2005)**, Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Science*, **60**, 3049-3059.
- Montes-Morán M. A., Suárez D., Menéndez J. A. et Fuente E., (2004)**, On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview, *Carbon*, **42**, 1219-1225.
- Ould-Idriss A., Stitou M., Cuerda-Correa E. M., Fernández-González C., Macías-García A., Alexandre-Franco M. F. et Gómez-Serrano V., (2011)**, Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄, *Fuel Processing Technology*, **92**, 261-265.
- Pastor-Villegas J. et Duran-Valle C. J., (2002)**, Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose, *Carbon*, **40**, 397-402.
- Patrick J. W., (1995)**, Porosity in carbons: characterization and applications, ed. Edward Arnold London.
- Pietrzak R., (2009)**, XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal, *Fuel*, **88**, 1871-1877.

- Plaza M. G., Pevida C., Arias B., Feroso J., Rubiera F. et Pis J. J., (2009)**, A comparison of two methods for producing CO₂ capture adsorbents, *Energy Procedia*, **1**, 1107-1113.
- Radovic L. R., Moreno-Castilla C. et Rivera-Utrilla J., (2001)**, Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and physics of carbon* 227-406.
- Raymundo-Piñero E., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Find J., Wild U. et Schlögl R., (2002)**, Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin, *Carbon*, **40**, 597-608.
- Rodriguez-Reinoso F. et Molina-Sabio M., (1992)**, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, **30**, 1111-1118.
- Savova D., Apak E., Ekinci E., Yardim F., Petrov N., Budinova T., Razvigorova M. et Minkova V., (2001)**, Biomass conversion to carbon adsorbents and gas, *Biomass and Bioenergy*, **21**, 133-142.
- Sudaryanto Y., Hartono S. B., Irawaty W., Hindarso H. et Ismadji S., (2006)**, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, **97**, 734-739.
- Tancredi N., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J. et Rodríguez J. J., (1996)**, Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood, *Fuel*, **75**, 1701-1706.
- Tay T., Ucar S. et Karagöz S., (2009)**, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 481-485.
- Tennant M. F. et Mazyck D. W., (2003)**, Steam-pyrolysis activation of wood char for superior odorant removal, *Carbon*, **41**, 2195-2202.
- Vanreppelen K., Kuppens T., Thewys T., Carleer R., Yperman J. et Schreurs S., (2011)**, Activated carbon from co-pyrolysis of particle board and melamine (urea) formaldehyde resin: A techno-economic evaluation, *Chemical Engineering Journal*, **172**, 835-846.
- Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K. and Vassileva C.G., (2013a)**, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, **105**, 40-76.
- Wigmans T., (1989)**, Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, **27**, 13-22.
- Yorgun S., Vural N. et Demiral H., (2009)**, Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **122**, 189-194.
- Zulkarnain Z., Hussien M. Z. et Badri M., (1992)**, Activated Carbon from Mangrove Wood (*Rizophora apiculata*): Preparation and Characterization, *Pertanika*, **1**, 169-177.

Page blanche

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

[In managing our resources and in sustainable development, we plant the seeds of peace.]

Wangari MAAHTAI
Biologiste, militante politique et écologiste kényane (1940 - 2011)
Prix Nobel de la paix 2004

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis de répondre aux objectifs fixés au début du rapport. Ils confirment ainsi la faisabilité du procédé envisagé à travers les différentes voies de valorisation envisagées. Parmi les différents points abordés, l'étude en question a permis :

- ✓ De déterminer les paramètres de pyrolyse à basse température permettant d'optimiser l'élimination de l'azote du matériau initial tout en conservant un maximum de matière et d'énergie. A l'échelle du laboratoire, les température et durée de traitement retenus sont [275°C ; 11mn],
- ✓ De vérifier le point précédent à travers la mise au point de différentes méthodes d'analyses (infrarouge, chromatographie, élémentaire, Kjeldahl, etc...) et ainsi d'aider à la compréhension du devenir de l'élément azote lors de la transformation,
- ✓ De proposer un modèle mathématique permettant de prédire le comportement du revêtement de sol stratifié lors de sa dégradation thermique (sous pyrolyse à basse température),
- ✓ De s'assurer de la transférabilité des résultats obtenus à une échelle supérieure avec la mise en place d'un dispositif permettant un traitement en semi-continu,
- ✓ D'optimiser la récupération énergétique sous forme de gaz par une pyrolyse à haute température (1000°C) du matériau dépollué en limitant considérablement les émissions d'espèces azotés (polluantes).
- ✓ De valider la voie de valorisation matériau en proposant la fabrication de panneaux de particules, à partir de revêtement de sol stratifié dépollué et de résines écologiques, qui répondent aux normes en vigueur,
- ✓ D'approuver la possibilité de production de charbons actifs à partir des résidus carbonés solides issus de la valorisation énergétique, avec des matériaux dont la surface spécifique est comprise entre 600 et 800 m².g⁻¹.

Pour compléter ces travaux, dans un objectif d'amélioration du procédé proposé, l'auteur suggère les quelques points suivants :

- L'étude de l'augmentation de la ressource par des essais similaires réalisés sur d'autres types de déchets azotés contenant de la biomasse ainsi que celle à partir d'un mélange de ces matériaux pour vérifier si l'optimisation reste valable dans ces nouvelles conditions. L'étude mentionnée à plusieurs reprises dans le rapport concernant les panneaux de particules permet d'ores et déjà de confirmer à ce sujet l'incorporation possible de ces derniers,
- Compléter l'étude du devenir de l'azote avec la mise en place de méthodes de quantification des condensables (azotés notamment) et de l'ensemble des gaz incondensables azotés. L'analyse par chromatographie ionique de ces condensables en solution peut être envisagée ainsi qu'une combustion des gaz de pyrolyse suivi d'une quantification des différents oxydes (d'azote) formés,
- La conception et le développement d'un dispositif permettant une récupération d'énergie à une échelle supérieure à celle du laboratoire,
- La diversification de la gamme de formulations et de tests des panneaux de particules fabriqués à partir de revêtement de sol stratifié dépollué,
- L'optimisation de la phase de valorisation matériau indépendamment de celle de valorisation énergétique,
- L'étude des phénomènes à l'origine de l'attaque du quartz (réacteur et nacelle) observée lors de l'activation des matériaux issus de la phase de valorisation énergétique,
- L'intégration des gaz issus de l'étape de dépollution dans la phase de valorisation matière du procédé proposé. Les composés azotés renfermés sont effectivement susceptibles d'améliorer les caractéristiques des charbons actifs par des modifications d'ordre physico-chimique à travers des procédés d'amination ou d'ammonoxidation.

Ces quelques points pourront être intégrés dans le cadre d'études futures concernant les différentes voies de valorisation proposées dans le schéma général du procédé.

Page blanche

Page blanche

Résumé / Abstract

VALORISATIONS ENERGETIQUE ET MATIERE DU REVETEMENT DE SOL STRATIFIE PAR PYROLYSE/GAZEIFICATION

Depuis quelques temps, les enjeux énergétiques ne cessent d'apparaître en tête de liste des préoccupations actuelles pour l'avenir. La fin annoncée des énergies fossiles, à l'origine de 80% de celle que nous consommons aujourd'hui, s'accompagne naturellement par la recherche d'alternatives pour subvenir aux besoins futurs. L'intégration d'une dimension environnementale pour la mise en œuvre d'un développement durable met clairement en avant les atouts des énergies dites renouvelables qui concernent de nos jours moins de 15% de la production mondiale. Le travail proposé ici s'inscrit dans ce cadre de recherche et de proposition de sources d'énergies primaires renouvelables avec l'étude de valorisation de déchets contenant de la biomasse et plus particulièrement du cas du revêtement de sol stratifié.

Parmi les diverses voies de valorisation actuelles, l'incinération avec l'ensemble des autres déchets reste le plus usité. L'inconvénient majeur réside dans la nécessité de traitement des fumées qui s'avère relativement coûteux. Il semblerait donc judicieux d'envisager une autre issue de valorisation.

Le procédé proposé fait apparaître les trois étapes suivantes :

- Une étape de prétraitement par pyrolyse à basse température (275°C) assurant une séparation des éléments azotés (précurseurs susceptibles de conduire à la formation de polluants) en altérant au minimum le matériau en vue d'une récupération maximale d'énergie lors de l'étape suivante.
- Une étape de valorisation énergétique, qui constitue le centre du procédé, par une pyrolyse à haute température (1000°C). L'énergie est obtenue par l'intermédiaire du gaz de synthèse.
- Une étape de valorisation matière sous deux aspects avec l'obtention de produits à valeur ajoutée (panneaux de particules et charbons actifs) dont l'entrée dans le bilan économique global d'une installation industrielle pourrait s'avérer intéressante.

Mots clés : déchets biomasse azotés, valorisations énergétique et matière, pyrolyse, gazéification, charbons actifs, recyclage.

ENERGY AND MATERIAL RECOVERY FROM WOOD LAMINATED FLORING THROUGH PYROLYSIS/GASIFICATION PROCESS

Since a few years, energy challenges are appearing at the top of the list of the current concerns for the future. The forecasted end of fossil fuels, at the origin of 80% of currently consumed energy, is obviously accompanied by research about alternatives to provide for the future needs. The integration of an environmental care concerning the implementation of a sustainable development puts clearly ahead the assets of renewable energies which constitutes nowadays less than 15% of the worldwide production. Work suggested here deals with this scope of research and proposal for renewable primary energy sources with the recovery study of waste containing biomass and more precisely the case of laminated flooring.

Among the various current recovering ways, incineration with the whole waste remains the most used one. The main drawback deals with the need for smoke treatment, the cost of which can be really high. It would thus seem to be judicious to look for another recovering issue.

The suggested process is divided in the three following steps:

- A pretreatment step through low temperature pyrolysis (275°C) making it possible a nitrogenous components separation of the elements (precursor able to form pollutants species) in deteriorating the fuel the less as possible to provide a maximum energy recovery in the following stage.
- An energy recovery step, which constitutes the main goal of the process, through a high temperature pyrolysis (1000°C). Energy is recovered via syngas.
- A material recovery step through two aspects in order to produce added-value material (particle boards and activated carbon), the consideration of which in the global economic assessment of an industrial installation could be interesting.

Key words: biomass nitrogenous wastes, energy and material recoveries, pyrolysis, gasification, activated carbons, recycling.