



THÈSE

En vue de l'obtention du Diplome de Doctorat

Présenté par : SIDI YACOUB Bouchra

***Évaluation de la caractérisation de composés de
biomasse lignocellulosique
Par des méthodes d'investigation « criblage »***

Faculté de : **CHIMIE.**
Département de : **CHIMIE PHYSIQUE**
Domaine : **SCIENCES ET TECHNOLOGIES**
Filière : **GENIE DES PROCÉDES**
Intitulé de la formation : **CHIMIE INDUSTRIELLE ENVIRONNEMENTALE**

Devant le Jury composé de :

Mr. Hadjel Mohamed	Pr. <i>Président</i>	Univ.Sci.Tech.Oran.Mohamed BOUDIAF.
Mr SASSI Mohamed	Pr. <i>Examineur</i>	Univ.Oran.1.
Mr DAAOU Mortada	Pr. <i>Examineur</i>	Univ.Sci.Tech.Oran.Mohamed BOUDIAF.
Mr BOUNACEUR Boumediene	Pr. <i>Examineur</i>	Univ.Oran.1
Mr. BELKADI Mohamed	Pr. <i>Directeur</i>	Univ.Sci.Tech.Oran.Mohamed BOUDIAF.
Mme María del Rocío Rodríguez Barroso	Pr. <i>Invité(e)</i>	Univ. Cadiz puerto Real.

Année Universitaire :2021/2022

Résumé

Actuellement, l'utilisation des énergies renouvelables est proposée comme alternative énergétique, afin d'atténuer la forte dépendance des sources d'énergie conventionnelles, la plupart non renouvelables. Parmi les différents types d'énergies renouvelables, les plus intéressantes sont celles liées à l'utilisation énergétique de la biomasse. Notamment la transformation de différentes biomasses résiduelles telles que les sous-produits de l'industrie agro-alimentaire, une alternative est actuellement à l'étude, les études et la mise en œuvre de la faisabilité technique et économique à l'échelle mondiale. Les dernières utilisations bio-économiques de la biomasse s'appliquent à la production de produits chimiques, de plastiques et de produits pharmaceutiques biologiques.

La production de carburants renouvelables dépend du type de biomasse lignocellulosique ; la principale caractéristique des sous-produits de l'industrie agro-alimentaire est la teneur en lignocellulosique, principalement composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Une des difficultés dans la caractérisation de ces composants est la méthodologie élémentaire qui nécessite de nombreuses heures d'analyse et un coût élevé des réactifs. C'est pourquoi une méthode alternative est nécessaire pour fournir des données en moins de temps et d'analyse des coûts. Cela permettrait d'améliorer la détermination du devenir du type de biomasse une fois connue sa composition lignocellulosique.

Cette thèse de doctorat porte sur l'utilisation de méthodes de criblage (ATG couplées à FTIR, SEM et analyse élémentaire) pour déterminer la composition lignocellulosique de différents types de sous-produits issus de la fabrication agro-alimentaire. De plus, ces méthodes seront comparées aux normes ASTM pour la détermination des fibres.

Mots clés : Biomasse, ASTM, cellulose, lignine, hémicelluloses, SEM, FT-IR, TGA, Liquide ionique

ABSTRACT

Currently the use of renewable energy is proposed as an energy alternative, in order to alleviate the strong dependence of conventional sources of energy, most non-renewable. Among the various types of renewable energy, the most interesting are those related to the energy use of biomass. Including the transformation of different residual biomasses such as byproducts of the food industry, an alternative is currently under investigation, studies and implement of the technical and economic feasibility worldwide. The latest bio-economic uses of biomass apply to the production of chemicals, plastics and biological pharmaceuticals.

The production of renewable fuels depends on the type of lignocellulosic biomass; the main characteristic of the by-products of the food industry is the lignocellulosic content, mainly composed of cellulose, hemicellulose and lignin. One of the difficulties in the characterization of these components is the elementary methodology that requires many hours of analysis and a high cost of the reagents. That is why an alternative method is needed to provide data in less time and cost analysis. This would improve the determination of the fate of the type of biomass once known its lignocellulosic composition.

This doctoral thesis is focused on the use of screening methods (TG coupled with FTIR, SEM, and elemental analysis) to determine the lignocellulosic composition of different type of by-product coming from agro alimentary manufacture. In addition, these methods will be compared with ASTM standards for determination of fibres.

Keywords: Biomass, ASTM, cellulose, lignin, hemicelluloses, SEM, FT-IR, , TGA, Ionic liquid

الملخص

يُقترح حاليًا استخدام الطاقة المتجددة كبديل للطاقة ، من أجل التخفيف من الاعتماد القوي على مصادر الطاقة التقليدية ، ومعظمها غير متجددة. من بين الأنواع المختلفة للطاقة المتجددة ، الأكثر إثارة للاهتمام تلك المتعلقة باستخدام طاقة الكتلة الحيوية. بما في ذلك تحويل الكتل الحيوية المتبقية المختلفة مثل المنتجات الثانوية لصناعة الأغذية ، هناك بديل قيد البحث حاليًا ودراسات وتنفيذ الجدوى التقنية والاقتصادية في جميع أنحاء العالم. تنطبق أحدث الاستخدامات الاقتصادية الحيوية للكتلة الحيوية على إنتاج المواد الكيميائية والبلاستيك والمستحضرات الصيدلانية البيولوجية

يعتمد إنتاج الوقود المتجدد على نوع الكتلة الحيوية اللجنوسليلوزية. السمة الرئيسية للمنتجات الثانوية للصناعات الغذائية هي محتوى اللجنوسليلوز ، الذي يتكون بشكل أساسي من السليلوز ، والهيميسليلوز ، واللجنين. تتمثل إحدى الصعوبات في توصيف هذه المكونات في المنهجية الأولية التي تتطلب ساعات عديدة من التحليل وتكلفة عالية للكواشف. هذا هو السبب في الحاجة إلى طريقة بديلة لتوفير البيانات في وقت أقل وتحليل التكلفة. سيؤدي ذلك إلى تحسين تحديد مصير نوع الكتلة الحيوية التي كانت تُعرف سابقًا بتكوينها اللجنوسليلوز

تركز أطروحة الدكتوراه هذه على استخدام طرق الفحص الحراري الوزني إلى جانب مقاييس طيف تحويل فورييه ، ومجهر المسح الإلكتروني ، والتحليل الأولي لتحديد التركيب اللجنوسليلوزي لنوع مختلف من المنتجات الثانوية القادمة من التصنيع الغذائي الزراعي. بالإضافة إلى ذلك ، ستتم مقارنة هذه الطرق مع معايير الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد لتحديد الألياف

الكلمات المفتاحية: الكتلة الحيوية ، السليلوز ، اللجنين ، الهيميسليلوز ، المجهر الإلكتروني الماسح ، الطيف التحويلي للحرارة ، السائل الأيوني

Remerciement

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse et directeur de « Laboratoire de synthèse organique, physico-chimie, biomoléculaire, et environnement (LSPBE) d'Université de l'USTO (Algérie) » Mr, Mohamed BELKADI d'avoir accepté de diriger mes travaux de recherche, et de m'offrir une grande autonomie. Merci pour tout le temps que vous avez consacré aux multiples relectures et précieuses corrections de ce mémoire.

Ce travail de notre thèse s'inscrit dans le cadre d'élaboration (Programme de doctorat en ressources agroalimentaires) Département des technologies environnementales, Faculté des sciences marines et environnementales, Université de Cadix, Espagne conjointement avec « Laboratoire de synthèse organique, physico-chimie, biomoléculaire, et environnement (LSPBE) d'Université de l'USTO (Algérie)

Je suis particulièrement reconnaissante Mme María del Rocío Rodríguez Barroso ,directrice de laboratoire de technologie de l'environnement , Faculté des sciences marines et environnementales, Université de Cadix, Espagne pour son encadrement chaleureux, ses remarque éclairé et pour la confiance qu'elle m'a témoignée en m'accueillant au sien de son équipe .

Au doyen de la Faculté des sciences de la mer et de l'environnement, le professeur Dr. D. José M^a Quiroga Alonso, je le remercie de m'avoir ouvert les portes de son groupe de travail il y a trois ans, pour sa grande générosité et pour tout son soutien apporté à la réalisation de cette Thèse. De même, je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères au directeur du Département des technologies environnementales, le professeur Dr. D. Diego Sales Márquez, pour toute son aide.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury de cette thèse » Mr Hadjel Mohamed, Mr SASSI Mohamed, Mr DAAOU Mortada et Mr BOUNACEUR Boumediene qu'ils m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements aux équipes techniques de l'IS2M et du CERTE, J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler et interagir avec chacun d'entre vous. Que vous ayez été impliqués, de près ou de loin dans mes problématiques, vous avez toujours été prêts à échanger avec moi. Ces échanges ont été très formateurs et très enrichissants.

A titre personnel, je remercie mon chère mari ABELADER qui a su me soutenir, me supporter, m'encourager . . . pendant toute la durée de ma thèse et plus particulièrement durant les derniers mois de rédaction qui n'ont pas toujours été des plus agréables. Cette thèse et moi te devons beaucoup. Merci. Tu as été toujours à mes côtés et j'espère que tu seras à mes côtés pour beaucoup d'autres moments importants de ma vie.

À l'âme de mon père Abdelaziz, que Dieu ait son âme

À Abdelkader

À Ilyes & Nerdjes

À toute ma famille

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. ».

Albert Einstein

« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier. ».

Pierre Gilles De Gennes

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux	1
Listes des figures	1
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	6
1.1 ENERGIES RENOUVELABLES ET BIOMASSE.....	7
1.2 BIOMASSE, ENERGIE RENOUVELABLE	8
1.2.1 Définition	10
1.2.2 Composition.....	10
1.2.2.1 La Cellulose.....	13
1.2.2.1.1 Propriétés et utilisation.....	14
1.2.2.2 Les Hémicelluloses.....	14
1.2.2.3 La lignine :.....	15
1.2.2.3.1 Différents procédés d'isolement: les lignines industrielles	16
1.2.3 Filières de valorisation	17
1.3 LES PRINCIPALES VOIES D'UTILISATIONS ENERGETIQUES DE LA BIOMASSE.....	18
1.3.1 LA VOIE BIOCHIMIQUE.....	20
1.3.1.1 La fermentation.....	20
1.3.1.2 La transestérification.....	20
1.3.1.3 La digestion anaérobie (ou biométhanisation)	21
1.3.2 LA VOIE THERMOCHIMIQUE	22
1.4 Etude de la Pyrolyse des biomasses lignocellulosiques	23
1.4.1 Définition et généralités sur le processus de pyrolyse	23
1.4.1.1 La pyrolyse dite lente :	25
1.4.1.2 La pyrolyse rapide ou flash :.....	26
1.4.2 Mécanisme général de conversion	28
1.4.2.1 <i>Produits de pyrolyse</i>	29
1.4.2.1.1 Fraction gazeuse.....	29
1.4.2.1.2 Fraction liquide.....	30
1.4.2.2 Fraction solide	31
1.4.3 Influence des conditions opératoires sur les rendements des produits de pyrolyse	31
1.4.3.1 Influence de la température.....	31
1.4.3.2 Influence de la vitesse de chauffe	33
1.4.3.3 Influence de la nature de la biomasse.....	34
1.4.3.3.1 Conversion de la cellulose.....	34

1.4.3.3.2	Conversion de l'hémicellulose	35
1.4.3.3.3	Conversion de la lignine	37
1.5	CINETIQUE DES REACTIONS DE PYROLYSE	38
1.5.1	Schémas réactionnels et formulation des lois cinétiques.....	39
•	CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	44
•	MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	45
1.1	Introduction.....	45
1.2	Origine et propriétés des biomasses sélectionnées.....	45
1.2.1	Biomasse.....	45
1.2.2	Matériel de référence.....	46
1.2.3	Caractérisation des propriétés chimiques	46
1.2.4	Analyseur élémentaire CHNS/O.....	46
1.2.5	Caractéristiques techniques de l'équipement:.....	47
1.3	Analyse de la fibre par la méthode Van Soest.....	48
1.3.1	Composition chimique des résidus de biomasse	50
1.4	Caractérisation Géochimique	51
1.4.1	La Microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscope (SEM)	51
1.4.2	Diffraction des rayons X (DRX).....	52
1.5	Analyse thermique	54
1.5.1	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	54
1.5.1.1	Caractérisation des équipements.....	54
1.5.1.2	Logiciel de l'appareil STA 6000.....	55
1.5.1.3	Calibration de l'appareil	56
1.5.2	Essais préliminaires.....	56
1.5.2.1	Présentation et traitement des résultats	56
1.5.2.2	Principe Facteurs influençant des résultats thermogravimétriques.....	57
1.5.2.3	Influence de la vitesse de chauffe	57
1.5.2.4	Influence de la quantité d'échantillon.....	61
1.5.2.5	Effet de l'atmosphère du four	61
1.5.2.6	Effet de creuset	61
1.5.3	Conditions expérimentales	62
1.5.3.1	Préparation des échantillons.....	62
1.5.3.2	Protocole d'analyse thermogravimétrique	62
1.5.4	Spectroscopie infrarouge.....	62
1.5.4.1	Principe général.....	62
1.5.5	Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR)	63
1.5.5.1	Fonctionnement du spectromètre FT-IR.....	63

1.5.5.2	Résolution spectrale	66
1.6	Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier avec réflectance totale atténuée (FTIR-ATR).....	67
1.6.1	Principe	68
1.6.2	Avantages de la spectroscopie FT-IR	69
1.6.3	Mode d'opérateur :.....	69
1.7	Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (ATG-FTIR).....	70
1.7.1	Appareillage et protocole d'analyse	70
•	CHAPITRE 3: Résultats et discussions	72
1.1	Enquête approfondie sur la pyrolyse de la biomasse basée sur trois Composants	75
1.1.1	Introduction	75
1.1.2	Matériaux.....	75
1.1.3	Préparation des échantillons de biomasse synthétisés.	76
1.2	Analyse thermogravimétrique	77
1.2.1	Mélange d'hémicellulose et de cellulose :.....	78
1.2.2	Pyrolyse de trois composants dans TGA / FTIR.....	89
1.3	Caractérisation des RFM par FTIR-ATR :.....	91
1.4	Analyse des gaz émis lors de la pyrolyse du RFM par ATG-FTIR	93
1.5	Caractérisation des composants lignocellulosiques dans les déchets de pulpe de betterave épuisée	98
1.5.1	Introduction	98
1.5.2	Caractérisation selon Van Soest	98
1.5.3	FTIR de l'ESBP.....	99
1.5.4	Observation des différents échantillons préparés par (MEB).....	100
1.5.5	Analyse TG–DTG de l'ESBP et extraction avec la méthode Van Soest	102
1.5.6	Analyse TG-FTIR de l'ESBP.....	107
1.5.7	Comparaison des produits gazeux après chaque étape d'extraction Van Soest	109
1.6	Cinétique de décomposition thermique de ESBP : énergie d'activation avec analyse thermogravimétrique.....	113
1.7	Analyse cinétique	114
1.7.1	Conclusion.....	115
1.8	Caractérisation des déchets agro-alimentaires de dattes.....	116
1.8.1	Préparation des échantillons	117
1.8.2	Composants lignocellulosiques.....	117
1.8.3	Caractéristiques physico-chimiques des deux catégories de déchets des dattes	117
1.8.4	FTIR des déchets des dattes industrielles	118
1.8.5	Analyse thermogravimétrique (TG/DTG) du résidu des dattes (DN et GB)	119
1.8.6	Analyse des gaz émis (TGA–FTIR)	121

1.9	ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES BIOMASSES	122
1.9.1	VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DU COMPORTEMENT THERMIQUE	123
1.9.2	Analyse TGA des trois biomasses OSBTOP ,Alperoujo, Bagasse	123
1.9.3	Analyse des gazes émis lors de la pyrolyse des biomasses par ATG-FTIR.....	124
1.10	Liquide ionique pour la dissolution de la lignine.....	131
1.10.1	Extraction de la lignine de la liqueur noire kraft.....	134
1.10.2	Synthèse.....	134
1.10.3	Synthèse de DBUC 4 + Cl ⁻ , DBUC 6 + Cl ⁻ et DBUC 8 + Cl ⁻	134
1.10.4	Dissolution de la lignine précipitée de la liqueur noire kraft dans les liquides ioniques	135
1.11	Spectroscopie FT-IR	135
1.12	Analyse TG/DTG	136
1.12.1	Dissolution de la lignine-CO ₂ dans DBUC 4 ⁺ Cl ⁻ , DBUC 6 ⁺ Cl ⁻ et DBUC 8 ⁺ Cl ⁻	137
•	CONCLUSION GENERALE	141
•	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141
•	ANNEXES	154

Glossaires des acronymes

ATG ou TG : Analyse Thermogravimétrique

FTIR-ATR : spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée.

ATG-FTIR : Analyse thermogravimétrique couplée à un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier.

EGA : Analyse des gaz dégagés

DTG : Thermogravimétrie Différentielle

DTA : Analyse Thermique Différentielle

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

XRD : diffraction des rayons X

MS : Spectrométrie de masse

NDF : Résidu insoluble au détergent neutre

ADF : Résidu insoluble au détergent acide

ADL : Résidu insoluble à l'acide sulfurique

MEB : La Microscopie électronique à balayage

SEM : Scanning Electron Microscope

RFM : trois matériaux de référence

ESBP : la pulpe de betterave sucrière épuisée

ESBPt1 : la pulpe de betterave sucrière épuisée (après traitement NDF)

ESBPt2 : la pulpe de betterave sucrière épuisée (après traitement ADF)

ESBPt3 : la pulpe de betterave sucrière épuisée (après ADL)

LI : Liquides Ioniques

DN : Datte deglat Nour

DG : datte Grbai

• Liste des tableaux

Tableau 1 : Analyses élémentaires de différentes biomasses(K. Raveendran, 1995)	12
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires des différentes transformations thermochimiques(Rapport ADEME, 2001)	23
Tableau 3 : Paramètres opératoires des différents types de pyrolyse	25
Tableau 4 : Effet de la température de pyrolyse sur les rendements en sous-produits à partir des différentes biomasses	32
Tableau 5 : Effet de la vitesse de chauffe sur les rendements des produits de pyrolyse	33
Tableau 6 : Variation des rendements des produits de la pyrolyse en fonction de la composition des différentes biomasses	38
Tableau 7 : Expressions utilisées pour la fonction $f(\alpha)$ [Conesa, 1995	42
Tableau 8:Matières premières utilisées RFM.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 9:Les valeurs de la décomposition thermique de Mélange RFM calculées à partir de la courbe ATG	79
Tableau 10:Les principaux groupes fonctionnels des trois composants Biomasse	92
Tableau 11: Analyse de la composition chimique de l'ESBP[(B. Sidi-Yacoub, 2019) (Meng Li, 2014)]	99
Tableau 12: Propriétés de pyrolyse obtenues en échantillons provenant de la séquence d'extraction Van Soest.....	106
Tableau 13:Paramètres cinétiques calculés pour la pyrolyse ESBP à 5, 10 et 20 °C/min.	115
Tableau 14:Composition biochimique des deux déchets des dattes DN et GB.....	117
Tableau 15:Les valeurs calculées du TG-DTG pendant la pyrolyse des échantillons	120
Tableau 16:Les valeurs calculées du TG-DTG pendant la pyrolyse des échantillons (BEER- OSBTOP et ALPERUJO)	123
Tableau 17:Teneur en eau des liquides ioniques DBUC 4 ⁺ Cl ⁻ , DBUC 6 ⁺ Cl ⁻ et DBUC 8 ⁺ Cl ⁻ Erreur ! Signet non défini.	
Tableau 18:Dissolution de lignine-CO ₂ dans [bmim] ⁺ Cl ⁻	138
Tableau 19:Comparaison de la distribution du poids moléculaire de la lignine de référence et de la lignine de référence dissoute dans DBUC 4 + Cl ⁻ – puis régénérée.....	140

• Listes des figures

Figure 1: Cycle du carbone incluant une phase de combustion de biomasse	9
Figure 2 : Analyses élémentaires de différentes biomasses (A.Donnot, Juillet 2004)	13
Figure 3 : Structure simplifiée du xylane (Rapport ADEME, 2001)	15
Figure 4 : Principaux constituants de la lignine	16
Figure 5 : Utilisation énergétique de la biomasse (B.V. Babu, 2003)	19
Figure 6 : Les différentes voies de valorisation énergétique du bois (Deglise, 2004)	22
Figure 7 : Produits issus de la pyrolyse de la biomasse et leurs utilisations	24
Figure 8 : Différentes étapes de l'opération de pyrolyse (Milne, 1987)	29
Figure 9 : Analyse thermogravimétrique de la pyrolyse de la cellulose pure ($2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) (Blin, 2014)	35
Figure 10 : Analyse thermogravimétrique de la pyrolyse de l'hémicellulose (vitesse de chauffe $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) (Blin, 2014)	36
Figure 11 : Analyse thermogravimétrique de la pyrolyse de la lignine (vitesse de chauffe : $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) (R. Casa, 2003)	37
Figure 12 : Dosi-fibre SELECTA unités de traitement à chaud (gauche) et à froid (droite)	48
Figure 13 : Techniques de préparation des échantillons pour les MEB	52
Figure 14 : Schéma représentatif de principe de la diffraction des rayons x	53
Figure 15 : Analyseur STA 6000 et Perkin Elmer	55
Figure 16 : Courbes ATG et DTG de décomposition de l'oxalate de calcium monohydrate	57
Figure 17 : Courbes ATG et DTG de pyrolyse des Biomasse avec variation de la vitesse de chauffage	59
Figure 18 : Courbes ATG et DTG de pyrolyse d'oxalate de calcium avec variation de la vitesse du chauffage.	60

Figure 19 : Courbes DTG pour les tests de pyrolyse de Biomasse avec variation de la masse de l'échantillon	61
Figure 20 : domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	63
Figure 21 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	64
Figure 22 : L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans	65
Figure 23 : Fréquences de vibration dans l'infrarouge(Keller, 1998)	66
Figure 24 : signaux spectraux espacés de d et leur interférogramme	67
Figure 25 : principe de la Réflexion totale atténuée ATR (diamant)	68
Figure 26 : SpectrumTM 100 FTIR Spectrometer, Perkin Elmer	70
Figure 27 : Spectrum 100 TM couplé avec une ligne de transfert TL 8000 a STA 6000 (ATG-FTIR)	71
Figure 28:Proportions des trois composants dans les échantillons de biomasse synthétiques	77
Figure 29:Courbes DTG de la pyrolyse des échantillons RFM. (a) mélange d'hémicellulose et de cellulose; (b) mélange d'hémicellulose et de lignine; (c) mélange de cellulose et de lignine; et (d) trois mélange de composants. (Q.Liu, 2011)	80
Figure 30:Courbes TGA et DTG de la pyrolyse de trois matériaux de référence avec une vitesse de chauffage de 10 °Cmin-1 (B. Sidi-Yacoub, 2019)	90
Figure 31:Spectres FTIR des trois composants typiques de la biomasse	91
Figure 32:des trois composent (1) cellulose, (2) Hémicellulose et (3) Lignine avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.	93
Figure 33:Spectres FTIR des volatils libérés lors de la pyrolyse des trois composants.	95
Figure 34 : Évolution des produits gazeux avec l'augmentation de la température lors de la pyrolyse de la RFM	97
Figure 35: Spectres FTIR de l'ESBP	100
Figure 36:Images MEB de la pulpe de betterave sucrière (a) brute, (b) ESBP _{t1} (C)ESBP _{t2}	101
Figure 37 : Courbes TG de pyrolyse ESBP avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min et séquence de traitement des échantillons par la méthodologie Van Soests : (ESBPt1) ; (ESBPt2); (ESBPt3)	103

Figure 38 : Courbes DT de pyrolyse ESBP avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min et séquence de traitement des échantillons par la méthodologie Van Soests : (ESBPt1) ; (ESBPt2); (ESBPt3)	103
Figure 39 : Le spectrogramme 3D de TG – FTIR de ESPB à la vitesse de chauffage de 10 °C/min. (a) Diagramme FTIR 3D, (b, c, d) Spectre FTIR pour les volatils à température maximale 233 °C, 341 °C et 700 °C, respectivement	107
Figure 40: Profils FTIR l'Evolution des composants volatils les plus importants avec une température croissante	108
Figure 41: Courbes de Gram-Schmidt de l'absorbance FTIR totale (a) et des principaux gaz dégagés pendant la séquence de Van Soest (b) traitement NDF (ESBPt1), (c) traitement ADF ESBPt2, (d) traitement ADL ESBPt3	112
Figure 42 : Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves for ESBP at heating rates of 5, 10 and 20 °C/min.	114
Figure 43: les spectre d'absorption FTIR-ATR de l'échantillon durésidu des dattes DN(deklet nour) et GR (garbai)	119
Figure 44: Courbes TG/DTG des échantillons de biomasse des dattes	119
Figure 45 : Courbes TG / DTG de pyrolyse OSBTOP ,Alperoujo, Bagasse, avec une vitesse de chauffage de 10 ° C min ⁻¹	124
Figure 46: Spectres FTIR des gaz émis obtenus lors la de pyrolyse OSBTOP ,Alperoujo, Bagasse, a T _m (°C)	125
Figure 47: Spectres FTIR des émis gaz (a) Bagasse, a T _m =225°C et (b) ALPERUJO a T _m =190°C	126
Figure 48: Spectre FTIR des gaz émis obtenus lors de la pyrolyses de la biomasse [(a) ALPERUJO tm=306°C, (b) BEER tm=290 °C; (c) OSBTOP tm=265°C]	128
Figure 49 : Spectre FTIR des gaz émis obtenus lors de la pyrolyses de la biomasse [(a) ALPERUJO T _m =367°C, (b) BEER T _m =353 °C; (c) OSBTOP T _m =332°C]	129
Figure 51 : Profils FTIR du produit gazeux issu de la pyrolyse des trois Biomasses	130
Figure 52: Spectres FT-IR pour la lignine-H ₂ SO ₄ et la lignine-CO ₂	136

Figure 53: Courbes des dérivées premières (DTG) des thermogrammes de DBUC 4 + Cl⁻, DBUC 6 + Cl⁻ et DBUC 8 + Cl⁻ 137

Figure 56: Interactions entre le liquide ionique et la lignine-CO₂ **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 57: DTG de lignine kraft-CO₂ et de lignine kraft-CO₂ dissoutes dans DBUC 4 + Cl⁻ puis régénérées 139

Figure 58: Répartition du poids moléculaire de la lignine de référence et de la lignine de référence dissoute dans DBUC 4 + Cl⁻ puis régénérée 140

• INTRODUCTION GENERALE

A partir de ces dernières années, considérant sérieusement les problèmes de pollution environnementale et économique mondiale, l'intérêt pour la recherche sur la valeur de la biomasse lignocellulosique d'origine biologique s'est accru. La biomasse agro-industrielle composée de résidus lignocellulosiques est une ressource bon marché, renouvelable, abondante et fournit une ressource naturelle unique pour une récolte bioénergétique à grande échelle et rentable. Pour élargir la gamme des ressources biologiques naturelles, des outils biotechnologiques en évolution rapide peuvent réduire les coûts de conversion et augmenter le rendement cible du produit d'intérêt. Dans ce contexte, la biotechnologie verte présente une approche prometteuse pour la valorisation énergétique de la plupart des résidus agricoles solides.(Anwar Zahid, 2014).La conversion des déchets en énergie, les déchets lignocellulosiques peut être effectuée à l'aide de procédés biochimiques, impliquant la production de bioéthanol par fermentation alcoolique, la production de biogaz par digestion anaérobie ou des procédés thermochimiques impliquant la pyrolyse, la gazéification et la combustion complète. Il existe différents auteurs qui utilisent ces technologies de transformation pour différents types de biomasse agro-industrielle ; comme production de biocarburants(Anwar Zahid, 2014)(STOA , 2013)(J.L. WERTZ, 2010); transformation de la biomasse en biogaz par des procédés de méthanisation de différents résidus, comme la betterave à sucre(Aboudi.K, 2015)(Buratti, 2009)(Sjöström, 1993)(Boulal, 2010)ou encore méthanisation de bagasse de bière (Michelle et al., 2012), ou de déchets d'huile d'olive ou de production d'olives de table (Orujo) (Tekin et Dalgıç, 2000 ; Borja, et al., 2002, 2005 ; Fantozzi et Buratti, , 2011 ; Conversano et al., 2015). D'autres études sur les biodéchets visaient la production de bioéthanol (Boulal, et al., 2010) et même des applications dans la production de charbons actifs (Gonzalez et al., 2009). D'autres études tentent d'isoler la lignine des biodéchets en utilisant des liquides ioniques et utilisent en parallèle d'autres techniques de criblage (Singh, S. et al., 2016 ; Shiliang et al., 2016 ; Alvarez et al ; 2017). Nombre de ces études concluent qu'il est nécessaire de connaître en détail le contenu lignocellulosique des déchets utilisés comme substrats afin d'optimiser les rendements du procédé de méthanisation.

Jusqu'à présent, de nombreuses études basées sur les principaux composants ont été menées, la plupart d'entre elles se concentrant sur le développement de modèles cinétiques pour prédire le comportement de la pyrolyse de la biomasse (Manya, et al., 2003 ; Yang et al, 2004 ; Orfao et al., 1999 ; Yan et al., 2005). La propriété de structure des trois composants s'est avérée influencer grandement sur les caractéristiques de pyrolyse (Tan et al 2005 ; Li et al. 2001). Des études plus récentes ont été trouvées qui utilisent des méthodes de criblage pour la caractérisation de la biomasse. Par exemple, dans la pulpe de sucre (Kaushik & Singh, 2011) plusieurs méthodes ont été appliquées : spectroscopie à transformée de Fourier (FT-IR) et diffraction des rayons X (XRD), stabilité thermique et logiciel d'analyse d'image pour la caractérisation des fibres par AFM, TEM et SEM. De même, QiuLing et al., 2008 ont étudié le mécanisme de pyrolyse de la lignine de différentes espèces de biomasse (Marcilla et al, 2009), en utilisant la combinaison de l'analyse thermogravimétrique (TGA) et de la spectrométrie d'infrastructure de transformation de Fourier (FTIR) d'algues et de sédiments (Rodríguez- Barroso et al., 2006, 2008, 2009, Oudghiri et al., 2014, Li et al. 2014, Zheng et al., 2012). Beaucoup plus récentes et d'intérêt actuel par des revues scientifiques à fort impact sont les études de pyrolyse de différents résidus de biomasse en utilisant la technique couplée (TGA-FTIR). Dans ceux-ci, la perte de poids est mesurée dans un TGA et les gaz développés sont détectés en ligne par FTIR, analysant l'influence de la température, notamment dans la distribution des produits gazeux. (Wu et al., 2016, Yang et al., 2007, 2006, 2005, Liu et al., 2011, Pasangulapati et al., 2012, Abdeldjalil et al., 2014).

L'utilisation des énergies renouvelables comme alternative énergétique est l'un des problèmes actuels les plus impactants. Parmi les différents types d'énergies renouvelables, l'une des plus intéressantes sont celles liées à l'utilisation énergétique des déchets biomasse, parmi lesquels figurent les sous-produits de l'industrie agroalimentaire, tels que les restes de fourrage-herbe-taille des jardins, rejets ligneux, etc.) ; Ils sont principalement composés de matière lignocellulosique. La biomasse peut être transformée en différentes formes d'énergie selon différents processus : combustion pour transformation en chaleur ; biogaz par digestion anaérobie ou procédés de gazéification ; biocarburants tels que l'éthanol ou le biodiesel) ; cogénération (production simultanée de vapeur et d'électricité).

Les processus qui peuvent être suivis pour effectuer cette transformation peuvent être divisés en processus physiques, physico-chimiques, thermochimiques et biologiques, et leur utilisation dépendra en grande partie de la composition lignocellulosique du résidu agro-industriel. Le problème est que le processus de métabolisme de ces composés est inconnu :

principalement la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, en particulier la lignine, qui est difficile à dégrader. L'une des difficultés de la caractérisation de ces composants est les méthodologies élémentaires et analytiques (Van Soest et al.; 1985) et (ANEOR.2009), qui nécessitent de nombreuses heures d'analyse et un coût élevé des réactifs. Ainsi, une partie des recherches récentes vise l'étude de ces composés et la recherche de méthodes alternatives permettant d'obtenir des données plus rapidement ; ce qui améliorerait la détermination du devenir du type de biomasse une fois connue sa composition lignocellulosique.

La lignine, principal composant aromatique de la biomasse lignocellulosique, est une ressource renouvelable abondante. Cependant, il a été généralement sous-utilisé comme flux de déchets dans la plupart des processus de bioraffinerie actuels et il est utilisé pour être brûlé pour générer de la chaleur (Singh.S, 2016). La solubilité relativement faible de la lignine dans la plupart des solvants de prétraitement reste l'un des plus grands défis de la valorisation de la lignine pour améliorer l'économie globale de la bioraffinerie. Il est donc possible de modifier chimiquement la lignine afin de lui donner de nouvelles propriétés. Ces changements nécessitent souvent une certaine dispersion et solubilisation de la lignine dans un solvant approprié.

De nombreux solvants organiques qui ont fait le succès de la chimie de la lignine, sont aujourd'hui considérés comme polluants et ne sont pas rentables. En effet, la plupart de ces solvants organiques sont inflammables, volatils, toxiques et non réutilisables. C'est pour ces raisons que l'industrie chimique est souvent mise en cause pour son implication dans la pollution et l'effet de serre. Grâce à la recherche, le secteur de la chimie peut désormais proposer de nouvelles solutions pour limiter les problèmes environnementaux. Une solution viable est la synthèse de solvants de type "liquide ionique" (Álvarez, 2017). Capable de dissoudre la lignine et d'agir comme moyen de dépolymérisation à haute température. Par conséquent, dans cette étude, il va également effectuer une étude d'évaluation de la lignine.

Les travaux de notre thèse s'inscrivent dans le cadre d'élaboration (Programme de doctorat en ressources agroalimentaires) Département des technologies environnementales, Faculté des sciences marines et environnementales, Université de Cadix, Espagne conjointement avec « Laboratoire de synthèse organique, physico-chimie, biomoléculaire, et environnement (LSPBE) d'Université de l'USTO (Algérie) ;

L'objectif de cette recherche concentre sur l'utilisation de méthodes de criblage (thermogravimétrie (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier par réflexion

totale atténuée (FTIR-ATR) et la combinaison de l'analyse thermogravimétrique et de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (ATG-FTIR), SEM et analyse élémentaire des fibres) pour déterminer la composition lignocellulosique de divers types de sous-produits de l'industrie agroalimentaire, typiques de la partie sud de l'Espagne (Pulpe de betterave, résidus de brasserie et d'olive) et du nord de l'Algérie (résidus de dattes).

Pour atteindre l'objectif global, nous avons établi les objectifs spécifiques ou partiels suivants: Revue bibliographique. Il a pour objectif de compiler la littérature la plus actuelle existante sur le sujet de thèse présentée axée sur les propositions techniques thermogravimétriques ATG-FTIR (interface d'analyse thermogravimétrique et spectre infrarouge) et diverses méthodes « Dosi-fibre, MEB, DRX », etc., de caractérisation de la biomasse fibreuse. .

- Déterminer la composition chimique des fibres (lignocellulosiques) à différents stades, en appliquant les normes ASTM. Analyse de l'analyse élémentaire (C, H, O, N).
- Caractérisation et analyse structurale de la biomasse et du matériau de référence avec d'autres techniques : MEB (microscope électronique à balayage), diffraction des rayons X (XRD).
- Mettre en place la méthodologie expérimentale. Sélectionnez et ajustez les conditions de fonctionnement des deux équipements ATG (analyseur thermogravimétrique) et FTIR (spectre infrarouge), pour une éventuelle identification et quantification du composé de fibres lignocellulosiques.
- Évalue la faisabilité d'utiliser l'analyse couplée (TG/FTIR) dans plusieurs résidus de biomasse pour l'estimation de la relation entre les courbes de dégazage et la composition des matériaux lignocellulosiques.
- Isoler la lignine de la biomasse à l'aide de liquides ioniques, les tests de dissolution de la lignine ainsi que la réduction de son poids moléculaire dans le liquide et les études ATG confirmeront l'élimination de la lignine pendant le processus de traitement chimique.

Nous avons décidé de présenter les résultats de notre travail en trois parties :

Le chapitre I rappelle les enjeux des marchés énergétiques et de l'augmentation de la consommation énergétique mondiale, avec une étude bibliographique des phénomènes mis en jeu lors de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Les mécanismes primaires de dégradation thermique des principaux constituants de la biomasse sont tout d'abord décrits.

Le chapitre 2 présente la partie expérimentale de notre travail. Les différentes ressources en biomasse utilisées sont d'abord décrites. Puis nous présentons les méthodes de criblage

(TG/FTIR couplées, DRX, SEM et analyse chimique) pour déterminer la composition lignocellulosique différentes techniques et méthodes utilisées en précisant leurs avantages et leurs inconvénients.

Le chapitre 3 Résultats et discussion : ce travail présente les principaux résultats expérimentaux obtenus et une discussion de ceux-ci :

- La caractérisation du comportement thermique par thermogravimétrie ;
Évalue la faisabilité d'utiliser l'analyse couplée (TG/FTIR) dans plusieurs résidus de biomasse pour l'estimation de la relation entre les courbes de dégazage et la composition des matériaux lignocellulosiques.

- **CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

1.1 ENERGIES RENOUVELABLES ET BIOMASSE

Le monde moderne s'est construit grâce à un accès facile à une énergie abondante. Or aujourd'hui cette énergie, du moins dans ses formes les plus exploitées, donne les premiers signes d'épuisement parallèlement à d'inquiétantes manifestations de pollution causées par son utilisation intensive. De là est née l'idée des énergies renouvelables afin de contrecarrer la menace d'une crise énergétique et de pallier si possible les retombées néfastes sur l'environnement de l'énergie polluante, avant tout celle tirée des combustibles fossiles.

Ces ressources en énergie se distinguent par un recours aux ressources locales (déchet organique, le vent, l'eau, etc.) par essence renouvelables et pour la plupart de loin moins polluantes que celles tirées des combustibles fossiles. Selon BP(compagnie britannique de recherche, d'extraction, de raffinage et de vente de pétrole)La production mondiale d'énergie en 2019, en progression de 12,1 % depuis 2009. Elle se répartissait en 33,1 % de pétrole, 27,0 % de charbon, 24,2 % de gaz naturel, 4,3 % de nucléaire et 11,4 % d'énergies renouvelables (hydroélectricité 6,4 %, éolien 2,2 %, biomasse et géothermie 1,0 %, solaire 1,1 %, agrocarburants 0,7 %).

Le Conseil européen de mars 2006 (Francis C. Beall, 1970)a demandé que l'Union Européenne (UE) joue un rôle de chef de file sur les énergies renouvelables et a demandé à la Commission de produire une analyse sur la façon de promouvoir davantage les sources d'énergies renouvelables à long terme, notamment en portant leur part dans la consommation intérieure brute à 15 % d'ici 2015. Le Parlement européen a appelé de ses vœux, à une majorité écrasante, un objectif de 25 % pour la part des sources d'énergies renouvelables dans la consommation globale d'énergie de l'UE d'ici 2020(Roberts, 1970).

D'après le rapport de 2018 de l'Agence Internationale de l'Énergie, les énergies renouvelables représentent 16.4% de la consommation finale d'énergie dans le monde. C'est environ 1% de plus qu'en 1990 (15.5%). En regardant ces chiffres, on pourrait se dire que la progression des énergies renouvelables dans le monde est très faible : moins de 1% en plus de 25 ans.

Les prévisions de consommation d'énergie sont nombreuses et parfois très divergentes. La consommation d'énergie pourrait augmenter d'environ 10 à 30% d'ici 2020 (soit un passage de 12,5 milliards de tep actuellement à une fourchette allant de 13 à 15 milliards de tep) et pourrait doubler en 2050 (Antal, 1983). Les pays industrialisés consomment aujourd'hui les trois quarts de l'énergie disponible avec une population qui ne représente que le quart de la population mondiale, tandis que les pays émergents devraient, à l'horizon 2020, en consommer plus de la moitié.

Les énergies renouvelables constituent historiquement les premières sources d'énergies utilisées par les hommes : jusqu'à la fin du XVII^{ème} siècle, le bois était l'énergie la plus utilisée.

Aujourd'hui, elles connaissent un renouveau grâce à des évolutions technologiques qui ont permis de diminuer les coûts de production et de réduire certains de leurs défauts : ces énergies sont souvent trop intermittentes et peu intenses. Elles servent surtout à la production d'électricité mais participent également à la production de chaleur et peuvent produire des carburants (Antal, 1983).

1.2 BIOMASSE, ENERGIE RENOUVELABLE

La biomasse est reconnue comme une source d'énergie propre et renouvelable possédant un potentiel important pour remplacer, sur le marché de l'énergie, les combustibles fossiles conventionnels. A la différence des autres énergies renouvelables, la biomasse libère lors de son utilisation (par combustion) du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Cependant, cette combustion ne rejette dans l'atmosphère que ce que la plante y avait puisé lors de la croissance par photosynthèse. Un équilibre est obtenu et le bilan théorique sur le dioxyde de carbone produit est donc neutre : l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie rentre dans le cycle naturel du carbone (fig 1), ce qui fait de la biomasse une source d'énergie renouvelable.

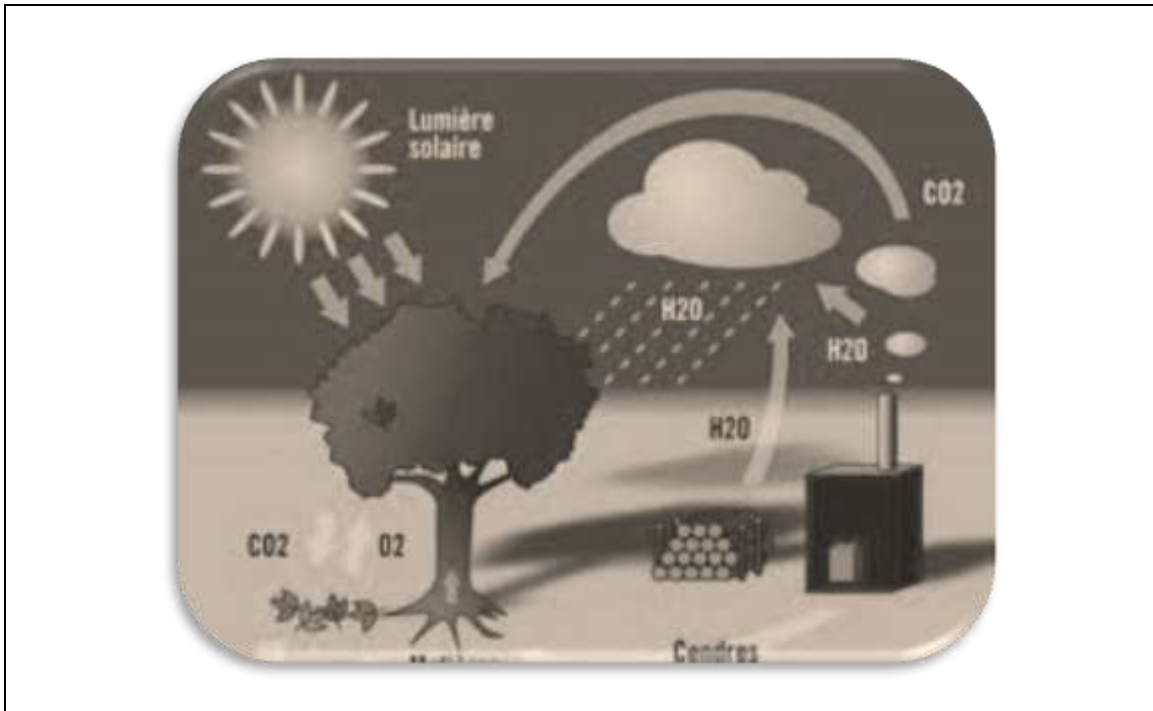


Figure 1: Cycle du carbone incluant une phase de combustion de biomasse

La biomasse est en abondance et se place comme troisième source d'énergie après le pétrole et le charbon [5-6]. Le gisement mondial de biomasse est suffisamment important pour permettre sans problème une utilisation énergétique à grande échelle, en substitution de combustibles fossiles. En effet, les terres émergées (soit 148Mkm²) produisent 140Gt de matière organique chaque année, soit un potentiel énergétique mondial de 61,3Gtep.

Les océans (326Mkm²) produisent de leur côté 32,6Gt de biomasse avec un potentiel énergétique mondial de 17,9 Gtep. Le total (79,2Gtep mondial/annuel) fait donc environ 8 fois la consommation mondiale annuelle d'énergie primaire. Sur ce total, on prélève chaque année 2,1Gtep pour l'alimentation (dont ¼ de céréales), 0,4Gtep pour bois et papier, 1,3Gtep pour l'énergie (à 80% pour le bois de feu), soit un total prélevé de 3,8Gtep (6% du total). Selon l'AIE (Agence Internationale de l'Energie), l'objectif à moyen terme serait de prélever 4,9Gtep ; prélever plus impliquerait une accélération de la déforestation et de l'érosion des sols.

1.2.1 Définition

Le terme biomasse signifie au sens large la masse totale des organismes vivants présents dans un milieu naturel donné. Depuis le premier choc pétrolier, en 1973, ce concept s'applique aux produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques. En somme, il s'agit de l'ensemble de la matière organique d'origine végétale, animale ainsi que ses produits issus de différentes transformations (les déchets organiques).

1.2.2 Composition

La biomasse est constituée majoritairement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (V. Kirubakaran, 2008). (K. Raveendran, 1995) ont reporté la composition de 13 biomasses végétales différentes (tableau I.) ou la formule chimique générale de chacune est représentée comme suit : $C_xH_yO_z$ (les coefficients x, y et z sont calculés pour chaque biomasse). Les valeurs moyennes pour chaque grandeur ont été rajoutées dans la dernière ligne du tableau 1. En comparant ces valeurs moyennes à celles des biomasses individuelles, il est évident que ces coefficients sont proches dans tous les cas.

Comparativement aux principaux combustibles d'origine fossile, les teneurs importantes en oxygène des biomasses ont la particularité de baisser le pouvoir calorifique. En outre, lors de la pyrolyse, l'oxygène de la biomasse se retrouve en grande partie dans les huiles, limitant de fait leur qualité pour une utilisation comme carburant moteur.

L'azote quant à lui peut induire des niveaux de NO_x dans les fumées de combustion supérieurs aux normes tolérées, mais c'est surtout la composition des cendres de biomasse qui peut être à l'origine des plus fortes contraintes (Rapport ADEME, 2001) Le taux de cendres des déchets agricoles s'étale entre 10 et 15% (Energy research Centre of the Netherlands, 2003). Ainsi, particulièrement pour des produits ligneux autres que le bois, les cendres de la biomasse contiennent de nombreux minéraux, plus ou moins volatils selon les niveaux de températures des traitements, qui peuvent se retrouver dans les fumées. C'est le cas notamment des produits dérivés du chlore. Ces produits outre les problèmes d'émissions peuvent être à l'origine de corrosions importantes et d'attaques des parties métalliques et réfractaires. Enfin la présence en abondance des produits alcalins dans ces cendres abaisse considérablement le point de fusion de ses dernières et est à l'origine de dépôts dans les réacteurs ou sur les tubes de fumées des chaudières, par

exemple, voire du blocage de grille dans les foyers par suite de formation de cendres agglomérées. La matière inorganique (cendres) fait donc aussi partie de la composition de la biomasse, avec un pourcentage variant de moins de 1% dans le bois à 15% dans la biomasse herbacée (F.A. Agblevor, 1995) et plus de 25% dans certains résidus agricoles (C. Di Blasi G. S., 1999). Le potassium, calcium, sodium, silicium, phosphore et le magnésium sont les principaux constituants des cendres. Le chlore est aussi trouvé dans des concentrations significatives dans la biomasse herbacée (B.M. Jenkins R. B., 1996)(B.M. Jenkins L. B., 1998).

Nous ne considérons dans ce travail que la biomasse lignocellulosique, objet de nos recherches. En ce qui concerne les principaux constituants organiques de la biomasse : cellulose, lignine et hémicellulose, leurs proportions peuvent être extrêmement variables en fonction de l'espèce végétale, de l'âge et des conditions de croissance [(McKendry, 2002)-(H.B. Goyal, 2008)]. Dans la biomasse, la cellulose constitue la fraction la plus large, suivie de l'hémicellulose, la lignine, les cendres,... [(Bridgewater, 1999),(F.D. Ana Rita, 1996)]. Seule la lignine pose quelques problèmes lors des réactions de conversion thermo-chimique. En effet, composé le plus stable thermo-chimiquement (même si sa décomposition thermique démarre plus tôt que la cellulose) la lignine est à l'origine des fractions les plus lourdes dans les huiles de pyrolyse, les goudrons et les aérosols. Les usages de la biomasse reposent sur la connaissance précise de la composition chimique de la matière première : sucres, cellulose, hémicellulose, lignines, minéraux, ...

Tableau 1 : Analyses élémentaires de différentes biomasses(K. Raveendran, 1995)

N°	Biomasse	Analyse (%)				PCS ^a (MJ/kg)	Densité (kg/m ³)	x ^b	y ^b	z ^b
		C	H	N	O					
1	Bagasse	43,8	5,8	0,4	47,1	16,29	111	3,65	5,8	2,94
2	Fibre de noix de coco	47,6	5,7	0,2	45,6	14,67	151	3,97	5,7	2,85
3	Coquille de noix de coco	50,2	5,7	0,0	43,4	20,50	661	4,18	5,7	2,71
4	Moelle de fibre	44,0	4,7	0,7	43,4	18,07	94	3,67	4,7	2,71
5	Épi de maïs	47,6	5,0	0,0	44,6	15,65	188	3,97	5,0	2,79
6	Maiségrappe	41,9	5,3	0,0	46,0	16,54	129	3,49	5,3	2,88
7	Déchets de genièvre de coton	42,7	6,0	0,1	49,5	17,48	109	3,56	6,0	3,10
8	Coquille d'arachide	48,3	5,7	0,8	39,4	18,65	299	4,03	5,7	2,46
9	Cosse de millet	42,7	6,0	0,1	33,0	17,48	201	3,56	6,0	2,06
10	Cosse de riz	38,9	5,1	0,6	32,0	15,29	617	3,24	5,1	2,00
11	Paille de riz	36,9	5,0	0,4	37,9	16,78	259	3,08	5,0	2,37
12	Bois de Subabul	48,2	5,9	0,0	45,1	19,78	259	4,02	5,9	2,82
13	Paille de blé	47,5	5,4	0,1	35,8	17,99	222	3,96	5,4	2,24
	Moyenne	44,6	5,5	0,3	41,8	17,32	253,84	3,72	5,49	2,61

^a PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur

^b : Coefficients de la formule chimique de la biomasse (C_xH_yO_z)

1.2.2.1 La Cellulose

Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est constamment associée aux hémicelluloses ; le complexe cellulose-hémicellulose prend alors le nom d'holocellulose. Ce polyholoside à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ est caractérisé par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranoses constituant une chaîne de cellulose (Figure 2) [(Chang, 2007),(J.B. Wooten, 2004)]. La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge [(Sjöström, 1993)]. Elle se présente sous la forme de micro fibrilles de 2 à 6 nm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 nm et de longueur infinie.

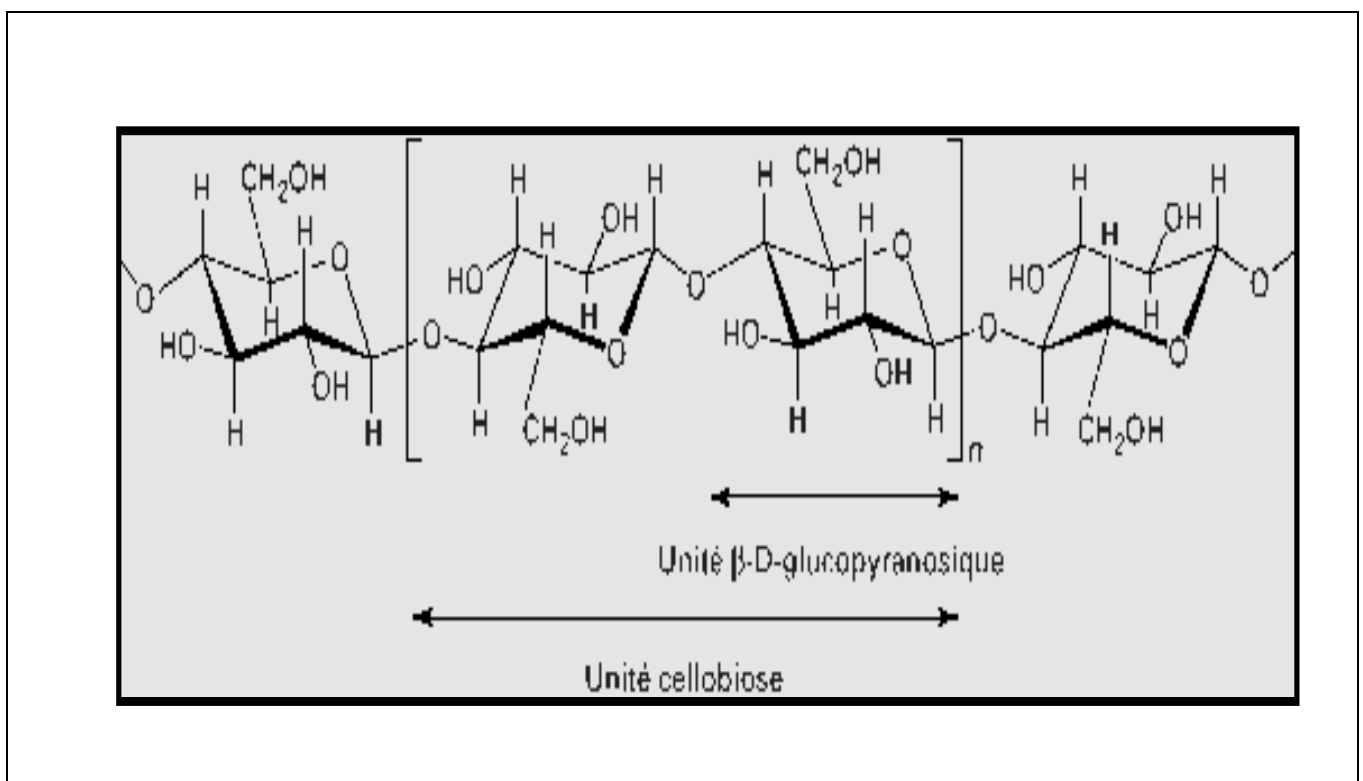


Figure 2 : Analyses élémentaires de différentes biomasses (A.Donnot, Juillet 2004)

1.2.2.1.1 Propriétés et utilisation

La cellulose avec ses trois fonctions hydroxyles par unité gluco-pyranose est sensible à l'eau, dégradable et d'une grande réactivité chimique. Il existe deux types d'eau en interaction avec la cellulose : l'eau libre et l'eau liée. L'eau libre correspond à l'eau retenue par capillarité par les fibres de cellulose, elle se comporte comme de l'eau pure et se vaporise pour une quantité de chaleur de 2250 kJ/kg [(M. Bhuiyan, 2001)]. L'eau liée est en plus forte interaction avec la cellulose, son évaporation est plus difficile et demande une quantité d'énergie plus importante. L'équipe de Hatakeyama étudie la vaporisation de l'eau liée dans les fibres de cellulose [(L.B. Davin, 2005)].

Les propriétés de la cellulose varient en fonction de la source botanique et du mode d'extraction. Ainsi le degré de polymérisation (ou nombre de motifs gluco-pyranose moyen par chaîne) de fibres non traitées peut atteindre plusieurs milliers d'unités tandis qu'une fibre de coton en possède environ 12 000.

1.2.2.2 Les Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères de polysaccharides ramifiés à basse masse molaire (masse moléculaire moyenne < 30 000) [26]. Elles sont constituées de sucres en C5 (pentoses) dont les principaux représentants sont les xylanes (figure I.4) ou C6 (hexoses) représentés par les glucomannanes [(J.B. Wooten, 2004)].

La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, paramètres qui auront un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique. Les feuillus contiennent environ 25 % de xylanes et 5 % de glucomannanes. Les résineux contiennent environ 10 % de xylanes et 15 à 20 % de glucomannanes.

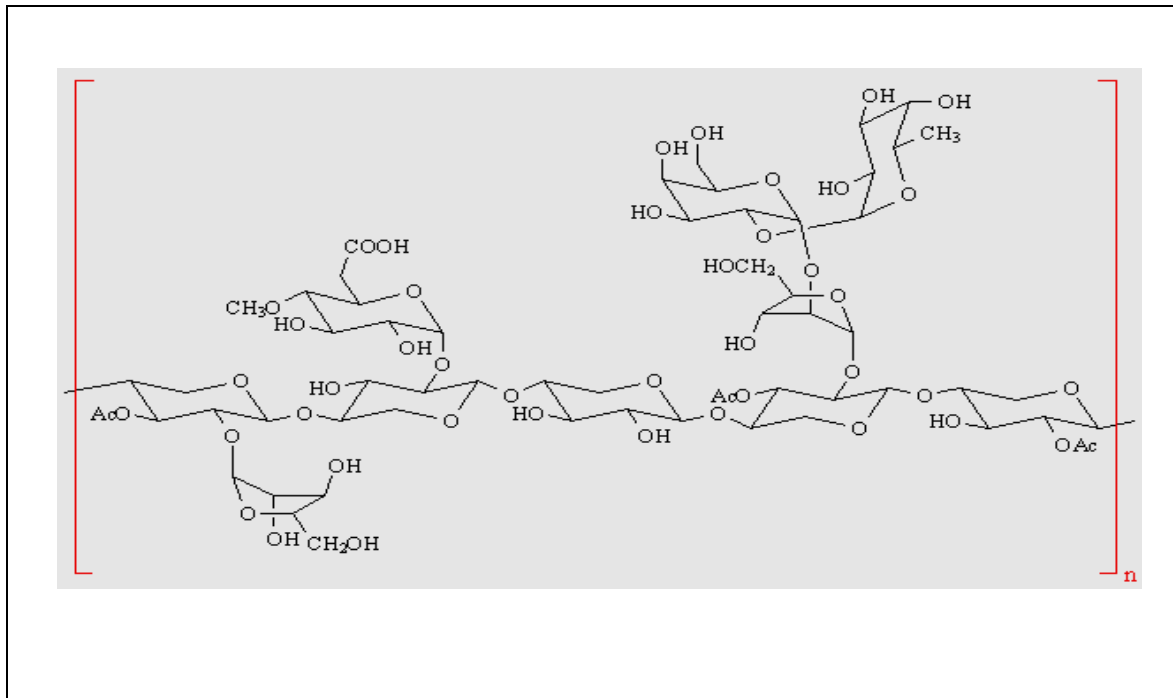


Figure 3 : :Structure simplifiée du xylène (Rapport ADEME, 2001)

1.2.2.3 La lignine :

Elle constitue, après la cellulose, la plus importante source de matière organique à la surface de la terre [(H. V. Lee, 2014)]. Au sein de la structure de la plante, la lignine assure la rigidité et l'imperméabilité des parois cellulaires et permet ainsi aux plantes de croître sans support extérieur et de résister aux attaques biologiques. La lignine est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes de type phénylpropane: les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure .4). L'étude de la structure des lignines reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont encore mal connues [(H. V. Lee, 2014)]. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques qui peuvent altérer en partie leur intégrité structurale [(E. Novaes, 2010)].

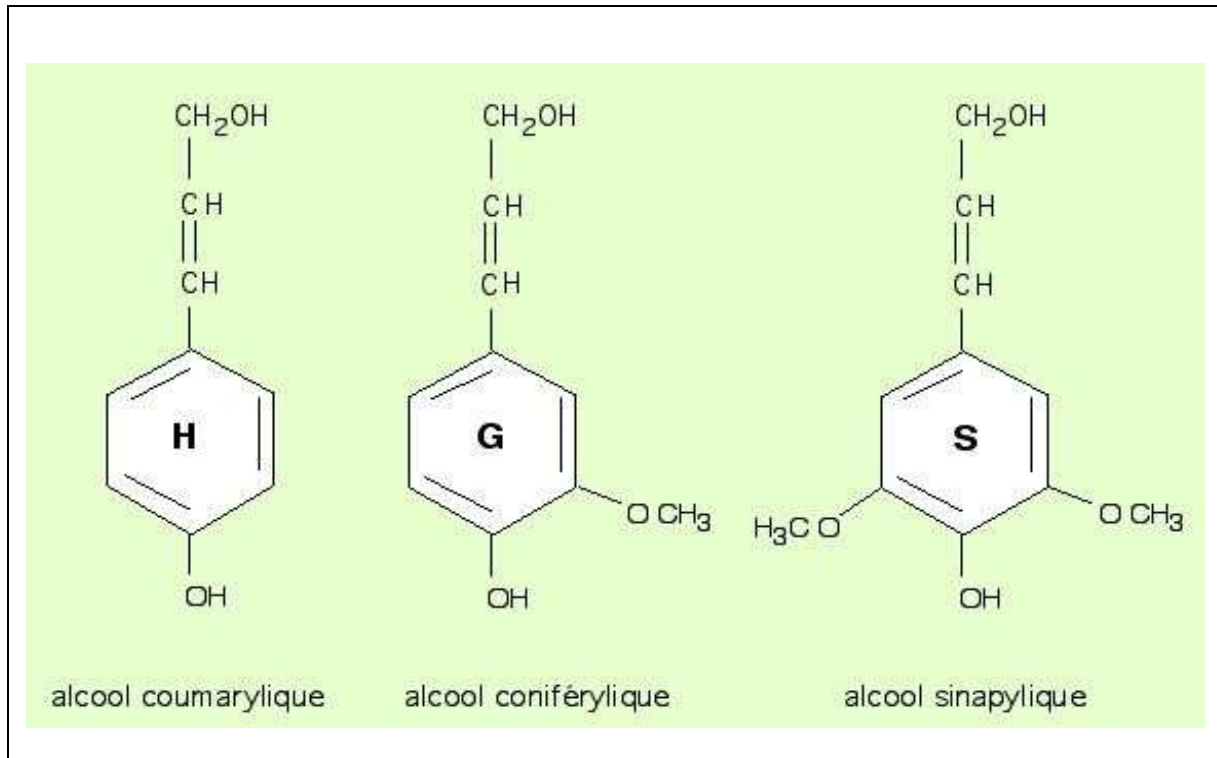


Figure 4 : Principaux constituants de la lignine

1.2.2.3.1 Différents procédés d'isolement : les lignines industrielles

Pour obtenir un papier de bonne qualité et rendre plus aisé son blanchiment, les lignines doivent être séparées des fibres de cellulose. Cependant, la lignine étant intimement liée à la cellulose et aux hémicelluloses, seules des conditions sévères d'extraction permettent d'isoler les constituants. Ces conditions sévères sont responsables de la dépolymérisation partielle des lignines entraînant une modification de sa composition chimique, de sa structure et de ses propriétés lors du processus d'extraction. Les lignines utilisées dans l'industrie sont alors dites « lignines industrielles » et diffèrent suivant le protocole d'extraction. La masse moléculaire des lignines industrielles varie entre 1 000 et 20 000 g.mol⁻¹. On distingue trois grands procédés d'extraction des lignines menant aux lignines kraft, aux ligno-sulfonates ou aux lignines hydrolysées.

Les plus récentes recherche dans la séparation de la biomasse concernent l'utilisation des liquides ioniques. Les liquides ioniques comportent une grosse molécule organique comme cation associée à un petit anion. Ainsi, les travaux de Tan [(Tan, 2009)] présentent un mélange de liquide ionique (cation :1-éthyle-3-methyl imidazolium, anion :mélange de alkyl benzènesulfonâtes et xylènesulfonâtes) utilisé pour extraire la lignine de la bagasse de la canne à sucre. La lignine est récupérée après précipitation et les liquides ioniques peuvent être recyclés.

1.2.3 Filières de valorisation

La valorisation raisonnée des biomasses lignocellulosiques constitue une voie importante pour contribuer à une meilleure maîtrise de la consommation de ressources non renouvelables et pour lutter contre les effets négatifs du réchauffement climatique (Nzihou, 2010)Les principaux domaines classiques de la valorisation des biomasses lignocellulosiques sont multiples et peuvent être classés en trois catégories (Triantafyllidis, 2016) :

- ✓ **Valorisation agronomique** : c'est le retour de la biomasse à la terre de manière à améliorer sa fertilité. Cette technique est utilisée notamment pour les résidus carbonés issus de la méthanisation, ou les mélanges de différentes matières organiques permettant de préparer un compost (bois, herbes, déchets agricoles, etc.).
- ✓ **Valorisation environnementale** : c'est l'utilisation de la matière vivante pour la fabrication de biomatériaux tels que les panneaux de bois reconstitués et les fibres végétales (A. Alzagameem, 2018). Certaines biomasses lignocellulosiques ont été testées (à l'état brut) comme adsorbants pour l'élimination de polluants organiques ou inorganiques à partir d'effluents liquides (C. Escudero-Oñate, 2017). Elles ont aussi été utilisées pour la récupération des éléments nutritifs pour une valorisation agricole ultérieure(D. Harikishore Kumar Reddy, 2017). Par ailleurs, pour augmenter leurs efficacités de rétention et de récupération de polluants chimiques contenus dans des effluents liquides ou gazeux, ces biomasses lignocellulosiques sont généralement transformées en charbons actifs au moyen de différentes

méthodes de traitement physiques, chimiques et thermiques (R. K. Gautam, 2014). Le but étant de les transformer en matériaux disposant de grandes surfaces spécifiques, de réseaux poreux bien développés et de groupements fonctionnels de surface adaptés à l'adsorption de polluants (R. K. Gautam, 2014).

- ✓ **Valorisation Énergétique**(R. Gumisiriza, 2017): La biomasse lignocellulosique a été considérée, comme mentionné précédemment, comme étant la première source d'énergie. Deux voies de conversion sont essentiellement utilisées : la conversion biochimique (voie humide) et la conversion thermochimique (voie sèche). Trois filières de conversion biochimique de la biomasse sont particulièrement intéressantes, à savoir l'hydrolyse et la fermentation alcoolique qui sont destinées toutes les deux à la production de biocarburants (bioéthanol pour les véhicules à essence et les huiles végétales ou biodiesel pour les véhicules Diesel) et la méthanisation pour la production de biogaz. Les procédés thermochimiques se distinguent selon la nature de l'agent oxydant en présence : la combustion (air en excès), la pyrolyse (aucun oxydant) et la gazéification (air en défaut, eau, CO₂ ...). Ces trois processus sont utilisés pour valoriser énergétiquement la biomasse en différents produits finis.

1.3 LES PRINCIPALES VOIES D'UTILISATIONS ÉNERGETIQUES DE LA BIOMASSE

La biomasse est un combustible difficilement exploitable dans son état brut.

Sa transformation permet d'obtenir des combustibles plus intéressants sous forme :

- Solide comme les pellets, les plaquettes, les semi-cokes, cokes, charbon de bois, etc. ;
- Liquide comme l'éthanol, le biodiesel, les huiles pyrolytiques ;
- Gazeuse comme les gaz de décharge, le biogaz, le gaz de bois ou d'autres résidus utilisables dans des moteurs, chaudières ou turbines.

Cette transformation peut se faire par voie thermochimique, biochimique ou mécanique. Le choix dépendra du type et de la quantité de biomasse disponible, du type d'énergie finale souhaitée, des conditions économiques, environnementales et d'autres facteurs.

La plupart des filières de conversion peuvent se classer en deux groupes (figure I.5) :

- filière de conversion thermochimique ou voie sèche (combustion, gazéification, pyrolyse);
- filière de conversion biochimique ou voie humide (digestion, fermentation).

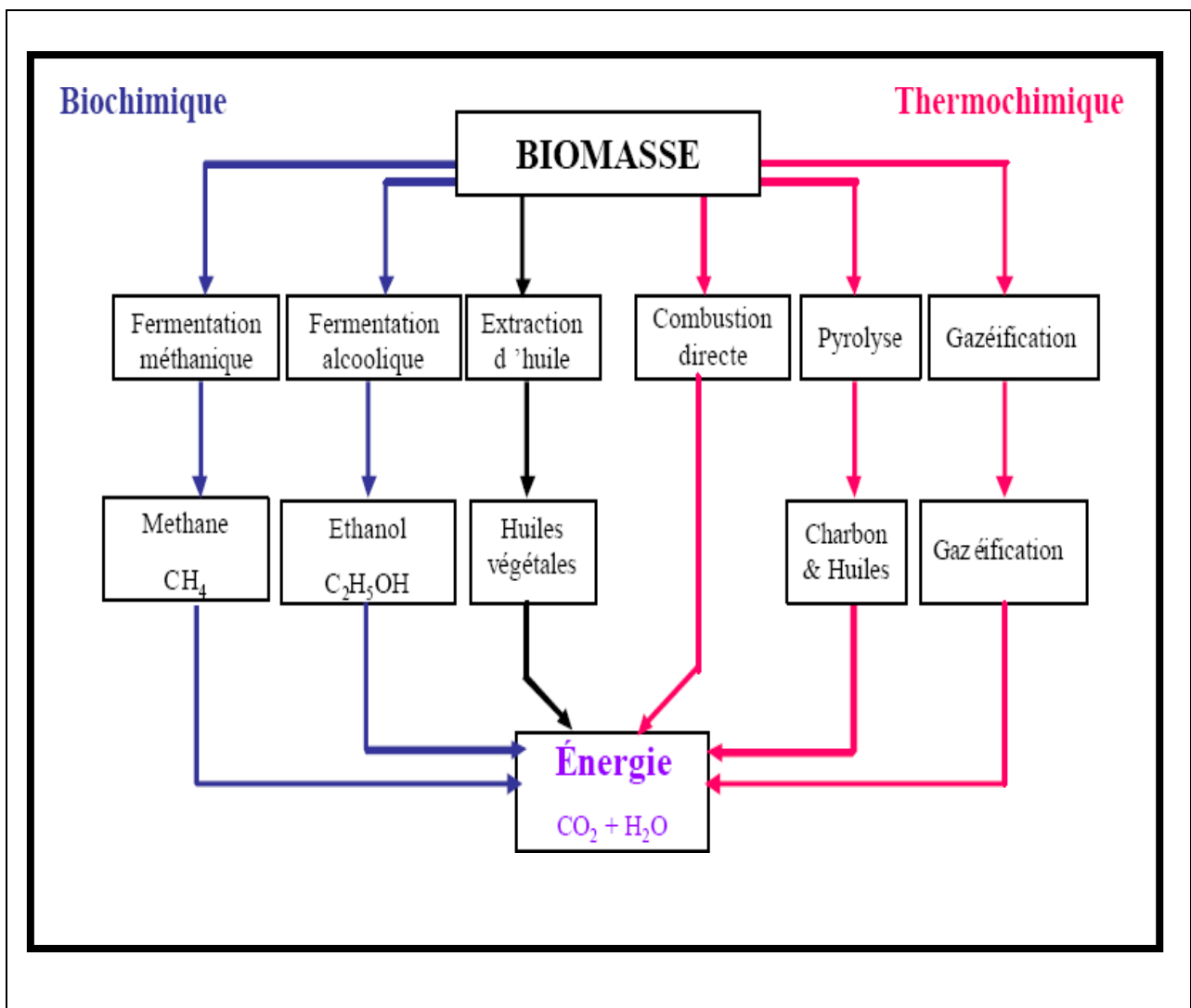


Figure 5 : Utilisation énergétique de la biomasse (B.V. Babu, 2003)

1.3.1 LA VOIE BIOCHIMIQUE

La conversion biochimique de la biomasse est un processus de décomposition par action des bactéries. Elle peut être contrôlée de façon à obtenir un combustible facilement exploitable. Trois filières de conversion biochimique de la biomasse sont particulièrement intéressantes. Deux grandes filières sont destinées à la production de biocarburants de première génération (le bioéthanol pour les véhicules à essence et les huiles végétales ou biodiesel pour les véhicules diesel), et une voie pour le biogaz.

1.3.1.1 La fermentation

L'éthanol produit par la biomasse est un carburant de grande qualité. Il peut également être transformé, par vapo-reformage, en hydrogène pour une utilisation en pile à combustible. Le procédé de production du bioéthanol dépend de la nature de la biomasse : les sucres (provenant de la canne à sucre ou des betteraves) sont fermentés. Pour l'amidon et la cellulose, il faut d'abord casser les longues chaînes des molécules de polysaccharides par une hydrolyse acide ou enzymatique avant que les sucres résiduels puissent fermenter et donner de l'éthanol. La fermentation alcoolique se définit, comme la transformation du glucose en éthanol. Cette voie métabolique suit l'enchaînement des réactions de la glycolyse, le pyruvate étant ensuite transformé en éthanol via l'acétaldéhyde. Le bioéthanol peut être employé directement, pur ou en mélange dans les essences, ou après transformation en ETBE (éthyl tertio butyl éther).

1.3.1.2 La Trans estérification

Le biodiesel est obtenu par extraction des huiles de plantes oléagineuses riches en lipides comme le colza ou le tournesol. Des esters de glycérol et de méthyle sont obtenus à l'aide d'un procédé connu sous le nom de Trans estérification. En général, le procédé en question suppose l'incorporation d'hydroxyde de sodium et de méthanol à l'huile de source afin d'extraire l'ester méthylique d'huile végétale. Le biodiesel est utilisé en mélange dans le gazole pour les moteurs diesel.

1.3.1.3 La digestion anaérobie (ou bio méthanisation)

La digestion anaérobie est un procédé qui intervient naturellement et où le produit de la biomasse est décomposé, ou digéré, par les bactéries dans un milieu sans air. Les bactéries anaérobies entraînent la production de biogaz riche en méthane (et en gaz carbonique) contenant environ 20 à 40% de la valeur énergétique de la biomasse de départ. C'est une technologie éprouvée et largement utilisée pour le traitement des déchets organiques humides (80 à 90% d'humidité). Le biogaz est utilisé directement dans les moteurs ou les turbines à gaz. Sa qualité peut être améliorée en éliminant le CO₂. Si le gaz est utilisé dans un moteur pour produire uniquement de l'électricité, le rendement global de la transformation biomasse - électricité est compris entre 10 et 16%.

Les perspectives de développement à moyen terme des biocarburants de première génération sont réelles mais inégales selon le type de biocarburant. Elles vont rencontrer des limitations en termes d'approvisionnement en matières premières, notamment dans le cas des huiles végétales. En effet, la disponibilité en surfaces cultivées avec ce type de production agricoles va aller en s'amenuisant. Il est raisonnable de penser qu'avec l'accroissement prévisible de la population mondiale et malgré l'augmentation continue des rendements agricoles, la compétition entre les différents usages des ressources agricoles à des fins alimentaires, industrielles et énergétiques va aller en se durcissant. L'usage alimentaire demeurera toujours prioritaire. La grande majorité des analyses de cycles de vie montrent que les biocarburants ont globalement un impact positif sur la réduction des émissions de GES et des bilans énergétiques. Toutefois, l'ampleur de cet impact varie selon les études. Il est donc nécessaire de clarifier ces divergences qui peuvent résulter, notamment, de différences de méthodes mais aussi de la diversité des lieux et des modes de production.

Par conséquent et en raison de la concurrence entre le développement des biocarburants et les agricultures vivrières, d'autres ressources existent, sous la forme de biomasse lignocellulosique ; il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous-produits de la transformation du bois. Les déchets organiques des industries papetières et agro- alimentaires représentent d'importants gisements et offrent aussi un fort potentiel d'élargissement de l'éventail des matières carbonées transformables en biocarburants (biocarburants de seconde génération).

1.3.2 LA VOIE THERMOCHEMIQUE

Les procédés, dits de « conversion thermo-chimique », sont encore en cours de développement. Ils combinent une conversion thermique (sous l'effet de la chaleur) et une conversion chimique (réaction entre deux corps ou plus mis en présence). La voie thermo-chimique (ou sèche) regroupe ainsi les technologies de la combustion, de la gazéification et de la pyrolyse (figure 6) [(V. Kirubakaran, 2008),(H.B. Goyal, 2008),(R.C. Saxena, 2008)].

Le tableau 2 précise pour chaque transformation les conditions en température et atmosphère ainsi que les produits obtenus.

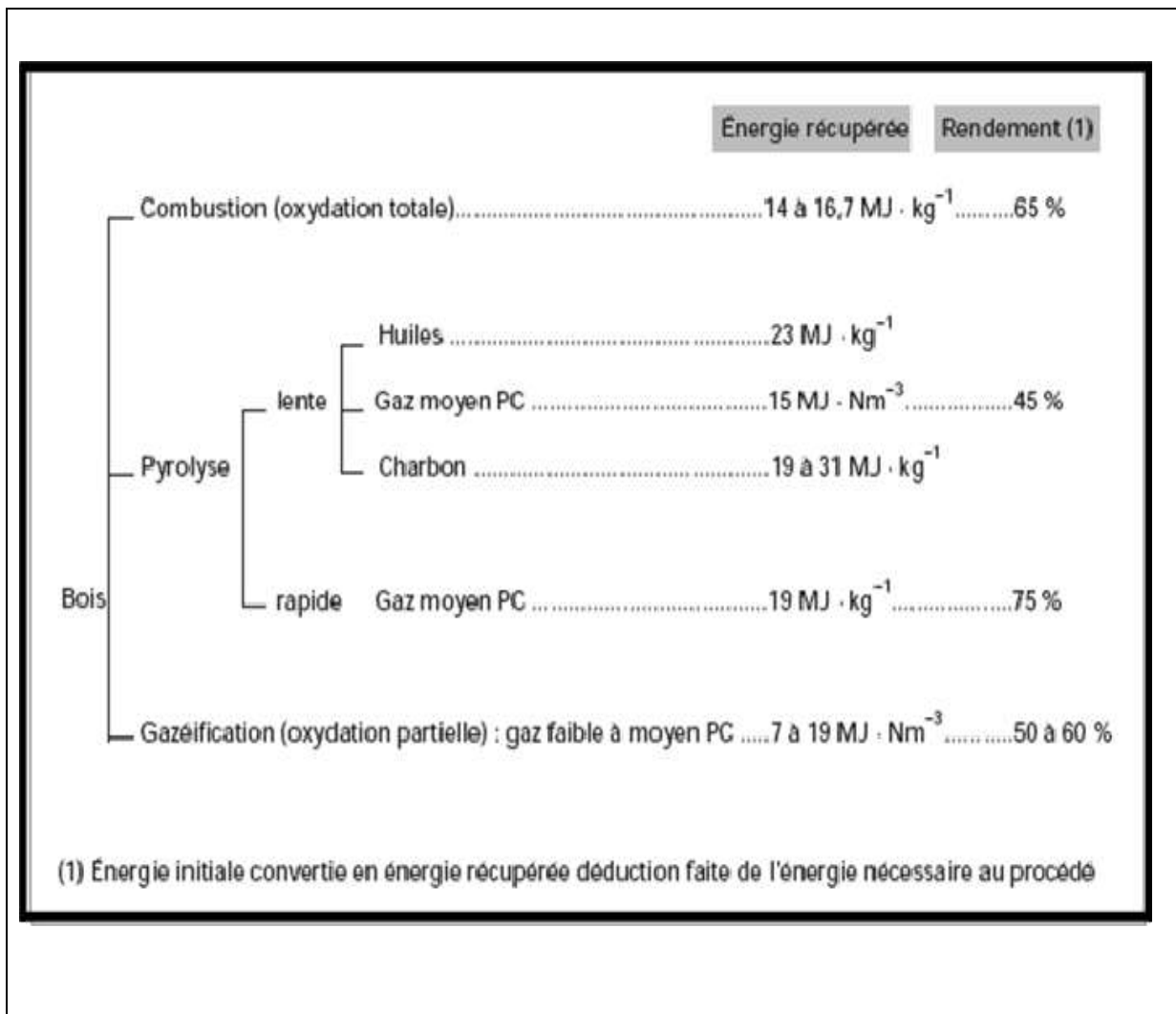


Figure 6 : Les différentes voies de valorisation énergétique du bois(Deglise, 2004)

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires des différentes transformations thermochimiques(Rapport ADEME, 2001)

<i>Transformations thermochimiques</i>	<i>Températures</i>	<i>Atmosphère</i>	<i>Produits</i>
Pyrolyse	< 700°C	Inerte (absence d'O ₂)	Solide carboné (charbon) + liquide (goudron) +gaz
Gazéification	> 800°C	Gaz réactif air, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O, etc.	Essentiellement mélange gazeux H₂, CO, CO₂ et CH₄
Combustion	> 900°C	O₂ (air)	CO₂+H₂O

1.4 Etude de la Pyrolyse des biomasses lignocellulosiques

Le principal objectif de cette section est de dresser un état de l'art sur les mécanismes intervenant dans la pyrolyse de biomasses lignocellulosiques brutes et synthétique

1.4.1 Définition et généralités sur le processus de pyrolyse

La pyrolyse consiste à la conversion des matières organiques par l'action de la chaleur sous une atmosphère inerte (Manyà, 2012) en absence d'oxygène à des températures généralement comprises entre 350 et 1000 °C(Aller, 2016). Cette action résulte généralement en la production de trois fractions différentes : une fraction gazeuse incondensable, formée majoritairement de CO, CO₂, CH₄ et de H₂ ; une fraction liquide (biohuile ou mélange d'hydrocarbures lourds), et un résidu solide qui est souvent désigné sous le nom de « coke », de « char » ou de « biochar »(Quicker, 2018).

Ces produits de pyrolyse peuvent être valorisés à travers différentes applications (figure 7). Ainsi, la fraction gazeuse peut être utilisée soit en état, soit après épuration pour la production de la chaleur ou de l'électricité. Les huiles de pyrolyse peuvent être utilisées comme combustible dans les chaudières, carburant dans les moteurs Diesel et comme intermédiaires de production de biocarburants (Bridgwater, 2004).Le biochar peut être utilisé dans plusieurs applications telles que l'adsorption de polluants en phases aqueuse et gazeuse(A. H. Lone, 2015), la catalyse (production de biodiesel, réduction du goudron dans le biohuile) et

l'agriculture via l'amendement des sols grâce à son pouvoir de séquestration du carbone et de stockage des éléments nutritifs permettant l'amélioration de la fertilité et la stimulation de l'activité microbienne des sols (A. H. Lone, 2015) .

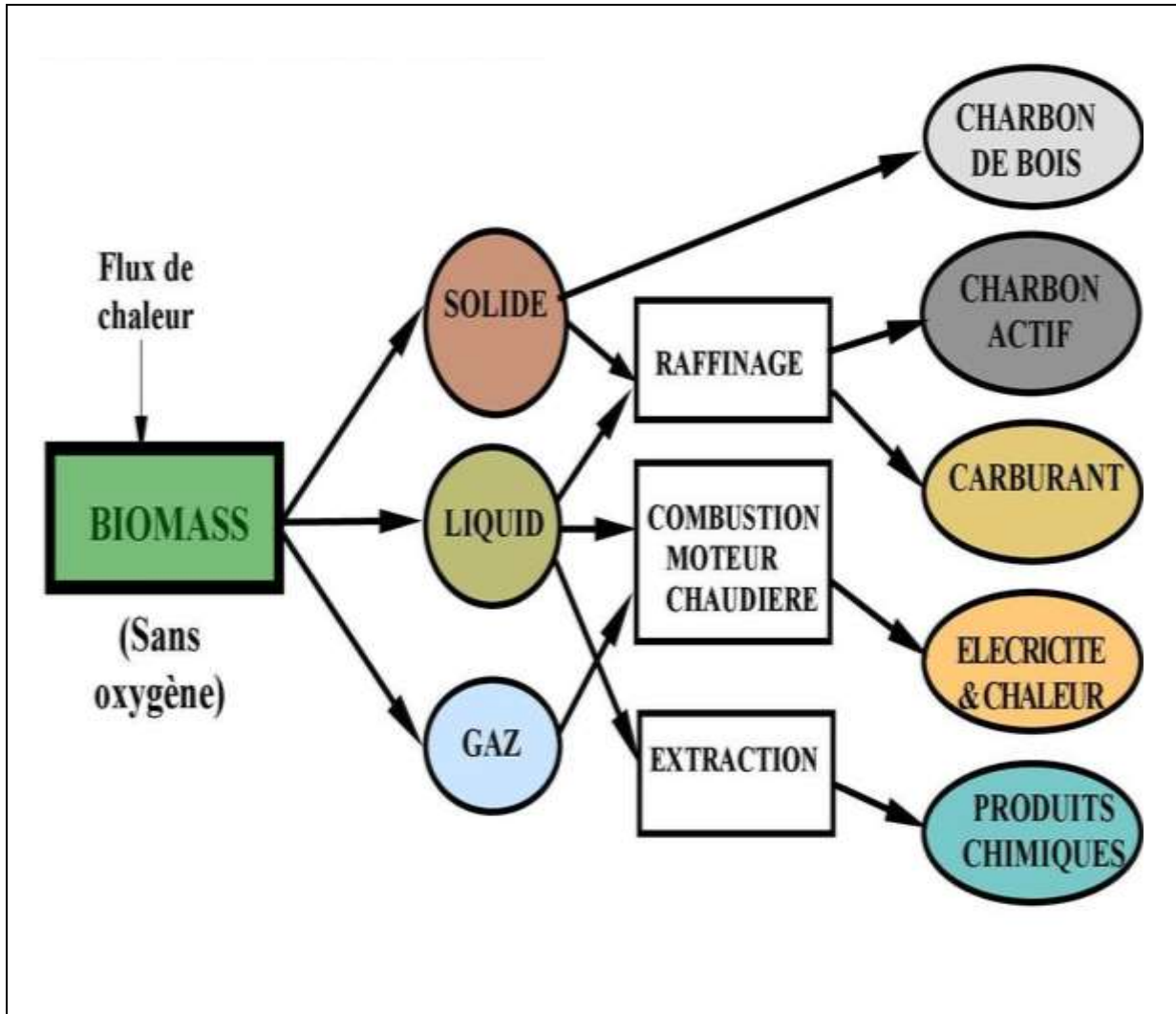


Figure 7 : Produits issus de la pyrolyse de la biomasse et leurs utilisations

Le rendement de production de chacune de ces fractions dépend des propriétés de la biomasse utilisée mais aussi très largement des conditions opératoires telles que, la vitesse de chauffe, la température finale et le temps de séjour (C. Di Blasi C. B., 2001). Ainsi, on distingue trois types de pyrolyse selon la vitesse de chauffe (Tableau 3) :

Tableau 3 : Paramètres opératoires des différents types de pyrolyse

	<i>Niveau DE temperature(°C)</i>	<i>Vitesse échauffe(°C. min⁻¹)</i>	<i>Tempsdeséjourdesolide(s)</i>
<i>Pyrolyselente</i>	550-950	5-10	450-550
<i>Pyrolyserapide</i>	850-1250	>10-200	0,5-10
<i>Pyrolyseflash</i>	1050-1300	>1000	<0,5

1.4.1.1 La pyrolyse dite lente :

conventionnelle appliquée depuis des milliers d'années pour les procédés de production de charbon de bois (S. Wang G. D., 2017). En raison du temps de séjour long, de la température relativement basse (550-650°C) et de l'utilisation d'une large gamme de granulométrie (5-50mm) (Demirbas, 2004), la décomposition thermique de la biomasse se déroule généralement sous un flux de chaleur très faible (< 10 kW.m⁻²) ce qui crée un temps suffisant pour le déroulement des réactions de re-polymérisation et conduit à une augmentation du rendement de production de la phase solide : le char

(A.E. Pütün, 2001) Ont fait l'étude d'une pyrolyse à lit fixe sur l'euphorbe (*rigida*), la plante de tournesol et sur la coquille de noisette, à différentes températures à 7°C/min. Lorsque la température augmente de 400 à 700°C, les rendements en bio-huiles obtenus augmentent dans les trois cas étudiés.

La pyrolyse lente à 7°C/min sur les graines de coton a été reportée par (N. Özbay A. P., 2001) Les expériences ont été réalisées dans deux réacteurs, le réacteur tubulaire à balayage et le réacteur de Heinze. Il a été observé qu'avec l'augmentation de la température (à plus de 600°C), le rendement en huiles augmentait et qu'il diminuait aux environs de 750°C. Par ailleurs, le rendement en char a montré une diminution continue.

(Onay & Koçkar, Fixed bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.), 2004) Quant à eux, ont effectué des expérimentations en pyrolyse lente sur le colza dans le réacteur de Heinze et un réacteur tubulaire en faisant varier la température, la vitesse de chauffe et la taille des particules. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température jusqu'à 550°C permettait l'augmentation du rendement en huiles qui diminuait par la suite au-delà de cette température (le rendement en char diminue et celui des liquides augmente avec l'augmentation de la température). Pour une taille de particules variant entre 0,6 et 1,8 mm et une vitesse de chauffe de 30°C/min, un rendement maximum en huiles (51,7%) est obtenu pour le réacteur de Heinze. Par ailleurs, dans le réacteur tubulaire, un rendement maximum en huiles de 68% est obtenu pour une vitesse de chauffe de 300°C/min. La quantité de solide résiduelle est moindre pour une taille des particules variant entre 0,85 et 1,25 mm.

Les déchets des industries alimentaires, les pulpes d'abricots, ont été pyrolysés dans un réacteur à lit fixe pour une vitesse de chauffe de 5°C/min par (N. Özbay B. B.-V., 2006). Le rendement en bio-huiles a atteint une valeur maximale de 23,2% à la température de pyrolyse de 550°C.

Les investigations en pyrolyse lente à 5°C/min de la graine de carthame ont été effectuées par (Beis.S.H., 2002). La température finale de pyrolyse, le débit de gaz ainsi que la taille des particules sont les paramètres variables pendant l'étude. Les résultats montrent que les valeurs des rendements en huiles et en gaz étaient maximums respectivement à 550°C et 700°C. Dans tous les cas, le rendement en char diminue avec l'augmentation de la température.

1.4.1.2 La pyrolyse rapide ou flash :

Qui s'opèrent pour des températures comprises entre 850 et 1300°C (Babu, 2008). La réaction totale se caractérise par le fait qu'elle ne dure que quelques secondes. Elle s'effectue dans des conditions de densités de flux de chaleur externe intenses ($> 10\text{kW.m}^{-2}$). Elle conduit à une production réduite majoritaire des phases liquides et gazeuses en proportions variables selon la température et le temps de séjour des vapeurs dans le réacteur du fait de l'existence de réactions de craquage secondaires (Blin, 2014).

Divers réacteurs comme celui à écoulement entraîné, le réacteur à treillis métallique ou à lit fluidisé à balayage, sont utilisés pour la pyrolyse rapide. Plusieurs chercheurs ont travaillé dans le domaine de la pyrolyse rapide de la biomasse à l'aide de divers réacteurs.

(O. Onay, 2001).ont étudié la pyrolyse rapide de la graine de colza dans un réacteur à lit fixe. Un rendement de 68% en huiles a été obtenu pour une température de pyrolyse égale à 550°C, une vitesse de chauffe de 300°C/min, un débit d' N_2 de 100 cm³/min et pour une taille des particules variante 0.6 et 0,85 mm.

Dans une autre expérience, (Onay & Koçkar, 2003)ont entrepris des tests en pyrolyse rapide de la graine de colza pour étudier de la même manière l'effet de la température, de la vitesse de chauffe, de la taille des particules et du débit de gaz sur le rendement des produits de pyrolyse. Les résultats ont montré que le rendement en char diminuait de 27% à 14,5% avec l'augmentation de la température. Un rendement maximum en huile de 73% a été obtenu pour un domaine de température allant de 550 à 600°C, un débit de gaz de 100 cm³/min et la taille des particules : 0.6-1.25 mm

(Tsai W.T, 2006)Ont étudié la pyrolyse rapide de trois types de déchets de biomasses différentes, la paille de riz, la bagasse de canne à sucre et les noix de coco dans différentes conditions et ont constaté que pour des températures° de 500 C, des vitesses de chauffe de 200°C/min et des temps de séjour d'environ 2 min, le rendement en goudrons est le plus élevé (50%) pour la bagasse de canne à sucre.

Flash pyrolyse : L'une des voies prometteuses pour la production de sources d'énergie alternatives, sans concurrencer les approvisionnements alimentaires, est la pyrolyse flash de la biomasse (T. Cornelissen, 2008)Dans ce processus, le temps de réaction est seulement de quelques secondes. Les produits résultants de cette pyrolyse sont des matériaux énergétiques obtenus sous différentes formes : le char pour la fraction solide, les produits gazeux et les fraction bio-huiles (ou huiles de pyrolyse) pour la liquide [(Onay & Koçkar, 2003) ;(A. Demirbas G. A., 2002)(B.V. Babu, Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass, 2003)]. Pour aller vers la fabrication de biocarburants (de deuxième génération), c'est certainement cette dernière voie qu'il faudra optimiser, les coproduits formés (gaz et solide) étant alors utilisés pour fournir l'énergie à la Césaire(Ballerini, Le plein de biocarburants? Enjeux et réalités, 2007). Les bio-huiles

obtenues contiennent plusieurs centaines de composés chimiques, en général oxygénés, dans des proportions variables. Du fait de cette présence d'oxygène, de grandes différences de propriétés entre les huiles, notamment en termes de densité, de pouvoir calorifique, d'acidité et de viscosité, se sont produites. Cette grande variabilité des caractéristiques des huiles et de leur composition en fonction des procédés et des matières premières pose encore de nombreux problèmes non résolus pour leur utilisation comme carburant en mélange avec du gazole (Ballerini, Le plein de biocarburants? Enjeux et réalités, 2007).

Comme la vitesse de chauffe est très élevée dans le processus de pyrolyse flash, ceci exige des réacteurs à configuration spéciale dans lesquels le temps de résidence de la biomasse est seulement de quelques secondes. Deux des conceptions appropriées sont le réacteur à débit entraîné et le réacteur à lit fluidisé (H.B. Goyal, 2008). Comme la pyrolyse flash de la biomasse exige un chauffage rapide, la taille des particules doit être assez petite, c.-à-d., d'une valeur de 105-250 μm (Gercel, 2002).

1.4.2 Mécanisme général de conversion

D'une manière générale, la dégradation thermique des biomasses lignocellulosiques lors de l'opération de pyrolyse se déroule en Trois phases distinctes(W. S. Carvalho, 2015),

(Figure8)

Processus primaire de la pyrolyse : elle inclut les différentes réactions primaires subies par la biomasse qui exposent à une densité de flux de chaleur externe donnée. Ses différents constituants solides subissent des transformations thermochimiques au sein de l'échantillon en donnant naissance à diverses espèces (solide, liquide et/ou gazeuse);

- Conversion secondaire des vapeurs primaires (goudrons primaires) : elle correspond à l'étape où les produits issus de la pyrolyse primaire se décomposent aussi sous l'action de la chaleur pour former du gaz et des goudrons secondaires. Ces derniers sont des produits carbonés moins complexes résultant de la dégradation des vapeurs primaires en aromatiques faiblement oxygénés (phénol, crésols, etc.).

- Conversion tertiaire des vapeurs secondaires (goudrons secondaires): au cours de cette étape, les goudrons secondaires se dégradent eux aussi et forment du gaz et des goudrons tertiaires. Ces dernières sont des molécules à teneurs élevées en carbone qui sont en général des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

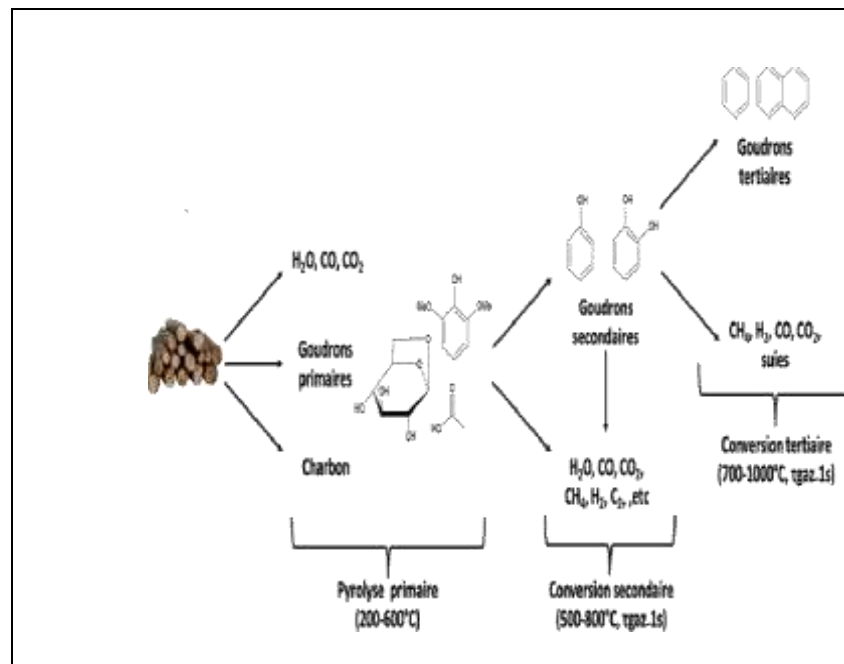


Figure 8 : Différentes étapes de l'opération de pyrolyse(Milne, 1987)

Notons qu'en pratique, une caractérisation détaillée et une classification par étape (primaire, secondaire et tertiaire) des produits de pyrolyse sont assez difficiles à réaliser car les investigations présentent une grande hétérogénéité au niveau des conditions opératoires et les mécanismes chimiques correspondants demeurent encore mal connus(Blin, 2014)

1.4.2.1 Produits de pyrolyse

La proportion des différents produits issus de l'opération de pyrolyse des biomasses (biogaz, biohuile et biochar) ainsi que leurs compositions dépendent d'une part des conditions opératoires (vitesse de chauffe, température, flux de chaleur) mais aussi des propriétés physico-chimiques des biomasses concernées (teneurs en cellulose, hémicellulose, lignine, extractibles, minéraux et en eau).

1.4.2.1.1 Fraction gazeuse

La fraction gazeuse obtenue par pyrolyse est constituée de molécules de faibles masses molaires, incondensables à température ambiante. Quel que soit le type de biomasse convertie, la fraction gazeuse est majoritairement composée de monoxyde de carbone (CO),

de dioxyde de carbone (CO₂), de méthane (CH₄) et de dihydrogène (H₂) (W. de Jong, 2003). Les autres molécules identifiées sont l'éthane (C₂H₆), l'éthylène (C₂H₄), et le propane (C₃H₈) (D. Neves, 2011). Le pouvoir calorifique moyen des gaz pyrolytiques varie en fonction de leurs compositions entre 10 et 20 MJ.Nm⁻³ (M. Verma, 2012). Les produits primaires de la pyrolyse de la biomasse : le CO₂ et le CO, proviennent principalement de la décomposition des groupes carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH) (ADEME, 2018). La formation des hydrocarbures légers (principalement le CH₄) est principalement attribuée à la décomposition des groupements méthoxy (O-CH₃) et méthyléniques (CH₂) (R. Azargohar, 2013).

La formation du dihydrogène résulte principalement de la décomposition secondaire et du reformage des groupes aromatiques à haute température (Blin, 2014).

1.4.2.1.2 Fraction liquide

Les biohuiles sont des dispersions liquides pseudo-homogènes caractérisées généralement par une couleur brun-foncée et un dégagement de vapeurs âcres pouvant irriter les yeux après une période d'exposition prolongée (T. Milne, 1997). Ces huiles de pyrolyse, ayant des pH compris entre 2 et 3 (W. N. R. W. Isahak, 2012), sont obtenues par condensation des vapeurs de pyrolyse après une séparation plus ou moins efficace des particules de charbon. Les biohuiles contiennent typiquement plus d'une centaine de composés chimiques organiques, avec des teneurs variables en fonction de la nature de biomasse lignocellulosique et des conditions opératoires de pyrolyse et de condensation (W. N. R. W. Isahak, 2012). Toutefois, les principales familles de composés chimiques qui constituent ces biohuiles sont : les acides, les esters, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les phénols, les sucres, les syringols, les guaiacols, les furanes, les alcènes, les aromatiques et d'autres composés azotés (D. Mohan, 2006). Après l'eau, le composé chimique majoritaire de la biohuile est l'hydroxyacétaldéhyde (10% en masse environ), suivi par les acides acétiques et formiques avec des pourcentages massiques de l'ordre de 5% et 2% respectivement (T. Milne, 1997). Des espèces oligomériques provenant majoritairement de la lignine, mais aussi de la cellulose peuvent également se retrouver dans les huiles pyrolytiques (Dias, 2017).

1.4.2.2 Fraction solide

La fraction solide résiduelle de l'opération de pyrolyse des biomasses est appelée char.

1.4.3 Influence des conditions opératoires sur les rendements des produits de pyrolyse

Pour une biomasse donnée, les rendements de production de gaz, de biohuile et de char dépendent essentiellement de la température de pyrolyse finale et de la vitesse de chauffe (Blin, 2014)

1.4.3.1 Influence de la température

Plusieurs travaux se sont intéressés à la détermination de l'effet de la température sur les rendements des produits de pyrolyse de différentes biomasses [(P. Roy et G. Dias, 2017), (T. Kan, 2015), (M. Uchimiya, 2011)]. Ces études ont montré que les rendements en biohuile atteignent des valeurs maximales pour des températures comprises entre 400 et 550°C. Au-delà de 600°C, les rendements de production de biohuile diminuent avec la température à cause des réactions secondaires de craquage thermique [(D. Mohan, 2006)]. Pour des températures supérieures à 700°C, les teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présents dans les biohuiles augmentent en raison des réactions de décarboxylation et de déshydratation. Dans ce contexte, Murant et al. [(M. Uchimiya, 2011)] en étudiant l'effet de la température sur le rendement en biohuile issus de la pyrolyse rapide de l'écorce de malle, ont observé que le rendement maximal est atteint à 450°C (soit 43% de la masse d'écorce sèche). Par ailleurs, l'augmentation de la température de pyrolyse affecte négativement le rendement de production des chars. En effet, une élévation de la température de pyrolyse permet le craquage thermique des hydrocarbures lourds, ce qui conduit à la diminution de leurs rendements de production [(M. Uchimiya, 2011)]. A titre d'exemple, l'augmentation de la température de pyrolyse de 400 à 700 °C a entraîné une réduction en rendements de production de chars de l'ordre de 16 % et 15% pour la paille de riz et le bois de chêne respectivement [(K. Jindo, 2014)]. De même, Kan et al. [(T. Kan, 2015)] ont montré que lorsque la température de pyrolyse augmente de 400°C à 800°C, le rendement de production de char issu du bois d'Alpa diminue de 39% à environ 27%. En ce qui concerne le rendement de production de gaz non condensables, l'augmentation de température favorise le craquage des vapeurs non condensables et ainsi la formation de gaz (T. Kan, 2015). Au-delà de 500°C, le rendement en gaz non condensables augmente d'une manière significative. Ceci se traduit essentiellement par une forte production de CO, de H₂ et de CH₄ qui sont formés par des

réactions de fragmentation et de craquage. Ces deux réactions forment les mêmes molécules de gaz pour des températures élevées et supérieures à 600°C (S. Wang G. D., 2017).

Le tableau 4 résume les résultats des différents travaux de recherches portant sur l'effet de la température sur le rendement des produits issus de la pyrolyse de différents types de biomasses.

Tableau 4 : Effet de la température de pyrolyse sur les rendements en sous-produits à partir des différentes biomasses

Biomasses	Temperature(°C)	Char (%)	Gas (%)	Biohuile (%)	Reference
Coque d'amande	300	47,3	11,4	41,3	Source spécifiée non valide.
	400	30,6	16,3	53,1	
	500	26,0	24,7	49,3	
	600	23,5	32,2	44,3	
	700	21,7	42,0	36,3	
Paillederiz	800	21,5	47,5	31,0	(J. Zheng, 2006)
	420	35,0	12,0	53,0	
	450	29,0	15,0	56,0	
	480	24,0	20,0	56,0	
	510	21,0	26,0	53,0	
Coquilledenoix	540	18,0	33,0	49,0	(V. Sricharoenchai kul, 2008)
	500	45,0	25,0	30,0	
	600	42,0	29,0	29,0	
	700	42,0	31,0	27,0	
Déchets d'orange	800	41,0	33,0	26,0	(R. Miranda, 2012)
	700	22,0	24,1	53,9	
Pailledéblé	750	20,9	23,4	55,3	(K.-H. Lee, 2005)
	400	23,0	20,0	57,0	
	412	32,0	18,0	50,0	

1.4.3.2 Influence de la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe utilisée lors de la pyrolyse affecte sensiblement la nature des mécanismes primaires mis en jeu et ainsi les rendements des produits de pyrolyse (Broer, 2011). Il a été démontré qu'une faible vitesse de chauffe (1-5 °C.min⁻¹) favorise la formation du char (Tableau 5). En effet, lorsque la particule de biomasse est chauffée lentement, des réactions de réarrangement se produisent dans les polymères, ce qui conduit à des rendements élevés en char (R. Miranda, 2012). Au contraire, lorsque la vitesse de chauffe est élevée, plusieurs types de liaisons chimiques sont rompus en un espace de temps très court, ce qui facilite le dégagement de matières volatiles, avant que des réactions de réarrangement n'aient pu se produire (Li, 2016). Cette dévolatilisation rapide favorise la diffusion des matières volatiles et a tendance à limiter les réactions secondaires dans la matrice solide ce qui contribue également à diminuer les rendements en char (D. Neves, 2011). Il est important de noter que lorsque la vitesse de chauffe augmente le rendement en gaz condensables augmente. En effet une vitesse de chauffage élevée entraîne une formation rapide des gaz, et donc une augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule et une expulsion brutale des gaz produits ce qui provoque une diminution du rendement en bio huile.

Tableau 5 : Effet de la vitesse de chauffe sur les rendements des produits de pyrolyse

Biomasse	Température(°C)	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)	Char (%)	Gaz (%)	Biohuile(%)	Référence
Bambood'hiver	700	5	31,1	29,7	39,2	(D. Chen, 2014)
		10	25,2	38,5	36,9	
		20	23,6	40,3	35,9	
		30	22,5	42,9	34,6	
Marcderaisin	600	10	38,8	39,4	21,8	(A.Ayan, 2011)
		50	31,8	46,6	21,6	
Déchetdetabac	400	5	41,4	10,5	48,6	(Y. Lin, 2016)
		10	37,7	28,9	38,7	
		15	40,6	18,4	40,5	
		25	41,7	20,1	38,2	

1.4.3.3 Influence de la nature de la biomasse

Les différences dans la composition et la structure des trois principaux polymères de la biomasse (cellulose, hémicellulose, lignine) impliquent des variations au niveau des mécanismes de conversion lors de la pyrolyse de la biomasse et ainsi une différence des rendements des produits de pyrolyse. L'analyse thermogravimétrique donnant la variation de la perte de masse en fonction du temps (ou de la température) (TG) et l'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) donnant la variation de la cinétique de dégradation en fonction du temps (ou de la température) sont généralement effectuées pour distinguer de façon plus ou moins claire les temps ou bien les températures correspondant aux pics de dégradation des trois constituants majoritaires des biomasses lignocellulosiques à savoir l'hémicellulose, la cellulose et la lignine (Blin, 2014).

1.4.3.3.1.1 Conversion de la cellulose

La cellulose est le composé majoritaire dans la plupart des biomasses lignocellulosiques. La connaissance des mécanismes de sa dégradation est fondamentale pour la compréhension de la décomposition de plusieurs ressources naturelles. De nombreux travaux ont étudié la conversion par pyrolyse de ce composé pur au moyen d'analyses thermogravimétriques (C. L. Waters, 2017)(Figure 9). Ces études ont montré que la vitesse maximale de décomposition de la cellulose se produit globalement dans une gamme de température comprise entre 300 °C et 390 °C, avec une vitesse maximale observée entre 330 °C à 370 °C. L'augmentation de la température de 400 °C à 900 °C conduit à une perte en masse supplémentaire, mais relativement faible et est liée essentiellement au dégagement de molécules gazeuses, provoqué par des réactions de réarrangement dans le char (Blin, 2014).

Il est important de noter qu'à basse température (entre 150 et 290°C), différentes réactions se produisent et peuvent conduire à la formation de deux intermédiaires :

« Cellulose active » ou anhydrocellulose (cellulose déshydratée) (D. Shen, 2013.). Le terme cellulose active se réfère généralement à un intermédiaire résultant d'une dépolymérisation partielle de la cellulose, alors que l'anhydrocellulose est un intermédiaire qui se forme suite

aux réactions de déshydratation. À partir d'une analyse exhaustive des travaux portant sur la pyrolyse de la cellulose [(Y. Lin, 2016), (J. L. Banyasz, 2001), (T. E. McGrath, 2003)], il semblerait que, quel que soit le nom de l'intermédiaire formé, celui-ci résulte des deux réactions de dépolymérisation et de déshydratation, avec une prépondérance de l'un ou de l'autre qui dépend de la vitesse de chauffe lors du mécanisme de pyrolyse.

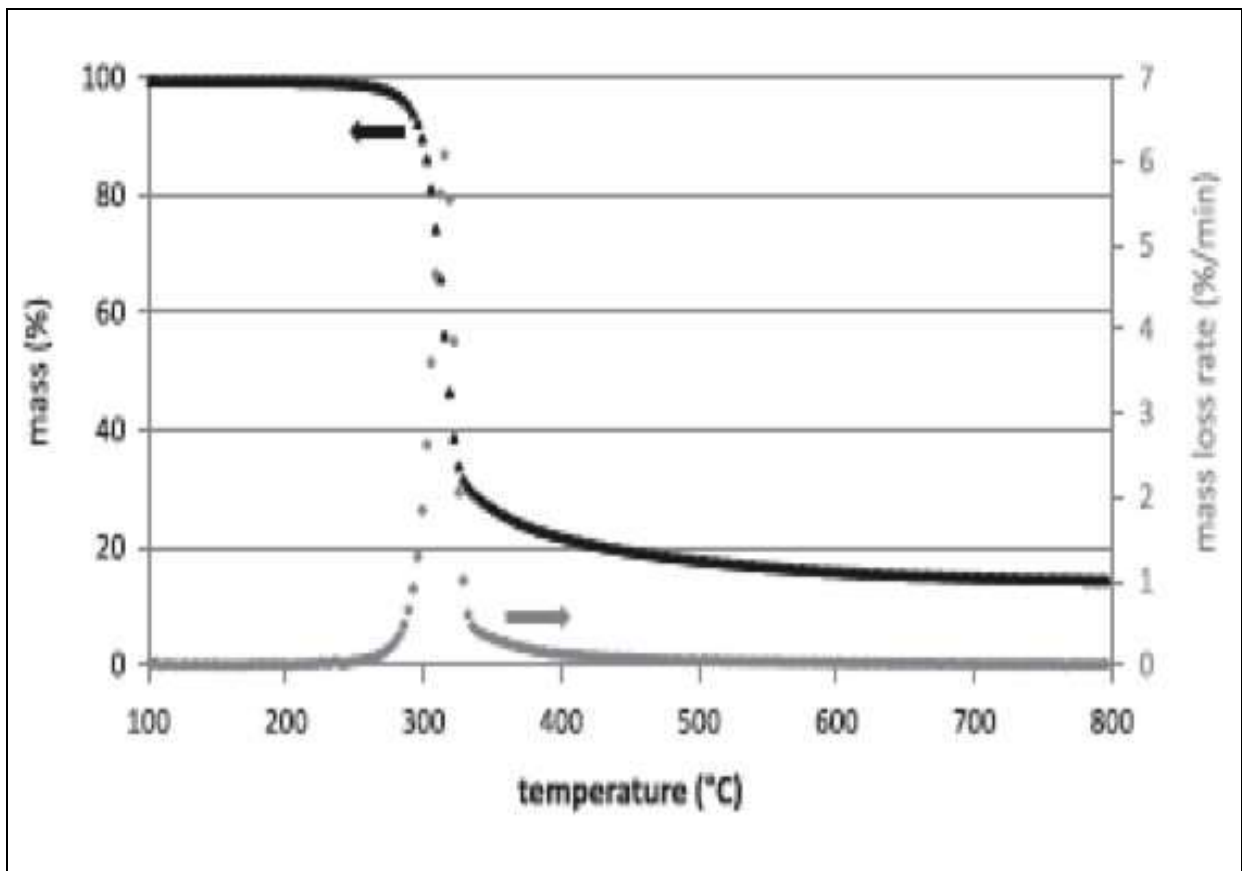


Figure 9 : Analyse thermogravimétrique de la pyrolyse de la cellulose pure (2 °C.min⁻¹)(Blin, 2014)

1.4.3.3.2 Conversion de l'hémicellulose

Vu la grande difficulté d'extraire l'hémicellulose pure à partir des biomasses lignocellulosiques(Saha, 2003), plusieurs travaux visant l'étude de sa conversion thermique ont été effectués que ce soit sur du xylène (principal composant des hémicelluloses des

végétaux angiospermes (S. Wang T. L., 2013)) ou bien sur du glucomannane (le deuxième composant principal des hémicelluloses (C. Barca, 2012)). Les résultats expérimentaux des analyses TG et DTG ont montré que généralement la décomposition de l'hémicellulose se déroule sur une gamme de température comprise entre 200 et 350 °C (Figure .10). La vitesse maximale de perte en masse est observée à une température d'environ 290°C. Un épaulement à plus basse température (environ 230°C) plus ou moins prononcé selon les études est généralement observé. A basse température (150-250°C), l'hémicellulose subit principalement des réactions de déshydratation et de fragmentation de certaines fonctions chimiques (Y. Wu, 2009). Il en résulte la dégradation des groupements acétyles, et carboxyliques entraînant la formation d'acide formique, d'acide acétique et de méthanol (H. V. Lee, 2014). Pour des températures plus élevées (250-350°C), les composés volatils formés consistent principalement en des composés furaniques (furfurals) et des anhydro- saccharides (lévoglucosane, levogalactosane,...) résultant de la rupture des liaisons glycosidiques et carbone-carbone [(N. Worasuwanarak, 2007), (D. K. Shen S. G., 2010)].

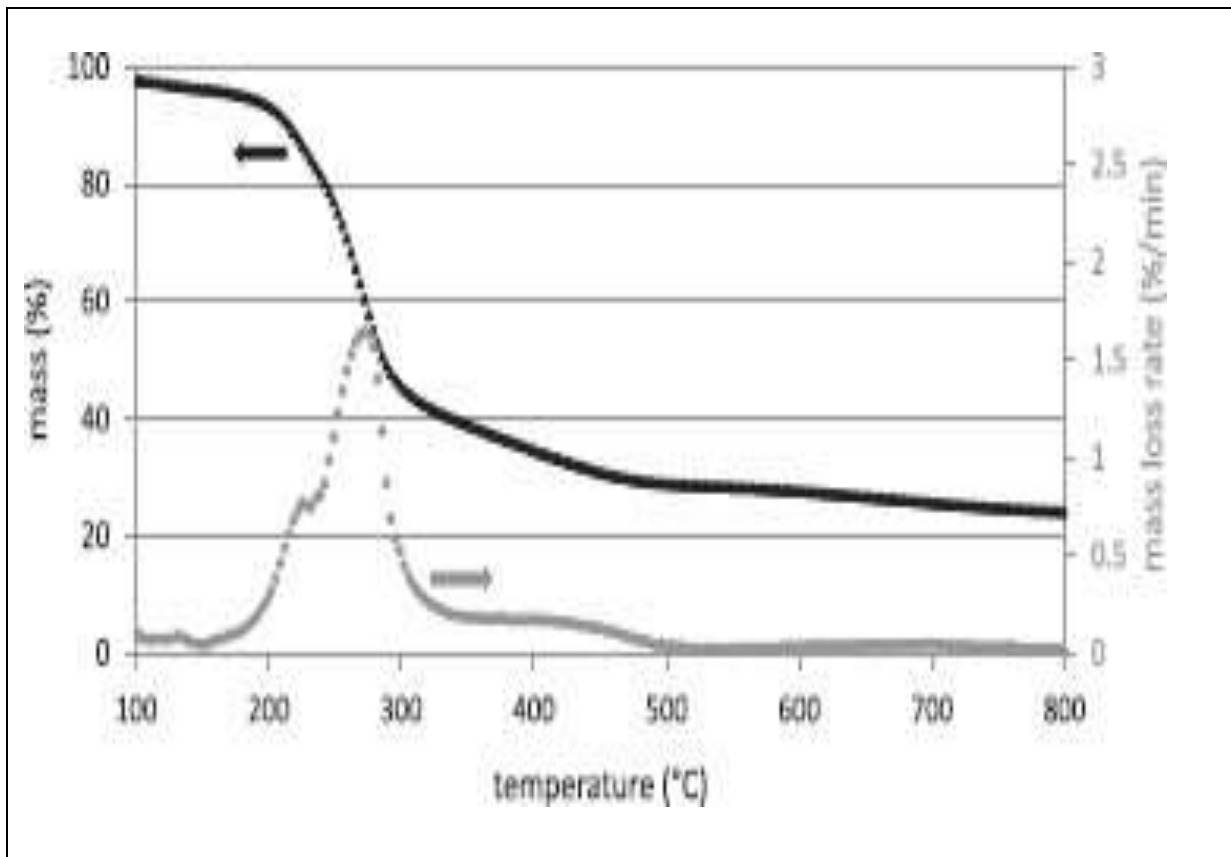


Figure 10 : Analyse thermogravimétrique de la pyrolyse de l'hémicellulose (vitesse de chauffe 2 °C.min-1 (Blin, 2014))

1.4.3.3.3 Conversion de la lignine

Par rapport aux molécules constitutives de l'holocellulose (cellulose et hémicellulose), la lignine contient une plus grande diversité de liaisons chimiques. La stabilité des différents types de liaisons étant variable, il en résulte que lors de l'étude de la pyrolyse de la lignine par DTG, une perte de masse progressive sur une gamme de température très large (100-900°C) est généralement observée (Figure 11) (Kawamoto, 2017). Jusqu'à maintenant, la pyrolyse de la lignine a été relativement peu explorée et le besoin de faire des investigations supplémentaires à ce sujet a été soulevé par plusieurs auteurs [(D. K. Shen S. G., 2010), (Wang S. , 2009)]. Une faible dégradation intervient à 250°C mais sa décomposition effective ne débute réellement qu'à des températures plus élevées (>500). A ces températures, la pyrolyse de la lignine met en jeu des réactions complexes de cyclisation, de polymérisation, de condensation, et de craquage. Les produits obtenus sont principalement le CO, le CO₂, le CH₄ ainsi que d'autres hydrocarbures gazeux. Les lignines sont à l'origine de la majorité des produits solides (Charbon de bois, coke) notamment dans le cas de la pyrolyse lente (Blin, 2014).

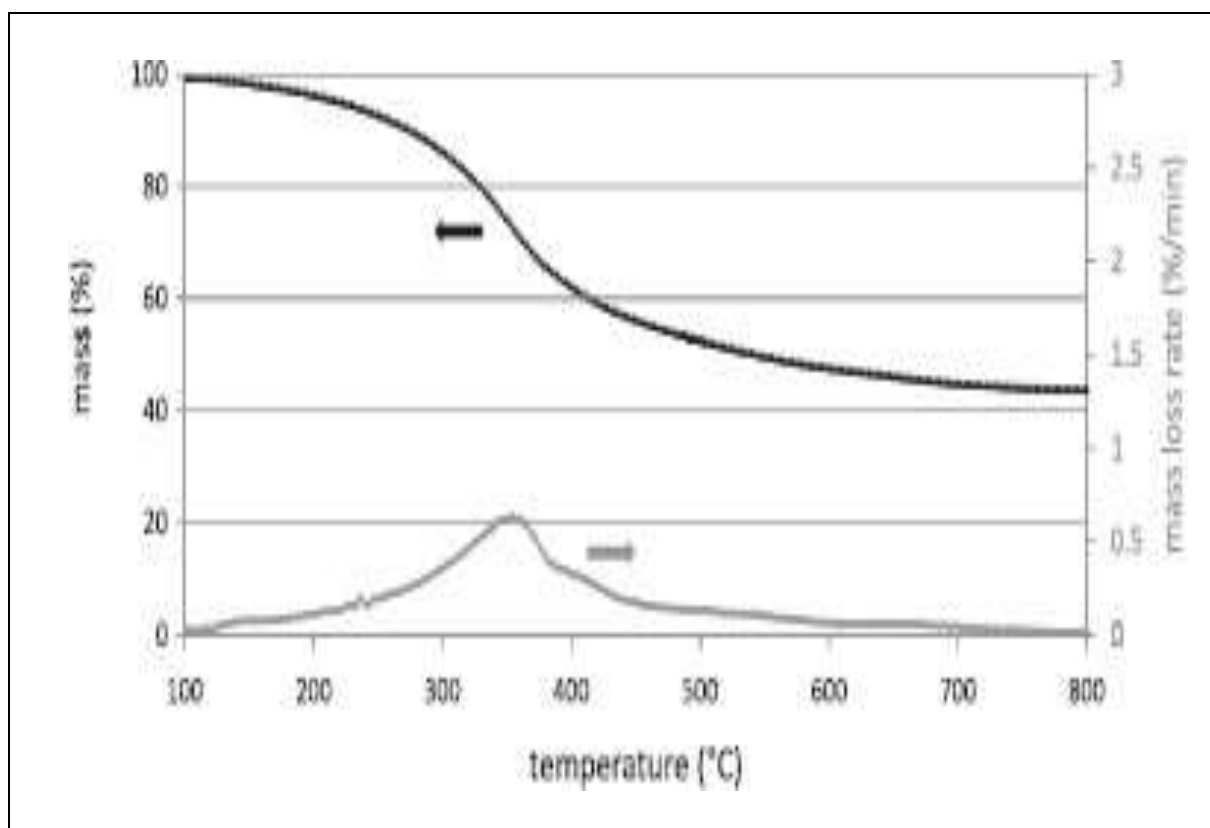


Figure 11 : Analyse thermogravimétrique de la pyrolyse de la lignine (vitesse de chauffe : 2° C.min-1(R. Casa, 2003)

En général, la cellulose et l'hémicellulose contribuent à la production de la fraction de biohuile, tandis que la lignine produit une plus grande proportion de char (A. Alzagameem, 2018). La combinaison structurelle des composants diffère généralement d'une biomasse à une autre (Tableau .6), ce qui fait que les interactions entre les composants changent et affectent sensiblement les rendements des produits de la pyrolyse.

Tableau 6 : Variation des rendements des produits de la pyrolyse en fonction de la composition des différentes biomasses

Biomasse	Température	Constituants(%)			Produitdepyrolyse(%)			Référence(°C)
		HC(%)	CL(%)	LG(%)	Char	Gaz	Biohuile	
Boisdur	500	20-25	45-50	20-25	25-27	24-19	50-55	(J. V. Ortega, 2011)
Boistendre	500	20-35	35-40	27-30	27,6	27,4	45	(T. Kan, 2015)
Cannede mais	500	26-29	38	15-19	37	15	48	(A. Shah, 2012)
Herbe	500	24-29	37-43	18	25	26	49	
Tourteaudes oja	500	15-25	31-42	-	25	35	40	(Capareda, 2012)

(HC :Hémicellulose, CL : Cellulose, LG : Lignine)

1.5 CINETIQUE DES REACTIONS DE PYROLYSE

Les courbes obtenues à partir d'analyses thermogravimétriques peuvent donner certaines indications sur la cinétique des dégradations thermiques des solides étudiés. Cependant, la dégradation par pyrolyse d'un échantillon solide peut s'avérer complexe et fait bien souvent intervenir de nombreux mécanismes et constituants chimiques. Devant la complexité de ces mécanismes, mais aussi en raison de la diversité en composition des matériaux solides à traiter, particulièrement en ce qui concerne les déchets, il est dans la plupart des cas impossible de tout prendre en compte. Afin de pouvoir représenter ces réactions chimiques,

avec un modèle cinétique associé à un schéma réactionnel considéré, il est nécessaire d'avoir une approche simple et ainsi de prendre en considération de nombreuses hypothèses. Néanmoins, une représentation qui serait trop simple ne permettrait pas de prendre en compte les influences des différentes conditions opératoires. Afin d'obtenir alors des modèles adaptables à diverses conditions opératoires, mais qui restent cependant relativement élémentaires, un schéma réactionnel plus ou moins détaillé est nécessaire pour décrire au mieux les dégradations thermiques des matières solides. Bien souvent, les différents solides issus de la dégradation sont regroupés sous le nom de résidu solide (partie du solide n'ayant pas réagi et résidu carboné) alors que la phase gazeuse est divisée en une partie condensable et une partie non condensable [Miller, 1996]. Dans certains cas, les réactions primaires qui dégradent le matériau initial en produits gazeux et solides peuvent ensuite subir des réactions secondaires qui ne sont pas toujours prises en compte ; il est en effet difficile de les identifier et de les isoler. D'autres simplifications existantes et la plus couramment utilisées consistent à ne pas identifier les différents produits de la dégradation thermique, mais à les rassembler en pseudo-espèces (matières volatiles, gaz, ...).

Les vitesses des réactions chimiques sont généralement décrites à l'aide de lois d'Arrhenius ; cependant plusieurs formulations différentes existent.

1.5.1 Schémas réactionnels et formulation des lois cinétiques

En ce qui concerne les schémas réactionnels servant à décrire les décompositions thermiques d'un solide, plusieurs types de réactions peuvent être utilisés. Font et al. [2001] notamment, dans le cas le plus simple, une réaction qui dégrade le solide initial en un résidu carboné solide (char) et en matières volatiles comme montré sur la Schéma.1. Sur cette Schéma, S représente le solide initial, R le résidu carboné solide et V les matières volatiles (gaz, goudrons). ε , quant à lui, est le coefficient de production de résidu R formé par unité de masse de solide dégradé.

En ce qui concerne la formulation des lois cinétiques associées aux schémas réactionnels

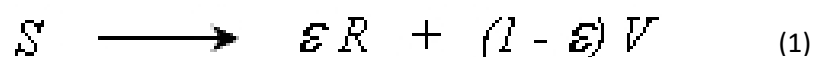


Schéma 1 : réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide en une réaction simple.

Signalés pour décrire la dégradation thermique d'un solide, on ne trouve pas de formulation dominante. Au lieu de travailler, comme cela se fait en chimie des fluides avec des lois cinétiques qui sont fonction des concentrations des différents produits, en pyrolyse on travaille avec des lois cinétiques fonction de la masse ou d'une variable dépendante de la masse tel que le taux de conversion X du solide, le degré d'avancement α de la réaction ou encore la masse volumique apparente ρ_{app} . [Mousquès, 2001(b)]. Cependant, il est très important de noter que si cette variable représente la masse solide de l'équation, devra exprimer une perte de masse, autrement dit dans cette équation k deviendra $-k$. En effet, lors d'une expérience thermogravimétrique, le paramètre qu'il est possible d'observer au cours de la dégradation est l'évolution de la variation de masse de l'échantillon solide en fonction de la température et/ou du temps. Pour cette raison, et dans les diverses études qui seront accordées dans les chapitres suivants sur la décomposition thermique de la cellulose et du carton, on utilisera exclusivement une variable qui sera la masse normalisée du solide, c'est-à-dire le rapport de la masse mesurée et de la masse initiale du solide. La masse normalisée sera donc au maximum égale à l'unité.

$$\frac{dvar}{dx} = k \cdot var^n \quad (2)$$

var représente la variable choisie fonction de la masse, k la constante de vitesse décrite dans notre cas par la loi d'Arrhenius [Agrawal, 1985] qui est donnée dans l'équation I.III.2, et n représente l'ordre de la réaction considérée. L'approche la plus simple sera l'utilisation des lois cinétiques de premier ordre, c'est-à-dire lorsque n sera égal à 1. Dans l'équation I.III.2, décrivant la constante de vitesse k par la loi d'Arrhenius, E représente l'énergie d'activation (en $J \cdot mol^{-1}$) qui correspond au seuil d'énergie nécessaire à partir de la réaction va intervenir, R représente la constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T est la température (en K) et A représente le facteur de fréquence (ou d'Arrhenius) dont l'unité dépend du type de formulation cinétique employée et de la valeur choisie pour l'ordre n de la réaction. Dans le cas d'une loi cinétique de premier ordre, ce facteur de fréquence s'exprime en min^{-1} (inverse du temps) si le temps est pour sa partie exprimée en minutes.

$$k=A \cdot \exp \frac{-E}{RT} \quad (3)$$

une réaction simple peut parfois être suffisante pour décrire correctement la dégradation thermique d'un échantillon solide. Cependant, dans la plupart des cas, et surtout pour un solide plus complexe (macromoléculaire) tel que peut l'être un déchet, certaines difficultés apparaissent. En effet, cette réaction simple est trop élémentaire pour décrire une décomposition thermique qui engendre une multitude de produits formés et par conséquent un nombre plus important de réactions chimiques. D'un point de vue chimique et théorique, une variété de réactions peut être considérée lors de la pyrolyse d'un solide, cependant il est très difficile voire impossible de déterminer ces réactions à partir de simples analyses thermogravimétriques. Si l'on s'intéresse aux diverses réactions connues, on peut distinguer le cas des réactions parallèles indépendantes, c'est-à-dire les réactions parallèles dites jumelles qui diffèrent des réactions parallèles dites compétitives. Ces réactions sont employées dans le cas de dégradations thermiques où le solide de départ se décompose en plusieurs produits, par exemple dans le cas où la formation du résidu solide carboné (char) et la formation des matières volatiles s'effectuent à l'aide de deux réactions parallèles et indépendantes (*Schéma 2*). Il existe, également, des réactions appelées réactions consécutives (en série, ou successives) qui s'effectuent par étapes avec le plus souvent la formation de produits solides intermédiaires comme présentés sur la figure I.III.3(cf. également la dégradation thermique de la cellulose dans les paragraphes suivants). Pour la grande majorité des produits solides, le réactif solide de départ et les produits solides intermédiaires formés réagissent dans une seule direction, c'est à dire vers les produits finaux de la réaction de dégradation thermique. Lesdites réactions réversibles ont donc été exclues des modèles décrivant notamment la pyrolyse des macrocomposants de la biomasse (cellulose, hémicelluloses, ...) puisque les expériences n'ont pas montré leur présence [Varhegyi, 1989].

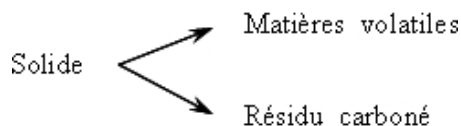


Schéma 2. Réactionnel décrivant la réaction de pyrolyse d'un solide avec deux réactions parallèles jumelles (ou indépendantes).

En ce qui concerne la dégradation thermique de matériaux solides ayant des cinétiques supposées beaucoup plus complexes, il existe de nombreuses combinaisons des schéma réactionnels utilisant les réactions que l'on vient de décrire.

$$k. f_x = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f_x \quad (4)$$

L'application d'une telle formulation est susceptible de cacher la complexité réelle du processus cinétique de la dégradation thermique étudiée. Cependant, elle permet de donner des paramètres cinétiques vraisemblables dans le but de simuler la décomposition du solide considéré.

Tableau 7 : Expressions utilisées pour la fonction f(α) [Conesa, 1995

<i>Modèles cinétiques</i>	<i>f(α)</i>
<u>Loi de puissance</u>	$n \alpha^{(n-1)/n}$
<u>Loi exponentielle</u>	α
<u>Ordre de réaction</u>	$(1-\alpha)^n$
<u>Géométrique</u>	$n (1-\alpha)^{(n-1)/n}$
(dimension 2)	$2 (1-\alpha)^{1/2}$
(dimension 3)	$3 (1-\alpha)^{2/3}$
<u>Diffusionnel</u>	
Loi parabolique (dimension 1)	$1/(2\alpha)$
Loi de Valesi (dimension 2)	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$
Loi de Jander (dimension 3)	$(3/2) \cdot (1-\alpha)^{2/3} (1-(1-\alpha)^{1/3})^{-1}$
Loi de Ginstling-Brounshtein	$(3/2) \cdot ((1-\alpha)^{-1/3} - 1)^{-1}$
<u>Croissante cristalline (nucléation)</u>	
Avrami-Erofeev	$n (1-\alpha) (-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$
Prout-Tompkins	$(1-\alpha)^m \cdot \alpha^n$

En pratique, on s'aperçoit que l'on peut appliquer presque n'importe quel f(x) de manière satisfaisante aux données expérimentales mais avec des variations significatives sur les valeurs des paramètres cinétiques obtenus. Ces variations s'expliquent par le fait qu'elles

compensent la différence entre la forme assumée de $f(x)$ et le modèle « vrai » de réaction(s) inconnue(s). Pour cette raison, l'application de cette méthode par ajustement de modèles, donne des paramètres cinétiques qui sont fortement incertains du point de vue de la détermination de paramètres cinétiques concrets et donc des réactions réelles se produisant lors de la dégradation thermique du solide. En conséquence, si l'on considère que ces paramètres cinétiques sont obtenus en mode dynamique, ils ne pourraient pas également être comparés à ceux qui obtiendraient en mode isotherme. On constate cependant que cette méthode fut pendant plusieurs années une des méthodes la plus validée dans l'étude des cinétiques de pyrolyse réalisée en mode dynamique de premier ordre. Les travaux et les publications scientifiques sur les mécanismes réactifs d'un ordre supérieur à l'unité étaient alors inexistantes ou ne présentaient que trop peu d'intérêts. D'autres méthodes existent toutefois pour l'analyse cinétique des pyrolyses de matériaux solides, notamment les méthodes dites « model free méthodes » qui permettent d'évaluer les paramètres cinétiques sans avoir à choisir un modèle qui est supposé représenter la (ou les) réaction (s) de la dégradation thermique étudiée [Vyazovkin, 1999]. Ces méthodes rapportent l'énergie d'activation en fonction de l'évolution du degré d'avancement, ou parfois dans certains cas en fonction de l'ampleur de la conversion. La connaissance de la corrélation entre l'énergie d'activation et le degré d'avancement de la réaction peut parfois aider à détecter des processus multi-pas et à arriver à certaines conclusions mécanistiques. Cependant, nous ne développons pas plus en détail ce type de méthode, en effet le simple fait que l'énergie d'activation puisse varier tout au long de la dégradation thermique ne sera pas un des objectifs principaux de nos travaux.

On présente dans les paragraphes suivants, les diverses études adaptées dans le cas de la dégradation thermique du PVC, du bois et de la cellulose. Ces études permettent de montrer que l'utilisation de modèles réactionnels comportant un grand nombre de réactions (soit un grand nombre de paramètres) ne corrèle pas mieux les données expérimentales thermogravimétriques que dans le cas sur l'on considère un modèle réactionnel ne réagit que quelques réactions usuelles comme celles décrites précédemment. Par exemple, le mécanisme réactionnel exact de la dégradation thermique du PVC étant connu, on peut décrire de la même manière cette décomposition thermique en plusieurs schémas réactionnels différents [Marongiu, 2003].

- **CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES.**

• MATÉRIEL ET MÉTHODES

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la synthèse, la caractérisation et l'application des matériaux élaborés dans le cadre de ce travail de recherche.

Ce chapitre comporte les trois parties suivantes :

- La première partie présente les différentes ressources en biomasse utilisées ainsi que les procédés de préparation des échantillons ;
- La deuxième partie décrit les principales techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des échantillons préparés ;
- La troisième partie est consacrée au protocole utilisé pour l'étude de la valorisation agricole de différentes biomasses.

1.2 Origine et propriétés des biomasses sélectionnées

Le présent travail est axé sur l'utilisation de méthodes de criblage (TG/FTIR couplées, DRX, SEM et analyse chimique) pour déterminer la composition lignocellulosique de différents types de sous-produits issus de la fabrication agro-alimentaire. Comme méthodologie alternative qui serait utilisée par ces usines pour déterminer les meilleures applications pour les déchets de biomasse l'étude concernant la disponibilité des résidus agricoles industriels nous a permis de sélectionner les Cinq résidus de biomasse différents vont être utilisés; ils proviennent d'usines de transformation alimentaire communes en Espagne et en Algérie et matériel de référence les trois composants principaux synthétiques (cellulose, hémicellulose et lignine) provenant d'un magasin de produits chimiques commerciaux (Sigma-Aldrich):

1.2.1 Biomasse

- Pulpe de betterave à sucre épuisée (ESBP) : Les cossettes de betteraves à sucre épuisées (ESBP) ont été collectées d'une usine de transformation de betteraves sucrières du sud de l'Espagne située à Jerez de la Frontera (Cadix) , ESBP utilisées dans cette étude sont composées à 85 % de pulpe de betterave et à 15 % de mélasse et ont une teneur élevée. Teneur en matière organique de type lignocellulosique (91 % de solides volatils) (Aboudi.K, 2015)
- Sous-produits biologiques de la transformation des olives de table (OSBTOP)
- Alperoujo, c'est un mélange d'eau de végétation ou de lie; des parties solides d'olive, telles que l'os, la peau et le mésocarpe; et des fragments gras

- Bagasse provenant d'une usine de bière locale,
- Fabrication de déchets de dattes située à Adrar à 1400 km au sud-ouest de l'Algérie.
- Les Dattes molles : Ghars
- Les dates demi- molles: DegletNour

1.2.2 Matériel de référence

- La cellulose se présente sous forme de poudre fibreuse,
- L'hémicellulose dans les poudres brunes brutes d'*Aspergillus Niger* et la lignine est alcaline (selon le fabricant).
- Lignine produite pour avoir des propriétés similaires à la lignine Kraft extraite du bois.

1.2.3 Caractérisation des propriétés chimiques

- L'analyse élémentaire (C, H, N, S) de la biomasse des fibres sera réalisée au Laboratoire de Synthèse Organique, Chimie Physique, Biomoléculaire et Environnement, Faculté de Chimie USTO-MB-Université d'Oran, Algérie.
- D'autres paramètres importants seront : La teneur en matière organique (% MO) sera évaluée par calcination pendant 2 h à 550 °C (DIN 38 414-S3, 1985); l'azote total (TN) (méthode 4500B, APHA, 1992) et le carbonate (CaCO₃) [méthode Bernard-Wiesmann(Wiesmann, 1951)].

1.2.4 Analyseur élémentaire CHNS/O

Le laboratoire du CRAPC (conventionné avec notre laboratoire de recherche LSPBE-Fac-Ch-USTOMB) est équipé d'un analyseur élémentaire CHNS/O de la série II de la marque Perkin Elmer 2400, il permet la détermination rapide de la teneur en carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de soufre ou d'oxygène dans les matières organiques et d'autres types de matériaux en se basant sur la combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'oxygène et sous pression.

Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone, en eau, en dioxyde d'azote et en dioxyde de soufre.

Ces produits sont séparés sur une colonne chromatographique et mesurés sur un détecteur à conductibilité thermique.

Le CHNS/O a la capacité de traiter une grande variété de types d'échantillons, y compris des échantillons solides, liquides, volatils et les échantillons visqueux.

1.2.5 Caractéristiques techniques de l'équipement :

- Le CHNS/O 2400 est capable de fonctionner en trois modes : CHN, CHNS et oxygène

1) **Mode CHN** : Le mode CHN est le plus universel des modes d'analyse. Les éléments interférents (halogènes) sont supprimés.

2) **Mode CHNS**: Le mode CHNS est spécifique pour manipuler des matières organiques conventionnels. Ce mode est spécialement conçu pour inclure le soufre, ce qui réduit l'universalité de la capacité du RCS. Cela limite également la gamme des types d'échantillons et leur taille (1 à 2 mg recommandés). Les cations métalliques sont exclus. Un soin particulier doit être utilisé dans l'étalonnage et des flans pour les niveaux inférieurs de soufre.

3) **Mode d'oxygène** : Le mode d'oxygène exclut les composés contenant du phosphore, du fluor, silicium, et des cations métalliques. Les échantillons contenant des matières minérales doivent être déminéralisés avant l'analyse.

- Le passage aux différents modes de fonctionnement prend juste quelques minutes avec l'accessoire de commutation de colonne en option (CSA).
- Cet équipement est entièrement automatisé et inclut un échantillonneur automatique de 60 positions
- Il fonctionne avec différents gaz : Hélium, Oxygène et l'air. Il contient :
 - Injecteur Automatique.
 - Système pneumatique.
 - Four de combustion et réduction.
 - Détecteur de four

1.3 Analyse de la fibre par la méthode Van Soest

La détermination des compositions chimiques des fibres (cellulose, hémicellulose et lignine) va être estimée selon la procédure ASTM suivante décrite par (Van Soest, 1991) en utilisant l'extracteur Dosi-fibre ("SELECTA" 6 PLAZAS extraction) figure 12. Toutes les mesures seront effectuées en trois exemplaires.



Figure 12 : Dosi-fibre SELECTA unités de traitement à chaud (gauche) et à froid (droite)

Les résultats pour les différents paramètres chimiques sont exprimés par rapport à la matière sèche (MS) voir tableaux. La biomasse a été séparée progressivement en fibres détergentes neutres (NDF), suivies de fibres détergentes acides (ADF) et de lignine détergente acide finale (ADL) et toutes les mesures ont été effectuées en triple analyse et la teneur en fibres a été calculée à partir de la différence :

a) Fibre de détergent neutre (NDF)

NDF est la matière organique non solubilisée après 1 h de temps d'extraction à reflux dans une solution détergente neutre constituée de sulfate de sodium 3% a 100 °C thermorésistant. Le résidu est directement filtré, Après un lavage répété à l'eau distillée bouillante, le résidu est dégraissé avec de l'acétone puis séché pendant 1 h à 105°C et laisser refroidir dans un dessiccateur.

Le NDF comprend les hémicelluloses, la cellulose, la lignine et les cendres.

b) Fibre de détergent acide (ADF)

L'échantillon est traité par une solution de détergent acide : bromure de N-cétyl-N,N,N-triméthylammonium dans de l'acide sulfurique 1N. Le détergent acide est appliqué chaud et amené rapidement à ébullition, le traitement dure 60 min. Le résidu est lavé soigneusement 3 fois avec de l'eau bouillante. Le résidu est dégraissé dans de l'acétone, puis séché pendant 1 h de 105°C.

L'ADF comprend de la cellulose, de la lignine et des cendres.

c) Détergent acide lignine (ADL)

Le résidu ADF, avant calcination, est traité par une solution d'acide sulfurique 72% pendant 3h à 20 à 23°C. Le résidu est soigneusement lavé d'abord avec de l'eau froide, puis à l'eau bouillante, jusqu'à un pH neutre. Le résidu est dégraissé avec de l'acétone, puis séché et calciné pendant 3h à 550°C.

Des pertes de masses calculées pour chaque étape sont utilisées pour la détermination des rendements en cellulose, hémicelluloses, lignine et de la fraction autres. Les formules utilisées pour le calcul des rendements sont détaillées dans le (Tableau II.1)

Tableau 8 : Définitions et calculs du dosage par la méthode de Van Soest

<i>Définitions</i>	
Résidu insoluble au détergent neutre	NDF
Résidu insoluble au détergent acide	ADF
Résidu insoluble a l'acide sulfurique	ADL
Cendres	Cendres
<i>Calcul rendements wt %</i>	
Rendement en hémicellulose	$NDF - ADF$
Rendement en lignine	$ADL - Cendres$
Rendement en cellulose	$ADF - ADL$
Rendement en autres	$100 - NDF - ADF - ADL - Cendres$

1.3.1 Composition chimique des résidus de biomasse

Les résultats du dosage des Van Soest sont illustrés dans le Tableau 8. Ces résultats indiquent des différences significatives de la composition des biomasses.

La méthode Van Soest est généralement utilisée pour caractériser la biomasse de type plantes annuelles et les résidus de l'industrie agro-alimentaire. C'est une méthode destructive basée sur la solubilisation successive des extractibles, des hémicelluloses puis de la cellulose. Pour cela deux solutions de détergents sont utilisées : NeutralDétergent Solution (NDS) puis Acid Détergent Solution (ADS). Enfin la cellulose est hydrolysée par de l'acide sulfurique concentré, ne laissant que la lignine comme fraction solide (nommée ADL). Suite aux solubilisations par NDS et ADS, les fractions solides restantes sont nommées respectivement NeuralDétergent Fibre (NDF) et Acid Détergent Fibre (ADF) et sont composées d'holocellulose et de lignine pour NDF, et de cellulose et de lignine pour ADF. Les différentes étapes solubilisation de la méthode Van Soest sont résumées dans (Annexe1)

Tableau 9 : Composition chimique des résidus des biomasses (B. Sidi-Yacoub, 2019)

Materials	Lipid+grass+etc (%)	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignin (%)	Ash (%)
Sugar beet pulp	43.61±0.37	33.89±0.73	20.38±0.28	1.92±0.33	0.20±0.07
Bagasse	59.2±1.37	24.5±0.64	9.2±1.06	6.9±1.55	0.2±0.04
OSBTOP	47.5±1.61	4.5±0.37	28±1.28	19.9±0.30	0
Alperoujo	43.4±1.20	24.4±0.1	4.9±0.27	26.9±1.18	0.4±0.15

Moyennes ± écarts-types de trois répétitions

1.4 Caractérisation Géochimique

La caractérisation et l'analyse structurale seront effectuées avec d'autres techniques : SEM (microscope électronique à balayage) et composition minéralogique par diffraction des rayons X (XnRD).

1.4.1 La Microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscope (SEM)

La microscopie électronique à balayage est une technologie qui exploite les interactions des électrons primaires avec l'échantillon pour former des images de très haute résolution à l'échelle nanométrique de la surface de matériau.

En principe, lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés sous une tension élevée (canon à électron de quelques kilovolts) entre en collision avec la surface de matériau à analyser, les interactions électrons-matière provoquent la production des électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et des rayons X. En effet, les électrons secondaires et rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Les signaux émis sont analysés par des détecteurs appropriés qui permettent d'en former des images significatives de la surface.

Cet appareillage fournit des renseignements sur la morphologie de la surface (forme, dimension, distribution de particules etc.) ainsi que sur la topographie de la surface et la composition chimique de l'échantillon. Le mode d'imagerie permet aussi de caractériser la porosité (taille et distribution de pores) susceptible de se développer dans le matériau étudié. Dans cette étude, les observations au MEB et les spectres d'EDX ont été obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage Quanta-200 (Philips) avec une résolution nominale de 3 nm et équipé d'un système de microanalyse Phoenix. (Annexe.2).

Cette technique permet d'analyser d'une multitude d'échantillons de toutes formes, compositions et tailles. Néanmoins, les échantillons étudiés doivent être stables sous vide. Pour les matériaux non conducteurs cette méthode de caractérisation est destructive, car ils doivent être recouverts d'une mince couche conductrice de carbone ou d'un alliage de palladium au besoin. Dans certains cas, l'échantillon doit être séché. Les échantillons Biomasse ont été métallisés avec de l'or à l'aide d'un métalliseur Hummer VI et K500 voir fig II.3



Figure 13 : Techniques de préparation des échantillons pour les MEB

1.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique communément utilisée pour identifier la nature et la structure des composés cristallisés (cristaux, minéraux, cellulose ...). Elle est désormais une technique courante pour l'étude des structures cristallines et de l'espacement atomique. Le principe de la technique repose sur la diffraction des rayons X par la matière, en particulier cristallin. Ce phénomène de diffusion est basé sur l'interférence constructive de rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Ces rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour se

concentrer et dirigés vers l'échantillon. L'interaction des rayons incidents avec un certain ensemble de plans cristallins de l'échantillon produit une interférence constructive (pics de diffraction) lorsque l'angle d'interférence 2θ obéit aux conditions de diffraction. Ces conditions sont exprimées par une loi dite de Bragg selon l'équation suivante :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Où n est l'ordre de diffraction (nombre entier), λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé, d est la distance réticulaire entre les plans atomiques de l'échantillon (espacement du réseau) et θ est l'angle d'incidence auquel un pic de diffraction est mesuré

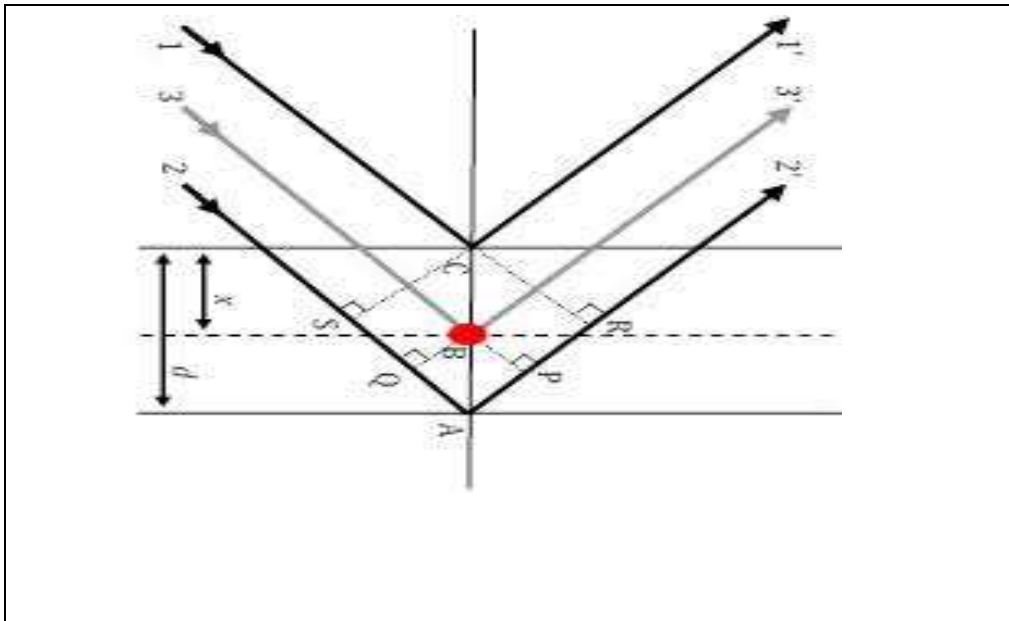


Figure 14 : Schéma représentatif de principe de la diffraction des rayons x

Dans le cadre de notre travail, l'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée dans les conditions ambiantes de température et de pression au moyen d'un diffractomètre de poudre de type Bruker D8 Advance A25 fonctionnant avec un rayonnement monochromatique utilisant un rayonnement Cu K filtré au Ni ($\lambda = 0,15406$ nm) à une tension de fonctionnement de 36 kV et un courant de filament de 20 mA. Les échantillons XRD ont été préparés en pressant l'échantillon dans le porte-échantillon avec un trou de 2 mm au milieu. Les échantillons ont été balayés

sous 2 angles de $5^\circ(2\theta)$ à $40^\circ(2\theta)$ avec une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$, et la taille du pas est de $0,02^\circ$ aux conditions ambiantes. L'indice de cristallinité (IC) a été calculé en utilisant la méthode de Segal donnée par l'Eq. ci-dessous

$$IC (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \quad (2)$$

Où I_{002} est l'intensité maximale du pic principal (2 0 0) de diffraction sur réseau ($2\theta = 22^\circ$), et I_{am} l'intensité de diffraction de la cellulose amorphe entre le plan (2 0 0) et (1 1 0) ($2\theta = 18^\circ$). Le pic de diffraction pour le plan (0 0 2) est d'environ $2\theta = 22^\circ$ représentant des régions cristallines et amorphes et l'intensité de la région amorphe est mesurée autour de $2\theta = 18^\circ$.

1.5 Analyse thermique

1.5.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Analyse thermogravimétrique (communément appelé avec ses acronymes en anglais : TGA) est une technique largement utilisée pour l'étude des systèmes à gaz solide. La plupart des changements physiques, chimiques ou physico-chimiques qu'un solide peut subir au cours d'un programme de température contrôlée et dans une atmosphère définie sont associés à des variations de la masse de l'échantillon, quantifiant ainsi ces variations de masse peut analyser la Changements dans le solide.

1.5.1.1 Caractérisation des équipements

L'instrument qui a été utilisé dans cette étude est un analyseur **STA 6000 Perkin Elmer**, situé à la Faculté des sciences marines et environnementales de l'Université de Cadix au Département des technologies de l'environnement, comme le montre la figure 15, est une thermo balance qui offre la possibilité d'obtenir simultanément des résultats d'analyse thermogravimétrique (TGA) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les principales pièces constituant le système d'analyseur STA 6000 sont :

- **Balance verticale**, en acier inoxydable et capable de détecter les changements de masse de $0,1 \mu\text{g}$ jusqu'à 1500 mg .

- **Le four à alumine**, programmable dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1 000 ° C, avec une vitesse de chauffage de 0,1 ° C / min jusqu'à 100°C / min. Une circulation d'eau permanente dans l'enceinte du four permet de réguler la température pendant l'essai et d'assurer le refroidissement du four.
- **Le capteur SaTurnA**, tel que présenté à la figure II.4, est composé d'un support capsules et de l'anneau de référence, tous deux en platine pure pour une résistance maximale à la corrosion.
- **Régulateurs de débit de gaz** pour un contrôle optimal de l'atmosphère de travail et une plus grande précision de l'analyse, elle permet aussi le changement automatique des gaz, par exemple le passage d'un gaz inerte (azote) à oxydant (air synthétique) pour un changement d'atmosphère de l'échantillon.

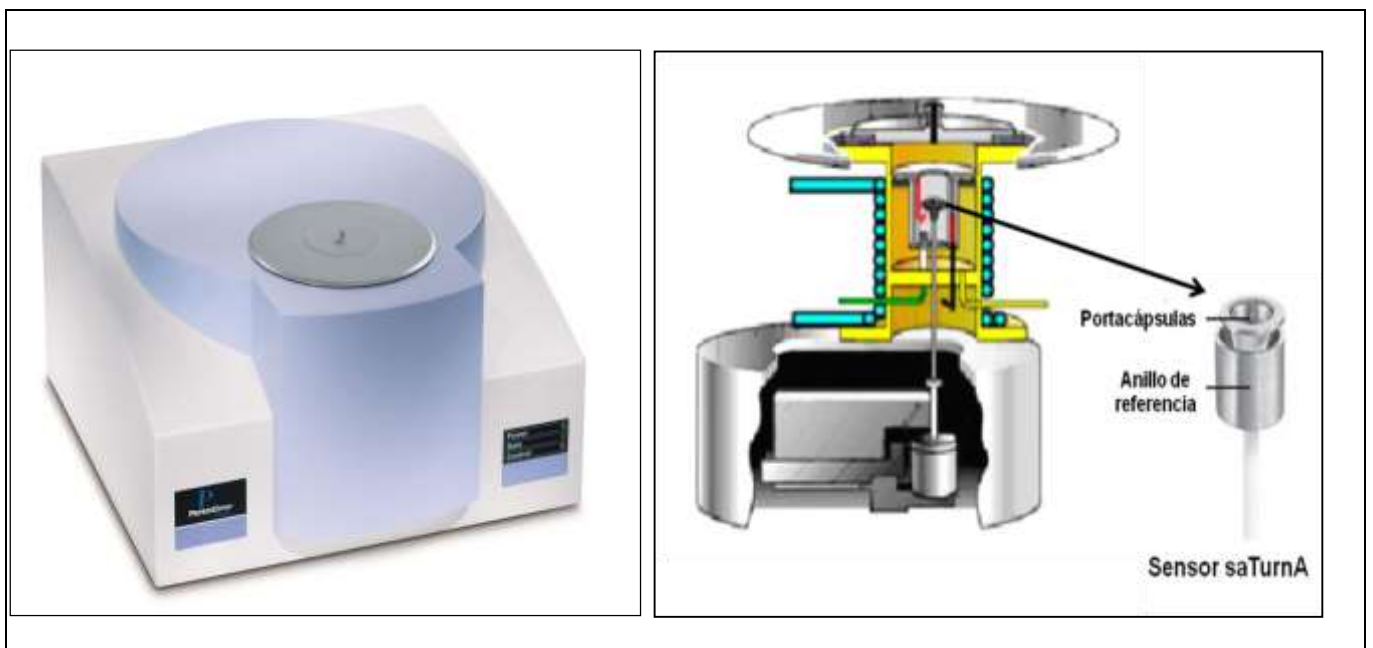


Figure 15 : Analyseur STA 6000 et Perkin Elmer

1.5.1.2 Logiciel de l'appareil STA 6000

PyrisTMManager et un logiciel de contrôle de l'analyseur s'appelle, et il permet de visualiser tous les paramètres de la courbe présentée à l'écran en temps réel lors du suivi de l'analyse ATG/ATD, y compris le suivi en temps réel de l'expérience.

1.5.1.3 Calibration de l'appareil

Le calibrage en poids permet de calibrer l'axe des ordonnées du TGA en utilisant un poids de 55,99 mg (poids de référence d'étalonnage P / N N520-0042, lot de matériaux 91101 G, poids 55,99 mg).

Le flux de chaleur est étalonné en comparant l'aire de la courbe de fusion expérimentale de l'indium avec l'enthalpie de fusion de l'indium parfaitement connue (28,45 J / g). Pour cela, une quantité connue d'indium (20 mg) est utilisée, dans une capsule en céramique d'alumine, mesurant sa chaleur de fusion.

La température est calibrée au moyen d'une capsule contenant de l'indium (20 mg) et de l'argent (8 mg), mesurant la chaleur et la température de fusion pour chacun (indium 156.60°C et argent 960.85°C) comme étalonne de vérification.

1.5.2 Essais préliminaires

1.5.2.1 Présentation et traitement des résultats

Le résultat d'une analyse thermogravimétrique est généralement présenté sous la forme d'un graphique appelé thermo gramme ou courbe thermogravimétrique. Il présente la perte de masse sur l'axe des y (en valeur absolue ou en pourcentage) en fonction de la température ou du temps sur l'axe des x. En même temps, la courbe DTG est généralement représentée, qui est la première dérivée de la courbe TG en fonction du temps (% / min ou mg / min) ou de la température (% / °C ou mg / °C).

La courbe DTG permet de mieux calculer les variations de masse en précisant avec netteté les températures de début et de fin de réaction donnant naissance aux divers accidents enregistrés sur la courbe ATG.

La figure 16 représente le thermogramme de l'oxalate de calcium pur monohydraté ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) qui a été obtenu à une rampe de température à une vitesse de 10°C / min allant de la température 100°C jusqu'à 900°C sous gaz inerte (azote) (25 ml / min) dans laquelle on peut distinguer des segments horizontaux (plateaux) correspondant à des régions où il n'y a pas de perte de masse de l'échantillon et des segments représentant des intervalles où l'échantillon perd de sa masse. Cette courbe fournit des données quantitatives utiles pour le calcul de la stœchiométrie d'un composé à une température tableau 10.

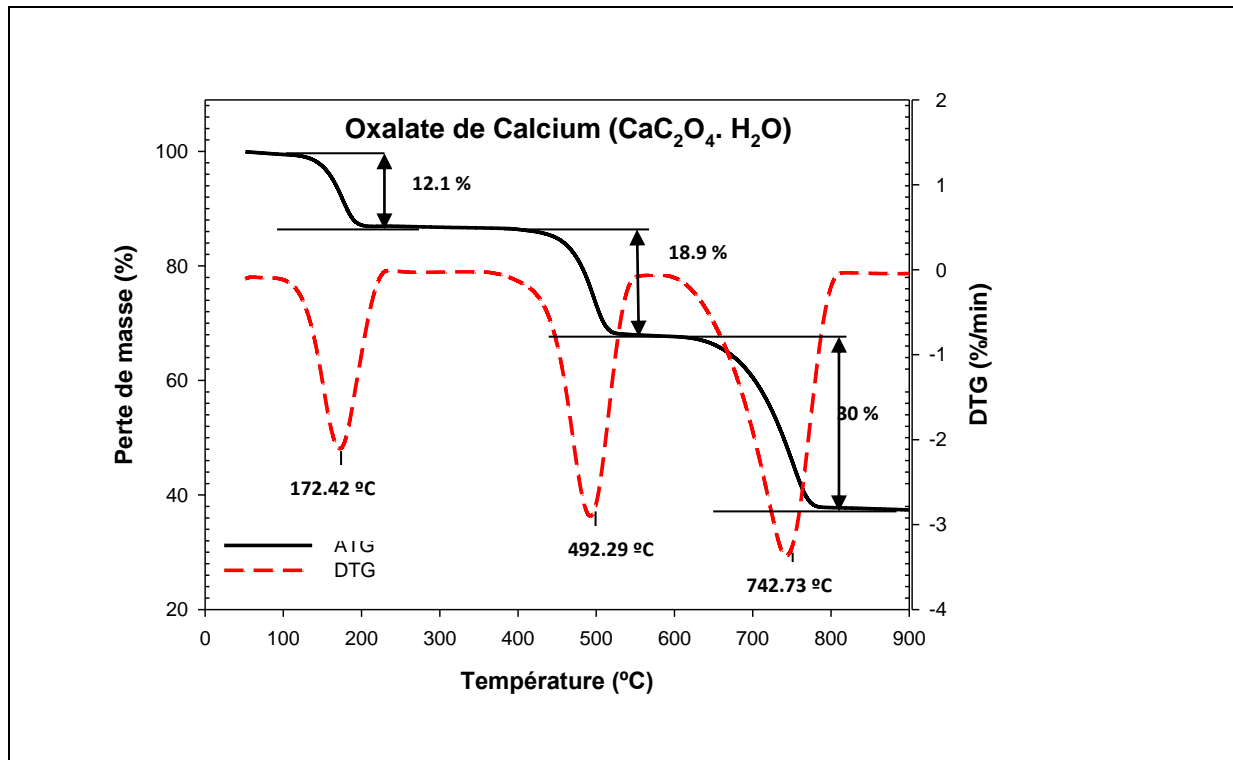


Figure 16 : Courbes ATG et DTG de décomposition de l'oxalate de calcium monohydrate

Tableau 10 : : Résultats de décomposition de l'oxalate de calcium monohydraté.

Région	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	ΔW (%)	Décomposition
1	100	176.46	172.42	12.1	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	400	550	492.29	18.9	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	600	800	742.73	30	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

1.5.2.2 Principe Facteurs influençant des résultats thermogravimétriques

Le choix des conditions expérimentales est très important. En effet, des facteurs tels que la vitesse de chauffe, la masse de l'échantillon, la nature de gaz de balayage, le type creuset utilise vont intervenir sur le résultat de l'expérience.

1.5.2.3 Influence de la vitesse de chauffage

la vitesse de chauffe a été étudiée par de nombreux chercheurs ((Raman, 1981), (Maiti, 2007);(Zhang, 2007), (Wang G. L., 2008)).

Afin de déterminer l'Influence de la vitesse de chauffe lorsque la décomposition thermique Pour une réaction dans laquelle " T_i " est la température de début de décomposition et " T_f " la température à laquelle elle se termine, ce qui suit est toujours vrai :

$$(T_f - T_i)_1 < (T_f - T_i)_2$$

Où les indices 1 et 2 indiquent les vitesses de chauffage inférieures et majeures.

La dépendance entre les résultats thermogravimétriques afin de déterminer l'influence de la vitesse de chauffe sur la décomposition thermique, des tests thermogravimétriques ont été réalisés sur les échantillons de Biomasse et d'oxalate de calcium. A cet effet, 10 mg d'échantillons ont été utilisés et modifiant la vitesse de chauffe entre 10, 20 et 40°C / min et avec une atmosphère d'azote (25 ml / min), les résultats sont présentés dans les figures 17 et 18

En augmentant la vitesse de chauffage les courbes DTG sont décalées vers la droite. Cela se produit parce que car la température enregistrée sur le thermo gramme est celle du four non celle de l'échantillon. Cependant, lorsque la vitesse de chauffage est plus élevée, la température réelle de l'échantillon est inférieure à la température du four en raison de l'inertie thermique des Biomasses et de l'oxalate de calcium. C'est pourquoi les réactions de décomposition semblent se produire à des températures plus élevées.

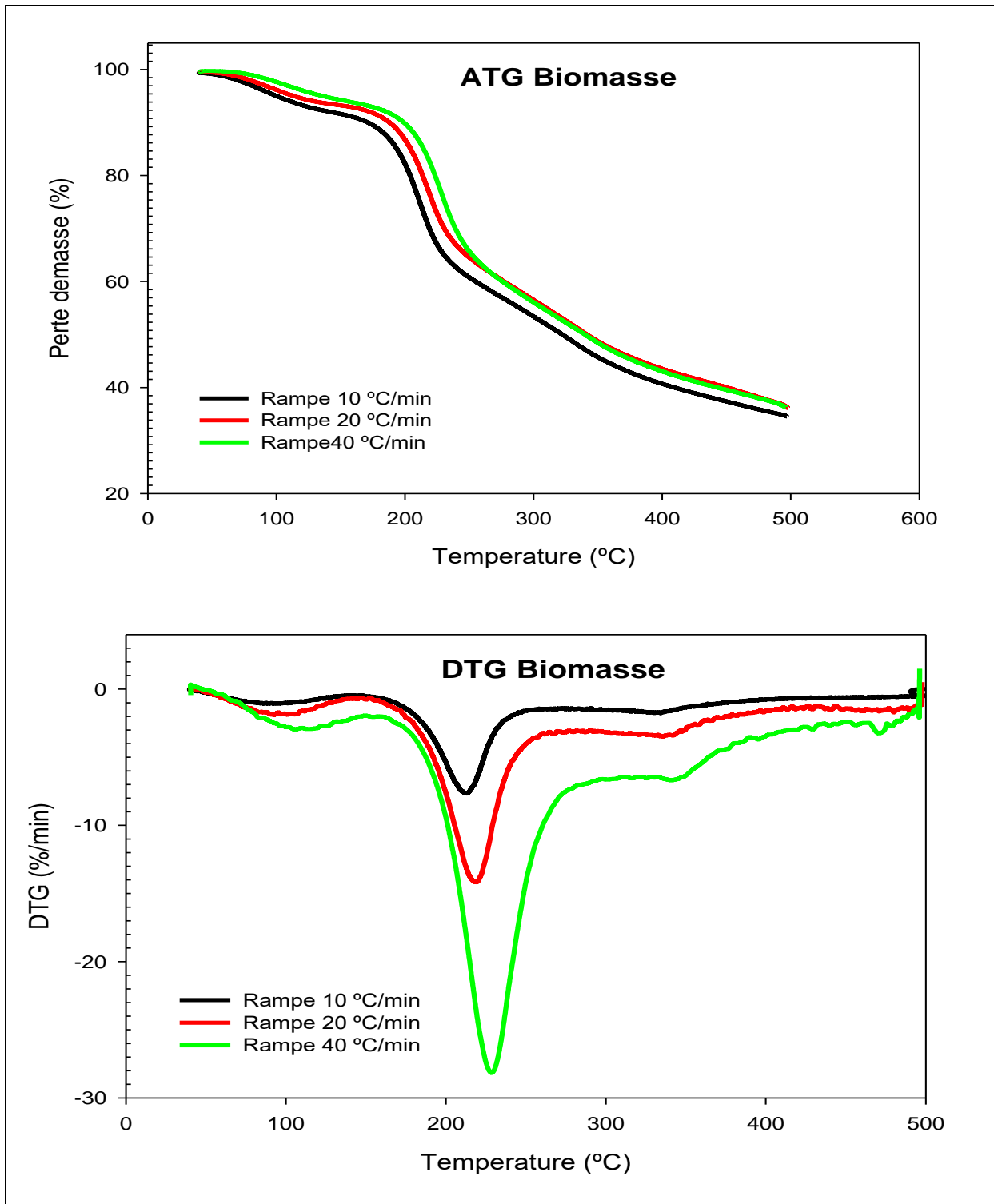


Figure 17 : Courbes ATG et DTG de pyrolyse des Biomasse avec variation de la vitesse de chauffage

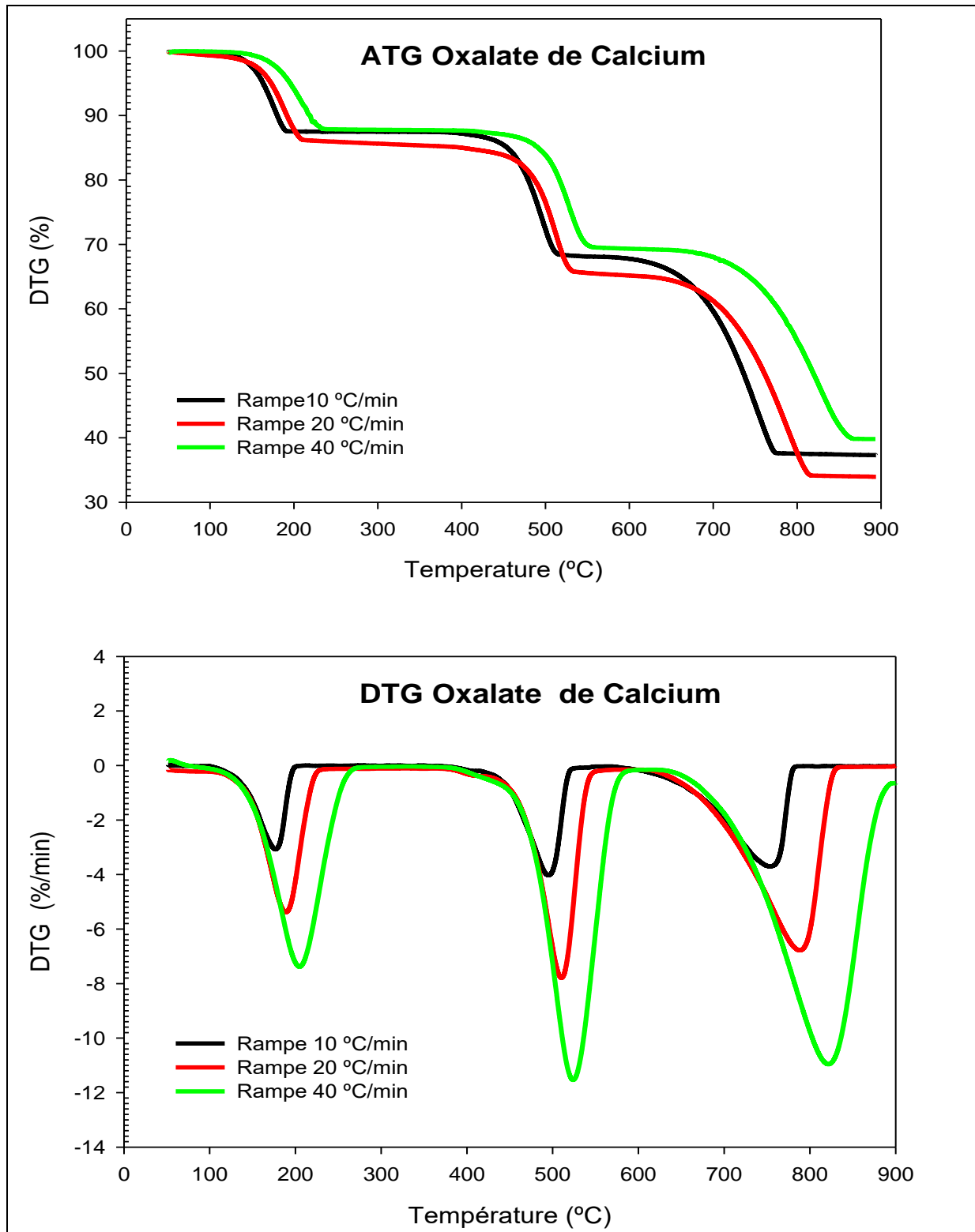


Figure 18 : Courbes ATG et DTG de pyrolyse d'oxalate de calcium avec variation de la vitesse du chauffage.

1.5.2.4 Influence de la quantité d'échantillon

Pour étudier l'effet de la quantité d'échantillon, des tests ont été effectués sur la biomasse avec une vitesse de chauffe de 10°C / min sous atmosphère d'azote (25 ml / min) et en modifiant la masse de l'échantillon, figure 19.

Quant on augmente la masse de biomasse, la courbe DTG se décale vers la droite et les réactions de décomposition se produisent à haute température.

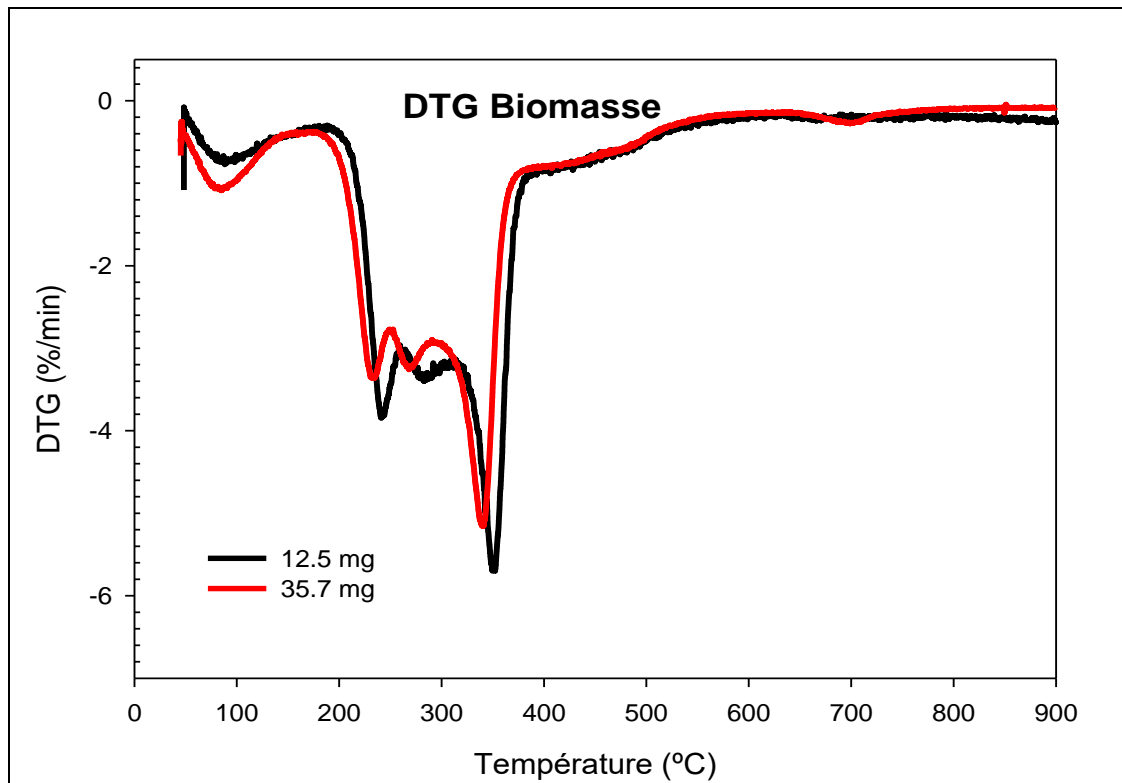


Figure 19 : Courbes DTG pour les tests de pyrolyse de Biomasse avec variation de la masse de l'échantillon

1.5.2.5 Effet de l'atmosphère du four

Un taux trop élevé de flux de gaz peut perturber le mécanisme d'équilibre. Par conséquent, un débit d'environ 10-30ml/min, est le plus souvent utilisé.

1.5.2.6 Effet de creuset

Le creuset doit être construit d'un matériau de bonne conductivité thermique. Dans notre étude, nous avons utilisé des creusets d'alumine (AL₂O₃)

1.5.3 Conditions expérimentales

1.5.3.1 Préparation des échantillons

Afin de vérifier la rentabilité des analyses thermogravimétrique, il est nécessaire que la préparation des échantillons soit rigoureuse. Dans cette étude les échantillons secs de résidus de biomasse qu'ont été obtenus des usines de transformation des aliments. En les tamisés sur une grille avec des ouvertures de 1 mm (ASTM 18 mesh par pouce). Si nécessaire, broyer à sec la partie de l'échantillon qui ne passe pas à travers le tamis. Le séchage des échantillons est obtenu en les chauffant dans un four à 40°C pendant 8 heure ; Trempez dans un dessiccateur à poids constant pendant environ 30 minutes. Si l'échantillon ne peut pas être chauffé, le lyophiliser avant de le broyer. La plupart des matériaux perdent de l'eau pendant le broyage.

1.5.3.2 Protocole d'analyse thermogravimétrique

Après avoir étudié tous les facteurs qui influant sur les résultats thermogravimétriques tel que la vitesse de chauffe, la masse de l'échantillon, la nature de gaze de balayage, le type de creuset utilisé. Les paramètres de réglage de l'analyse effectuée en ATG sont :

Le protocole d'analyse utilisé pour analyses de pyrolyse thermogravimétrique :

- Température initiale : 100°C
- Température finale : 800°C
- Quantité d'échantillon : 10-15 mg
- Taux de chauffage : 10°C / min
- Atmosphère : azote (3 bars)
- Débit de gaz : 25 ml / min

1.5.4 Spectroscopie infrarouge

1.5.4.1 Principe général

La spectroscopie infrarouge (IR) est technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière analysée. Le permet via la détection des vibrations caractéristique d'identifier la fonction chimique présentes.

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes (figure20) .le domaine infrarouge s'étend de 8 μm à 1000 μm .il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0.8 à 2,5 μm soit 12500 - 4000 cm^{-1}) , le moyen

infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400 - 10 cm^{-1})

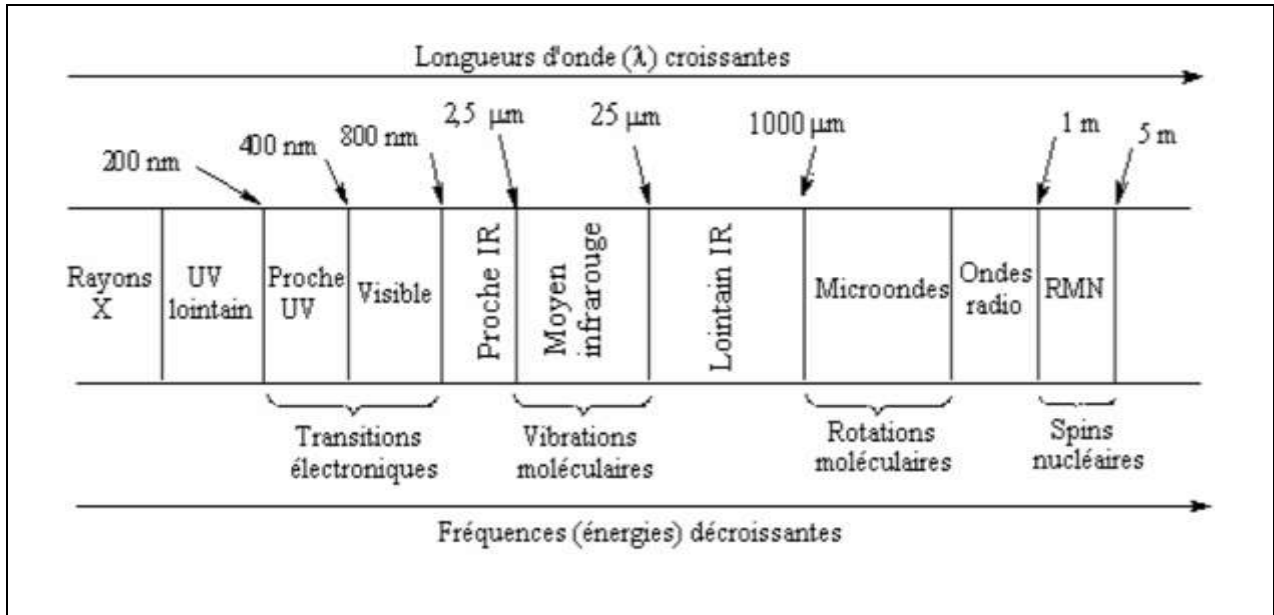


Figure 20 : domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

1.5.5 Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR)

Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'effectuer le dosage a des teneurs et quantités de matières trais faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériaux.

Pour notre étude, nous avons utilisé Un spectromètre à transformée de Fourier Perkin EmerSpectrum™ 100 FTIR.

1.5.5.1 Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure 21) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut

comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type

- Pyroélectrique (généralant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur).
- Photoélectrique (généralant une différence de potentiel par l'absorption de photons)
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

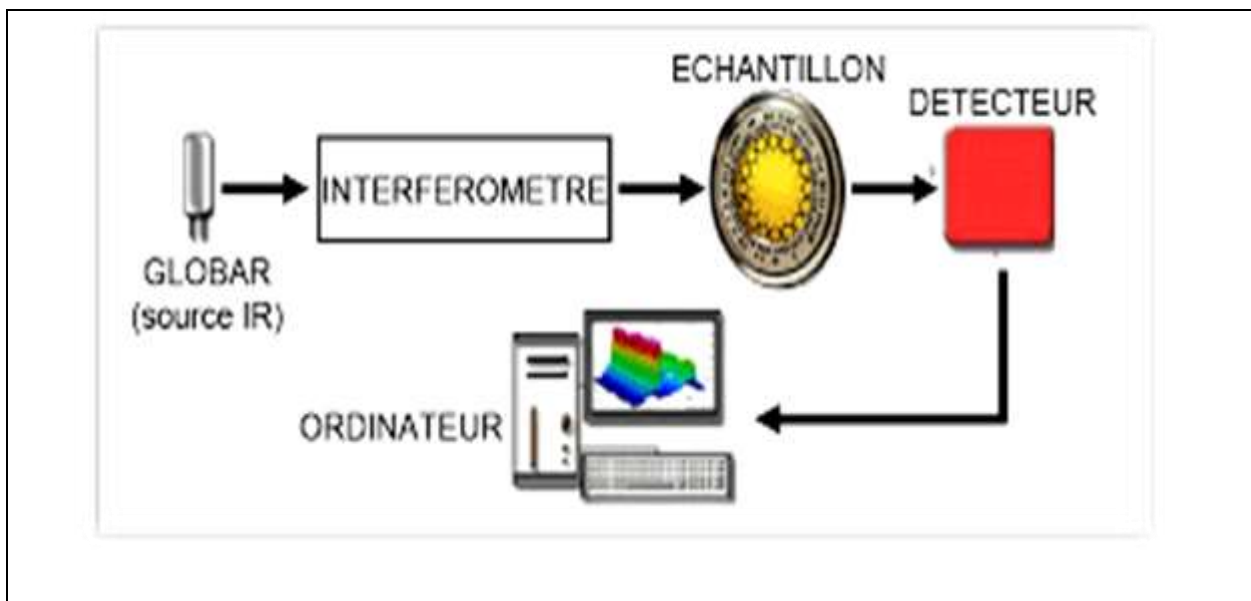


Figure 21 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

L'interféromètre est l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Il permet de mesurer les longueurs d'onde par production d'interférences. L'interféromètre de (Michelson, 1891) utilisé pour la mesure est formé d'une lame séparatrice semi-transparente qui divise le faisceau issu de la source en deux faisceaux, l'un réfléchi vers un miroir fixe, l'autre transmis vers un miroir mobile (Figure 22). Chacun de ses deux faisceaux est ensuite réfléchi par le miroir puis retombe sur la séparatrice où les deux faisceaux se recombinaient mais

L'optique crée des interférences constructives et destructives formant l'interférogramme. Le faisceau recombiné traverse l'échantillon qui absorbe à différentes longueurs d'onde, caractéristique de son spectre et qui sont soustraites de l'interférogramme. Le faisceau est recueilli par un détecteur qui voit une variation de l'énergie en fonction du temps pour toutes

les longueurs d'onde simultanément un faisceau laser (He-Ne) y est superposé et sert de référence pour le fonctionnement de l'appareil, c'est-à-dire pour la conversion analogique-digital. l'interférogramme, qui représente l'intensité en fonction du temps (ou distance), est ensuite converti en un spectre infrarouge, représenté par l'intensité en fonction de la fréquence, par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF), d'où la dénomination « Infrarouge à transformée de Fourier ».

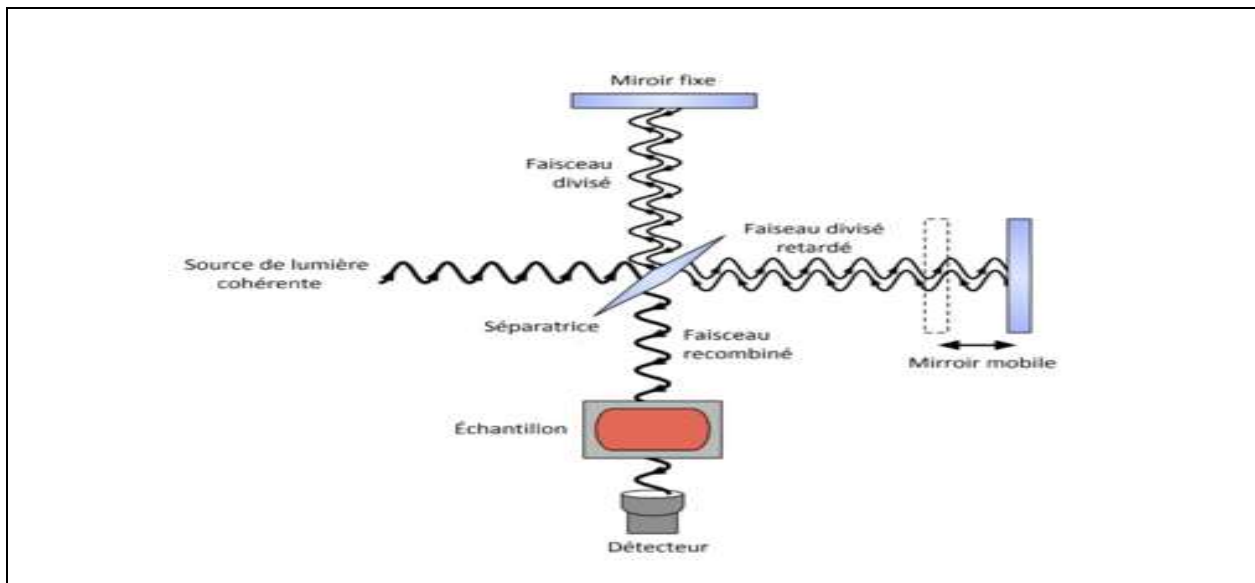


Figure 22 : L'interféromètre de Michelson et chemin optique dans

Les informations tirent des spectres sont de deux sores :

- Information qualitatives : les longueurs d'onde aux quelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présent. La (figure 23) présent les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.
- Information quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux

autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

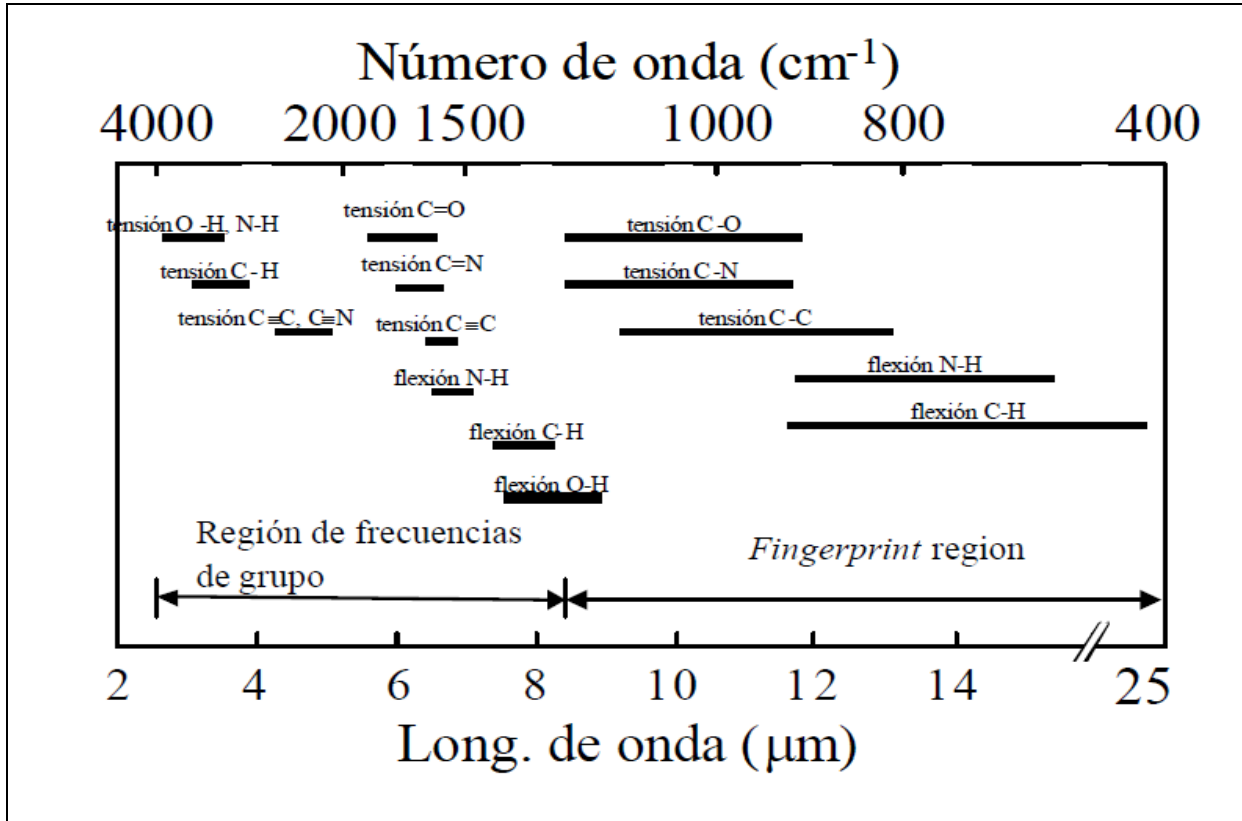


Figure 23 : Fréquences de vibration dans l'infrarouge(Keller, 1998)

1.5.5.2 Résolution spectrale

La notion est illustrée sur la figure 24. Un écart d entre deux bandes sur l'échelle des nombres d'onde est observable lorsqu'une modulation périodique de $1/d$ est constatée sur l'interférogramme : pour obtenir une séparation correcte de d entre deux bandes dans le domaine des nombres d'onde, il faut au minimum mesurer l'interférogramme sur une distance $x=1/d$.

Par exemple, une résolution spectrale de 4 cm^{-1} demandera au minimum un déplacement x du miroir mobile de $0,25 \text{ cm}$. En conclusion, plus on augmente le parcours du miroir mobile, plus on augmente la résolution spectrale.

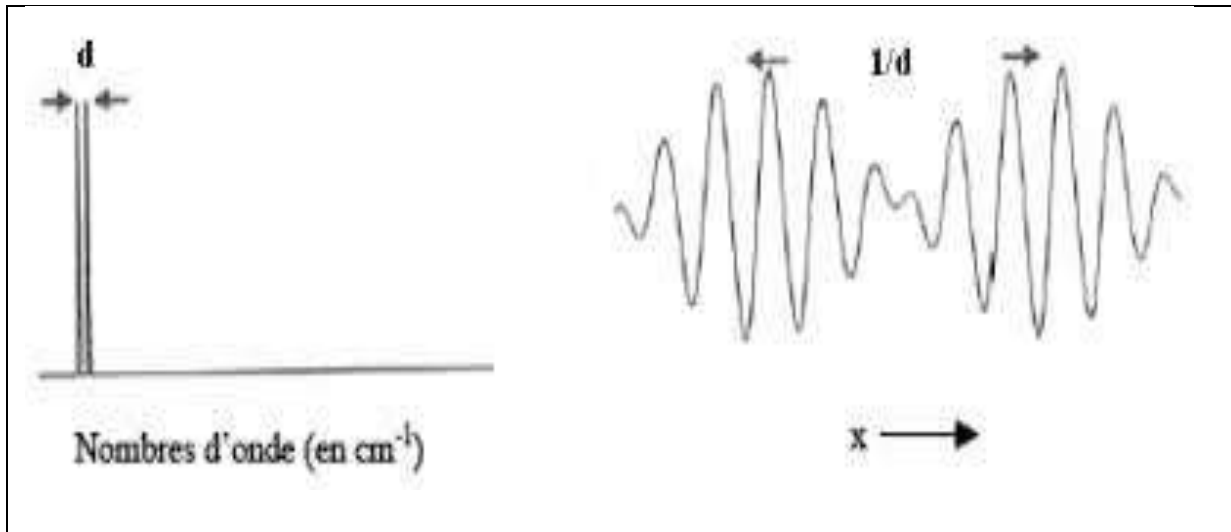


Figure 24 : signaux spectraux espacés de d et leur interférogramme

1.6 Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier avec réflectance totale atténuée (FTIR-ATR)

La technique (FTIR-ATR) a été utilisée par de nombreux chercheurs dans le domaine des biomasses pour :

- Caractéristiques de la pyrolyse de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine (Yang H, 2007)
- Etude du comportement pyrolytique de l'hémicellulose à base de xylane à l'aide
- TG – FTIR et Py – GC – FTIR (D. K. Shen S. G., 2010)
- Pyrolyse de la lignine extraite de la graminée des prairies, du tremble et de la lignine Kraft par Py-GC / MS et TGA / FTIR (Zheng Y, 2012)
- Pyrolyse des déchets oranges: une étude thermo-cinétique ((M.A. Lopez-Velazqueza, 2013)
- Évaluation de l'effet du mélange de sous-produits de sucre avec des boues d'edar pendant le processus de composition: application des techniques couplées ATG-FTIR (Rocío Rodríguez-Barroso, 2014)

- Préparation et caractérisation de nanofibres de cellulose à partir de-pectinée pulpe de betterave à sucre (Meng Li, 2014)
- Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods(Zhongqing Maa, 2015)

1.6.1 Principe

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR(Attenuated Total Reflection). Le principe consiste à mettre en contact un cristal (diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal ; si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon (figure25). C'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre IR observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2micromètres ce qui fournit donc une information de surface. Ceci est particulièrement intéressant pour l'analyse des échantillons purs (sans dilution dans une matrice KBr) puisque le risque de voir les pics saturer est très faible. De plus, aux basses énergies, la résolution est en général meilleure que pour un spectre « classique » en transmission. L'ATR est une technique très reproductible qui se prête notamment très bien à l'analyse quantitative et qui est particulièrement adaptée pour l'analyse de poudres pures, et surtout de liquides, de produit pâteux et de films .il est possible de réaliser des mesures en appliquant une pression contrôlée.

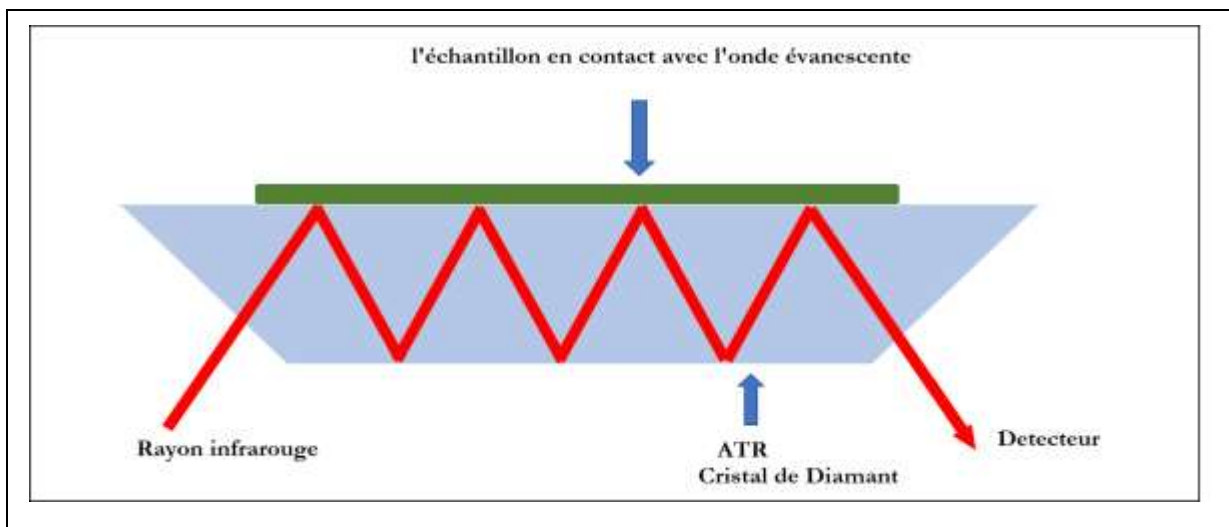


Figure 25 : principe de la Réflexion totale atténuée ATR (diamant)

1.6.2 Avantages de la spectroscopie FT-IR

- Rapidité : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure

Quelques secondes. :

- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs.
- La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en *contrôle qualité* (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des *analyses quantitatives* de grande précision avec ce type de spectromètre

1.6.3 Mode d'opérateur :

Cette analyse a été effectuée au laboratoire de technologie de l'environnement de la Faculté des Sciences de la Mer et de l'Environnement de l'Université de Cadix (Espagne). Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 100™ FTIR –ATR (figure 26), sur une gamme allant de 4000 à 650cm⁻¹ avec une résolution de 8 cm⁻¹ et 32 scans par spectre. Avant toute mesure, une référence doit être enregistrée sur le support « background ». Le traitement des données ATG-FTIR sera effectué par le programme Spectrum®.



Figure 26 : SpectrumTM 100 FTIR Spectrometer, Perkin Elmer

1.7 Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (ATG-FTIR)

L'analyse thermogravimétrique par ATG permet de déterminer la perte de masse d'un matériau, en fonction de sa dégradation dans des conditions de température précises (cycle thermique, rampe). Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée, l'analyseur thermogravimétrique couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de compléter l'analyse de d'identifier les produits gazeux émis au cours de la décomposition. Ainsi, le couplage de ces deux techniques nous permet de suivre de manière conjointe la perte de masse, la vitesse de perte de masse et les émissions gazeuses au cours du temps et en fonction de la température, les différentes réactions qui prennent successivement place au cours de la température, la différente réaction qui prennent successivement place au cours de la décomposition du matériau solide.

Cette technique représente une approche extrêmement intéressante lorsqu'il s'agit d'identifier les gaz mineurs (présents en ppm), les hydrocarbures à faible poids moléculaire (alcane, alcène, aldéhyde, alcool, acide) les composés azotés (NO, NO_x, NH₃...)

1.7.1 Appareillage et protocole d'analyse

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique (STA 6000) Couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (SpectrumTM 100 FTIR Perkin Elmer) par l'intermédiaire d'un lien de transfert TL 8000 (figure 27) ce couplage qui constitue une importante valeur

ajoutée par rapporte aux résultats accessibles dans la littérature, permet d'acquérir en temps réel une évaluation des espèces gazeuses issues de la dégradation des composés étudiés.

Le protocole utilisé consistée a placé des échantillons de biomasse sec de quelque milligramme environ 10 à 15 mg dans un creuset en alumine (Al_2O_3) de thermo- balance (STA 6000 Perkin Elmer) et chauffés à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ dans une plage de températures entre 100 et $900\text{ }^\circ\text{C}$, en utilisant de l'azote comme gaz de purge. Pour les essais de pyrolyse des biomasses avec un débit de gaze 25 ml les enregistrements des spectres IR sont réalisés en continu avec TimeBaseTM et les diagrammes e Gram-Schmidt, permettent pour tout intervalle de temps (20.8 seconder) de connaître les spectres IR pour des d'ondes comprise entre 4000 et 450 cm^{-1} avec une résolution de 8 cm^{-1} l'analyse des spectres se fait avec le logiciel d'analyse SpectrumTM(version10.2.0)



Figure 27 : Spectrum 100 TM couplé avec une ligne de transfert TL 8000 a STA 6000 (ATG-FTIR)

- **CHAPITRE 3: Résultats et discussions**

1.1 Enquête approfondie sur la pyrolyse de la biomasse basée sur trois Composants : hémicellulose, cellulose et lignine

1.1.1 Introduction




Pour mieux comprendre la pyrolyse de la biomasse, les différents rôles des trois composants (hémicellulose, cellulose et lignine) dans la pyrolyse d'échantillons de biomasse synthétique en trois composants (à savoir l'hémicellulose, la cellulose et la lignine) la pyrolyse sont étudiés en profondeur en utilisant la technologie de l'analyseur thermogravimétrique couplé à Fourier spectromètre infrarouge à transformée (TG-FTIR). Les caractéristiques de pyrolyse des trois composants sont d'abord analysées, et le processus de pyrolyse de la biomasse est divisé en quatre gammes en fonction des températures spécifiées par les composants individuels. Deuxièmement, des échantillons de biomasse synthétisés contenant deux ou trois des composants de la biomasse sont développés sur la base d'une approche en réseau simplex. La pyrolyse des échantillons synthétisés indique une interaction négligeable entre les trois composants et une relation linéaire se produisant entre la perte de poids et la proportion d'hémicellulose (ou de cellulose) et de résidus dans les plages de températures spécifiées. Finalement, deux ensembles d'équations de régression linéaire multiples sont établis pour prédire les proportions des composants dans une biomasse et la perte de poids d'une biomasse pendant la pyrolyse dans TGA, respectivement. Les résultats des calculs pour les échantillons synthétisés sont cohérents avec les mesures expérimentales.

De plus, les matériaux de biomasse se décomposent dans les étapes bien décrites de l'évolution de l'humidité, de la décomposition de l'hémicellulose et de la décomposition de la cellulose, tandis que la lignine se décompose très lentement et à un niveau mineur, les interactions entre trois composants principaux sont étudiées avec divers échantillons synthétiques, qui contiennent les composants dans des proportions différentes. La technologie de l'analyseur thermogravimétrique couplé au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (TG-FTIR) est adoptée ici pour enregistrer les données de perte de masse et prédire les modèles d'évolution du produit.

1.1.2 Matériaux

Les trois composants principaux (cellulose, hémicellulose et lignine) ont été achetés dans un magasin de produits chimiques commerciaux (Sigma-Aldrich Chemie GmbH). la taille moyenne des particules des trois produits étant d'environ 50, 100 et 50 μm , respectivement.

Tableau 11 : Matières premières utilisées RFM

<p><i>Nom commercial</i></p>	<p>Lignine alcaline</p> 	<p>Xylane hémicellulose</p> 	<p>Cellulose</p> 
<p><i>Structure Chimique du monomère</i></p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div data-bbox="359 745 678 1041"> <p>lignin</p> </div> <div data-bbox="678 745 1093 1041"> <p>Xylanase Specificity</p> <p>Xylan Hemicellulose Polymer of 3-1-4-O-xyloripranosyl units</p> </div> <div data-bbox="1093 745 1428 1041"> </div> </div>		

1.1.3 Préparation des échantillons de biomasse synthétisés.

Les échantillons de biomasse ont été synthétisés en utilisant les trois principaux composants (hémicellulose, cellulose et lignine), en mélangeant les trois composants à des rapports différents. Les proportions des différents composants doivent être égal à 1.

Une conception {q, m} à réseau simplex pour q composants consiste en points définis par les paramètres suivants : les proportions supposées par chaque composante prendre les m + 1 valeurs également espacées de 0 à 1

$$X_i = 0, 1/m, 2/m, \dots, 1 \quad \text{Ou } i = 1, 2, \dots, q.$$

Considérez les échantillons de biomasse synthétique comme trois composants mélanges et le nombre de niveaux également espacés pour chaque composantes cinq (c'est-à-dire q = 3 et m = 4). Le {3, 4} réseau simplex contient 15 coordonnées de mélange illustrées sur la figure III.1, indiquant la distribution des cycles de conception. Les points de conception sur les limites se réfèrent à la trois composants purs ou les mélanges de deux composants, tout en les points de design intérieur correspondent aux mélanges de trois composants. Les échantillons de biomasse ont été synthétisés par mélange à sec des trois composants selon

le rapport spécifique. Dans le texte suivant, H / C indique que le rapport pondéral de l'hémicellulose / cellulose, C / L et H / L représente ceux de la cellulose / lignine et de l'hémicellulose / lignine, respectivement, et H / C / L est le rapport pondéral d'un mélange d'hémicellulose / cellulose / lignine.

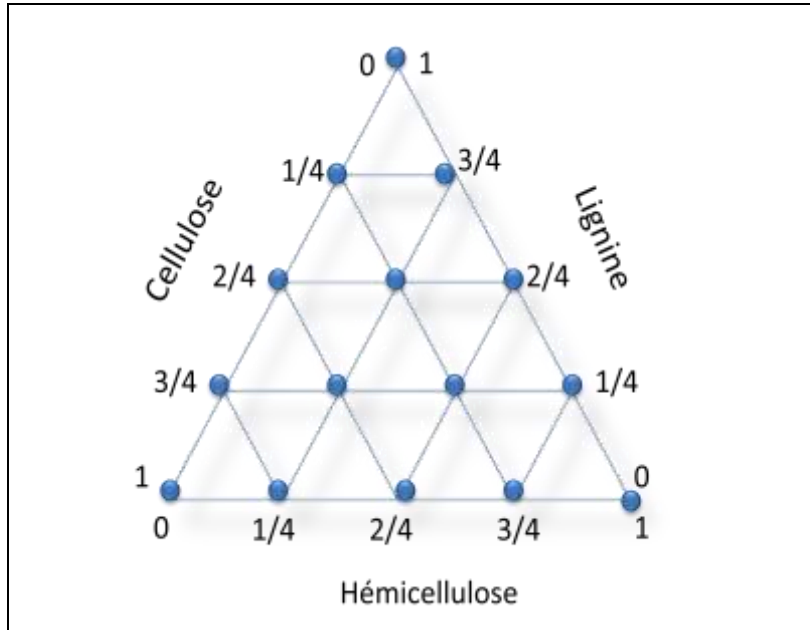


Figure 28: Proportions des trois composants dans les échantillons de biomasse synthétiques

1.2 Analyse thermogravimétrique

Le tableau 12 résume les résultats de la des pyrolyses du référence matériaux, qui sont également représentés dans les courbes TG-DTG (figure 29)(Q.Liu, 2011). La première étape entre 100 et 177°C avec une perte de masse a été attribuée à l'évaporation de l'humidité de l'échantillons, La deuxième étape se situe entre 200 et 400 °C ; est atteinte une valeur maximale de perte de masse « $W_{\infty} > 50\%$ » varie selon le mélange de RFM. la troisième étape apparait dans la plage de température 400-600 °C, et la dernière étape entre 600 et 920°C, avec une perte de masse maximale a ≈ 700 pour le mélange qui contient un pourcentage de lignine.

1.2.1 Mélange d'hémicellulose et de cellulose :

Comme montré sur la figure 29a l'hémicellulose et la cellulose pyrolyses en un seul pic DTG leurs mélanges ont deux pics séparés, et les courbes DTG se croisent à environ 315 °C. Lorsque la température est inférieure à 315 °C, le taux de perte de masse d'hémicellulose est intense et celui de la cellulose est très faible. Avec la diminution de la proportion d'hémicellulose (1,3/4, 2/4, 1/4, 0), le taux de perte de masse diminue progressivement. Quand la température est supérieure à 315 °C, la perte de masse est principalement attribuée à la pyrolyse de la cellulose. C'est raisonnable pour supposer que la perte de poids dans la plage de température de 220-315 ° C était principalement causée par l'hémicellulose et que dans le Gamme de 315-400 ° C par la pyrolyse de la cellulose.

La figure.29(b) montre que la pyrolyse de la lignine se produit dans une plage de température assez large d'environ 200 °C à 550 °C, mais le poids le taux de perte est évidemment inférieur à celui des deux autres composants. La pyrolyse des mélanges d'hémicellulose et de lignine pourrait être considéré comme se comportant dans un seul pic DTG. Les courbes DTG aussi se croisent à environ 327 ° C, et en cas de dépassement de cette température, le taux de perte de masse est très faible. Avec l'augmentation de la proportion de lignine (0, 1/4, 2/4, 3/4, 1), le taux de perte de masse avant 327 °C diminue évidemment. Comme le montre la figure.29 (c), la pyrolyse des mélanges de cellulose et de lignine n'a qu'un seul pic DTG et se produit principalement à des températures plus élevées supérieure à 326 °C. La cellulose contribue le plus à la perte de masse. Du ci-dessus, les trois composants se comportent différemment dans pyrolyse, avec différentes plages de température ainsi que le poids taux de perte. La perte de masse dans la plage de température de 200 à 326 °C est corrélée à la proportion d'hémicellulose, alors que celle 326–450 °C est déterminé par la teneur en cellulose. La lignine contribue le moins à la perte de masse, et le plus aux résidus. La figure .29 (d) montre le comportement de pyrolyse d'échantillons de biomasse synthétique contenant trois composants. Ils pyrolyses en un seul pic DTG, avec l'apparence d'une petite épaule. Un point de croisement des courbes DTG se situe à environ 326 °C. L'hémicellulose contribue le plus au taux de perte de masse à des températures inférieures à 326 °C, et la lignine a également une contribution. La proportion de cellulose est le facteur dominant de la perte de masse lorsque la température est supérieure à 326°C

Tableau 12: Les valeurs de la décomposition thermique de Mélange RFM calculées à partir de la courbe ATG

(T) (°C)	Stage	Characteristic Temperatures	TG-DTG																
			Pyrolysis																
			C4H0L0	C0H4L0	C0H0L4	C2H2L0	C1H1L1	C3H1L0	C0H2L2	C2H1L1	C3H0L1	C2H0L2	C1H3L0	C1H0L3	C0H1L3	C4H0L0	C1H1L2	C0H3L1	
50-200	I	Ti (°C)	50	50	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46
		Tm (°C)	85	98	89	75	85	80	93	81	76	77	92	93	93	87	86	96	
		Tf (°C)	127	149	176	149	153	161	165	151	124	131	181	180	179	175	178	177	
		ΔT(°C)	77	99	130	100	107	115	119	105	78	85	135	134	133	129	132	131	
		W∞%	2.05	4.7	9.50	3.95	5.04	2.91	6.47	3.99	3.50	5.33	3.87	5.50	6.7	4.82	6.61	5.35	
200-450	II	Ti (°C)	242	267	200	228	200	200	200	200	232	241	200	200	200	200	200	200	200
		Tm (°C)	340	315	318	332	334	337	298	339	344	342	322	306	313	328	330	321	
		Tf (°C)	450	420	550	430	400	450	450	450	446	446	450	450	450	450	550	450	
		ΔT(°C)	208	153	350	202	200	250	250	250	214	205	250	250	250	250	350	250	
		W∞%	77.60	77.38	31.64	71.72	61.97	79.37	50.30	67.64	69.80	55.08	72.24	44.17	38.50	63.18	54.66	65.24	
450-600	II I	Ti (°C)	450	450	550		450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	550	450	
		Tm (°C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Tf (°C)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
		ΔT(°C)	150	150	050	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	50	150
		W∞%	4.12	3.54	0.91	4.87	3.75	3.73	4.055	3.39	2.98	3.56	4.35	1.13	4.59	3.87	0.71	3.7	
600-920	I V	Ti (°C)	600	600	600		600	600	600	600	650	600	648	600	600	600	600	600	
		Tm (°C)	-	-	707	-	701	-	731	733	-	713	-	703	729	-	720	-	
		Tf (°C)	920	920	843	920	800	800	841	833	920	801	800	920	920	920	920	920	
		ΔT(°C)	320	320	243	320	200	200	241	183	320	153	200	320	320	320	320	320	
		W∞%	2.22	2.82	11.62	2.73	10.12	6.44	9.797	11.60	11.01	9.43	3.30	9.96	10.51	7.15	8.06	8.05	

Ces valeurs sont la moyenne de trois mesures. Ti = température initiale de dégradation thermique; Tm = température maximal de dégradation; Tf = température finale de dégradation thermique; W∞% = perte de masse(%); ΔT = plage de températures entre la dégradation thermique initiale et la dégradation maximale. L :lignine,H :hémicellulose ,C : cellulose.

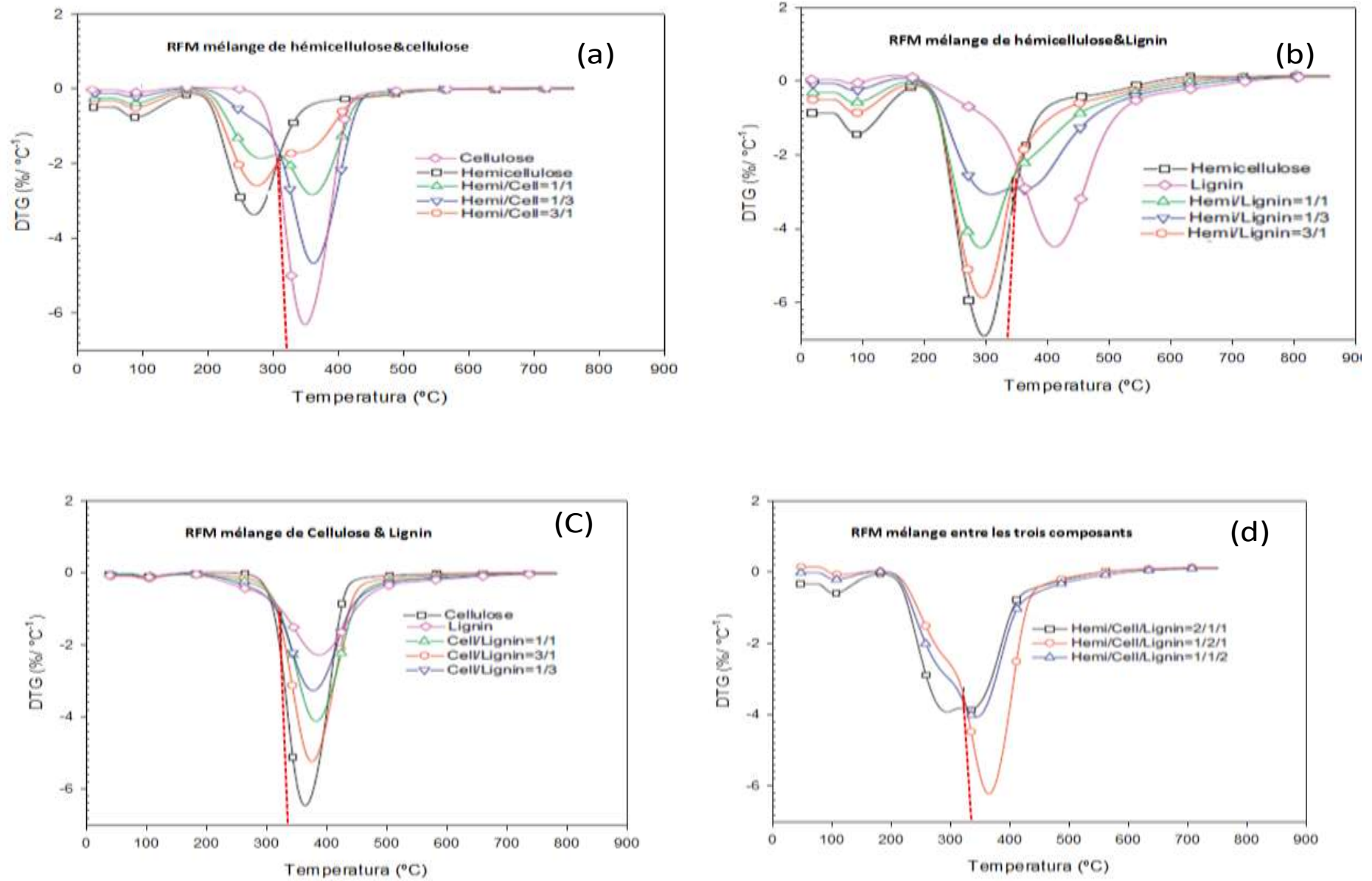


Figure 29: Courbes DTG de la pyrolyse des échantillons RFM. (a) mélange d'hémicellulose et de cellulose; (b) mélange d'hémicellulose et de lignine; (c) mélange de cellulose et de lignine; et (d) trois mélange de composants. (Q.Liu, 2011)

1.2.2 Pyrolyse de trois composants dans TGA / FTIR

La figure 30 montre les résultats thermogravimétriques (TG) et thermogravimétriques différentiels (DTG), en unités massique% et ($\% \text{ min}^{-1}$), respectivement, obtenus dans la pyrolyse des trois principaux composants synthétiques (cellulose, hémicellulose et lignine). La perte de masse d'hémicellulose principalement varie entre 250-370°C et celui de la cellulose à 280–460°C. Cependant, la lignine était plus difficile à se décomposer, Sa décomposition s'est produite lentement dans une large gamme de température (176 à 900 °C).Ainsi, l'hémicellulose se décompose facilement à des températures plus basses, avec une perte de masse de 67%. Comme la montre son taux de perte de masse courbe entre 250-370°C, la perte de masse d'hémicellulose était maximale près de 315 °C et un petit pic a été observé à env. 268 °C qu'était probablement due à la fragmentation du polymère au début de la conversion du xylène (c'est-à-dire de l'hémicellulose) conversion [(D. K. Shen S. G., 2010)–(Blin, 2014)]. La proportion de résidus de pyrolyse de l'hémicellulose était d'environ 10% en masse.

La cellulose a été pyrolyse à des températures plus élevées (280–460 C) mais couvrait une plage plus étroite de perte de masse maximale (270–400 C); aussi, sa vitesse de décomposition a culminé à 337 C. Conformément aux valeurs rapportées précédemment, le rendement total en composés pyrolytiques de la cellulose dépassait 77% en masse [(P.R. Patwardhan, 2011), (T. Hosoya, 2007)], et le résidu solide total à 800 C était de 14% en masse. La lignine est un complexe tridimensionnel amorphe polymère constitué de trois types différents d'unités phénylpropane, à savoir le p-hydroxyphényl (H), le gâiacol (G) et le strongyle (S) (Blin, 2014). Ces unités se sont décomposées sur une très large plage de températures (176–900 C), mais le taux de perte de masse était évidemment inférieur à celui de l'hémicellulose et la cellulose.

En accord avec les résultats d'autres auteurs, la lignine a présenté un très petit pic près de 318 C; [(F.Tomczak, 2007), (Q.Liu, 2011)] également, le pourcentage massique le plus élevé de son résidu était de 46,74%. Un tel rendement élevé peut être attribué à la structure de la lignine, qui est un réseau complexe de molécules aromatiques réticulées difficiles à décomposer et donc très stables thermiquement [(F.Tomczak, 2007), (Yan.R Haiping Yang,

2006)]. Conforme aux résultats précédents, stabilité thermique diminué dans l'ordre suivant: lignine >cellulose >hémicellulose [(F.Tomczak, 2007), (V.Pasangulapati, 2012)].

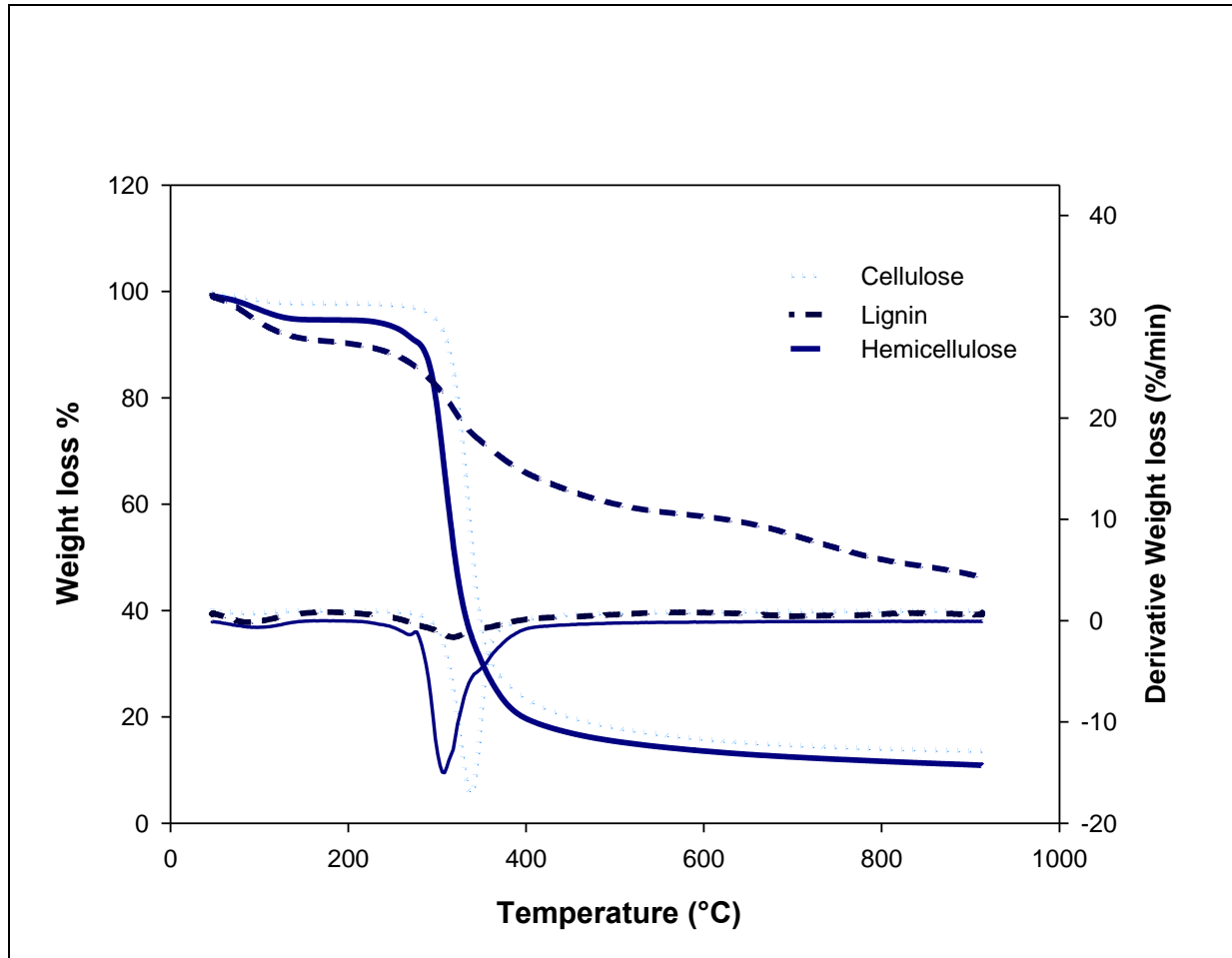


Figure 30: Courbes TGA et DTG de la pyrolyse de trois matériaux de référence avec une vitesse de chauffage de 10 °Cmin⁻¹ (B. Sidi-Yacoub, 2019)

1.3 Caractérisation des RFM par FTIR-ATR :

Des spectres typique FTIR ont été observés pour les échantillons de biomasse synthétisés cellulose, hémicellulose et lignine dans la gamme de 4000 à 450 cm^{-1} (figure 31)

La caractéristique et les pics importants pour la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, ainsi que leurs attributions des groupes fonctionnels typiques et le signal IR avec les composés, sont indiqués dans le tableau13.

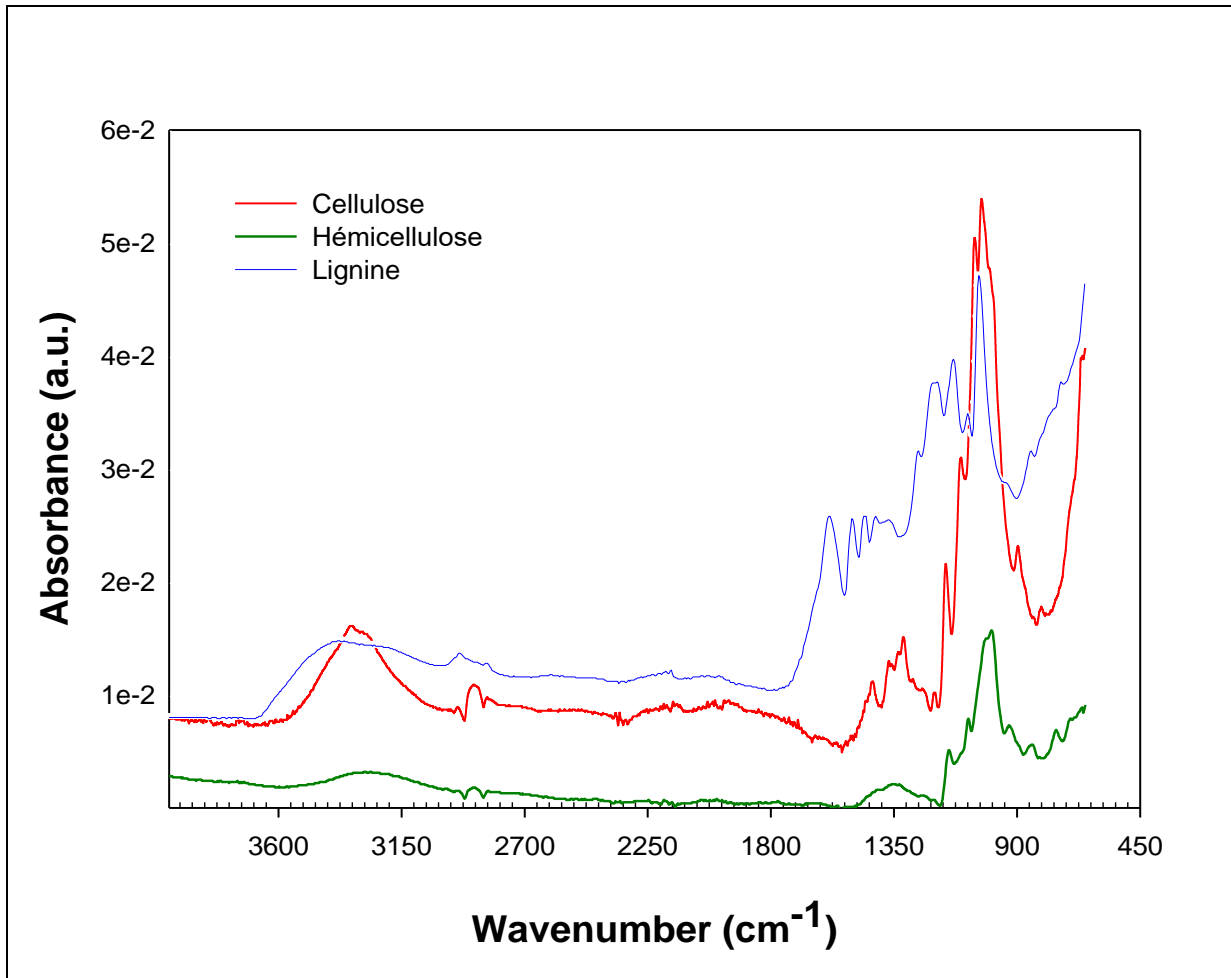


Figure 31: Spectres FTIR des trois composants typiques de la biomasse

On peut observer que les trois composantes de la biomasse sont probablement constituées d'alcène, d'esters, d'aromatiques, de cétone et d'alcool, avec différents groupes fonctionnels contenant de l'oxygène observés, par exemple OH ($3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$), C=O ($1765\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$), C-O-C (1270 cm^{-1}), et C-O(H) ($\approx 1050\text{ cm}^{-1}$). Pourtant, ils ont montré différentes structures IR. L'absorbance IR la plus élevée de l'OH et du C-O a été trouvée avec la cellulose, tandis que l'hémicellulose contenait des composés CO plus élevés. Par rapport à

l'hémicellulose et à la cellulose, une grande différence a été trouvée dans la région des empreintes digitales (1830–730 cm^{-1}) pour les spectres IR de la lignine. Un groupe d'absorbance IR complexe de la lignine y a été trouvé, indiquant que la lignine pourrait être riche en composés contenant du « méthoxyl -O-CH₃ », de l'étirement « C-O-C » et C=C (cycle aromatique).

Tableau 13: Les principaux groupes fonctionnels des trois composants Biomasse

<i>Wavenumber (cm⁻¹)</i>	<i>Groupes fonctionnels</i>	<i>Composés</i>
3600–3000 (F)	OH stretching	Acide, méthanol
2860–2970 (m)	C–H _n stretching	Alkyl, aliphatique, aromatique
1700–1730 (m), 1510–1560 (m)	C=O stretching	Cétone et carbonyle
1632 (m)	C=C	Bague d'étirement en Benzène
1613 (f ^b), 1450 (f ^b)	C=C stretching	Mode squelettique aromatique
1470–1430 (F)	O–CH ₃	Méthoxyl–O–CH ₃
1440–1400 (F)	OH bending	Acide
1402 (m)	CH bending	
1232 (F)	C–O–C stretching	Aryl-alkyl ether linkage
1215 (F)	C–O stretching	Phénol
1170 (F), 1082 (F)	C–O–C stretching vibration	Pyranoseanneausequelettique
1108 (m)	OH association	C–OH
1060 (f ^b)	C–O stretching and C–O deformation	C–OH (éthanol)
700–900 (m)	C–H	hydrogène aromatique
700–400 (f ^b)	C–C stretching	

F: fort, m: moyen, fb: faible.

1.4 Analyse des gaz émis lors de la pyrolyse du RFM (hémicellulose, cellulose et lignine) par ATG-FTIR

La figure 32 représente les spectres tridimensionnel (FTIR-3D) des gaz dégagés lors du processus de pyrolyse des trois composant RFM, avec une vitesse de chauffage de

10 C /minsur cette figure, quatre étape de dégradation thermique a été clairement observées les spectres d'absorbance obtenus ont été bien corrélés avec les pertes de masse observées dans la courbe ATG de la pyrolyse de trois matériaux de référence figure 30

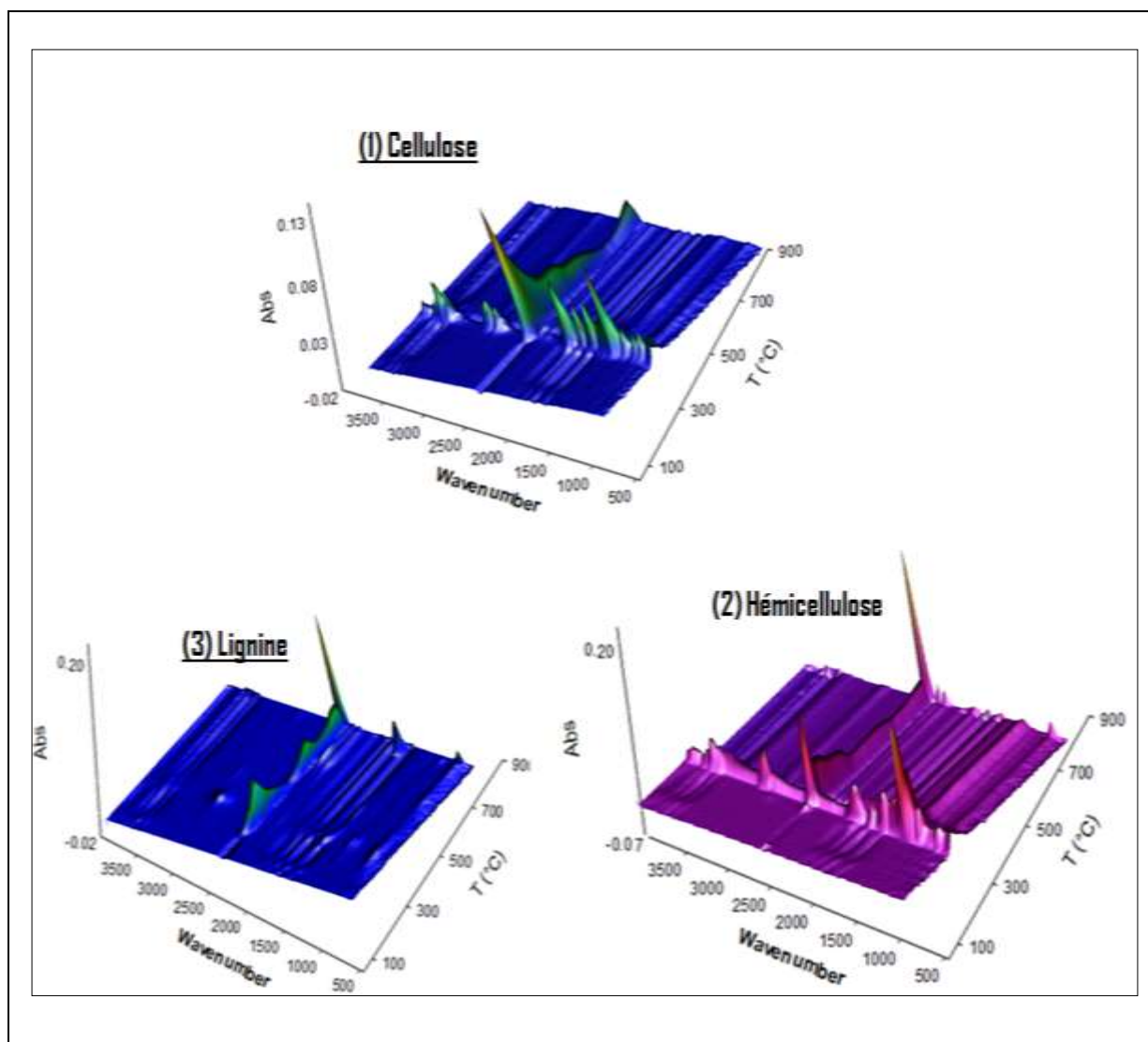


Figure 32:des trois composant (1) cellulose, (2) Hémicellulose et (3) Lignine avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Les spectres FTIR de gaz émis obtenus lors des pyrolyses du RFM, en fonction à la nombre d'onde « wavenumber » et température. À partir de la **figure 30** ont été identifiés par leurs absorbances caractéristiques. Au stade initial la température de dégradation maximale « **T_m** » (1) la lignine ($T_m=318^\circ\text{C}$) ; (2) hémicellulose ($T_m=315^\circ\text{C}$) et (3) la cellulose ($T_m=340^\circ\text{C}$).

On peut être observé que les principaux produits gazeux de la pyrolyse de la RFM sont : CO_2 , CH_4 , CO et certains composés organiques (un mélange d'acides, les aldéhydes ($\text{C}=\text{O}$), les alcanes ($\text{C}-\text{C}$) et les éthers ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), etc.) avec un peu d' H_2O . Plusieurs bandes ont été observées :

- L'apparition des bandes larges situées autour de $3500-3964$ et $1300-1800\text{cm}^{-1}$ correspondant à des groupes OH de la molécule d'eau.
- Des bandes apparaissent vers $586-726\text{ cm}^{-1}$ et $2217-2391\text{cm}^{-1}$ correspondant au dioxyde de carbone (CO_2), alors que le monoxyde de carbone (CO) a été identifié dans la région (2112 et 2180 cm^{-1}).
- Des bandes vers $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ sont dues à la vibration de $\text{C}=\text{O}$ dans certains composés carbonylés, y compris les cétones, les acides, les aldéhydes et les esters.
- Des bandes vers $1600-1420\text{ cm}^{-1}$ sont principalement attribués à la vibration d'étirement $\text{C}=\text{C}$ dans les cycles aromatiques.
- Des bandes vers $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ correspondant au CH_4 , alors que le pic prédominant à 2924cm^{-1} est dû à la vibration d'étirement du $\text{C}-\text{H}$ saturé dans la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (A Kaushik, 2011)

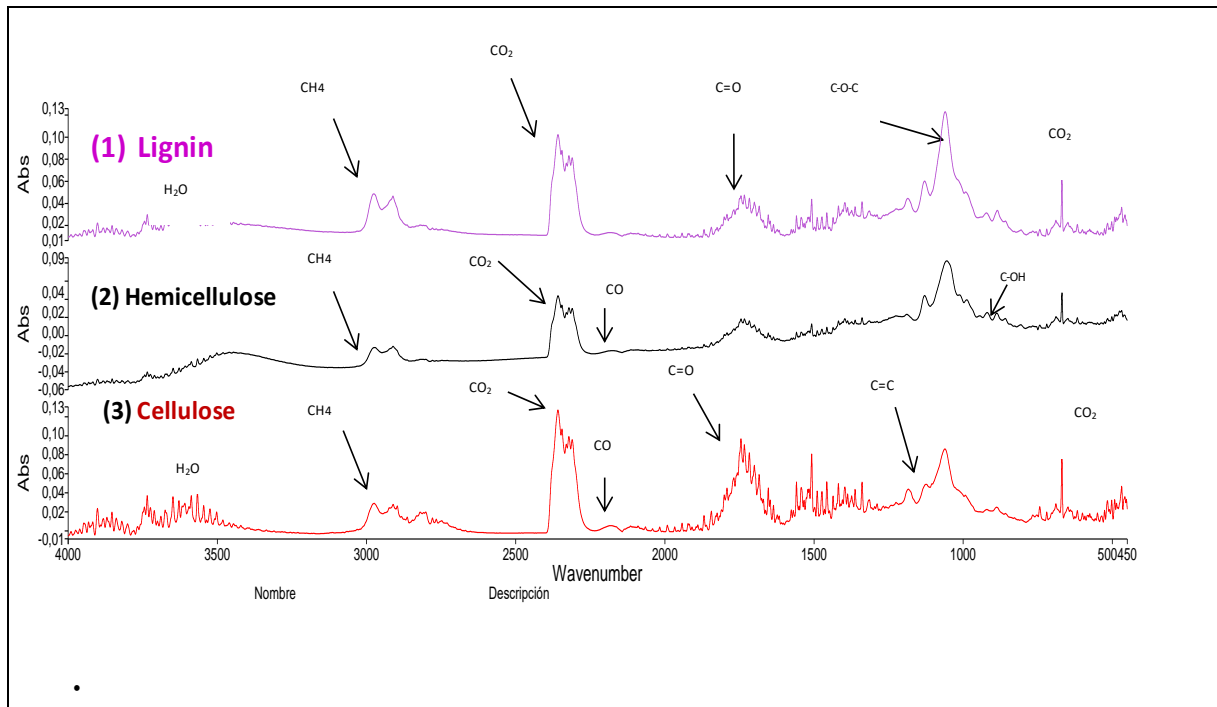


Figure 33: Spectres FTIR des volatils libérés lors de la pyrolyse des trois composants.

Selon les résultats de l'analyse thermogravimétrique (figure 30) et les spectres FTIR (Figure 33), la première perte de masse (100-200) correspond à la libération de la vapeur d'eau associée à la l'humidité. La libération de produits gazeux se concentrait principalement à basse température (200-400 C), ce qui correspondait bien avec l'observation de la perte de poids de la biomasse dans la Figure 30, à l'exception de certains CO_2 et CO évoluant hors à une température plus élevée.

Les profils de libération de gaz produits (tels que le CO_2 , le CH_4 , le CO et les matières organiques liaisons de $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) à partir des trois composants pyrolyse sont tracés dans Fig. 33, dans la hauteur d'absorbance IR

Dans la Fig. 34, il a été constaté que la libération de CO_2 était principalement causée par le cracking et le reformage de groupes de carboxyle ($\text{C}=\text{O}$) et COOH . Le dégagement de CO_2 profil de l'hémicellulose affiche trois pics (280 °C, 451°C et 658°C). Le premier pic était le plus élevé, peut-être attribué au craquement et l'abscission de $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{O}$ bandes connectés avec la branche principale de l'hémicellulose, conduisant ainsi à la haute réactivité de pyrolyse de l'hémicellulose. La lignine a également obtenu deux pics de libération de CO_2 (340 et 700° C) avec le deuxième pic beaucoup plus élevé que le premier. Cependant,

Ledégagement de CO₂ de la cellulose a commencé à 300 °C qui était un peu en retard par rapport à celui d'hémicellulose et lignine, et un seul petit pic de CO₂ la libération (380° C) de la cellulose a été observé. La petite libération de CO₂ de la pyrolyse de la cellulose pourrait être due à la plus faible teneur du groupe C=O trouvée en utilisant FTIR (voir à la figure 34).

On peut supposer que le dégagement de CO₂ de la pyrolyse de la biomasse était principalement dû à l'hémicellulose à basse température (<500 C) et par la lignine à haute température (>500 C), alors que la cellulose n'apportait qu'une petite partie à basse température. En ce qui concerne le CO, il a été principalement rejeté avec le craquage du carbonyle (C–O–C) et du carboxyle (C=O). Similaire dans le cas du CO₂ évoluant, deux pics de dégagement de CO (280 et 500 °C) ont été montrés pour l'hémicellulose à basse température (<600 C) tandis qu'un grand saut de celui-ci a été trouvé à températures élevées (>600 C).

La libération de CO de la cellulose était faible avec seulement un petit pic observé à 380 °C. Pratiquement aucun CO ne s'est dégagé de la pyrolyse de la lignine à la température inférieure de (<600 C) alors qu'elle augmentait progressivement et obtenu la valeur la plus élevée à 760 °C, probablement attribué à la pyrolyse secondaire (craquage thermique de résidus de goudron dans l'échantillon solide). On a constaté que la libération de CO était principalement causée par la pyrolyse de l'hémicellulose dans toute la gamme de température et celle de la lignine à haute température (>600 C).

La libération de CH₄ peut être causée par le craquement de méthoxyl–O–CH₃, et était principalement concentrée à basse température (<600 C). Hémicellulose, cellulose et lignine ont tous contribué au dégagement de CH₄ issu de la pyrolyse de la biomasse, dans des gammes de température basse, moyenne et haute respectivement. La libération de composés organiques était différente d'autres produits gazeux. Il s'est produit principalement à basse température (pour l'hémicellulose la température était <400 C, et pour la cellulose <450 C) et principalement contribué par la pyrolyse de l'hémicellulose et de la cellulose tandis que celle de la lignine était négligeable. Un seul pic principal de libération de matières organiques avec des liaisons C=O et C–O–C ont été trouvées et celle de l'hémicellulose était supérieure à celui de la cellulose.

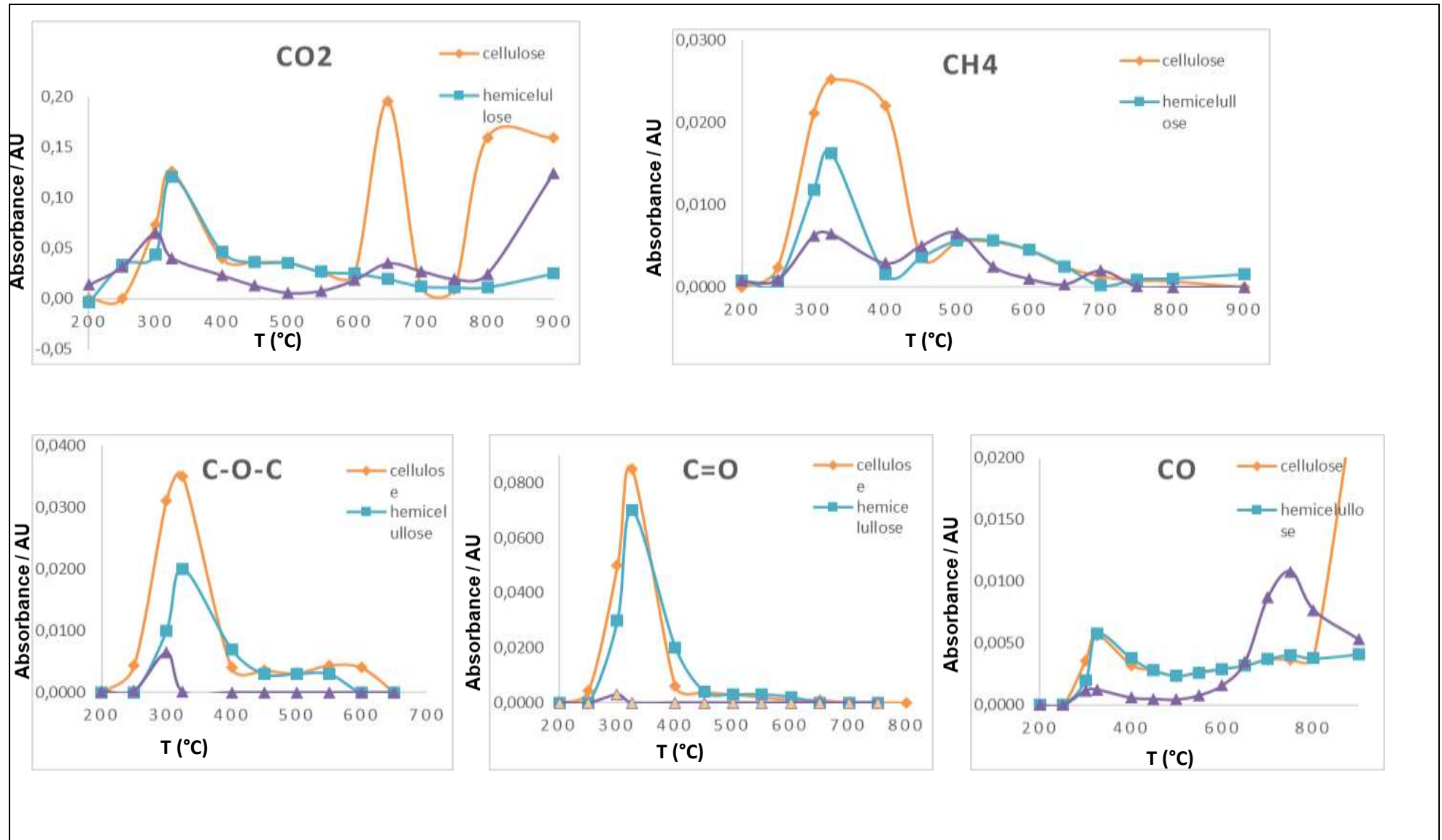


Figure 34 : Évolution des produits gazeux avec l'augmentation de la température lors de la pyrolyse de la RFM

1.5 Caractérisation des composants lignocellulosiques dans les déchets de pulpe de betterave épuisée

1.5.1 Introduction

La décomposition thermique de la pulpe de betterave sucrière épuisée (ESBP) à une vitesse de chauffage de 10 °C/min, et les gaz dégagés résultants, ont été examinés par analyse thermogravimétrique (TG) couplée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). ESBP utilisés dans cette étude ont été prélevés sur une betterave sucrière usine de traitement située à Jerez de la Frontera (Cadix) dans le sud d'Espagne. Les résultats ont été comparés à ceux de la méthode Van Soest afin d'identifier les composants des fibres de la biomasse. Les courbes thermogravimétriques (TG) obtenues dans la pyrolyse thermique rapide de l'ESBP ont montré des pics de perte de masse importants principalement associés à la décomposition de la pectine, de l'hémicellulose et de la cellulose. à 233, 269 et 341 °C, respectivement. La plupart des gaz dégagés ont été libérés entre 200 et 400 °C et les principaux gaz comprenaient le CO₂, le CO, le CH₄, les aldéhydes, les cétones, les acides organiques, les alcanes et les phénols. L'objectif principal de l'étude actuelle est d'explorer si le TG-FTIR peut être considéré comme une technique simple pour analyser la composition de la biomasse par rapport à la méthode de Van Soest afin d'identifier les composants des fibres (cellulose, hémicellulose et lignine).

1.5.2 Caractérisation selon Van Soest

Les paramètres chimiques quantifiés sur tous les échantillons issus des cultures précitées sont les teneurs en cellulose, en hémicelluloses, en lignine par la méthode de Van Soest, en cendres et en matière sèche. Toutes les mesures ont été réalisées en triple. En utilisant l'extracteur Dosi-fibre ("SELECTA" 6 PLAZAS extracteur) Les résultats pour les différents paramètres chimiques sont exprimés par rapport à la matière sèche (MS). La cellulose, les hémicelluloses et la lignine ont été déterminées par la méthode de Van Soest (Van Soest, 1991) à partir du résidu insoluble au détergent neutre (NDF), du résidu insoluble au détergent acide (ADF) et du résidu insoluble au détergent acide et au H₂SO₄ 72 % (ADL). La teneur en cellulose est égale à l'ADF moins l'ADL, la teneur en hémicelluloses est égale au NDF moins l'ADF et la teneur en lignine est égale à l'ADL moins les cendres contenues dans l'ADL. Les composés chimiques qui ne sont ni de la cellulose, ni des hémicelluloses, ni de la lignine, ni

des cendres sont appelés la fraction « autres ». Cette fraction est constituée de polysaccharides solubles (tels que les pectines, l'amidon), de sucres solubles, d'acides organiques, de protéines, de lipides et de lignine soluble au détergent acide et au H₂SO₄ 72 %. Les résultats sont présentés dans le tableau 14. Afin d'identifier les composants de chaque fraction de fibres par TG/FTIR, un tour supplémentaire de Van Soest a été réalisé en utilisant un échantillon ESBP à partir duquel les résidus d'extraction ont été prélevés à la fin de chaque étape de séparation, lavés avec de l'eau distillée et séchés dans un four à 40°C pendant 24h. Les trois sous-échantillons ainsi obtenus (environ 30 mg chacun) ont été désignés ESBPt₁ (après traitement NDF et comprenant les hémicelluloses, la cellulose, la lignine et les cendres), ESBPt₂ (après traitement ADF et comprenant la cellulose, la lignine et les cendres) et ESBPt₃ (après ADL traitement et n'incluant que la lignine et les cendres).

Tableau 14: Analyse de la composition chimique de l'ESBP[(B. Sidi-Yacoub, 2019) (Meng Li, 2014)]

Composantschimiques	mass%
Lipide, pectine, herbe, etc.	43.61 ± 0.37
Cellulose	33.89 ± 0.73
Hémicellulose	20.38 ± 0.28
Lignine	1.92 ± 0.33
Moyennes ± écarts-types de trois répétitions	

1.5.3 FTIR de l'ESBP

Les spectres FTIR (650-4000 cm⁻¹) de la pulpe de betterave sucrière (ESBP) sont présentés sur la Fig. 1. La large bande de 3295 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'étirement O–H du groupe hydroxyle lié à l'hydrogène (H₂O) (J.R. Memon, 2008). Les pics à 2909 cm⁻¹ sont dus à la vibration d'étirement C–H aliphatique saturé dans la lignine, polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) (B..M.Cherian†, 2008). Les bandes entre 1600-1800 cm⁻¹ sont généralement associées à l'identification de différents types de pectine et les bandes d'absorption à 1730-1745 et 1630-1650 cm⁻¹ sont indicatives des groupes carboxyle estérifiés, respectivement (Monsoor, 2005).

Les pics à 1323 et 1417 cm⁻¹ sont dus à la vibration de C-H et sont très similaires à ceux enregistrés par (Meng Li, 2014). Les larges pics à 1031 cm⁻¹ sont attribués à la liaison éther

(C-O-C) de la lignine ou de l'hémicellulose, tandis le pic à 877 cm^{-1} est dû aux liaisons bêta-glycosidiques du cycle glucose de la cellulose.

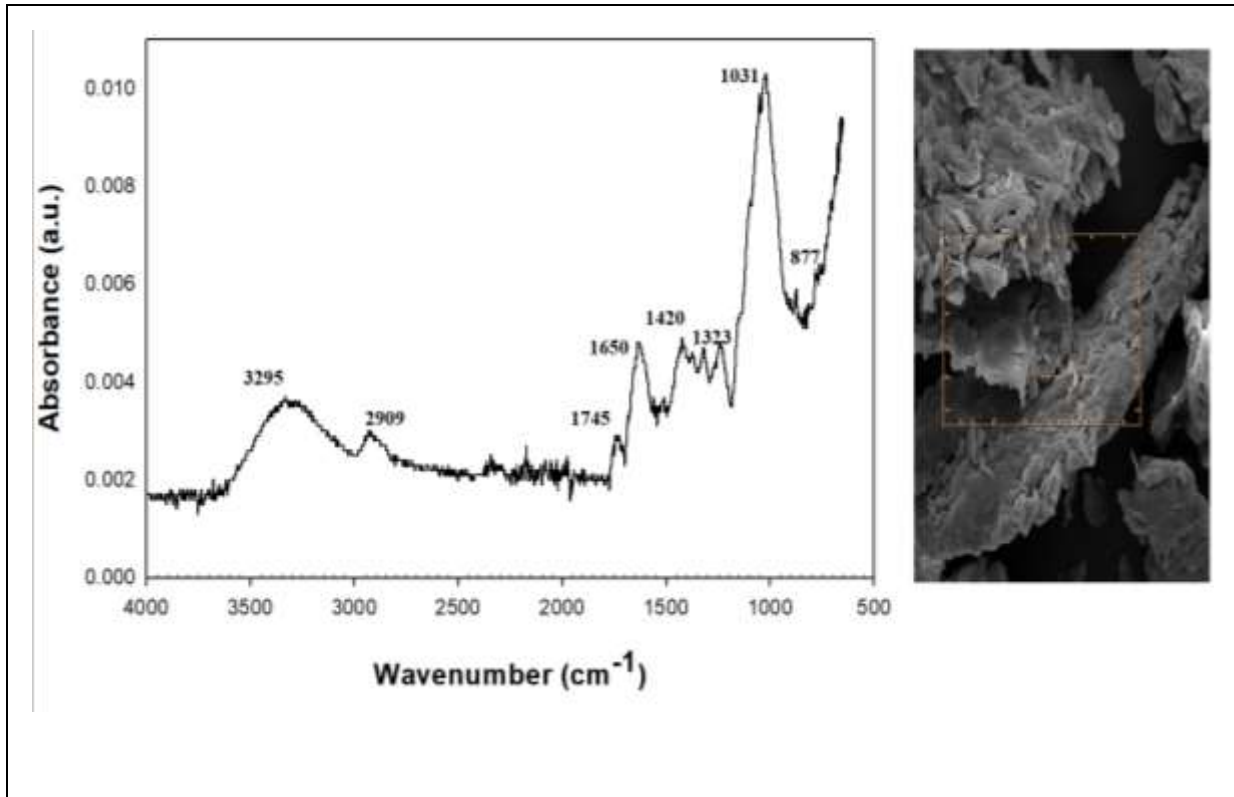


Figure 35: Spectres FTIR de l'ESBP

1.5.4 Observation des différents échantillons préparés par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les changements morphologiques des échantillons de la pulpe de betterave sucrière à différentes étapes de traitement ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet d'observer la surface externe des échantillons. Dans notre étude, cette technique a été utilisée afin de déterminer les changements de composition chimique à la surface des fibres sur sa microstructure.

L'image agrandie à 2000 fois de l'échantillon brut (figure 36-a) révèle une surface extérieure régulière et homogène. Les cellules et les parois de la biomasse peuvent être clairement identifiées. La surface du ESBP non traité est lisse et le diamètre des fibres varie entre 10 et 25 μm . Cette observation indique que les fibres de cellulose dans le ESBP non traité sont

maintenues ensemble par la pectine, l'hémicellulose et la lignine qui sont connues pour agir comme des "liants naturels" de fibres de cellulose (Kaliyan& Vance Morey, 2009).

Après le traitement avec fibres insolubles dans les détergents neutres ESBP_{t1} nous observons des changements morphologiques indiquant une modification partielle de la structure de la biomasse (figure36-b), l'échantillon ESBP a été converti en un réseau de fibrilles élancées et la surface de ESBP_{t2} (après traitement ADF) devient plus rugueuse, ce qui indique que la dissolution partielle de composants non celluloses tels que l'hémicellulose. Cependant, un petit nombre de fibres de cellulose sont encore attachées ensemble et le traitement ADL ne semble pas séparer complètement les fibres de cellulose libres en rompant adéquatement la structure cellulaire. Ceci est dû au fait que la lignine résiduelle agit comme un liant en formant une liaison pontant avec un ester de cellulose dans des plantes lignocellulosiques (Johar, Ahmad et Dufresne, 2012).

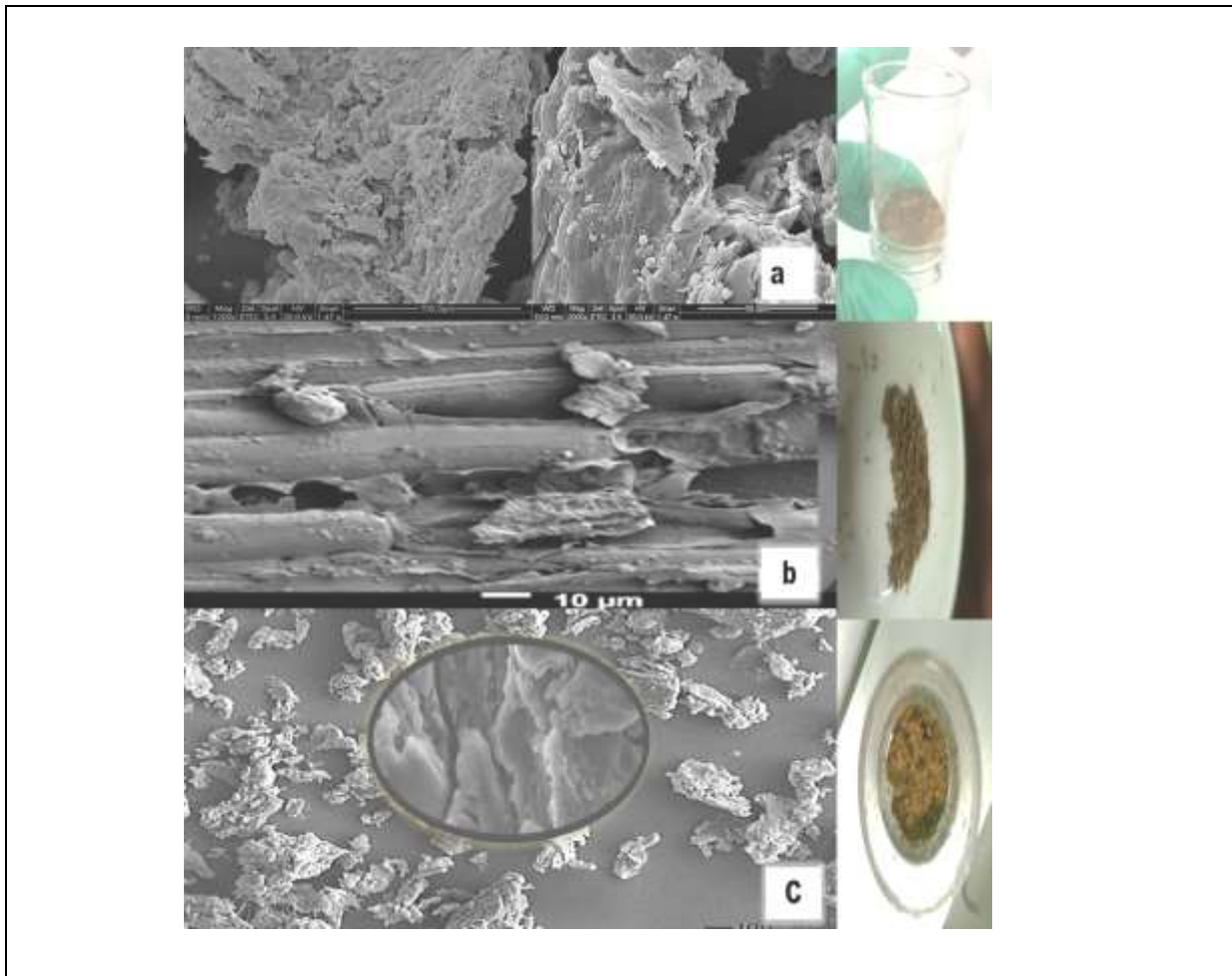


Figure 36: Images MEB de la pulpe de betterave sucrière (a) brute, (b) ESBP_{t1}(C)ESBP_{t2}

1.5.5 Analyse TG–DTG de l'ESBP et extraction avec la méthode Van Soest

Des échantillons de biomasse (matériau de référence, ESBP et les trois résidus de l'extraction de Van Soest) ont été analysés à l'aide d'un instrument Perkin Elmer STA 6000 couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Spectrum™ 100, également de Perkin Elmer, via une ligne de transfert TL 8000 équipée d'une cellule à gaz de 10 cm⁻¹. Une quantité d'environ 15 mg de chaque échantillon a été chauffée de 50 à 900 °C à 10 °C/min. De l'azote purifié (99,9995 %) à 25 ml/min a été utilisée comme gaz porteur afin de fournir une atmosphère inerte pour la pyrolyse. La ligne de transfert et la cellule à gaz ont été chauffées à 270 °C pour éviter la condensation de composés organiques plus lourds. Les spectres FTIR sur la plage de 4000 à 450 cm⁻¹ ont été collectés toutes les 20,8 s à une résolution de 4 cm⁻¹ avec quatre accumulations par spectre. Le logiciel Pyris™ a été utilisé pour le contrôle TG et TimeBase™ pour l'acquisition et l'analyse des données IR résolues dans le temps. Des données thermogravimétriques ont été utilisées pour estimer les pertes de poids et leurs dérivées en fonction de la température. Toutes les mesures ont été faites au moins en double. Les pertes de masse en pourcentage ont été calculées comme suit :

$$\text{Perte de poids(\%)} = \left(\frac{m_i - m_a}{m_i} \right) \times 100$$

Où m_i est la masse initiale et m_a la masse réelle, toutes deux en mg.

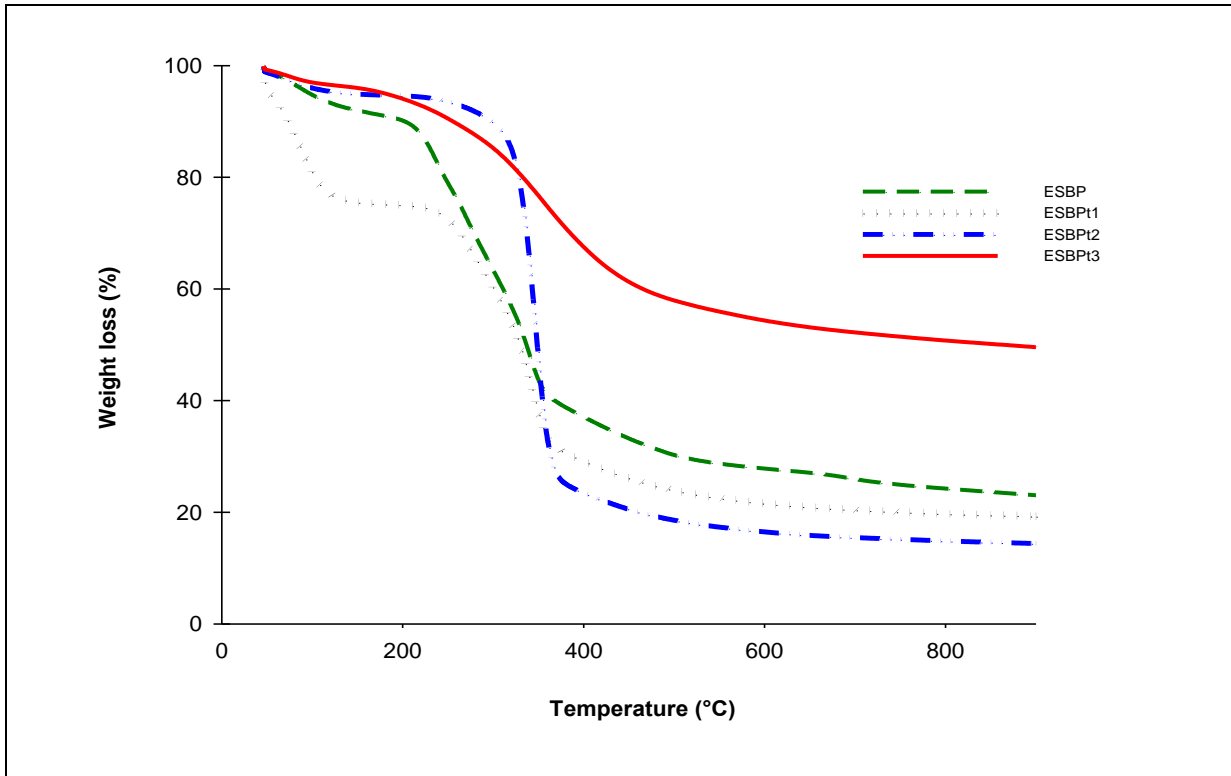


Figure 37 : Courbes TG de pyrolyse ESBP avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min et séquence de traitement des échantillons par la méthodologie Van Soests : (ESBPt1) ; (ESBPt2); (ESBPt3)

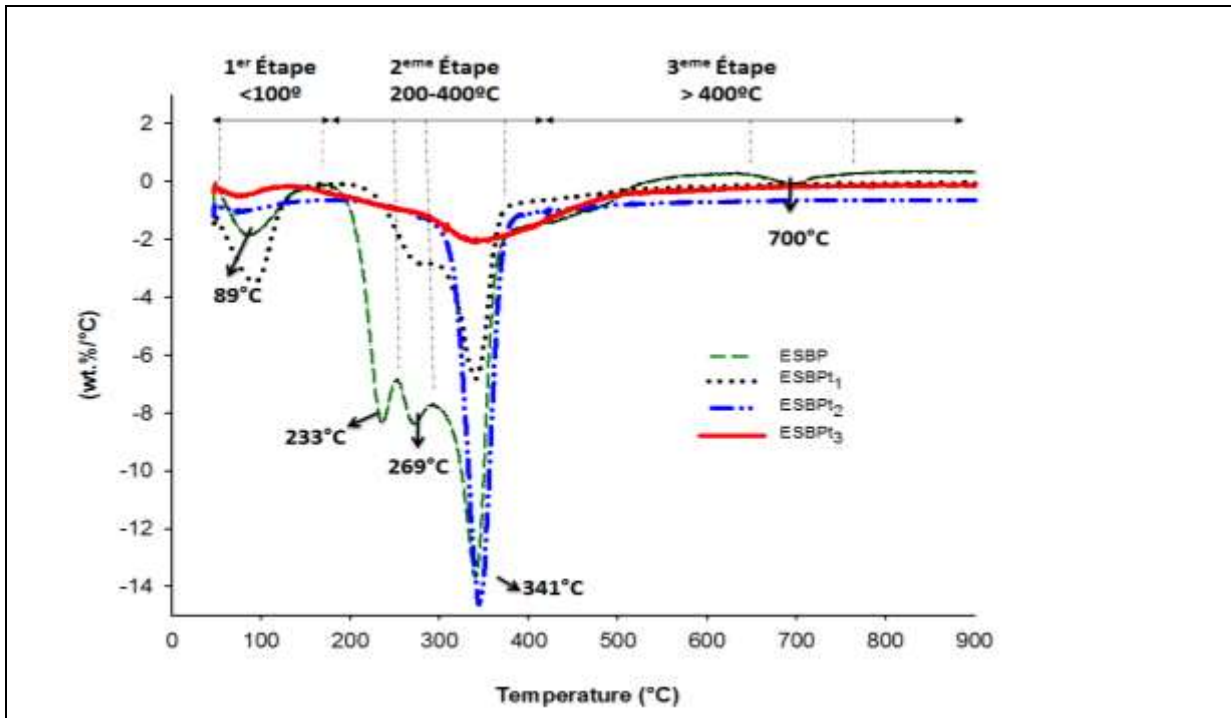


Figure 38 : Courbes DT de pyrolyse ESBP avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min et séquence de traitement des échantillons par la méthodologie Van Soests : (ESBPt1) ; (ESBPt2); (ESBPt3)

Dans les courbes de thermogravimétrie (TG – DTG) avec augmentation de la température, La pyrolyse de l'échantillon se déroule avec la perte de masse associée. En atmosphère d'azote, courbes TG–DTG de l'ESBP et des échantillons après extraction Van Soest séquence représentent trois régions différentes dans chaque taux de chauffage étudié (**Fig. 37, 38**).

Le **tableau 2** répertorie l'intervalle de réaction qui peut être défini comme l'intervalle de température où les changements de masse commencent et se terminent pendant l'analyse, la température maximale est la température à laquelle se produit la perte de masse maximale et la température finale est la température à laquelle la réaction s'est terminée et la perte de masse reste presque constante. La pyrolyse ESBP a présenté trois régions de décomposition majeures couvrant les plages de température **50–200, 200–400** et **400–800 °C**.

La première région (perte de poids = **8,14 %** en masse) a été attribuée à l'évaporation de l'humidité de la température ambiante à **89 °C**. Étant donné que les composants typiques De la biomasse résultante sont l'hémicellulose, la cellulose et la lignine, la courbe DTG pour La deuxième région (**200–400 ° C**) a montré une forte diminution du poids (**51,50 %** en masse du poids total) et trois pics se chevauchant à **233, 269 et 341 °C**. La première à **233 °C**, pourrait être associée à la pyrolyse de la pectine, du glucose ou du saccharose [(A.Meng, 2013), (G.Shaoli, 2015)] et la bande supplémentaire à la fragmentation de l'hémicellulose par dépolymérisation thermique à **269 °C**. Enfin, la température la plus élevée (**341 °C**) représente le taux de décomposition le plus élevé de la cellulose [(Kaushlendra Singh M. R., 2011)]. La plage de décomposition de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine est connue pour être respectivement de **200–300, 300–384** et **200–800 °C** [(Q.Liu, 2011), (Z.Ma, 2015), (Yang H, 2007)]. La région III (**400–800 ° C**) dans le processus de pyrolyse s'est produite à **700 ° C** et était le craquage des résidus ESBP laissés par la décomposition de la lignine à environ **14,21%**.

Les composants des fractions fibreuses ont été identifiés à partir des résidus d'extraction obtenus avec la méthode de Van Soest. Le premier résidu d'extraction (**ESBP_{t1}**) présentait trois régions de perte de poids, la première bande apparaissant lors d'un chauffage de **50 à 157 °C (T_m = 89 °C)**, avec une perte de poids d'environ **23 %**. Cette perte dépasse celle de l'eau dans un échantillon pur (**ESBP, 8,14 %**), probablement en raison de l'évaporation d'une partie de l'humidité et de la perte partielle de composés de faible poids moléculaire présents dans l'**ESBP_{t1}** [(M. Li, 2014), (J.I. Morán, 2008)]. La région **II (200–400 °C)** a présenté une perte de poids d'environ **45,95 %** du poids total de l'échantillon traité ;

De plus, la courbe DTG a montré que la température de dégradation des fibres de biomasse lors de la pyrolyse augmentait considérablement après traitement. Ainsi, l'ESBP pur présentait un premier épaulement de désintégration à env. **233 ° C**, alors que l'échantillon traité (**ESBpt1**) a eu son premier pic à **269 ° C** - évidemment en raison du réactif NDF éliminant la pectine et les polysaccharides solubles [(Meng Li, 2014), (G.Shaoli, 2015)]. Au-dessus de **400 °C**, la quantité de résidus présents dans **SBpt1** était plus faible sous l'effet du traitement au NDF éliminant les résidus de décomposition de la lignine (**9,77 %**). Enfin, l'échantillon pur présentait une bande à **700 °C** qui disparaissait à la suite du traitement éliminant les résidus.

La courbe de l'échantillon **ESBpt2**, qui a été fournie par le traitement ADF, n'incluait pas la bande à **269 °C** observée dans **ESBpt1** (région II) en raison de la disparition de l'hémicellulose et du taux de perte de masse à **343 °C** (cellulose et la lignine, environ **71 %**) étant plus élevée. Au-dessus de **400 °C**, le résidu solide total s'élevait à **8,88 %**.

Dans la courbe DTG de l'échantillon **ESBpt3**, qui a été obtenu à partir de lignine détergente acide, cette étape s'étendait sur la plage de **128 à 500 ° C** ; de plus, l'échantillon avait une perte de poids d'environ **40 %** à la température maximale (environ **338 °C**). Le taux de perte de masse pour **ESBpt3** était inférieur à celui de **ESBpt2**. Ceci était le résultat de la dégradation de la lignine résultant de l'élimination de la cellulose de l'échantillon pur par le traitement ADL. Tf (température finale ou d'épuisement) était la température à laquelle la réaction était terminée et la perte de masse restait presque constante à **500°C** et le résidu restant s'élevait à **8,80 %**.

Tableau 15: Propriétés de pyrolyse obtenues en échantillons provenant de la séquence d'extraction Van Soest

TG-DTG data	ESBP	ESBP _{t1}	ESBP _{t2}	ESBP _{t3}
Reac. region-I/°C	50-200	50-200	50-200	50-200
Temperaturemaximal/°C	77	72	87	89
pert de masse /%	8.14	23.09	5.20	5.88
Reac. region-II/°C	200-400	200-400	200-400	200-400
Temperaturemaximal/°C	233/269/341	-/269/340	-/343	-/338
pert de masse /%	11.24/15.03/25.24	2.91/12.38/30.66	-/71.26	-/36.15
Reac. region-III/°C	400-900	400-900	400-900	400-900
Temperaturemaximal/°C	-/700	-/	-/	-/
pert de masse /%	/14.23-	-/	-/	-/
Burnout Température/°C	700°C	500	500	550
Résidu restant/%	-	9.77	8.88	8.8

ESBP_{t1}: après traitement NDF et incluant les hémicelluloses, la cellulose, la lignine et les cendres..
ESBP_{t2}: après traitement ADF et incluant cellulose, lignine et cendres..ESBP_{t3}: après traitement ADL et incluant lignine et cendres..

Les courbes DTG décrites ci-dessus étaient cohérentes avec les courbes de Gram-Schmidt pour les gaz dégagés. Le résultat le plus saillant était une disparition progressive des pics (en particulier ceux de la deuxième étape de la perte de poids, qui couvraient la plage de **200 à 400 ° C**, comme le montre le **tableau 15**). En fait, le traitement au NDF a supprimé les pics à **233 °C** (élimination de la pectine et autres polysaccharides solubles) et **700 °C** (résidu de la lignine) observés dans la biomasse pure. Ensuite, le traitement ADL a éliminé l'hémicellulose et son pic DTG associé à 269°C, enfin, la cellulose a présenté un pic à **343 ° C** après le deuxième traitement qui a diminué après ESBPt3. Les courbes DTG décrites ci-dessus étaient cohérentes avec les courbes de Gram-Schmidt pour les gaz dégagés.

1.5.6 Analyse TG-FTIR de l'ESBP

Dans cette recherche, les produits gazeux dégagés de la décomposition de différents échantillons de biomasse ont été identifiés à l'aide du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Spectrum™ 100. Dans l'analyse des produits de décomposition gazeux les plus évolués, ils se produisent dans la plage de températures de 50 à 900 °C. La figure 39 (a) montre le spectre FTIR 3D pour la pyrolyse ESBP à 10 °C / min et la figure 39 (b, c, d) les gaz dégagés identifiés par FTIR aux trois températures maximales (233, 341 et 700 °C). Comme on peut le voir sur la figure 38 les gaz étaient principalement H₂O, CO₂, CO et un mélange de produits organiques concentrés.

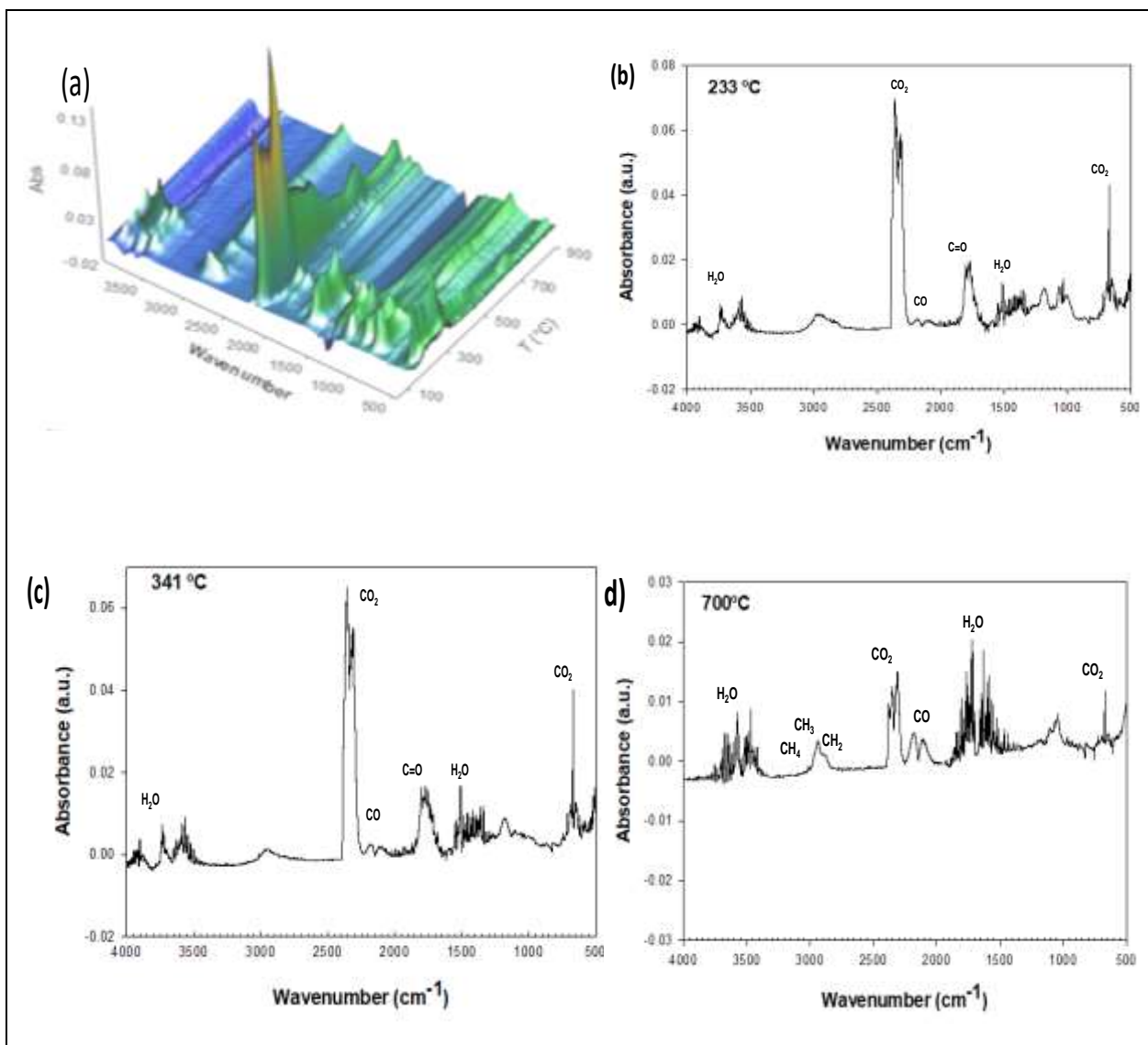


Figure 39 : Le spectrogramme 3D de TG – FTIR de ESBP à la vitesse de chauffage de 10 °C/min. (a) Diagramme FTIR 3D, (b, c, d) Spectre FTIR pour les volatils à température maximale 233 °C, 341 °C et 700 °C, respectivement

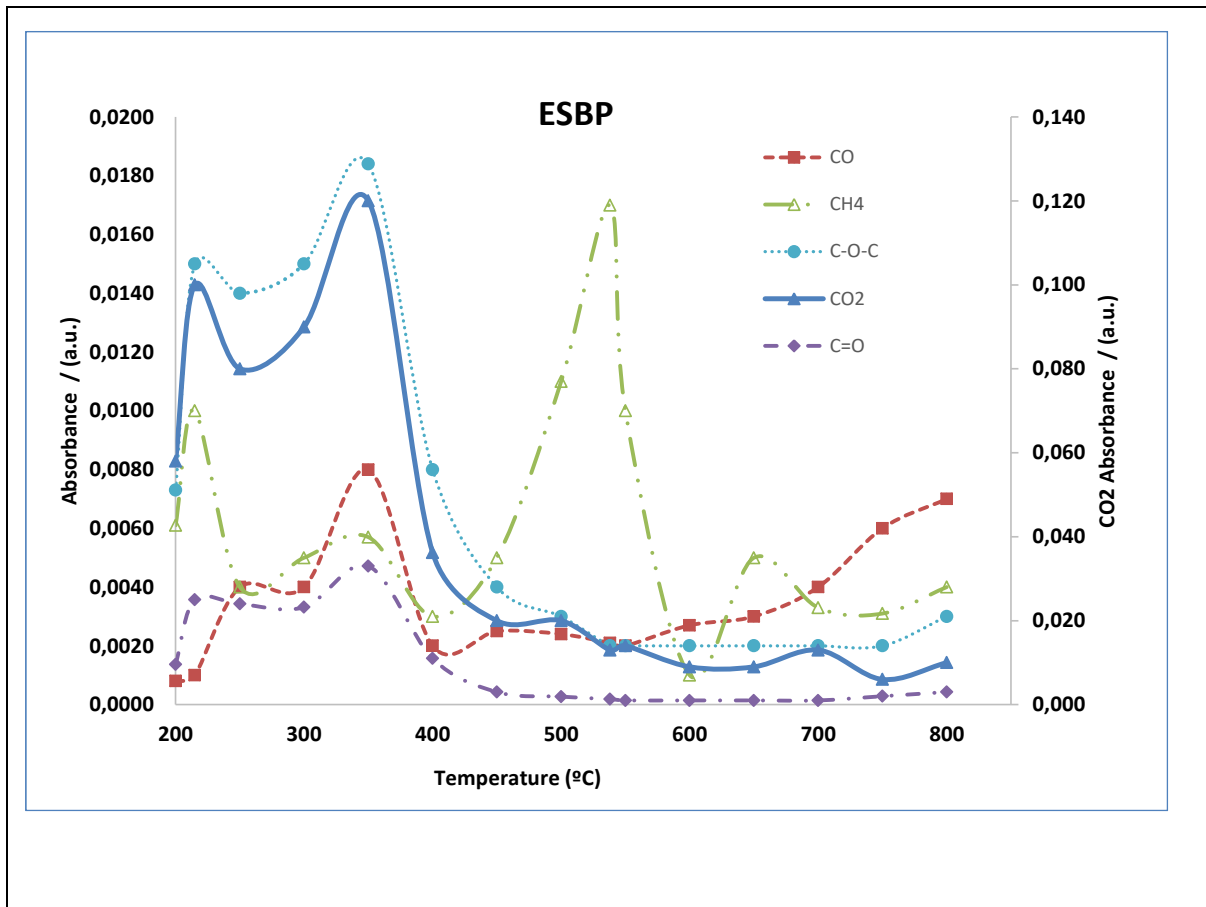


Figure 40: Profils FTIR l'Evolution des composants volatils les plus importants avec une température croissante

Conformément à la première étape de la courbe DTG pour ESBP (89°C), plusieurs larges bandes ont été observées sur les plages de nombres d'onde $4000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ et $1900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ qui ont été attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons O-H, qui sont impliqués dans la libération de H_2O (F. Oudghiri N. J.-B., 2016).

Tous les composants volatils sont apparus dans la deuxième étape ($233\text{--}269^{\circ}\text{C}$ et 341°C), le CO_2 donnant deux pics à env. 669 cm^{-1} et $2400\text{--}2240\text{ cm}^{-1}$, et le monoxyde de carbone (CO) encore à $2200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ en raison du clivage des liaisons C-O-C et C=O. Les bandes comprises entre 2937 et 2849 cm^{-1} ont été attribuées à l'étirement symétrique et asymétrique des liaisons C-H dans les groupes aliphatiques $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$ (F. Oudghiri J. M.-B., 2015) résultant probablement de la décomposition de la pectine. Le CH_4 libéré provenait principalement des groupes méthoxy ($-\text{OCH}_3$), méthyle ($-\text{CH}_3$) et méthylène ($-\text{CH}_2-$) à haute température (Q. Liu, 2008).

Les pics d'absorption typiques observés dans la région **1650–1850 cm⁻¹** ont été attribués aux vibrations d'étirement C=O des groupes carboxyle dans les aldéhydes, les cétones et les acides formés principalement par pyrolyse de la cellulose et des hémicelluloses (C. Yang, 2006). Les bandes d'absorption dans la région **1480–1000 cm⁻¹** sont généralement associées aux vibrations d'étirement C–H, C–O–C, C–C et C–O dans les alcanes, les phénols, les éthers ou les esters.

Enfin, les bandes à 1620–1590 cm⁻¹ ont été attribuées aux liaisons C=C dans les composés aromatiques insaturés se formant très probablement par dégradation de la lignine (M.A. Lopez-Velazqueza, 2013).

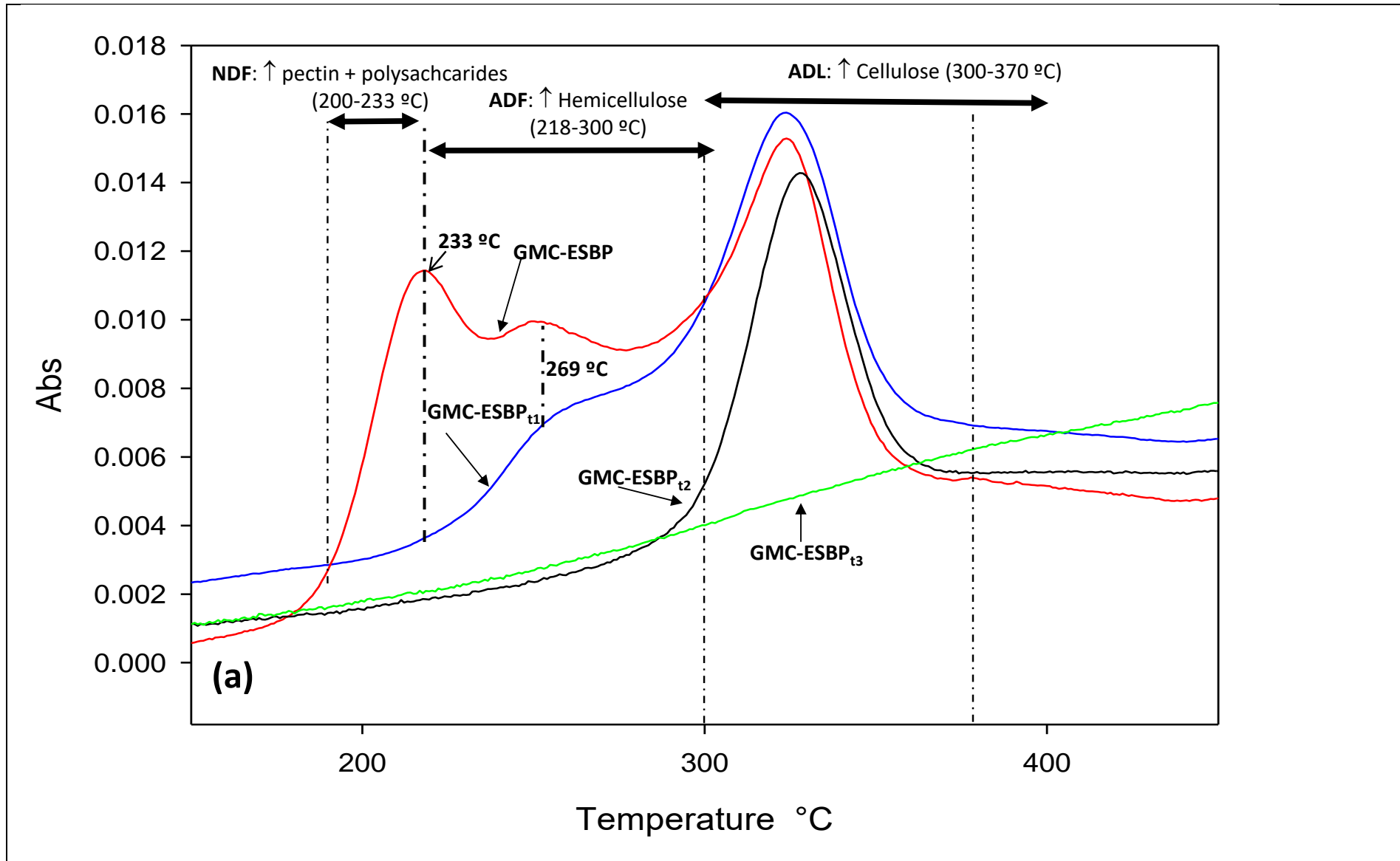
1.5.7 Comparaison des produits gazeux après chaque étape de la séquence d'extraction Van Soest

Les courbes de Gram-Schmidt, Fig. 40, ont confirmé les résultats précédents. Les courbes ont montré l'intensité d'absorbance FTIR totale pour les gaz dégagés pendant la pyrolyse ESBP le long de la séquence d'extraction Van Soest.

L'inférence la plus intéressante à partir des courbes DTG et Gram-Schmidt était la disparition progressive des trois étapes de réaction bien définies pour l'échantillon d'origine lorsque la séquence de Van Soest était appliquée. Ainsi, les trois pics de l'échantillon d'origine (Fig. 41.a) ont diminué à deux après le premier traitement. Cela a été suivi par l'apparition d'un nouveau pic à 343 °C au deuxième traitement qui a disparu au troisième. Les gaz dégagés étaient principalement constitués de CO₂, CO, CH₄ et d'un mélange d'acides organiques concentrés formés à 200–400 °C (Fig.41.b-d).

Le processus peut être expliqué plus en détail comme suit : le lavage avec le réactif NDF a fait disparaître le pic d'émission de gaz à 200–233 °C pour la première étape, peut-être en raison de la libération de gaz dégagés par la pectine et les polysaccharides solubles. Comme on peut le voir sur la Fig. 41b, les gaz caractéristiques ont présenté une absorbance réduite et ont commencé à évoluer à une température plus élevée (> 233 °C). Sur la base des courbes DTG, cependant, certains gaz ont continué à être libérés de l'hémicellulose à env. 269 °C et a évolué moins nettement après le traitement ADF du fait de l'extraction de l'hémicellulose (Fig. 41.c), même si de grandes quantités de gaz ont continué à être libérées jusqu'à environ 341 °C. Ces gaz ont disparu après traitement avec le réactif ADL (Fig. 41.d), qui a extrait la cellulose.

Ce test identifie donc les principaux gaz produits à partir des composants caractéristiques de la biomasse dont les trois types de polysaccharides (pectine, hémicellulose et cellulose). Parce que l'échantillon original contenait peu de lignine (1,92%), ses gaz dégagés donnaient des pics beaucoup plus faibles qui ne permettaient aucune identification.



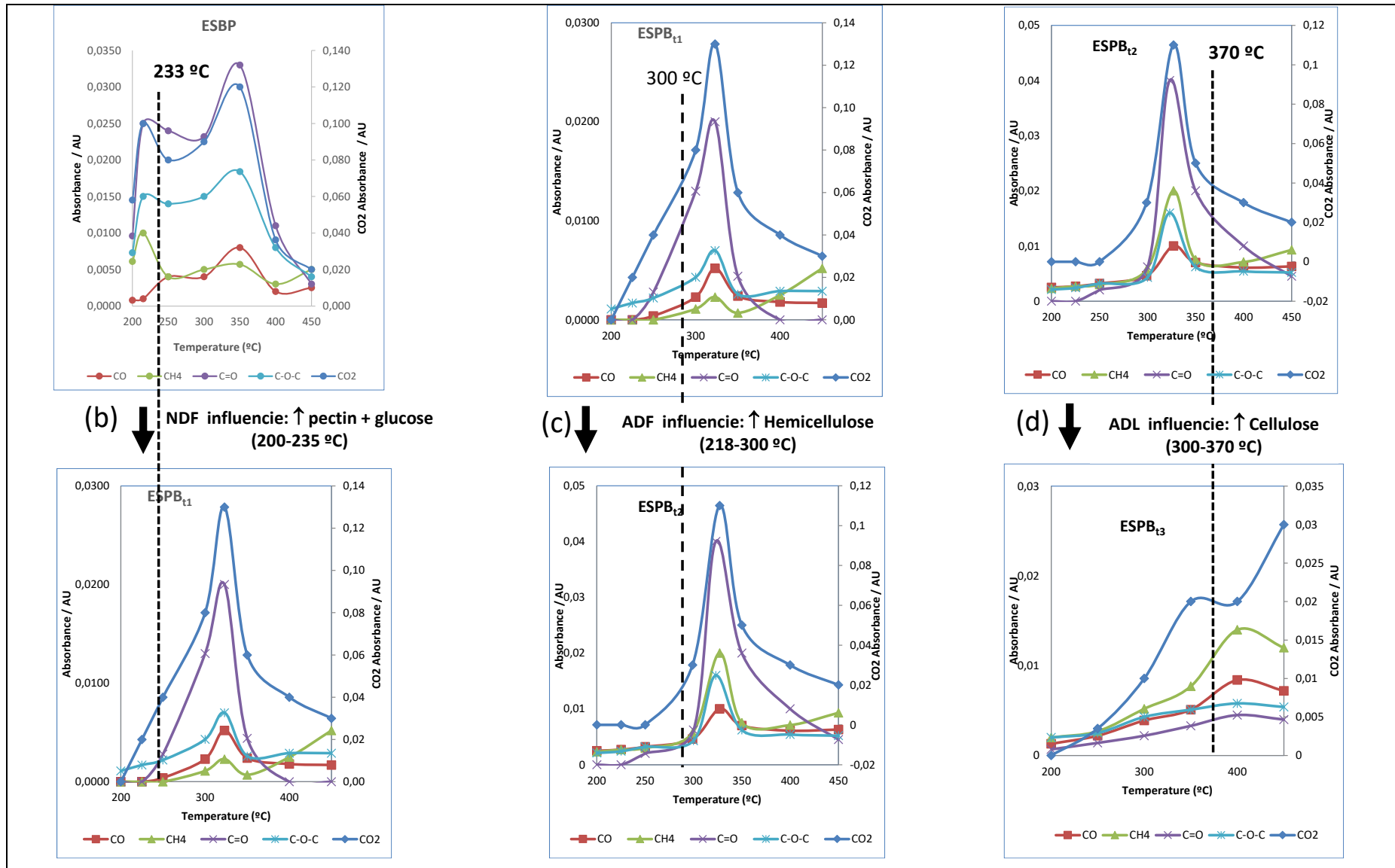


Figure 41: Courbes de Gram-Schmidt de l'absorbance FTIR totale (a) et des principaux gaz dégagés pendant la séquence de Van Soest (b) traitement NDF (ESBPt1), (c) traitement ADF ESPBt2, (d) traitement ADL ESPBt3

1.6 Cinétique de décomposition thermique deESBP : énergie d'activation avec analyse thermogravimétrique

L'échantillon de biomasse (, ESBP) ont été analysés à l'aide d'un instrument Perkin Elmer STA 6000 couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Spectrum™ 100, également de Perkin Elmer, via une ligne de transfert TL 8000 équipée d'une cellule à gaz de 10 cm. Une quantité d'environ 15 mg de chaque échantillon a été chauffée de 50 à 900 °C à 10 °C/min. De l'azote purifié (99,9995 %) à 25 ml/min a été utilisée comme gaz porteur afin de fournir une atmosphère inerte pour la pyrolyse. La ligne de transfert et la cellule à gaz ont été chauffées à 270 °C pour éviter la condensation de composés organiques plus lourds. Les spectres FTIR sur la plage de 4000 à 450 cm⁻¹ ont été collectés toutes les 20,8 s à une résolution de 4 cm⁻¹ avec quatre accumulations par spectre. Le logiciel Pyris™ a été utilisé pour le contrôle TGA et TimeBase™ pour l'acquisition et l'analyse des données IR résolues dans le temps. Des données thermogravimétriques ont été utilisées povfgur estimer les pertes de poids et leurs dérivées en fonction de la température. Toutes les mesures ont été faites au moins en double.

Les pertes de masse (W) en pourcentage ont été calculées comme suit :

$$W (\%) = \left(\frac{m_i - m_a}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

Où m_i est la masse initiale et m_a la masse pyrolyse à une certaine température, toutes en mg.

Les données thermogravimétriques obtenues aux différentes vitesses de chauffage

(5, 10 et 20 °C/min) ont été utilisées pour calculer le taux différentiel de conversion, dX/dt , afin de déterminer les paramètres cinétiques énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et réaction ordre pour chaque composant ESBP en utilisant l'équation d'Arrhenius comme décrit par (Kim et al. (2007, 2013)).

$$\mathbf{Ln(d_x/dt) = [Ln(AX^n) - (E_a/R \times 1/T)]} \quad (2)$$

R = constante des gaz (=8,316 J/(mol K))

1.7 Analyse cinétique

La figure 42 montre les résultats thermogravimétriques pour l'ESBP dans une atmosphère d'azote à (5, 10 et 20 °C/min). Les résultats ont été exprimés en termes de conversion, X (%), qui a été défini comme :

Où W_0 est la masse initiale d'ESBP, W la masse pyrolyse à une température donnée et W_∞ la masse à la fin de l'analyse thermogravimétrique. Les courbes TGA obtenues aux différentes vitesses de chauffage ont été utilisées pour calculer le taux différentiel de conversion, dX/dt .

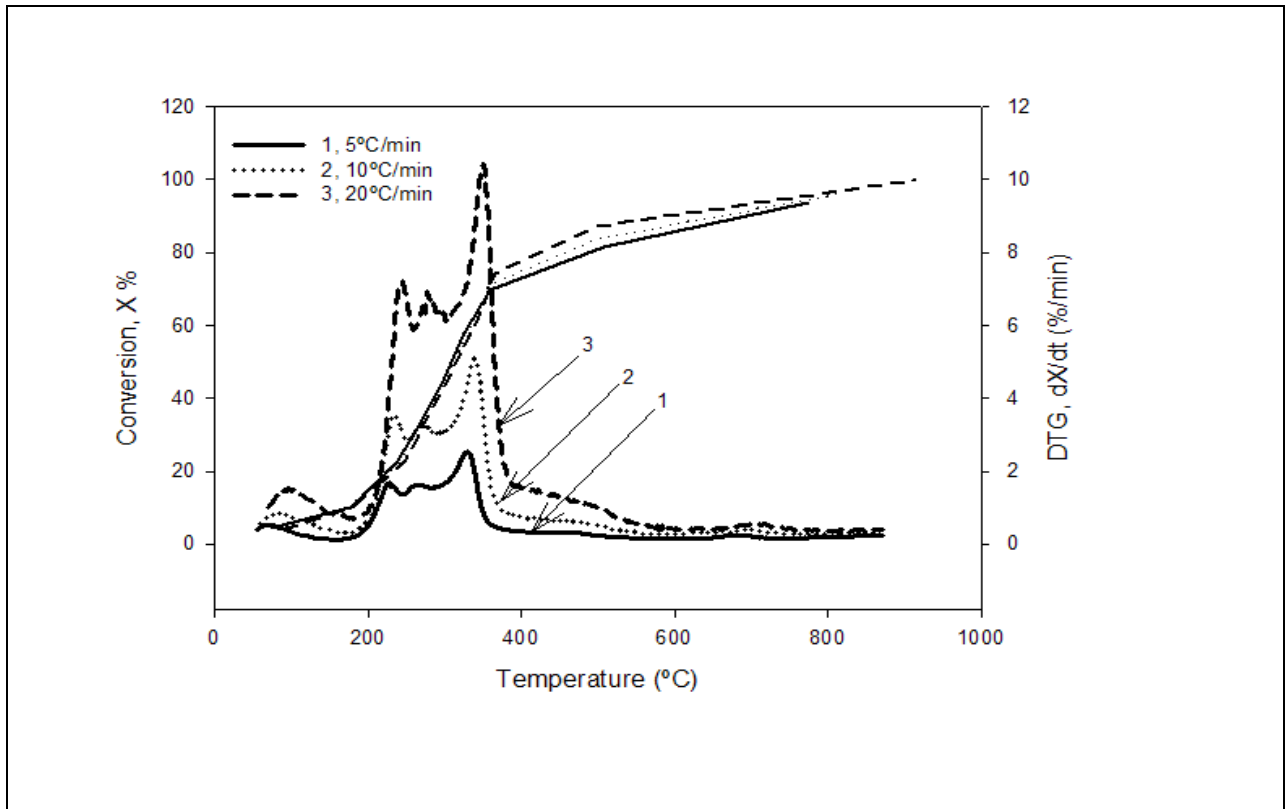


Figure 42 : la courbe ATG/DTG d'ESBP aux différentes vitesses de chauffage (5, 10 et 20 °C/min).

Tableau 16 : Paramètres cinétiques calculés pour la pyrolyse ESBP à 5, 10 et 20 °C/min.

Conversion, <i>X</i> (%)	<i>E_a</i> (kJ/mol)	Order de Reaction		
		A (0)	A (1 ^{ère})	A (2 ^{ème})
5	75.63	2x10 ⁹	2.09x10 ⁹	2.2x10 ⁹
10	192.96	1.6859E+20	1.8732E+20	2.0814E+20
20	276.12	5.2372E+26	6.5465E+26	8.18313E+26
30	291.83	3.7128E+26	5.30401E+26	7.57715E+26
40	302.55	1.01085E+26	1.68474E+26	2.80791E+26
50	266.47	7.0337E+21	1.40674E+22	2.81348E+22
60	587.69	1.75293E+73	4.38232E+73	1.09558E+74
80	216.13	1.6×10 ⁸	7.8×10 ⁸	3.9×10 ⁹

1.7.1 Conclusion

La libération des principaux gaz lors de l'analyse thermogravimétrique (TG) de la pyrolyse ESBP a été surveillée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier couplée en ligne (FTIR). Les températures maximales dans les courbes ATG dérivées étaient de 233°C (pectine), 269°C (hémicellulose) et 341°C (cellulose). En outre, l'utilisation de la technique FTIR en combinaison avec la ATG a révélé que les gaz dégagés par la pyrolyse ESBP étaient principalement constitués de CO₂, CO, CH₄, aldéhydes, cétones, acides organiques, alcanes et phénols. L'énergie d'activation pour le procédé était d'environ 60 kJ/mol ; par conséquent, l'ESBP peut être une matière première efficace pour la valorisation par pyrolyse.

Les résultats de cette étude suggèrent que la TG est utile pour identifier les composants lignocellulosiques (pectine, hémicellulose et cellulose) dans les résidus agro-industriels, et également plus rapides, plus faciles à mettre

en œuvre et moins coûteux que la méthode Van Soest. Cependant, la TG ne permet pas la détermination de la lignine.

1.8 Caractérisation des déchets ligno-cellulosiques des industries agro-alimentaires de dattes

L'Algérie est classée parmi les principaux pays producteurs de dattes (4^e rang mondial, 14 % de la production mondiale de datte) avec une production qui connaît une croissance continue passant de 600 096 tonnes en 2012 à environ 1 100 000 tonnes en 2017 (toutes variétés confondues), mais seulement 54 variétés parmi les 360 variétés existantes sont mises sur le marché national et international, principalement DegletNour, Degla Beida et Ghars((CACI), 2017). Des milliers de tonnes des dattes restent donc sous valorisées et voir même non utilisées et qui peuvent dépasser les 30% de production totale des dattes. Cela est essentiellement dû au retard accusé dans la technologie de transformation des dattes. Ces excédents de dattes ne sont pas utilisés et peuvent donc constituer une source potentielle d'énergie ou être transformés en produits chimiques à valeur ajoutée. Très récemment, Joardder et al. (2012) produit de la bio-huile et du charbon actif à partir de graines de palmier dattier dans un réacteur à lit fixe utilisant une technique de pyrolyse. Peu d'informations sont disponibles concernant l'utilisation de la biomasse de palmier dattier pour l'énergie ou comme combustible. Néanmoins, les études citées dans la littérature sont généralement liées aux applications agricoles ou à la conversion de la biomasse de palmier dattier en charbon actif à des fins de purification ou de caractérisation chimique. Par exemple, Besbes et al. (2004) ont analysé deux types de graines de palmier dattier afin d'étudier la composition chimique. Briones et al. (2011) ont produit du Polyol en modifiant chimiquement les graines de dattes par des techniques d'oxy-propylation et de liquéfaction (en utilisant des solvants organiques en présence d'un catalyseur). Récemment, la production de charbon actif poreux à partir de graines de dattes a été réalisée dans un four tubulaire avec du CO₂ comme agent d'activation (Reddy et al., 2012).

Le procédé thermochimique joue un rôle important dans le rajeunissement de la biomasse en énergie. L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour évaluer les paramètres cinétiques de diverses biomasses et a été étudiée par de nombreux chercheurs (Munir et coll., 2009 , Ounas et coll., 2011 , Skreiberg et coll., 2011 , Syed et coll., 2011 , Mehrabian et al., 2012 , Tiwari et Deo, 2012). . Par conséquent, jusqu'à présent, aucun d'entre eux n'a considéré le palmier dattier et d'autres sources de biomasse dans ces régions comme une source potentielle d'énergie renouvelable. L'objectif principal de ce travail de recherche était

d'identifier les données de caractéristiques thermo-chimiques de la biomasse de résidu de dattier. Pour cela, l'analyse des TG a été utilisée pour étudier le comportement de combustion et de pyrolyse de la biomasse du résidu de dattes, telle que les graines, les feuilles et la tige des feuilles. De plus, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a également été utilisée pour identifier les types de groupes fonctionnels chimiques présents dans la biomasse.

1.8.1 Préparation des échantillons

1.8.2 Composants lignocellulosiques

La biomasse du résidu de dattes industrielle a été obtenue localement à partir de la Région d'Adrar Algérie. Les dattes ont été lavées à l'eau distillée et séchées à l'état de la pièce. Après séchage, à 50°C /48 heures puis ont été broyées à une taille <1 mm à l'aide d'un broyeur électrique afin d'obtenir une poudre (Besbes S., 2005).

1.8.3 Caractéristiques physico-chimiques des deux catégories de déchets des dattes

Les analyses des composants biochimiques de ces déchets ont été basées sur le dosage des sucres totaux, des sucres réducteurs et du saccharose par la méthode de Clercet et Bertrand. Le NDF, l'ADF, l'hémicellulose, la cellulose et la lignine ont été déterminés par la méthode de (Van Soest, 1991). Le dosage des protéines a été réalisé selon la méthode de Lowry et al (1951), et les matières grasses par la méthode de Soxhlet. La composition biochimique de la matière lignocellulosique des déchets obtenus à partir de la production des rebuts de dattes (DN) et des déchets de la production du moût de dattes (GB) est consignée dans le Tableau 17.

Tableau 17: Composition biochimique des deux déchets des dattes DN et GB

	DN	GB
	Conventional	Conventional
Matière sèche (% MS)	91,9 ± 0,1	88,9 ± 0,1
Sucres totaux (% MS)	36,2 ± 3,0	40,2 ± 2,0
Sucres réducteurs (% MS)	19,4 ± 3,0	23,4 ± 3,0
Saccharose (% MS)	15,6 ± 3,0	14,3 ± 1,0
Cellulose (% MS)	20,9 ± 0,3	33,9 ± 0,3
Hémicellulose (% MS)	14,4 ± 0,4	10,4 ± 0,4
Lignin (% MS)	18,7 ± 1,1	21,3 ± 0,3
Protéine (% MS)	5,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0
Matière grasse (% MS)	5,1 ± 0,0	7,1 ± 0,1
Cendres (% MS)	7,5 ± 0,3	5,5 ± 0,3

DN : déchet de dattes DegletNour

GB : déchet de dattes Garbai

Les échantillons du résidu de dattes industrielles étudiées sont principalement composés de cellulose (22–40%), hémicelluloses (19–33%) et lignines (12–25%). Le Déchet des dattes les compositions lignocellulosiques sont presque proches de celles des sous-produits du palmier dattier étudié par (Saadaoui, 2013)

1.8.4 FTIR des déchets des dattes industrielles

Le spectre FTIR des déchets d'orange séchés est présenté sur la Fig. 43. L'analyse du spectre indique la présence de bandes caractéristiques correspondant à la cellulose, ainsi qu'à la lignine (Yang H, 2007). La plus grande bande intense dans la zone de haute énergie (3000–3600 cm^{-1}) est attribuée à l'existence de groupes hydroxyle libres et intermoléculaires liés, lié à une grande quantité de groupes OH des glucides et celles de la lignine, ainsi qu'à l'étirement symétrique et asymétrique Vibrations associées aux molécules H_2O ; Le groupe intense à 1045 cm^{-1} correspond au lien C- O- H ou C -O -R (alcools ou esters), tandis que la bande distinctive à 2925 cm^{-1} est liée à la présence de vibrations d'étirement C- H associées à des vibrations de flexion environ 1428 cm^{-1} de chaînes aliphatiques (CH_2 et CH_3) formant la structure de base de ces matériaux ligno-cellulosiques (McKendry, 2002)

Le pic à 1736 cm^{-1} est attribuable à l'acide carboxylique et/ou les groupes carbonyle des esters. Enfin, la bande à 1620 cm^{-1} peut être attribuée à des composés aromatiques aliphatiques et/ou insaturés (A. Demirbas, 2000)

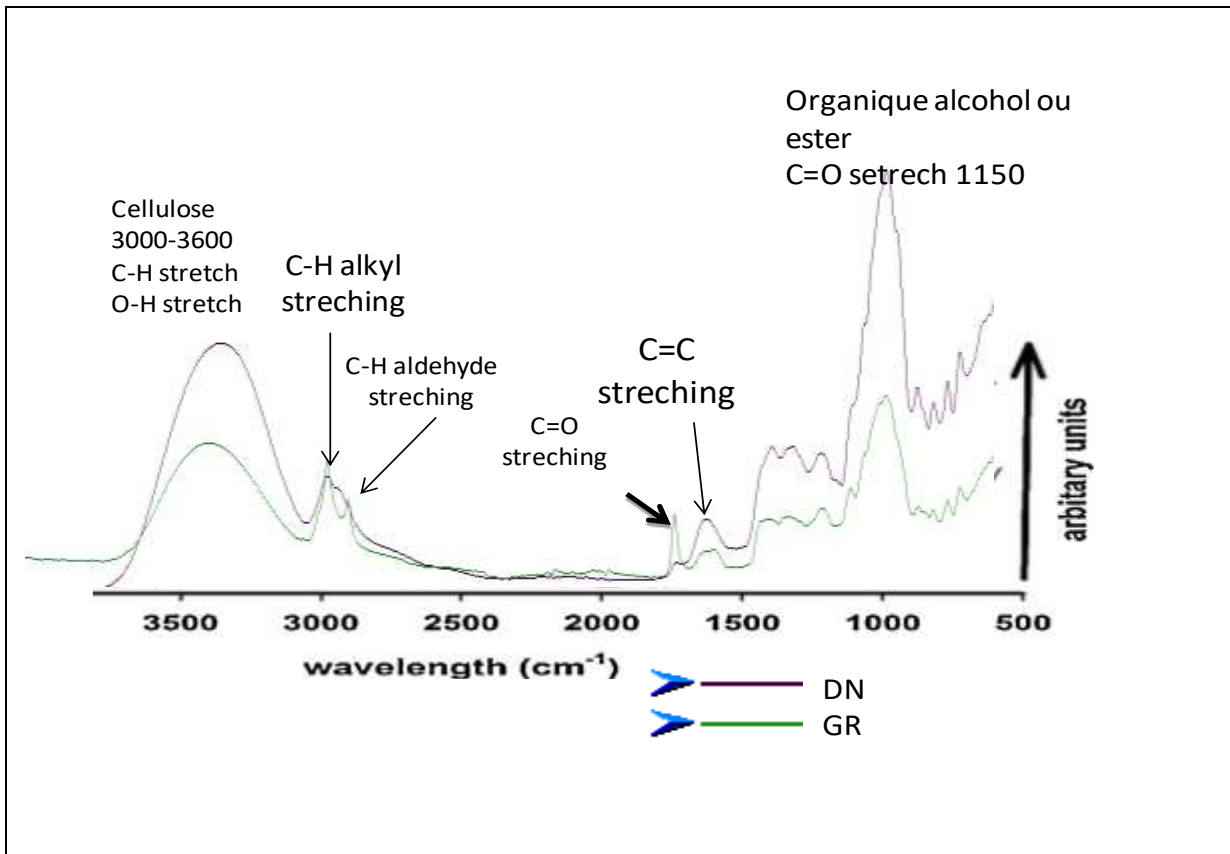


Figure 43: les spectre d'absorption FTIR-ATR de l'échantillon du résidu des dattes DN(degletnour) et GR (garbai)

1.8.5 Analyse thermogravimétrique (TG/DTG) du résidu des dattes (DN et GB)

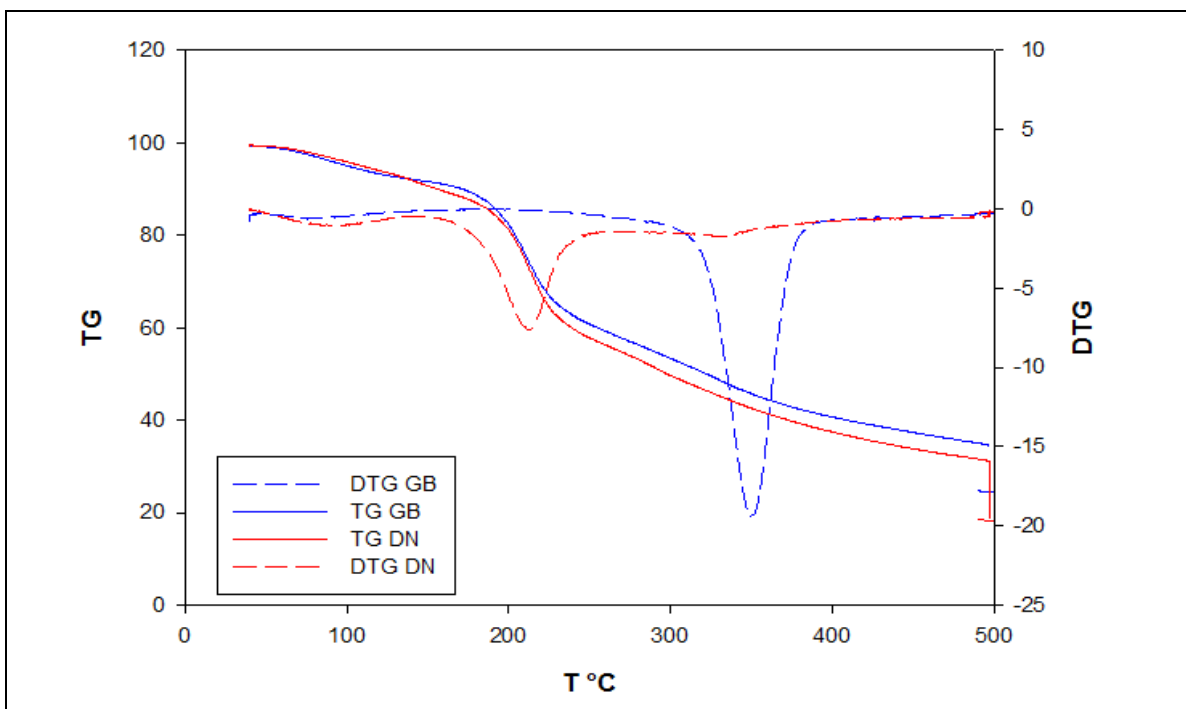


Figure 44: Courbes TG/DTG des échantillons de biomasse des dattes

Tableau 18: Les valeurs calculées du TG-DTG pendant la pyrolyse des échantillons

<i>Temperature range (°C)</i>	Characteristic temperature	<i>TG-DTG Pyrolysis</i>	
		DN	GB
≈46-150	Tm (°C)	141	-
	W%	3.37	2.407
~ 150-250	Tm (°C)	213	211
	W%	30.42	26.125
250-350	Tm (°C)	288	288
	W%	21.34	26,1
350-500	Tm (°C)	-	388
	W%	13.6	15

La courbe thermogravimétrique et la courbe thermogravimétrique différentielle lors de la pyrolyse des déchets des dattes à la vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sont présentées et représentées sur la Fig. 44. La perte de poids lors de l'analyse TG de la matière première commence à au-dessus de 100°C et se termine à 500°C . Comme on peut le voir dans le processus de dévolatilisation brusque, la courbe DTG présente trois pics qui se chevauchent et suggère que la composition des échantillons est tout à fait comparable à d'autres biomasses lignocellulosiques dont principalement constitué de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. D'après la courbe TG, on peut voir que la première perte de poids ($\sim 3\%$) engendrée par le chauffage des matériaux jusqu'à 150°C a été due à l'élimination de l'humidité. La deuxième étape de 150 à 400°C , qui a une perte de poids importante ($60,04$; $59,77$), correspond à la pyrolyse (DN et GB) respectivement. Cette perte de poids nettement plus importante est due à l'élimination des matières volatiles. Comme on peut le voir sur la pointe du graphique, cette étape peut être divisée en deux parties correspondant à la décomposition des hémicelluloses (150 - 250°C) avec perte de poids ($25,6$ - $30,42\%$) GB et DN respectivement et des celluloses (250 - 350°C). ($26,1$ - $21,34\%$) La troisième étape indique la décomposition d'une structure avec une plus grande stabilité de la lignine (15 - $13,06\%$) Au-dessus de 550°C , la perte de poids était faible, indiquant ainsi que la structure de base du char s'est formée approximativement à cette température.

1.8.6 Analyse des gaz émis (TGA–FTIR)

Des techniques TGA-FTIR simultanées ont été appliquées pour obtenir informations sur les séquences de réaction et les plus pertinentes produits de décomposition gazeux entre 50 et 500 °C. Durant le processus de craquage pyrolytique les gaz libérés dans le TG ont été mentionné dans le TGA. Sur la base de l'analyse des spectres FTIR, Selon l'étude FTIR, l'évolution des produits gazeux, principalement H₂O, CO₂, CO et un mélange de produits organiques, augmente avec la température de pyrolyse, atteignant son maximum entre 150 et 400 °C. Généralement, les pics entre ~3760 et 3580 cm⁻¹ sont affectés aux étirements symétriques et asymétriques vibrations des molécules H₂O. Pendant ce temps, les signaux sur 3700–3900cm⁻¹, peut correspondre à une bande roto-vibrationnelle de vapeur d'eau. La présence de CO₂ a été identifiée par le doublet à 2365–3327 cm⁻¹, ce qui est confirmé par un signal et à 670cm⁻¹, tandis que le doublet de 2200–2000 cm⁻¹ est attribué au CO. Les pics à 2937 et 2849 cm⁻¹ ont été attribués à symétrique et asymétrique C-H bandes d'étirement des CH₃ et CH₂ aliphatiques groupes. Une observation intéressante est la présence de bandes à 3014 cm⁻¹, qui sont liées au dégagement de CH₄, qui augmente avec la température, entre 400 et 500 °C, Il est bien connu que les pics dans le spectre FTIR à ~3040–2700 cm⁻¹ sont attribués à un produit mélange, composé de C₃H₈, C₂H₆, C₂H₄ et C₂H₂ alors quel changement d'intensité d'absorption sont associés à la relative changement de concentration des groupes CH résultants, qui pourrait indiquer des modifications du mécanisme de craquage pyrolytique ou recombinaison de produits gazeux.

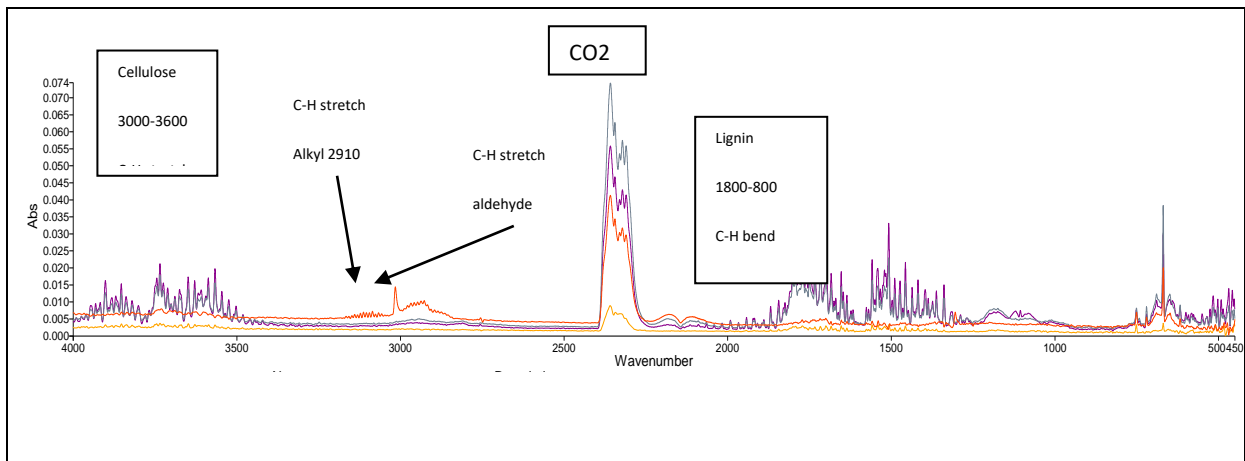


Figure 44 (a) : Spectres FTIR des gaz dégagés pour déchets des dattes lors de leur dégradation.

1.9 ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES BIOMASSES

Ces dernières années, l'intérêt de la recherche pour la valeur de la biomasse lignocellulosique en tant que produits agro-industriels de faible valeur commerciale pour l'obtention de bioénergie a augmenté. Leurs différences de structures chimiques conduisent à des réactivités chimiques différentes, de sorte que la composition relative de la lignocellulose dans la biomasse est un facteur crucial pour la conception d'un procédé thermochimique

Visant à étudier l'application industrielle de divers résidus de biomasse par récupération thermochimique, les principaux objectifs de ce travail étaient d'utiliser TG/FTIR comme méthode alternative pour estimer la caractérisation de la biomasse. Dans ce sens, trois échantillons ont été analysés : la bagasse de bière et deux résidus de l'industrie oléicole (OSBTOP ,Alperoujo). Les courbes TG/FTIR ont été analysées à la vitesse de chauffage de 10 °C/min pour identifier les différents composants des fractions hémicellulose-cellulose-lignine ; La libération des principaux produits gazeux de la pyrolyse de la biomasse a également été mesurée en ligne en couplant TG avec la spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).

Les profils de pyrolyse des résidus d'olive et de bagasse ont montré des courbes TGA similaires. La pyrolyse de l'hémicellulose (entre 250 et 350°C) a été observée en premier, suivie de la cellulose (entre 325 et 400°C). Cependant, la lignine était plus difficile à décomposer, avec des pertes de poids sur une large plage de températures (150-900 °C) et le résidu solide généré était de ≈ 5 % en poids.

Les composés volatils générés entre 50 et 600 °C étaient principalement : H₂O, CO₂ et CO, en plus d'un mélange de produit organique composé de : acides carboxyliques, aldéhydes ou cétones (C = O), alcanes (C = C), éthers (C-O-C), des alcools (COH), des composés phénoliques (CO) et des composés aromatiques aliphatiques et/ou insaturés (C=C).

1.9.1 VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DU COMPORTEMENT THERMIQUE

Comme pour les mélanges binaires, l'additivité est évaluée en comparant les résultats Expérimentaux (températures caractéristiques et % de perte de masse) des mélanges ternaires à la théorie tableau 19

Tableau 19: Les valeurs calculées du TG-DTG pendant la pyrolyse des échantillons (BEER- OSBTOP et ALPERUJO)

Temperature range (°C)	Characteristic temperatures	TG-DTG Pyrolysis		
		BEER	OSBTOP	ALPERUJO
48-200	Tm (°C)	79	78	81
	W%	2.84	2.53	1.34
~200-250	Tm (°C)	225	-	190
	W%	8.91	-	6.85
250-315	Tm (°C)	290	265	306
	W%	27.69	16.52	36.48
315-400	Tm (°C)	353	332	-
	W%	33.71	34.19	-
	Tm (°C)	-	383	367
	W%	-	19.80	25.02
400-900	Tm (°C)	-	-	-
	W%	4.26	5.40	3.66

1.9.2 Analyse TGA des trois biomasses OSBTOP, Alperoujo, Bagasse

Les résultats de l'analyse TGA pendant le procédé de pyrolyse des biomasses, en prenant comme exemple un taux de chauffage de $10^{\circ} \text{C min}^{-1}$, sont montrés sur la figure 45. Le processus de pyrolyse consistait en cinq étapes: 46-200, 200-250 ° C, 250-300 ° C, 350-550 ° C et 550-900 ° C. Les trois premiers stades étaient des stades rapides de dé volatilisation au cours desquels une grande partie du poids de l'échantillon était perdue avec deux pics significatifs de perte de masse (montrée en courbe de thermogravimétrie dérivée (DTG)).

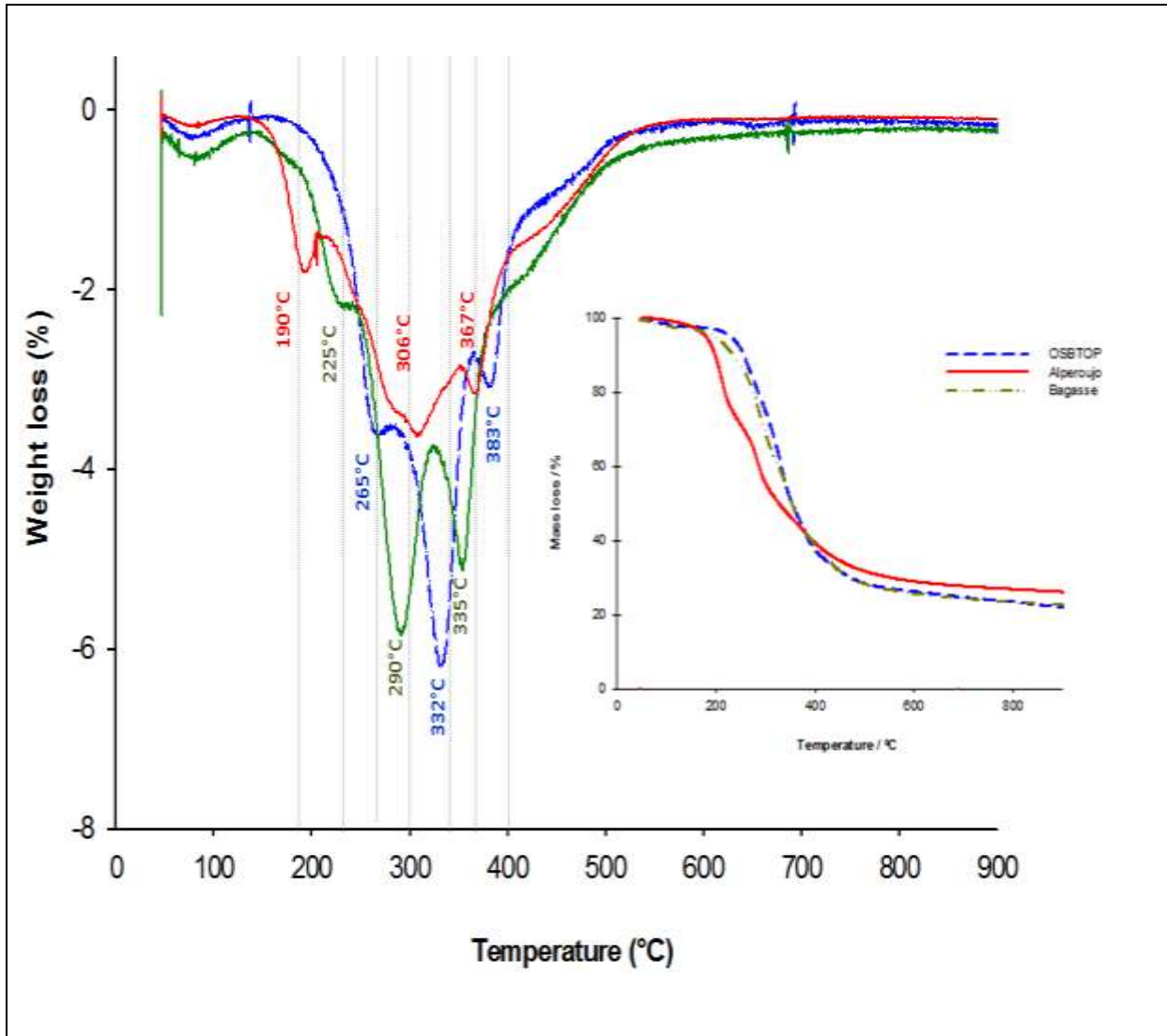


Figure 45 : Courbes TG / DTG de pyrolyse OSBTOP ,Alperoujo,Bagasse,avec une vitesse de chauffage de 10 ° C / min

1.9.3 Analyse des gazes émis lors de la pyrolyse des biomasses par ATG-FTIR

(48-200 ° C), la perte de poids (2.84 /2.53/1.34% en masse),. Elle correspond à la perte d'eau adsorbée, dans laquelle on peut clairement l'observer dans le spectre FTIR à (79/78/81° C)Figure 46 pendant la pyrolyse des échantillons (BEER-OSBTOP et ALPERUJO) respectivement ; A cette région sont associées de larges bandes d'absorption entre 4 000 et 3 500 cm^{-1} et 1 900 $^{-1}$ 300 cm^{-1} , caractéristiques de l'eau présente dans les biomasses.

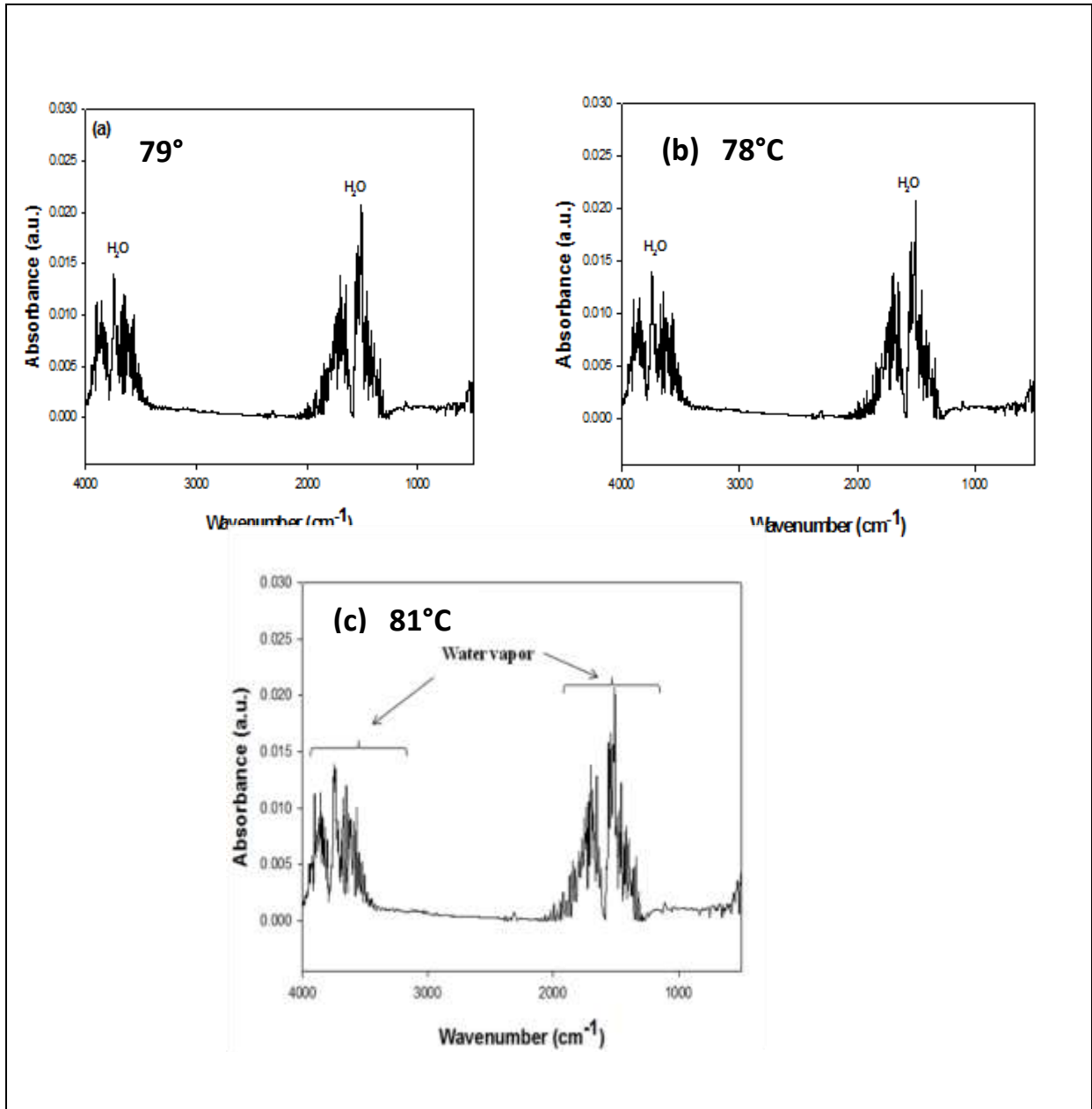


Figure 46: Spectres FTIR des gaz émis obtenus lors la de pyrolyse OSBTOP ,Alperoujo,Bagasse, a $T_m(^{\circ}C)$

Dans l'intervalle 200-250 ° C, avec une perte de poids de (8.91% /6.85) pendant la pyrolyse des deux échantillons (ALPERUJO et BEER) respectivement pourrait être associée à la pyrolyse de la pectine, du glucose ou du saccharose composant dans les échantillons Bagasse (BEER) et le résidu d' olive (ALPERUJO) ((A.Meng, 2013) ;(G.Shaoli, 2015)), on peut clairement l'observer dans le spectre FTIR (figure 47) pendant la pyrolyse des échantillons En parallèle, dans le spectre FTIR des gaz dégagés liés à cette région, le CO₂ (a été identifié par les nombres d'onde du doublet à 669 cm⁻¹ et 2400-2240 cm⁻¹), tandis que le doublet de

2200–2000 cm^{-1} , est attribué au CO. Présence d'un mélange complexe de composés organiques, qui présentait des bandes dans les régions de 1765–1715, 1505–1560 cm^{-1} , ainsi qu'à 1185 et 1100–1030 cm^{-1} . Cette région du spectre est assez peu spécifique, car la plupart des composés organiques ont des liaisons C-H ou différents groupes fonctionnels oxygène, tels que; C O, COOH, OH, O-C-O et C-O-C, qui, par reformation ou craquage, finissent par se décomposer en CO₂ et CO.

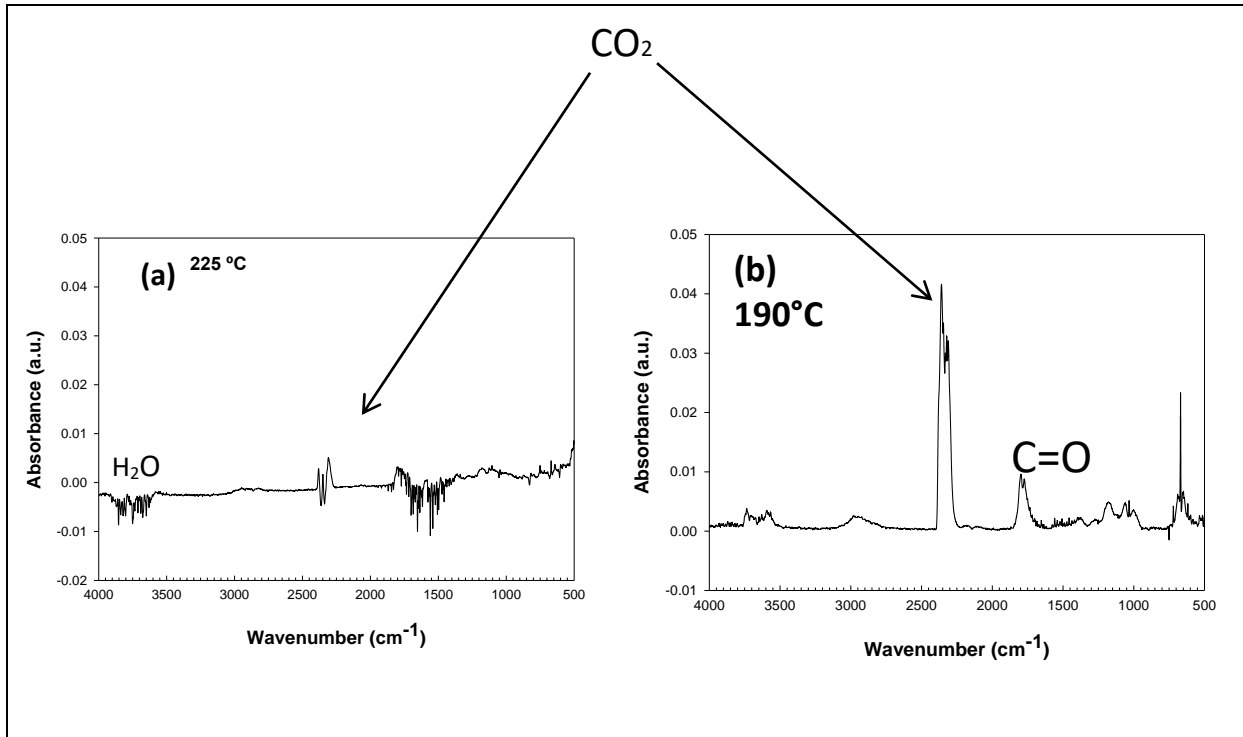


Figure 47: Spectres FTIR des émis gaz (a) Bagasse, à $T_m=225^\circ\text{C}$ et (b) ALPERUJO à $T_m=190^\circ\text{C}$

La décomposition thermique des résidus d'huile d'olive commence environ à 220 °C. L'hémicellulose commence à thermiquement décomposer à 220 °C, puis la dévolatilisation principale prend place à 250–350 °C jusqu'à 500 °C.

D'après les courbes DTG, les pertes de poids maximales se produisent à $T_m = [(a)306, (b) 290$ et $(c)256^\circ\text{C}]$ pour les trois résidus de biomasse (ALPERUJO, BEER et OSBTOP) respectivement. Cette étape peut être attribuée à la dégradation de l'hémicellulose **figure 48**. Alors que les pics $T_m = [(a)367, (b) 353$ et $(c)332^\circ\text{C}]$ est lié à la dégradation de la cellulose **figure 49**.

Plusieurs bandes ont été observées :

-Des bandes apparaissent vers 669cm^{-1} et $2400\text{-}2240\text{cm}^{-1}$ correspondant au dioxyde de carbone (CO_2), alors que le monoxyde de carbone (CO) a été identifié dans la région $2240\text{-}2060\text{cm}^{-1}$.

-Des bandes à $1100\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux alcools Liaison C-O-H impliquant un carbone saturé, formé lors du processus pyrolytique de craquage, il n'est donc pas lié aux groupes carboxyle.

-Des bandes vers $1700\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ sont dues à la vibration de C=O dans certains composé carbonylés, y compris les cétones, les acides, les aldéhydes et esters qui sont principalement obtenus à partir de la pyrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose(C. Yang, 2006).

-Des bandes ver $1600\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ sont principalement attribuées à la vibration d'étirement C=C dans les cycles aromatiques. Ce qui pourrait être lié essentiellement à la dégradation de la lignine. La lignine est une résine réticulée amorphe sans structure spécifique et l'analyse de leurs composants intermédiaires est particulièrement difficile en raison de la formation de différents complexes organiques, hydrocarbures aromatiques, phénoliques, hydrophénoliques ou aliphatiques et méthoxy, qui pourraient être les produits principaux(Kim, 2011)

-Des bandes à 3014 cm^{-1} , qui sont liées à la libération de CH_4 qui pourrait être liée essentiellement à la décomposition du méthoxy ($-\text{OCH}_3$), du méthyle ($-\text{CH}_3$) et du méthylène ($-\text{CH}_2-$) groupes sous des températures élevées (Liu et al., 2008).

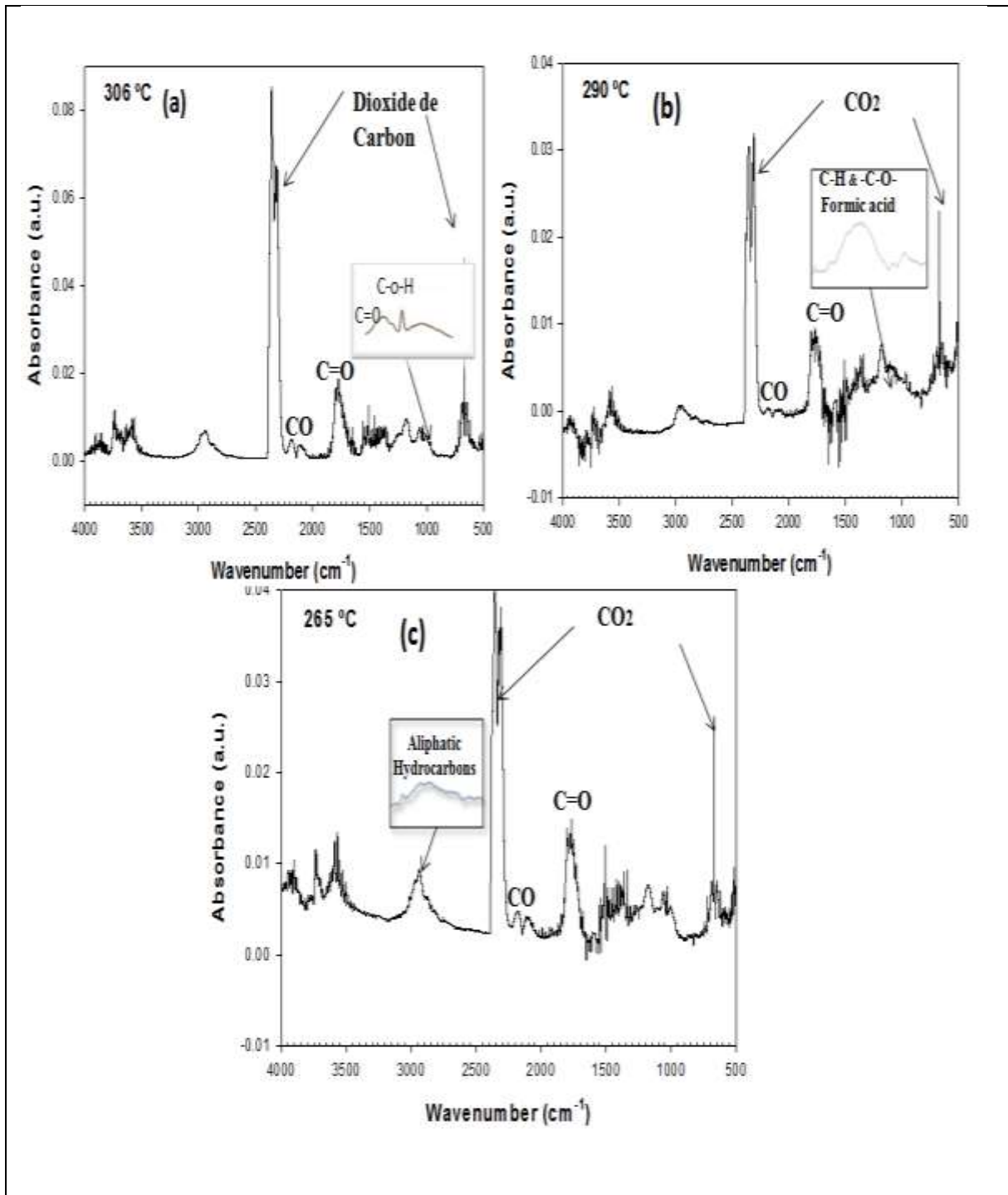


Figure 48: Spectre FTIR des gaz émis obtenus lors de la pyrolyses de la biomasse [(a) ALPERUJO $t_m=306^\circ\text{C}$, (b) BEER $t_m=290^\circ\text{C}$; (c) OSBTOP $t_m=265^\circ\text{C}$]

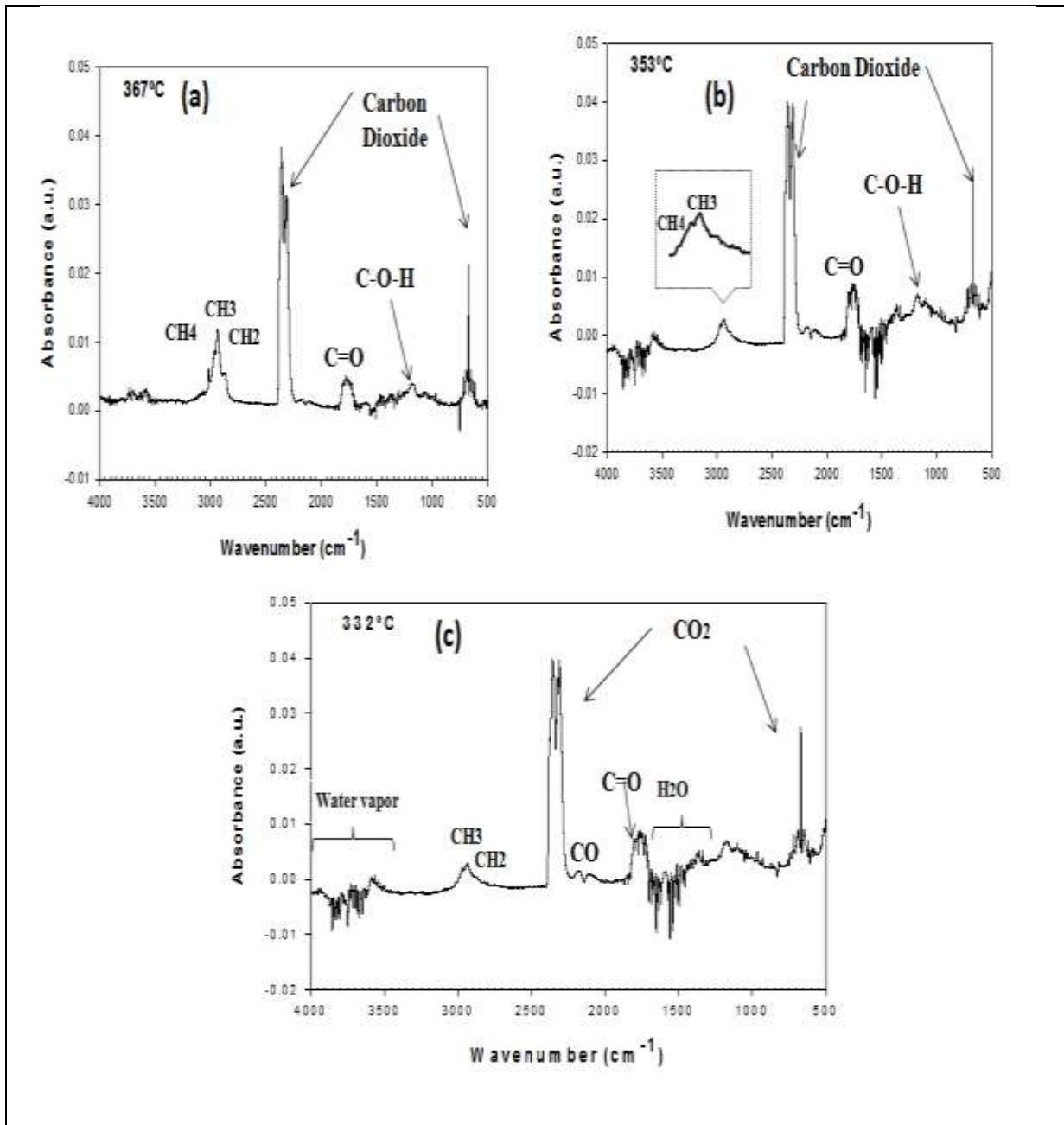


Figure 49 : Spectre FTIR des gaz émis obtenus lors de la pyrolyses de la biomasse [(a) ALPERUJO $T_m=367^\circ\text{C}$, (b) BEER $T_m =353^\circ\text{C}$; (c) OSBTOP $T_m =332^\circ\text{C}$]

Selon les résultats de l'analyse thermogravimétrique (Figure 50) et les spectres FTIR (Figure 52), la première perte de masse ($50\text{-}200^\circ\text{C}$) correspond à la libération de la vapeur d'eau associée à l'humidité, la deuxième et à la troisième perte de masse ($200\text{-}400^\circ\text{C}$) a été associée à l'évolution de H_2O , CO_2 , et CO , ainsi que des petites quantités de certains composés organiques volatils tels que les aldéhydes et les acides ($\text{C}=\text{O}$), les alcènes ($\text{C}=\text{C}$). Cependant, le CO_2 et le CO sont considérablement libérés et le CO_2 est le produit gazeux dominant dans une plage de température assez large. Le dégagement de CO_2 augmente d'abord avec la température et atteint un premier petit pic à 200°C ; avec une nouvelle augmentation

de température, il augmente continuellement et atteint son maximum à 350 °C (figure 52). Le CO₂ produit dans la pyrolyse ESBP était principalement apporté par la pectine et l'hémicellulose à basse température (<300 °C) et par la lignine à haute température (>300 °C), alors que la cellulose n'en a apporté qu'une petite partie à basse température. Cela concordait bien avec l'enquête de (Yang H, 2007) dans lequel ils ont observé que l'hémicellulose avait un rendement en CO₂ plus élevé, la cellulose générait plus de CO. À environ 550 °C, la génération de CO a également présenté un grand pic de pyrolyse de (Alpurojo et OSBTOP), qui était dû à la pyrolyse de la lignine.

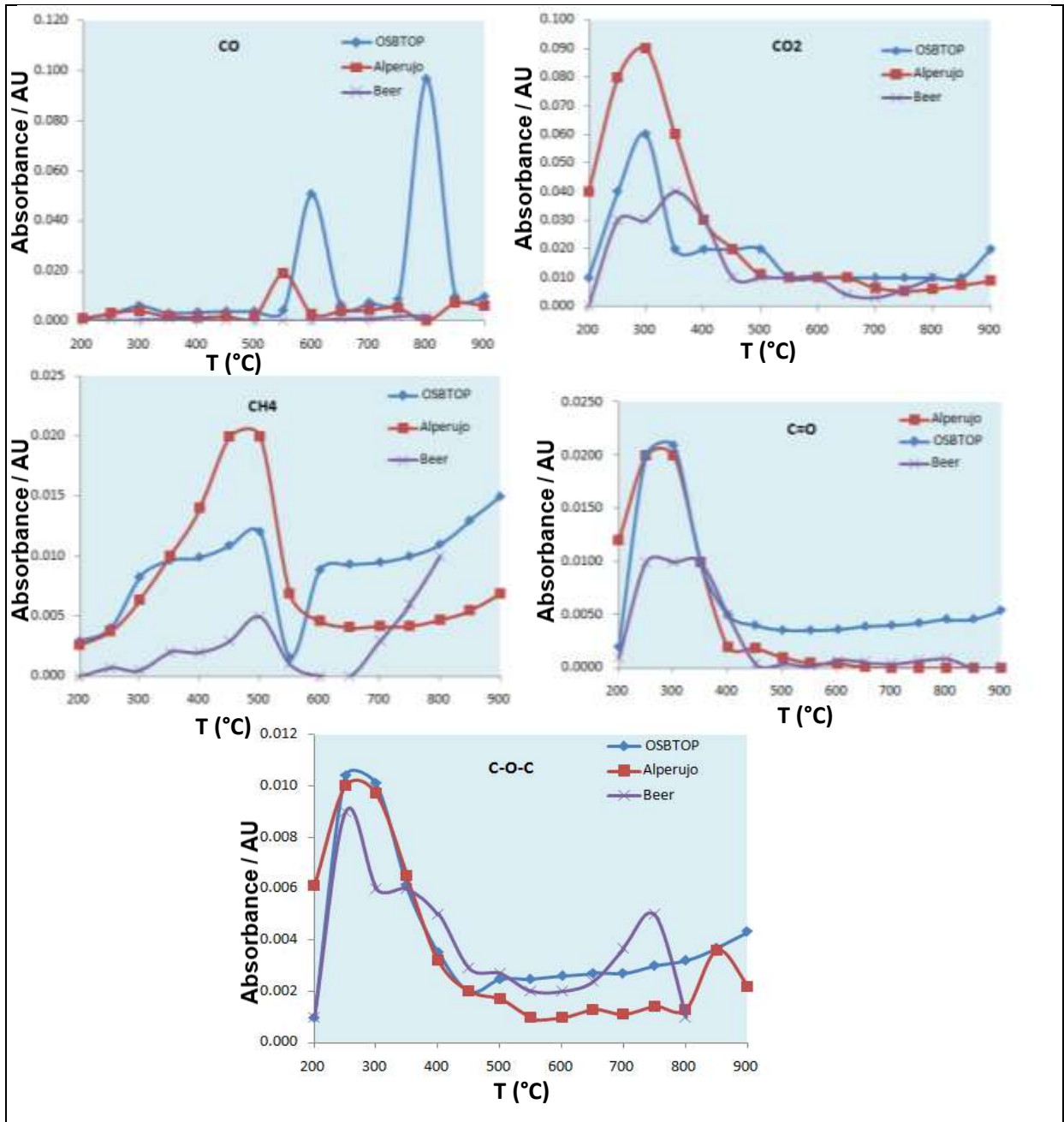


Figure 50: Profils FTIR du produit gazeux issu de la pyrolyse des trois Biomasses

1.10 Liquide ionique pour la dissolution de la lignine

Introduction

En tant qu'doctorant-chercheur, une partie importante de mon travail comme membre du Groupe de Recherche (TEP-181) à l'Université de Cadix. Le projet concerne la valorisation de la lignine provenant de la liqueur noire du procédé Kraft. Des études préalables référentielles menées au sein de laboratoire de recherche en ressource agroalimentaire sur l'isolation de la lignine des biomasses (Alperajo du nord d'Espagne, Argan du Maroc, déchet dattes sud d'Algérie) et l'étude ATG confirmeront l'élimination de la lignine. J'ai réalisé une étude complète de la littérature focalisée sur la synthèse de nouveaux liquides ioniques pouvant dissoudre la lignine et servir de milieu de dépolymérisation à haute température.

Les Liquides Ioniques (LI) sont des molécules chimiques, composées uniquement d'espèces ioniques possédant une faible température de fusion, généralement inférieure à 100 °C, arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau. Ils résultent généralement de l'association d'un cation organique volumineux et d'un anion, organique ou non. La grande majorité des liquides ioniques est liquide à température ambiante. Les cations utilisés sont essentiellement les ammoniums, les sulfoniums et les phosphoniums mais depuis le développement des LI dans les années 1980, les études ont été essentiellement focalisées sur les LI à base de cations imidazolium et pyridinium, restant les plus couramment utilisés jusqu'à présent. Associés à des anions chlorures d'aluminates ou des halogénures, ils sont appelés liquides ioniques de première génération. Les problèmes liés à la stabilité des liquides ioniques de première génération en présence d'air et d'eau limitent leurs applications. Par simple métathèse d'anions, il est possible d'accéder aux liquides ioniques de seconde génération (années 1990), avec des anions plus élaborés. Depuis les années 2000, toute une gamme de LI a été synthétisée et de nouvelles applications pour ces composés ont été proposées. Les liquides ioniques dits de « troisième génération » sont également appelés liquides ioniques.

L'un des moyens les plus récents de l'obtention de bioproduits de les matériaux lignocellulosiques (MLC) sont les technologies à base de liquides ioniques (IL) (Pinkert & Staiger, 2009). Ces composés possèdent des propriétés uniques par rapport aux solvants

traditionnels, y compris une très faible pression de vapeur, évitant ainsi les émissions atmosphériques en éliminant les pertes de solvant par évaporation. Ils ont aussi une instabilité thermique relativement élevée, faible inflammabilité et recyclable, avec ce qui contribue à la réduction des déchets. Selon l'application souhaitée peut être conçu en utilisant la sélection du cation et de l'anion (Mäki-Arvela, Anugwom, Virtanen, Sjöholm, & Mikkola, 2010)

L'objectif de ce travail est d'offrir un aperçu de LI, propriétés principales et ses applications dans la transformation du MLC.

1.10.1 La dissolution de la lignine dans LI

La lignine a été et est toujours étudiée par différents groupes de recherche dans le monde comme source de produits chimiques et de nouveaux matériaux, car il est essentiel la revalorisation de ces produits avec afin de promouvoir l'application efficace du matériau lignocellulosique (Zakzeski, Bruijninx, Jongerius, & Weckhuysen, 2010.) La lignine est plus difficile à dissoudre que les autres composants de la lignocellulose, en raison des fortes liaisons covalentes liant les monomères et leur structure complexe. La solubilité de la lignine isolée dans certains LI, et il a été démontré (Pu, Jiang, & Ragauskas, 2007) que la lignine des conifères se dissout dans [Mmim][MeSO₄] et [Bmim][MeSO₄] à température ambiante. Lorsque la solution est chauffée à 50 – 70 °C, se dissout plus rapidement dans [Mmim][MeSO₄], [Bmim][MeSO₄] et [Hmin][CF₃SO₃] ; des solutions sont obtenues de 275 à 344 g/L. Pour la base LI [Bmim]⁺ la solubilité de la lignine suivait l'ordre :

[MeSO₄]⁻ → Cl⁻ > Br⁻ >> PF₆⁻. Donc, on peut en conclure que les anions ont un effet important sur la dissolution de la lignine. En raison de la structure complexe et des fortes interactions intramoléculaires de la lignocellulose, la lignine naturelle est beaucoup plus difficile à dissoudre que la lignine pure.

Certains chercheurs étudient la séparation de la lignine de MLC avec LI (Lee, Doherty, & S, 2009) où [Emim]Ac est utilisé dans le prétraitement de 5% (p/p) de bois broyé à 90 °C pendant 24 heures. Le mélange lavé à l'eau pour éliminer l'extrait. Solide résiduel. Après évaporation de l'eau, la solution [Emim]Ac est réutilisée pour le prétraitement du bois, et la concentration de lignine a augmenté. La lignine peut être séparée de la lignocellulose avec LI ayant comme anions xylènesulfonates et benzoates (Upfal, Macfarlane, & Forsyth, 2005.) dans une plage de température entre 100 et 180 °C. La lignine peut être séparée par précipitation et extraction. D'autres auteurs suggèrent qu'il est difficile de séparer les sous-produits de la lignine des

mélanges réactionnels, en raison des fortes interactions π - π entre le liquide ionique et la partie aromatique du polymère. Cette a pour conséquence que les produits aromatiques sont plus solubles dans les liquides ioniques qu'aliphatiques, et donc il augmente la difficulté d'extraction (Cocalia & Visser, 2008).

D'après l'étude de la thèse d'AMADOU (DIOP, 2014) développer un nouveau liquide ionique, utilisé comme solvant vert aprotique, pour dissoudre la lignine kraft de la liqueur noire. La lignine kraft a été extraite par précipitation au dioxyde de carbone à pression atmosphérique. Des liquides ioniques à base de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène ils ont été obtenus par quaternisation de l'atome d'azote par un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle. Les rendements de la synthèse des liquides ioniques ont varié entre 76 et 80 %. Des expériences de dissolution ont été réalisées en utilisant la lignine isolée de la liqueur noire d'un procédé kraft. Jusqu'à 20 % (p/p) de la lignine peuvent être dissous dans du chlorure de butyl-1,8 diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-énium ($[DBUC_4]^+ [Cl^-]$), hexyl-1,8 diazabicyclo[5.4.0] chlorure d'undéc-7-énium $[DBUC_6]^+ [Cl^-]$, et chlorure d'octyl-1,8 diazabicyclo[5.4.0] undéc-7-énium $[DBUC_8]^+ [Cl^-]$. Le temps nécessaire pour dissoudre la lignine dans ces trois liquides montre que sa solubilité est principalement influencée par la nature des cations. La solubilité de la lignine a été réduite par rapport à l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée greffée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que ces liquides peuvent être utilisés comme solvants de la lignine de la température ambiante jusqu'à 300 °C (début de dégradation). La chromatographie d'exclusion stérique a montré une légère diminution (6 %) du poids moléculaire de la lignine dissoute dans ces liquides ioniques. Le prétraitement de la biomasse par des liquides ioniques est une option verte et viable pour sa valorisation.

Les liquides ioniques sont des sels organiques ayant un point de fusion inférieur à 100°C et souvent inférieur à la température ambiante. Ils forment une nouvelle classe de solvants très importante en raison de leur faible pression de vapeur, de leur conductivité ionique élevée et de leur stabilité chimique exceptionnelle (Welton 1999). Le rôle des liquides ioniques en tant que solvants « verts » est devenu de plus en plus important pour les réactions catalytiques dans le domaine de la polymérisation et de la solubilisation des macromolécules naturelles (Li et al. 2007, 2008 ; Sievers et al. 2009, Lee et al. 2009) .

(DIOP, 2014) Étudié le rôle de liquides ioniques comme solvants dans le prétraitement de la lignine issue de la liqueur noire de kraft. Un accent particulier a été mis sur l'aspect vert et la

netteté des liquides ioniques. En effet, trois liquides à base de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) ont été synthétisés sans solvant. Le DBU fait partie de la famille des amidines. Une amidine est l'équivalent d'un amide dans lequel le groupe carbonyle (C=O) a été remplacé par un groupe imine (=NH). D'un point de vue chimique, les amidines sont beaucoup plus basiques que les amides et font partie des bases neutres plus fortes. Dans la littérature, il existe de nombreuses liquides ioniques polaires protiques à base de DBU capables de dissoudre la lignine (D'Andola *et al.* 2008). Cependant, la synthèse de liquides ioniques aprotiques sans solvant à base de DBU est moins largement rapportée.

1.10.2 Extraction de la lignine de la liqueur noire kraft

Une précipitation acide a été effectuée, essentiellement comme décrit dans la littérature (Garcia *et al.* 2009 ; Tejado *et al.* 2007 ; Axelsson *et al.* 2006). La précipitation du CO₂ du procédé lignoboost (Nagy *et al.* 2010) a été adaptée à la pression atmosphérique.

1.10.3 Synthèse

Il existe dans la littérature une multitude de voies de synthèse des liquides ioniques (liquides spéciaux, liquides chiraux, etc). Compte tenu du nombre de combinaisons de cations et d'anions possibles pour former un liquide ionique, il serait impossible de les énumérer tous dans ce document. Pour des raisons économiques, la plus part des chercheurs limitent leur recherches sur les liquides à base d'imidazole et 1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU). La synthèse de ces liquides ioniques s'effectue généralement en une ou deux étapes (la quaternisation de l'amine et le changement d'ion)

1.10.3.1 Synthèse de DBUC 4 + Cl⁻, DBUC 6 + Cl⁻ et DBUC 8 + Cl⁻

Des liquides ioniques à base de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène ils ont été obtenus par quaternisation de l'atome d'azote par un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle. Lors de la synthèse des liquides ioniques aprotiques, un équivalent de DBU (0,259 mol, soit 40 mL) avec 1,2 équivalents de 1-chlorobutane (0,311 mol, soit 33,5 mL), de 1-chlorohexane (0,311 mol, soit 43,1 mL), ou du 1-chlorooctane (0,311 mol, soit 52,8 mL) puis versés dans un ballon de 300 mL à 50 °C sous agitation pendant environ 48 h sans solvant. Cela a produit une solution visqueuse de DBUC₄⁺ Cl⁻, DBUC₆⁺ Cl⁻ ou DBUC₈⁺ Cl⁻. Les réactifs en excès et les impuretés ont été éliminés avec de l'acétate d'éthyle. Ces derniers ils ont été éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif à 50 °C pendant environ 2 h. Cela a produit un solide orange très hygroscopique. Pour des raisons de sécurité.

1.10.4 Dissolution de la lignine précipitée de la liqueur noire kraft dans les liquides ioniques

Ils ont préparé 0,5 g, 0,75 g et 1 g de lignine kraft, respectivement, dans 4,5 g, 4,25 g et 4 g de liquides ioniques, et la solution entière a été placée dans un four à 105 °C. La solution de lignine a ensuite été refroidie à température ambiante. La lignine a été régénérée en ajoutant de l'eau distillée à la solution sous agitation vigoureuse pendant 2 h. La lignine précipitée a été recueillie par centrifugation à 3400 RPM.

1.11 Spectroscopie FT-IR

Les résultats des spectres FTIR Perkin Elmer, ont été obtenus des pastilles de lignine mélangées avec de la biomasse (teneur en lignine de 1 %). Les spectres ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . La lignine de la liqueur noire a été extraite selon deux méthodes. Les résultats sont présentés à la Fig. 52. L'analyse FT-IR a révélé des spectres caractéristiques de la lignine qui sont en accord avec la littérature (Zhao et Liu 2010 ; Ewa *et al.* 2009 ; Lisperguer *et al.* 2009 ; Boeriu *et al.* 2004). Les fonctions alcool correspondaient à une bande d'absorption à 3450 cm^{-1} , et la bande correspondant aux vibrations CH était à 2940 cm^{-1} . Une bande d'absorption pour les groupes carboxyle non conjugués a été observée à 1716 cm^{-1} et les vibrations du squelette aromatique ont été observées à 1610, 1521 cm^{-1} et 1415 cm^{-1} . Les CH liés à la déformation et à la vibration des cycles aromatiques à 1458 cm^{-1} et les groupes OH phénoliques à 1376 cm^{-1} étaient également présents. Des bandes correspondant au CH de déformation dans les unités syringyle et gäiacycle ont été observées à 1108 et 1040 cm^{-1} , respectivement.

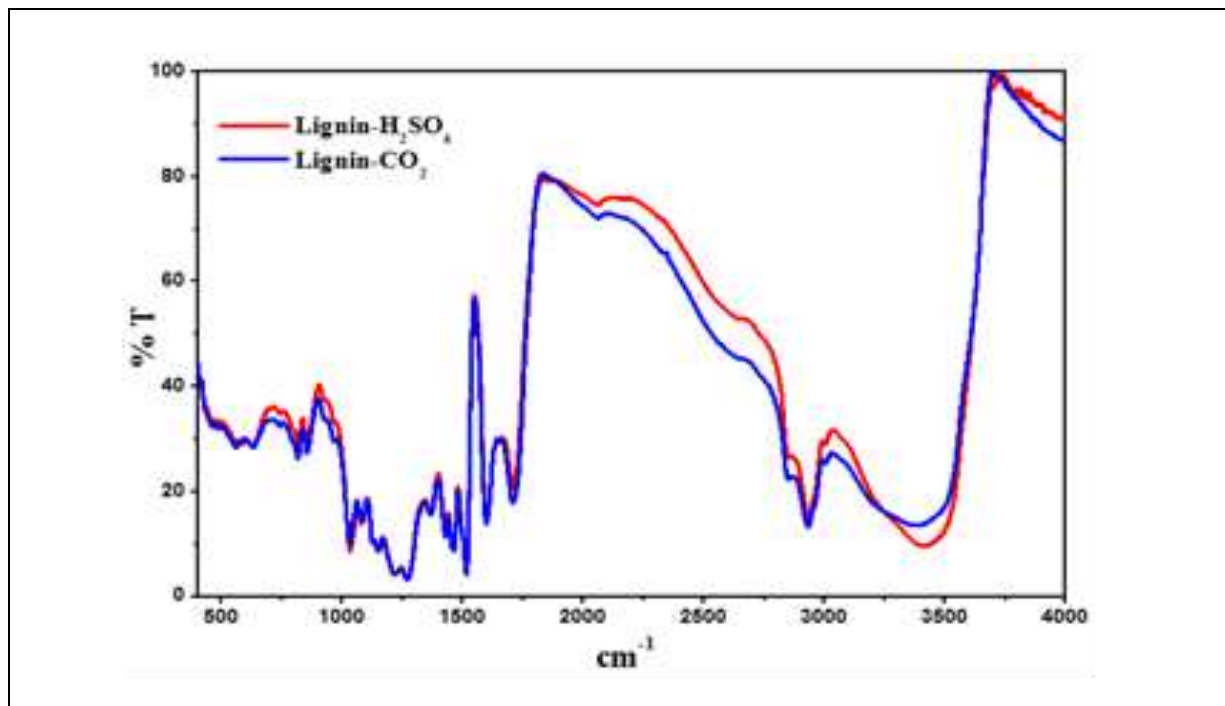


Figure 51: Spectres FT-IR pour la lignine-H₂SO₄ et la lignine-CO₂

1.12 Analyse TG/DTG

Les stabilités thermiques des trois liquides ioniques sont présentées à la Fig. 53 (DTG). Les analyses TG ont indiqué que la dégradation thermique des trois échantillons liquides s'est produite à environ 300 °C. Les courbes DTG indiquent le taux de perte de poids, tandis que DTGmax représente le taux maximal de dégradation et peut être utilisé pour comparer la stabilité thermique des échantillons. Le DTGmax le plus bas était de 354 °C, correspondant à DBUC₈⁺Cl⁻. Cette valeur était légèrement différente du DTGmax de DBUC₄⁺Cl⁻ (368 °C) et DBUC₆⁺Cl⁻ (362 °C). Il est à noter que malgré cette légère différence de DTGmax, il y avait une tendance à une diminution de la stabilité thermique qui dépendait de la taille du cation. En effet, le gros cation organique des liquides ioniques a généré peu d'interactions et a donné un bas point de fusion et une faible résistance à la chaleur. Si la longueur ou le volume de la chaîne alkyle greffée sur le squelette DBU augmentait, ce phénomène était amplifié. Selon Larsen *et al.* (2000), la diminution de la résistance thermique des liquides ioniques provient principalement de leur incapacité à s'organiser en un réseau compact.

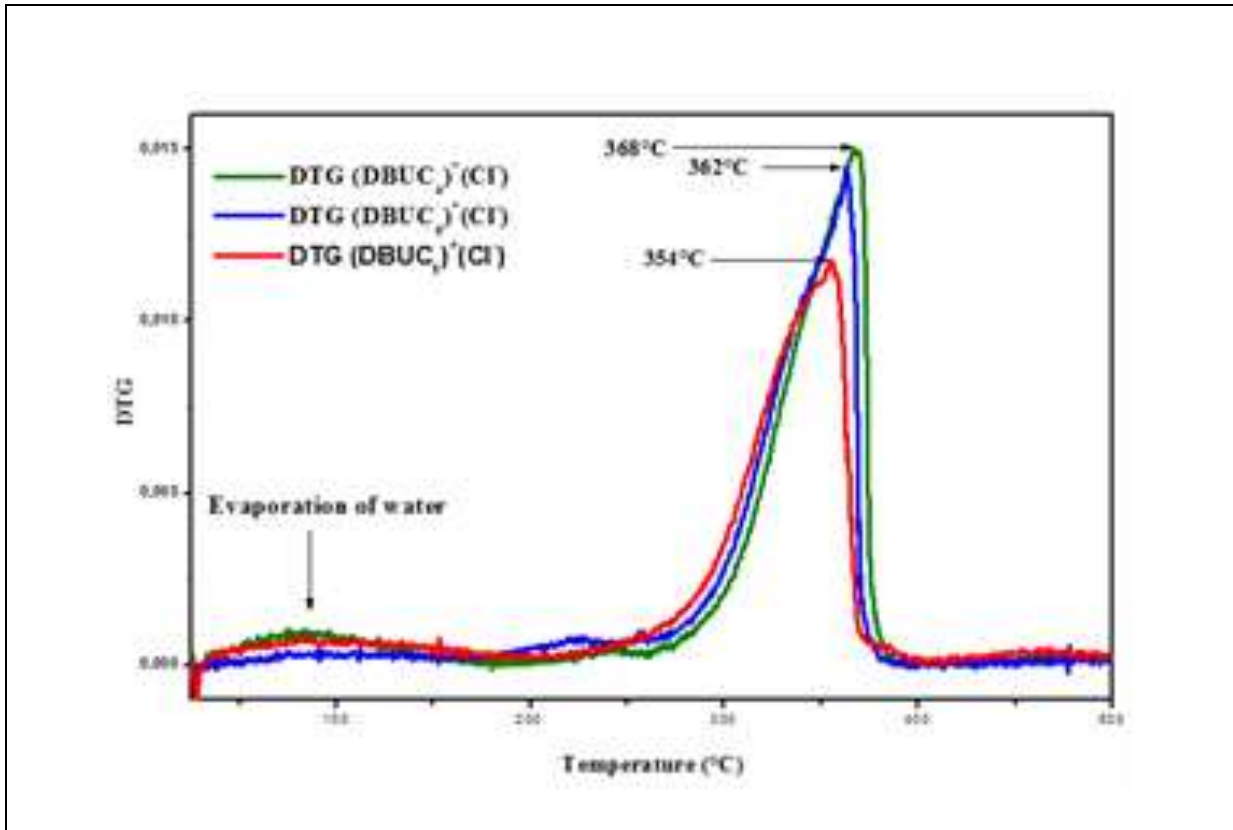


Figure 52: Courbes des dérivées premières (DTG) des thermogrammes de DBUC 4 + Cl⁻, DBUC 6 + Cl⁻ et DBUC 8 + Cl⁻

1.12.1 Dissolution de la lignine-CO₂ dans DBUC 4 + Cl⁻, DBUC 6 + Cl⁻ et DBUC 8 + Cl⁻

Comme expliqué précédemment, la précipitation au CO₂ est plus respectueuse de l'environnement que l'extraction acide. Par conséquent, le système lignine-CO₂ a été utilisé pour tous les tests de dissolution. Des échantillons de lignine-CO₂ ont été ajoutés aux liquides ioniques sans prétraitement et chauffés à 105 °C. Les temps de dissolution de la lignine dans chaque liquide ionique sont donnés dans le tableau 10, et la dissolution est représentée sur la figure 24. La solubilité a été vérifiée par ultrasons. Après sonication, si la solution restait transparente sans dépôt, alors la dissolution était considérée comme complète.

Tableau 20: Dissolution de lignine-CO₂ dans [bmim]⁺ Cl⁻

Ionic Liquid	Dissolved Lignin (%)	Dissolving Temperature (°C)	Dissolution	Dissolving Time (hour:mn)	Water Content (%)
[bmim] ⁺ [Cl] ⁻ ^a	13.9 g/L ^a	75	Undefined	Undefined	Undefined
[bmim] ⁺ [Cl] ⁻ ^b	1.4 ^b	75	Undefined	Undefined	Undefined
[bmim] ⁺ [Cl] ⁻ ^c	2	105	Total	7:00	Undefined
[DBUC ₄] ⁺ [Cl] ⁻	5	105	Total	2:50	5
	10	105	Total	6:30	
	15	105	Total	9:00	
	20	105	Partial	9:00	
	20	105	Total	29:00	
[DBUC ₆] ⁺ [Cl] ⁻	5	105	Total	4:00	3.98%
	10	105	Total	8:15	
	15	105	Total	11:00	
	20	105	Partial	11:00	
	20	105	Total	30:00	
[DBUC ₈] ⁺ [Cl] ⁻	5	105	Total	4:40	2.47
	10	105	Total	8:30	
	15	105	Total	13:00	
	20	105	Partial	13:00	
	20	105	Total	30:00	
[bmim] ⁺ [Cl] ⁻ = 1-butyl-3-methylimidazolium a: (Pu <i>et al.</i> 2007) b: (Simmons <i>et al.</i> 2011) c: Our synthesis					

Les résultats de la dissolution de la lignine-CO₂ ont montré que sa solubilité était fonction de la taille du cation liquide ionique. Plus le cation est gros, moins il est soluble. Pour un même pourcentage de lignine, le temps de dissolution augmente avec la taille du cation. Par exemple : les temps de dissolution de la lignine 5 % dans DBUC₄⁺ Cl⁻, DBUC₆⁺ Cl⁻ et DBUC₈⁺ Cl⁻ étaient respectivement de 2 h, 50 min ; 4 h 00 min ; et 4h40. La solubilisation était essentiellement due au développement de liaisons ioniques et hydrogène entre les entités du liquide ionique et les chaînes polymériques (Fig. 56).

Les résultats qui suivent montrent l'influence combinée du traitement liquide ionique et de la précipitation de l'eau. Il est difficile d'étudier uniquement l'effet du liquide ionique sur la lignine car on ne peut pas faire précipiter une lignine avec de l'eau uniquement. La lignine de la liqueur noire de kraft est précipitée avec une solution acide ou avec du CO₂.

L'analyse thermogravimétrique est largement utilisée pour étudier la décomposition des polymères organiques. Les courbes TG révèlent la perte de poids des substances en fonction de la température de dégradation thermique, tandis que la dérivée première de cette courbe (DTG) montre le taux de perte de poids correspondant. Les résultats correspondant aux deux lignines sont présentés sur la figure 53. Le thermo gramme de la lignine kraft-

CO₂ traitée avec un liquide ionique a été décalé vers des températures plus basses. Cela suggère que la lignine traitée se dégrade plus rapidement que la lignine kraft-CO₂ non traitée. La première dérivée de la courbe de perte de poids de la lignine kraft-CO₂ traitée avec le liquide ionique a montré deux pics, à 265 et 366 °C (Fig. 57). La lignine-CO₂ Kraft a donné un DTG_{max} de 381 °C. Des températures de 366 °C et 381 °C ont été attribuées à la dégradation respective de la lignine traitée avec du liquide ionique et de la lignine kraft (Toledano *et al.* 2010 ; Toshihiro *et al.* 2009). Cette différence de température de dégradation pourrait s'expliquer par une perte de masse de la lignine kraft-CO₂ après dissolution dans le liquide ionique. Une température de 265 °C pourrait être attribuée à la condensation ou à la dégradation d'un petit fragment de masse de lignine. Un pic représentant la perte de poids a été observé autour de 90 °C, ce qui correspond à l'évaporation de l'eau absorbée.

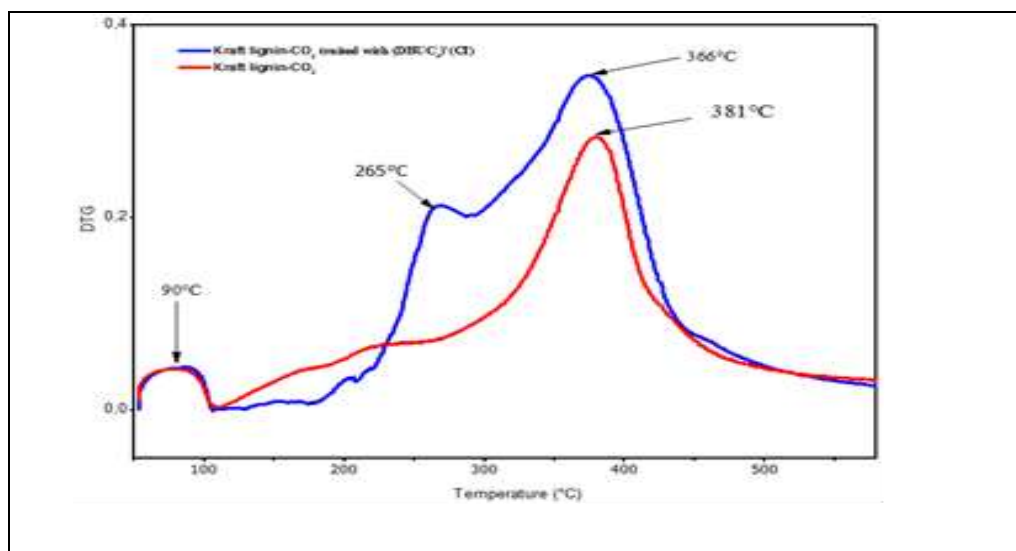


Figure 53:DTG de lignine kraft-CO₂ et de lignine kraft-CO₂ dissoutes dans DBUC 4 + Cl⁻ puis régénérées

Suivé de la méthode Zhao et Liu (2010). Les échantillons et dissous dans du THF (15 mg/10 mL), filtrés et analysés par GPC selon les conditions rapportées par Monteil-Riviera *et al.* (2012). Les distributions de poids moléculaires sont présentées sur la figure 58 tandis que les valeurs correspondantes de Mn, Mw et Mw/Mn sont données dans le tableau 22.

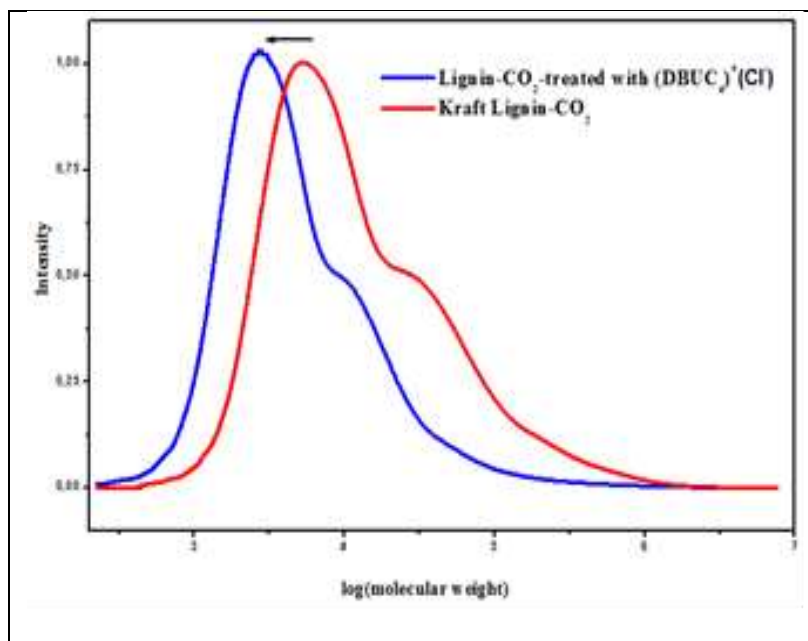


Figure 54: Répartition du poids moléculaire de la lignine de référence et de la lignine de référence dissoute dans DBUC 4 + Cl⁻ puis régénérée

Tableau 21: Comparaison de la distribution du poids moléculaire de la lignine de référence et de la lignine de référence dissoute dans DBUC 4 + Cl⁻ puis régénérée

Sample	OH (mmol.g ⁻¹)						Total Aliphatic
	Total COOH	Phenolic H ^a	Phenolic G ^a	Phenolic S ^a	Condensed Phenolic	Total Phenolic	
Lignin (H ₂ SO ₄)	0.33	0.14	1.53	0.00	1.22	2.89	1.17
Lignin(CO ₂)	0.37	0.07	1.42	0.00	1.15	2.64	1.27
Phenolic OH groups : (H) p-Hydroxyphenyl; (G) Guaiacyl; (S) Syringyl							

Les masses trouvées sont conformes à la littérature (Gosselink *et al.* 2004 ; Sun et Tomkinson 2002). Il est à noter que les masses M_n et M_w de la lignine régénérée sont légèrement inférieures à celles de la lignine de référence, après dissolution dans DBUC₄⁺Cl⁻. Ceci est en accord avec la dégradation observée avec notre analyse.

• CONCLUSION GENERALE

Notre travail a été réalisé dans le cadre du projet « répondre aux problématiques de Production d'énergie avec la biomasse, en particulier dans les deux pays tels que le sud d'Algérie et l'Espagne ». Les objectifs de ce projet ont été : l'étude des mécanismes primaires de dégradation thermique des constituants du résidu de biomasse ; Les échantillons ont été définis par les laboratoires faisant partie du projet. Nous avons schématiquement étudié le comportement thermique des échantillons de deux Méthodes. D'une part La détermination des compositions chimiques des fibres ligno-cellulosique en utilisant la méthode Van Soest et al. (1991). Cette méthodologie standard nécessite de nombreuses heures d'analyse et un coût élevé des réactifs. L'analyse thermogravimétrique Cette technique est adaptée à l'étude de la dégradation thermique des matériaux dans des conditions de vitesse de chauffage de 10 °C/min. La méthode thermogravimétrique permet de mesurer avec précision détermination des valeurs des hémicelluloses et de cellulose contenus dans biomasse. Cependant, le succès de la TGA méthodes ne peut pas être étendu à la teneur en lignine en raison d'écarts importants dans les courbes de corrélation. À travers cela c'est une méthode alternative, plus rapide, plus facile à mettre en œuvre, et moins rentable que les techniques chimiques humides existantes, il est possible de déterminer avec une précision comparable ou améliorée les teneurs en hémicelluloses et a-cellulose des échantillons de biomasse.

L'analyse TG-FTIR permet de conclure que les espèces gazeuses évoluées par dégradation tombent également en deux groupes correspondant aux deux domaines en fonction de ceux résultant de l'analyse TG, DTG, DTA. L'identification des espèces gazeuses a indiqué que les mêmes espèces sont évoluées dans la dégradation sous atmosphère d'azote (pyrolyses des fibres de biomasse). Dans ce domaine de température, les pertes de poids sont également les mêmes, ce qui serait indicatif du même mécanisme de dégradation. La pyrolyse de la cellulose a donné des rendements élevés en bio-huile riches en levoglucosan et d'autres anhydrosugars avec une formation minimale de coca. L'hémicellulose a donné des rendements élevés en gaz et des rendements modérés de bio-huile, riches en eau, en phénols et en cétones. La lignine a donné le rendement de résidu solide le plus élevé et a produit une bio-huile qui était riche en composés phénoliques. La pyrolyse des mélanges de composants de

biomasse a été étudiée afin d'étudier si le calcul de la distribution et de la qualité du produit à partir de la pyrolyse d'une biomasse avec une composition connue est possible. Le calcul du rendement final des résidus de biomasse ≈ 500 ° C a été obtenu avec une très bonne précision dans les expériences TG, mais des différences entre les courbes DTG calculées et expérimentales ont été observées, ce qui a été attribué à un transfert limité de chaleur et de masse dans les mélanges de biomasse.

Perspectives

Pour la suite de ce travail, il serait pertinent de :

- Tester d'autres résidu de biomasses, notamment résidu de biomasse (Argan) du Maroc et déchets des dattes algériennes, qui n'ont pas été étudiés dans cette thèse, car composition des lignines dans ces biomasses est très différente ;

La valorisation de la lignine est un des enjeux majeurs de la bio économie. Des technologies de prétraitement existent pour extraire la lignine de la biomasse lignocellulosique. Elles doivent cependant être optimisées et développées au niveau industriel. Les technologies de conversion de la lignine existent, certaines au stade du laboratoire, d'autres au stade industriel. Leur déploiement industriel devrait s'échelonner au cours des 10 prochaines années liquides ioniques étaient des solutions viables pour le traitement de la lignine à des températures relativement élevées. Les travaux ont également démontré qu'il est possible de réaliser la dissolution de la lignine kraft précipitée. La lignine kraft a pu être solubilisée dans ces liquides à 105 °C dans des proportions de 20.

• REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A Kaushik, M. S. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. *Carbohydrate Research* , 346 .pp. 76–85.
- A. Alzagameem, B. E.-H. (2018). Lignocellulosic Biomass for Energy, Biofuels, Biomaterials, and Chemicals. in *Biomass and Green Chemistry, Springer, Cham* , 95-132.
- A. Demirbas, G. A. (2002). An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources* , 471-482.
- A. H. Lone, G. R. (2015). Biochar for Sustainable Soil Health: A Review of Prospects and Concerns. *Pedosphere* , vol. 25, no 5, p. 639-653.
- A. Shah, M. J. (2012). Physicochemical properties of bio-oil and biochar produced by fast pyrolysis of stored single-pass corn stover and cobs. *Bioresource Technology* , vol. 125, p. 348-352.
- A. Ayan, İ. D. (2011). Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology* , 3946-3951.
- A. Donnot, X. D. (Juillet 2004). *Bois Energie*. Techniques de l'Ingénieur, Réf. BE8535.
- A. E. Pütün, A. O. (2001). Production of biocrudes from biomass in a fixed bed tubular reactor. *Fuel* , 1371-1378.
- A. Meng, H. L.-F. (2013). Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 104 28–37.
- Aboudi, K, C. J.-G.-G. (2015). Improvement of Exhausted Sugar Beet Cossettes Anaerobic Digestion Process by Co-Digestion with Pig Manure. *Energy & Fuels* , 754–762.
- Aller, M. F. (2016). Biochar properties: Transport, fate, and impact. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , vol. 46, no 14-15, p. 1183-1296.
- Álvarez, N. E. (2017). Ionic liquid mediated extraction, assisted by ultrasound energy, of available/mobilizable metals from sediment samples. *Ultrasonics Sonochemistry* , 34 pp. 239–245.
- Antal, M. (1983). Biomass pyrolysis: a review of the literature, part 1: Carbohydrate pyrolysis. *Advances in solar energy K.W. Boer and J.A. Duffie* , 11, 61-111.
- Anwar Zahid, M. G. (2014). La biomasse agro-industrielle lignocellulosique, une clé pour débloquer la future bioénergie : un bref bilan. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences journal* , 163.
- Sidi-Yacoub, B, f.-B. (2019). Characterization of lignocellulosic components in exhausted sugarbeet pulp waste by TG/FTIR analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 1388-6150.
- B..M. Cheriant†, L. P.-C. (2008). A Novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from bananafibers and characterization,. *J. Agric. Food Chem* , 56 (14) 5617–5627.
- B.M. Jenkins, L. B. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* , 45.17-46.

- B.M. Jenkins, R. B. (1996). On the properties of washed straw, *Biomass and Bioenergy*. 10 177-200.
- B.V. Babu, A. C. (2003). Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass. *Energy Conversion and Management* , 44.2135-2158.
- B.V. Babu, A. C. (2003). Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass. *Energy Conversion and Management* , 2135-2158.
- Babu, B. V. (2008). Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review. *Biofuels, Bioprod. Bioref* , vol. 2, no 5, p 393-414.
- Ballerini, D. *Biocarburants (Les)*. Editions OPHRYS.
- Ballerini, D. (2007). *Le plein de biocarburants? Enjeux et réalités*. Paris : IFP Publication Edition Technip Paris.
- Beis.S.H., O. O. (2002). Fixed-bed pyrolysis of sunflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy* , 21-32.
- Blin, F.-X. C. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 594-608.
- Boulal, B. B. (2010). Processing of waste of dates in the region of Adrar in bioethanol. *Revue des Energies Renouvelables*, 13 (3), 455 –463.
- Bridgewater, A. (1999). Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 3-22.
- Bridgewater, S. C. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* , vol. 18, no 2, p. 590-598.
- Broer, R. L. (2011). Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power. in *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power* , 47-77.
- Buratti, C. ,. (2009). Biogas production from different substrates in an experimental Continuously Stirred Tank Reactor anaerobic digester. *Bioresource technology* , 100, 5783-5789.
- C. Barca, C. G. (2012). Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water Res* , vol. 46, no 7, p. 2376-2384.
- C. Di Blasi, C. B. (2001). Pyrolytic behavior and products of some wood varieties . *Combustion and Flame* , vol. 124, no 1, p. 165-177.
- C. Di Blasi, G. S. (1999). Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial and Engineering Chemical Research* , 38.2216-2224.
- C. Escudero-Oñate, N. F. (2017). Valorisation of Lignocellulosic Biomass Wastes for the Removal of Metal Ions from Aqueous Streams: A Review. *Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy*

- C. L. Waters, R. R. (2017). Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 126, p. 380-389.
- C. Yang, X. L. (2006). TG-FTIR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals. *Chemical Research in Chinese Universities* , 22(4) 524-532.
- Capareda, T. I. (2012). Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 170-177.
- Chang, M. C. (2007). Harnessing from plant biomass. *Current Opinion in Chemical Biology* , 11.677-684.
- D. Chen, J. Z. (2014). Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology* , 313-319.
- D. Harikishore Kumar Reddy, K. V.-S. (2017). Valorisation of postsorption materials: Opportunities, strategies, and challenges . *Advances in Colloid and Interface Science* , vol. 242, p. 35-58.
- D. K. Shen, S. G. (2010). Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 87, no 2, p. 199-206.
- D. K. Shen, S. G. (2010). The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresource Technology* , vol. 101, no 15, p. 6136-6146.
- D. Mohan, P. C. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels* , vol. 20, no 3, p. 848-889.
- D. Neves, H. T.-B. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science* , 611-630.
- D. Shen, R. X. (2013.). The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass. *Cellulose - Biomass Conversion* .
- Deglise, A. X. (2004). *Donnot, Bois Energie*. Techniques de l'Ingénieur, Réf. BE8535.
- Demirbas, A. (2004). Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , vol. 71, no 2, p. 803-815.
- Dias, P. R. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 59-69,.
- DIN 38 414-S3. (1985). Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schalammes: determination of the residue on ignition and the loss of ignition from the total dry mass in sludge. *Berlin* .
- E. Novaes, M. K.-S. (2010). Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees1. *Plant Physiol* , VOL 1454 555-561.
- F. Oudghiri, J. M.-B. (2015). Novel use of TGA-FTIR technique to predict the pollution degree in marine sediments. *Infrared Physics and Technology* , 72 52-57.

- F. Oudghiri, N. J.-B. (2016). TG–FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine sediment. *Infrared Physics & Technology* , 78 268–274.
- F.A. Agblevor, S. B. (1995). Fast pyrolysis of stored biomass feedstocks. *Energy Fuels* , 9.635-640.
- F.D. Ana Rita, W. I. (1996). Pyrolysis of sugarcane bagasse in a wire mesh reactor. *Industrial and Engineering Chemical Research* , 35 1263-1268.
- F.Tomczak, T. K. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers . *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* , 38(7)1710-1721.
- Francis C. Beall, H. W. (1970). *Thermal Degradation of Wood Components: A Review of the Literature*. Minnesota: FPL Research Paper N° 130, USDA Forest Products Laboratory.
- G.Shaoli, X. T. (2015). Pyrolysis study of pectin by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 120(2)1399–1.
- Gercel, H. (2002). Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower pressed bagasse. *Bioresource Technology* , 113-117.
- H. V. Lee, S. B. (2014). Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose:Structure and Chemical Process. *Scientific World Journal* .
- H., T. (2005). *Mechanism study of biomass pyrolysis*. PhD thesis, Eng Thermophys, Zhejiang,University, Hangzhou, (Chinese).
- H.B. Goyal, D. S. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review,. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 12.504-517.
- Hall D. O., R.-C. F. (1992). Biomasa energy lessons from case studies in developing countries. *Energy Policy* , 62-73.
- Hall D. O., R.-C. F. (1992). Biomasa energy lessons from case studies in developing countries. *Energy Policy* , 62-73.
- J. L. Banyasz, S. L.-H. (2001). Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis . *Fuel* , vol. 80, no 12, p. 1757-1763.
- J. V. Ortega, A. M. (2011). Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 190-198.
- J. Zheng, X. Z. (2006). Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel . *Waste Management* , vol. 26, no 12, p. 1430-1435.
- J.B. Wooten, J. I. (2004). Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by ¹³C CP/MAS NMR, A new mechanistic model. *Energy and Fuels* , 18 1-5.
- J.I. Morán, V. A.–1. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. , *Cellulose* , 15(1) 149–159.
- J.L. WERTZ, O. B. (2010). *Cellulose Science and Technology*. EPFL Press.

- J.R. Memon, S. M.-T. (2008). Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal, . *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* , 66 (2) 260-265.
- K. Jindo, H. M.-M. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* , 6613-6621.
- K. Raveendran, A. G. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel* , 74.1812-1822.
- K.-H. Lee, B.-S. K.-K.-S. (2005). Influence of Reaction Temperature, Pretreatment, and a Char Removal System on the Production of Bio-oil from Rice Straw by Fast Pyrolysis, Using a Fluidized Bed. *Energy Fuels* , vol. 19, no 5, p. 2179-2184.
- Kaushlendra Singh, M. R. (2007). Détermination de la composition des mélanges de cellulose et de lignine par analyse thermogravimétrique (TGA). *Copyright © 2007 par ASME* , 219-226.
- Kaushlendra Singh, M. R. (2011). Determination of Composition of Cellulose and Lignin Mixtures Using Thermo Gravimetric Analysis (TGA). *North American Waste-to-Energy Conference (NAWTEC)* , 219-226.
- Kawamoto, H. (2017). Lignin pyrolysis reactions . *J Wood Sc* , vol. 63, no 2, p. 117-132.
- Keegan, D. K. (2013). Utilisation en cascade : une approche systématique de la biomasse au-delà du secteur énergétique. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* , 193–206.
- Keller, R. M. (1998). *Analytical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.
- L.B. Davin, N. G. (2005). Lignin primary structures and dirigent sites. *Current Opinion in Biotechnology* , 16 407-415.
- Li S, L.-H. J. (2001). Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis. *Fuel* , 80:1809–17.
- Li, A. (2016). Effects of Temperature and Heating Rate on the Characteristics of Molded Bio-char. *BioResources* , 3259-3274.
- M. Bhuiyan, N. H. (2001). Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose. *Journal of wood science* , 47 .336-341.
- M. Li, L. W. (2014). Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp, . *Carbohydrate Polymers* , 102 136– 143.
- M. Uchimiya, L. H. (2011). Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *Agric. Food Chem.* , 59, no 6, p. 2501-2510.
- M. Verma, S. G. (2012). Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies. *International Journal of Chemical Engineering* .
- M.A. Lopez-Velazquez, V. S.-G. (2013). Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 99,170–177.

- Maiti, S. S. (2007). Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates. *Fuel* , 86, 1513-1518.
- Manya JJ, V. E. (2003). Kinetics of biomass pyrolysis: are formulated three- parallel-reactions model. *Ind Eng Chem Res* , 42:434–41.
- Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs. *Environ. Sci. Technol* , vol. 46, no 15, p. 7939-7954.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (Part I): overview of biomass. *Bioresource Technology* , 83 .37-46.
- Medie F.M., D. G. (2012). Genome analyses highlight the different biological roles of cellulases. *Nature reviews Microbiology* , , 10,227-234.
- Meng Li, L.-j. W.-L. (2014). Preparation and characterization of cellulose nanofibers from depectinated sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers* , 102 136– 143.
- Michelle L. Colgrave, H. G. (2011). What is in a Beer? Proteomic Characterization and Relative Quantification of Hordein (Gluten) in Beer. *J. Proteome Res* , , 11,386–396.
- Michelson, A. (1891). XXXVIII. On the application of interference-methods to spectroscopic measurements.—I. *Journal of Science* , 338-346 .
- Milne, R. J. (1987). Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. *Energy Fuels* , vol. 1, no 2, p. 123-137.
- Monsoor, M. (2005). Effect of drying methods on the functional properties of soy hull pectin. *Carbohydrate Polymers* , , 61 (3) 362-367.
- N. Özbay, A. P. (2001). Pütün, Biocrude from biomass: pyrolysis of cotton seed cake, . *Renewable Energy* , 24 615-625.
- N. Özbay, B. B.-V. (2006). Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions. *Fuel Processing Technology* , 1013-1019.
- N. Worasuwannarak, T. S. (2007). Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 265-271.
- Nzihou, A. (2010). Waste and Biomass Valorization. *Waste Biomass Valor* , Vol1.1-2.
- O. Onay, S. H. (2001). Fast pyrolysis of rape seed in well-swept fixed bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 995–1007.
- Onay, O., & Koçkar, O. (2003). *Technical note : slow, fast and flash pyrolysis of rape seed, Renewable Energy* , 28 2417–2433.
- Onay, O., & Koçkar, O. M. (2004). Fixed bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy* , 26 289-299.

- Orfao J, A. F. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reaction model. *Fuel* , 78:349–58.
- Oubejja, M. (2013). Le management en mouvement.
- P. Roy et G. Dias. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 59-69.
- P.R. Patwardhan, D. B. (2011). Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. *Bioresource Technologie* , 102 5265-5269.
- Q. Liu, S. W. (2008). Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 82(1) 170-177.
- Q.Liu, Z. Z. (2011, 12). Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 90, 213–218.
- Quicker, K. W. (2018). Properties of biochar. *Fuel* , vol. 217, p. 240-261.
- R. Azargohar, K. L. (2013). Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 330-340.
- R. Casa, A. D. (2003). Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. *Chemosphere* , 959-966.
- R. Gumisiriza, J. F. (2017). Biomass waste-to-energy valorisation technologies: a review case for banana processing in Uganda. *Biotechnol Biofuels* .
- R. K. Gautam, A. M. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering* , vol. 2, no 1, p. 239-259.
- R. Miranda, C. S.-C. (2012). Characterization of Pyrolysis Products Obtained During the Preparation of Bio-Oil and Activated Carbon. *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment* .
- R.C. Saxena, D. S. (2008). Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 1909-1927.
- Raman, K. W. (1981). Mathematical model for the fluid-bed gasification of biomass materials. Application to feedlot manure. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* , 20, 686-692.
- Ramos, L. P. (2008). The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Química Nova* , 26, 863-871.
- Rapport ADEME. (2001). *Pyrolyse et Gazéification de la biomasse pour la production d'électricité- Procédés et acteurs.*

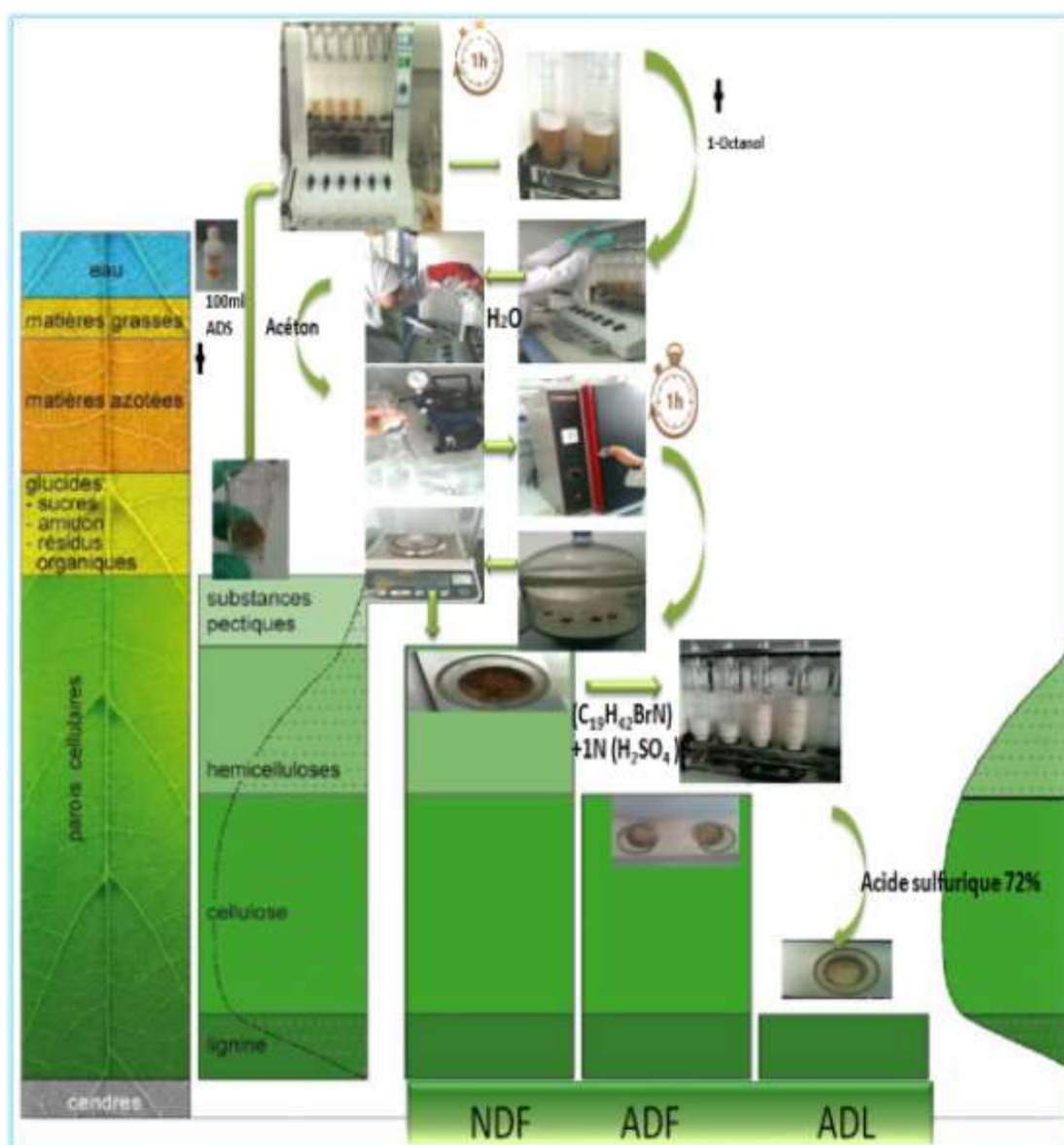
- Roberts, A. (1970). A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion and Flame* , 261-272.
- Rocío Rodríguez-Barroso, F. O.-M. (2014). EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA MEZCLA DE SUBPRODUCTOS DE AZUCARERA CON LODOS DE EDAR DURANTE EL PROCESO DE COMPOSTAJE: APLICACIÓN DE TÉCNICAS ACOPLADAS ATG-FTIR. *IV Jornadas de la Red Española de Compostaje* , IV Jornadas de la Red Española de Compostaje.
- Rocio Rodríguez-Barroso, M. R.-d.-S.-M. (2009). Thermal gravimetry analysis assessed as an alternative method for characterization of sediment contamination. *Environmental Engineering Science* , 26, 279-287.
- Rodríguez-Barroso, M. R. (2009). Evaluation of metal contamination in sediments from north of Morocco: geochemical and statistical approaches. *Environ. Monit. Assess* , 159, 169-181.
- Rodríguez-Barroso, M. R.-d.-M. (2008). Qualitative estimation of heavy metals in marine sediment using thermal analysis. *Soil Sediment Contam* , 17, 107- 120.
- Rodríguez-Barroso, M. R.-d.-M. (2006). Thermal analysis in the evaluation of sediment pollution. *Environ. Technol* , 27, 1001-1009.
- S. Wang, G. D. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science* , vol. 62, p. 33-86.
- S. Wang, T. L. (2013). Mechanism of xylan pyrolysis by Py-GC/MS. *Chem. Res. Chin. Univ* , vol. 29, no 4, p. 782-787.
- Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion. *J IND MICROBIOL BIOTECHNOL* , 279-291.
- Shiliang Wu, D. S. (2016). Biomass and Bioenergy. *Cellulose-hemicellulose interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods.* , 95.pp. 55e63.
- Singh,S, J. S. (2016). Rapid room temperature solubilization and depolymerization of polymeric lignin at high loadings. *Green Chemistry* , 18, 6012–6020.
- Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Orlando: second ed ,Academic Press.
- T. Cornelissen, M. J. (2008). Flash co-pyrolysis of biomass with polyhydroxybutyrate: Part 1. Influence on bio-oil yield, water content, heating value and the production of chemicals. *Fuel* , 2523-2532.
- T. E. McGrath, W. G. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , vol. 66, no 1, p. 51-70.
- T. Hosoya, H. K. (2007). Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 78 328-336.
- T. Kan, V. S. (2015). Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters . *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 57.

- T. Milne, F. A. (1997). A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass. *in Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Springer, Dordrecht, p. 409-424.
- Tan, S. M. (2009). Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using:alkylbenzenesulfonate ionic liquid. *Green Chemistry*, 11(3), 339-345.
- Tekin, A. C. (2000). Biogas production from olive pomace. *Resources, Conservation and Recycling*, 30, 301-313.
- Triantafyllidis, R. L. (2016). Valorization of Lignocellulosic Biomass. *ChemCatChem*, 8, p. 1422-1423.
- Tsai W.T, M. L. (2006). Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 230-237.
- V. Kirubakaran, V. S. (2008). A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable EnergyReviews*, In press.
- V. Srirachoenchaikul, C. P.-o. (2008). Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) Waste. *Energy Fuels*, 22, no 1, p. 31-37.
- V.Pasangulapati, A. (2012). Characterization of switchgrass, cellulose, hemicellulose and lignin for thermochemical conversions. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 6(3)249-258.
- Van Soest PJ, G. H. (1985). *Forage Fiber Analyses (apparatus, Reagents, Procedures, and Some Applications)*.USA: Agriculture Handbook No. 379. USA: USDA- ARS,Washington, DC.
- Van Soest, P. R. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of dairy science*, 74, 3583–3597.
- W. de Jong, A. P. (2003). Pyrolysis of Miscanthus Giganteus and wood pellets:TG-FTIR analysis and reaction kinetics. *Fuel*, 1139-1147.
- W. N. R. W. Isahak, M. W. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method . *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5910-5923.
- W. S. Carvalho, I. F. (2015). Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts. *Industrial Crops and Products*, vol. 74 p. 372-380.
- Wang, G. L. (2008). TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel*, 87, 552-558.
- Wang, S. (2009). Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. *Biotechnology Advances*, vol. 27, no 5, p. 562-567.
- Wiesmann, M. N. (1951). *Agrikulturchemisches Praktikum*. Paul Parey. Berlin .
- Y. Lin, W. Y. (2016). Effect of pyrolysis conditions on the characteristics of biocharproduced from a tobacco stem ,. *Waste Manag Res*, vol. 34, no 8, p. 793-801.

- Y. Wu, Z. Z. (2009). Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* , vol. 37, no 4, p. 427-432.
- Yan R, H. Y. (2005). Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes. *Combustion and Flame* , 142 .pp 24–32.
- Yan.R Haiping Yang, H. C. (2006). In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy & Fuels* , 20, 388-393.
- Yang H, R. Y. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* , 86. pp.1781–1788.
- Yang HP, Y. R. (2004). TGA FTIR analysis of palm oil wastes pyrolysis. *Energy Fuel*, 7, 18: 1814–21.
- Z.Ma, D. B. (2015). ,Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods,. *Energy Conversion and Management* . , 89 251–259.
- Zhang, C. J. (2007). Research on pyrolysis characteristics and kinetics of super fine and conventional pulverized coal. *Energy Conversion and Management* , 48, 797-802.
- Zheng Y, C. Y.-S. (2012). Integrating sugar beet pulp storage, hydrolysis and fermentation for fuel ethanol production. *Applied Energy* , 93 , 168–175.
- Zhongqing Maa, ,. D. (2015). methods, Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernelshell using TGA–FTIR and model-free integral. *Energy Conversion and Management* , 89 251–259.

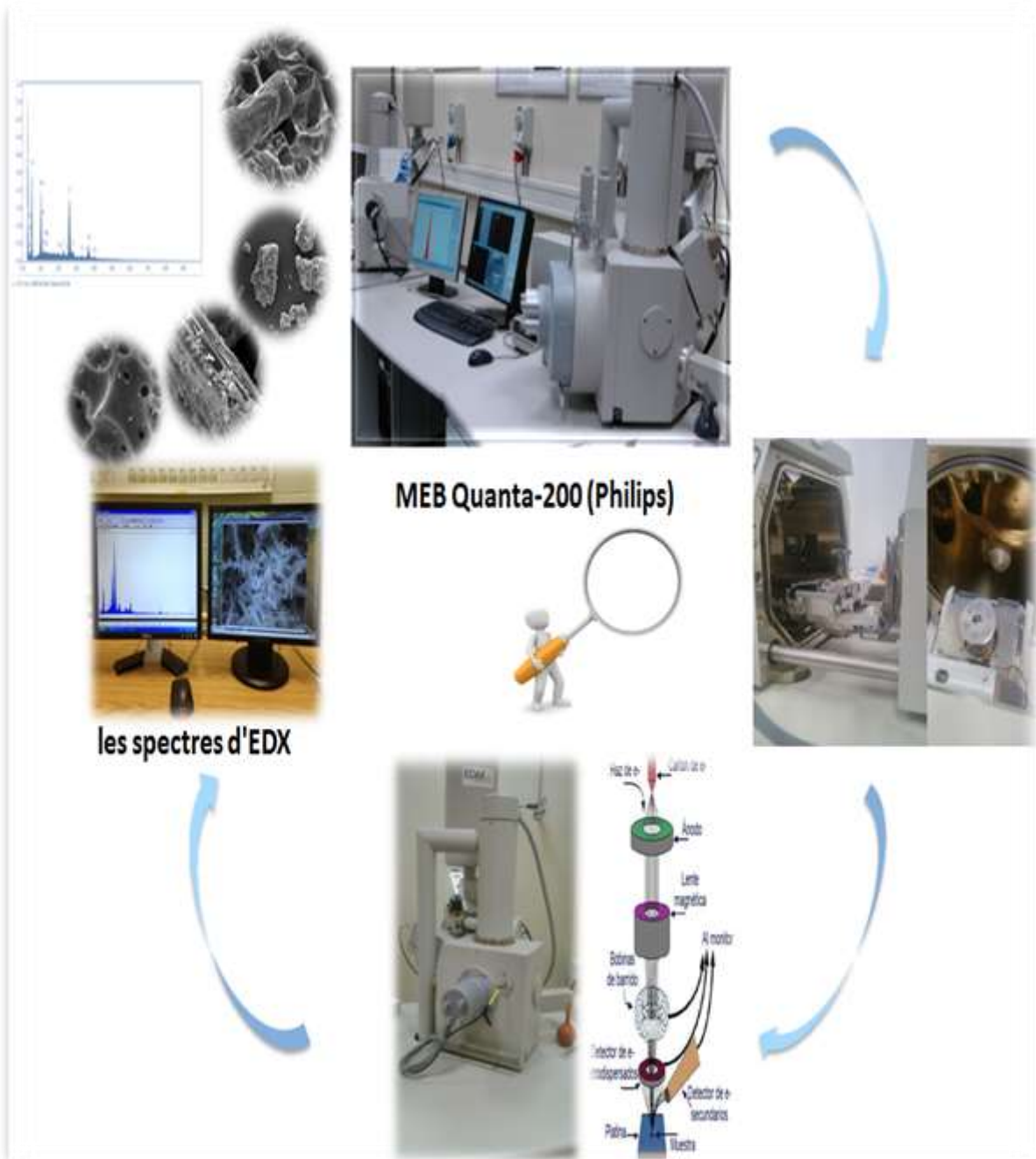
Annexes

Annexes 1



Synthèse des fractions récupérées selon Van Soest méthodes d'analyse de la biomasse lignocellulosique

Annexes 1



Le microscope à balayage électronique (SEM) Quanta-200 (Philips)