

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

PYROLYSE LENTE DU BOIS CRÉOSOTÉ COMME APPROCHE ÉCOLOGIQUE
DE DÉCONTAMINATION

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN ÉCOLOGIE

PAR

ABIR OUESLATI

AOÛT 2020

REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à remercier, Monsieur Ahmed Koubaa mon directeur de recherche, de m'avoir accepté et accueilli au sein de son équipe, sa disponibilité et pour toute la confiance qu'il m'a accordé durant cette maîtrise.

Je voudrais témoigner toute ma gratitude à Monsieur Hassine Bouafif mon co-directeur, de m'avoir accepté au sein de son laboratoire et donné l'opportunité d'utiliser ses différentes machines d'analyses. Je le remercie pour ses conseils, son écoute, pour sa patience et pour tout le temps qu'il a accordé à m'écouter et m'aider dans mes travaux.

Je tiens à adresser ma grande reconnaissance à Madame Besma Bouslimi, qui m'a encadré et soutenu durant cette maîtrise. Je la remercie pour ses conseils, ses encouragements et son aide précieuse dans les différents aspects rédactionnels. Je remercie Madame Karima Guemiza, pour ses conseils, son encadrement pour mes travaux et tous les aspects d'analyses de mon projet. Je voulais adresser un grand merci à Mamadou Dia, Gilles Villeneuve et Pierre Landry pour leurs aides précieuses durant les différents travaux pratiques, pour leurs disponibilités quotidiennes et leurs conseils. Mes plus profonds sentiments d'amitié vont à tous les étudiants de l'équipe de recherche du laboratoire de biomatériaux de l'UQAT durant mon séjour. Ils sont pour moi plus que des collègues.

DÉDICACE

Je dédie ce travail à :

Celui qui me pousse à aller de l'avant, à l'ange le plus tendre qui veille sur moi de là-haut.

À l'âme de mon très cher père

À celle qui est toujours présente et continue de l'être pour faire mon bonheur, d'être toujours à mes côtés et donner du gout à ma vie par son amour et sa tendresse.

Qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance infinie.

Ma mère

À mon chéri d'amour pour sa patience, ses encouragements ainsi que sa tendresse et la gentillesse dont tu m'as toujours entouré. Je te remercie pour ton soutien durant toutes ces longues années.

Mon mari

Celle qui est chère à mon cœur, et qui je le sais ma réussite est très importante pour elle.

Ma sœur

À mon petit ange qui m'a accompagné tout petit au stade fœtal durant l'élaboration de ce rapport. Ta présence me tenait compagnie, chacun de tes petits mouvements m'apportait joie et bonheur.

Mon fils

Ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma réussite.

Ma famille, Ma belle - famille et Mes amis

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTES DES ACRONYMES.....	xvi
RÉSUMÉ	xviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
1.1 La préservation du bois.....	4
1.1.1 Le bois et ses composés	4
1.1.2 Holocellulose.....	4
1.1.3 Cellulose.....	5
1.1.4 Hémicellulose.....	5
1.1.5 Lignine.....	6
1.1.6 Les extractibles.....	6
1.2 Les agressions biotiques et abiotiques du bois	7
1.3 Les produits de préservation du bois	8
1.3.1 Produits de préservation hydrosolubles.....	9
1.3.2 Produits de préservation oléosolubles	9
1.3.3 Le Pentachlorophénol (PCP).....	10
1.4 La créosote.....	12
1.4.1 Propriétés chimiques	12
1.4.2 Propriétés physiques et thermiques	13

1.4.3	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques	14
1.5	Procédés de préservation du bois.....	16
1.5.1	Procédé à cellules pleines (procédés Bethell)	20
1.5.2	Procédés à cellules pleines modifiées	21
1.5.3	Procédés cellules vides.....	21
1.5.4	Autres méthodes par pression	22
1.6	Procédés sans pression.....	22
1.7	Mode de fixation des composés organiques dans le bois	23
1.8	Lixiviation naturelle des composés organiques.....	24
1.9	Impacts écologiques de la créosote.....	26
1.10	Méthodes d'élimination des déchets du bois traité.....	29
1.10.1	Enfouissement	29
1.10.2	Incinération.....	30
1.11	Méthodes de remédiation des déchets de bois traité aux composés organiques.....	31
1.11.1	La bioremédiation.....	31
1.11.2	Remédiation mécanique	32
1.11.3	Remédiation chimique.....	33
1.11.4	Remédiation thermique (Pyrolyse).....	33
1.12	Dégradation thermique du bois traité à la créosote	42
1.13	Valorisation du bois traité.....	44
1.14	Objectifs et hypothèses de recherches.....	47
	CHAPITRE II MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	49

2.1	Matériel biologique.....	49
2.2	Dispositif expérimental.....	51
2.3	Procédés de traitement de bois créosoté	51
2.3.1	Procédés de pyrolyse.....	52
2.3.2	Procédés d'activation physique du biochar	53
2.4	Caractérisation physique, chimique et thermique du bois traité.....	54
2.4.1	Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC/MS).....	54
2.4.2	Analyse élémentaire : C H N S	56
2.4.3	Quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)...	58
2.4.4	Analyse des métaux utilisant la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)	61
2.4.5	Le pouvoir calorifique.....	62
2.5	Calcul du rendement et caractérisation des produits de pyrolyse (biochar)	63
2.5.1	Bilan massique	63
2.5.2	Analyse élémentaire : C, H, N, S	63
2.5.3	Teneur en humidité et quantité de cendre	64
2.5.4	Mesure de surface spécifique	64
2.6	Analyse statistique	65
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSION		67
3.1	Propriétés physico-chimiques du bois contaminé au créosote et non contaminée.....	67
3.1.1	Analyse élémentaire (C H N S).....	67
3.1.2	Analyse thermogravimétrique (ATG)	69

3.1.3	Analyse des éléments inorganiques.....	72
3.1.4	Quantification des HAPs dans la biomasse initiale.....	73
3.1.5	Analyse des éléments présents au niveau des gaz lors de la pyrolyse (dégradation du bois créosoté) : analyse semi-quantitative (ATG-GC-MS)	75
3.1.6	Analyse semi-qualitative des HAPs-prioritaires présents dans la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse.....	79
3.2	Caractérisation des produits de pyrolyse	83
3.2.1	Analyses de variance.....	83
3.2.2	Propriétés physico-chimiques du biochar	83
3.3	Analyse semi-qualitative des différents composants présents dans la phase gazeuse produits lors de la pyrolyse	94
3.4	Propriétés physico-chimiques du biochar activé	97
3.4.1	Surface spécifique du biochar activé.....	97
3.4.2	Quantification des HAPs dans le biochar activé	99
	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	104
4.1	Conclusions	104
4.2	Recommandations.....	106
	ANNEXES	108
	DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES.....	108
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Structure partielle de la cellulose.....	5
1.2	Structures des sucres composant l'hémicellulose du bois.....	6
1.3	Structure de la lignine dans le bois, (a) alcool p-coumarylique, (b) alcool coniférylique, (c) alcool sinapylique	7
1.4	Composés BTEX (a) et composés hétérocycles (b) présents dans la créosote.....	13
1.5	Structure des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans la créosote	15
1.6	Représentation schématique du procédé de traitement avec pression.....	17
1.7	Procédés de conditionnement du bois avant traitement :1) Epluchage de l'écorce intérieur par machine et 2) Incision du poteau du bois à l'aide d'une machine.....	19

1.8	(a) Schéma général d'une installation de traitement sous pression des solutions créosote-huile ou PCP-huile et (b) Représentation schématique du procédé Bethell	20
2.1	Photo du bois créosoté déchiqueté (biomasse initiale).....	50
2.2	Prototype de four développé par le CTRI, (a) Photo du four installé au CTRI et (b) Schéma du prototype utilisé pour la pyrolyse.....	52
2.3	Schéma du prototype utilisé pour l'activation du biochar.....	53
2.4	Appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) couplé à la chromatographie en phase gazeuse (GC) et spectrométrie de masse (MS).....	55
2.5	Photo de l'analyseur élémentaire CHNS utilisé pour la mesure des compositions élémentaires.....	58
2.6	Dispositif de Soxhlet en série, (a) différentes parties du dispositif de Soxhlet (De Castro et al., 2010) et (b) Photo du dispositif Soxhlet installer au CTRI.....	60
2.7	Instrument de mesure de PCI à l'aide d'une bombe calorimétrique (Calorimètre 6400 Pan).....	62
2.8	Instrument de mesure de la surface spécifique « Micromeritics ASAP2460 ».....	65

3.1	Courbes de dégradation massiques TG (a) et dérivés de la courbe TG (DTG) (b) des échantillons du bois créosoté (rouge) et bois sain (vert). Courbe de dégradation de la créosote pure (c).....	70
3.2	La concentration des 18-HAPs prioritaires (en mg/kg) présentes dans le bois créosoté pour différentes granulométries ainsi que dans le bois sain.....	75
3.3	Les différents composés organiques présents au niveau de la phase gazeuse produite lors de la dégradation du bois créosoté par ATG-GC-MS.....	77
3.4	Profils des HAPs dans les gaz, en fonction de la température et de la dégradation du bois créosoté, analysés par ATG-GC-MS : (a) profil du naphthalène, (b) profil du phénanthrène.....	80
3.5	Analyse semi-quantitative des différents HAPs présents dans la phase gazeuse à la sortie du four à la suite de la pyrolyse du bois créosoté à des températures de (a) 300 °C; (b) 400 °C; et (c) 500°C.....	82
3.6	Effet de la température de pyrolyse et la granulométrie du bois sur le rendement du biochar.....	85

3.7	Schéma de Van Krevelen représentant l'évolution des rapports H/C et O/C pour les différents biochar produits à différentes températures de pyrolyses (300, 400 et 500 °C) et pour différentes granulométrie initiale (G1, G2, G3).....	89
3.8	La concentration totale des HAPs en mg/Kg dans le biochar produit à différentes températures de pyrolyse et pour différentes granulométries.....	90
3.9	La quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le biochar en fonction de la température de pyrolyse a différentes granulométries G1(2-2,8mm) (a), G2 (1,4-2mm) (b) et G3 (1-1,4mm) (c).....	91
3.10	L'évolution de la composition des espèces gazeuses organiques lors de la pyrolyse de bois créosoté à différentes températures (300, 400 et 500 °C) et pour différentes granulométries : G1(a), G2 (b) et G3 (c).....	96
3.11	Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ . (a) l'Isotherme d'adsorption de N ₂ pour du biochar activé d'une granulométrie G1 et produit à une température de 300 °C (b) l'Isotherme d'adsorption / désorption de N ₂ pour du biochar activé d'une granulométrie G1 et produit à une température de 500 °C.....	98

3.12	Concentration totale des 18 HAPs dans le biochar activé à 800°C.....	99
------	--	----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Propriétés physiques et thermiques du PCP (INERIS, 2011; NCBI, 2019).....	11
1.2	Propriétés physiques et thermiques de la créosote.....	14
1.3	Les valeurs limites tolérées, par le ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques au Québec, des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le sol	28
1.4	Les différents types de pyrolyse et la proportion de ses différents produits pyrolytiques	34
1.5	Les principaux composants du bois et l'étendue des températures de dégradation thermique	36
1.6	Propriétés physico-chimiques des principales HAPs présentes dans les produits pyrolytiques.....	45
1.7	Pistes de valorisation du bois traité.....	46

2.1	Paramètres de Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC/MS) utilisés pour l’analyse des échantillons de bois traité.....	57
3.1	Analyse élémentaire du bois contaminé à la créosote et non traité.....	68
3.2	Résultats d’analyse de variance de l’effet de la nature du bois sur la composition élémentaire (bois contaminé vs bois non contaminé).....	69
3.3	Quantification des éléments inorganiques dans le bois non traité et le bois contaminé à la créosote.....	74
3.4	La composition en HAPs de la biomasse contaminée à la créosote et du bois non traité (exprimé en %).....	78
3.5	Résultats de l’analyse de variance sur les effets de la granulométrie et de la température sur le rendement du biochar, la composition élémentaire et les HAPs.....	84
3.6	Analyse élémentaire du biochar (n=3).....	88
3.7	Calcul de l’équivalence de toxicité totale (ETT) relative au B[a]P des HAPs en équivalent toxique par rapport au Benzo(a)pyrène.....	94
3.8	La quantification des différentes HAPs dans le biochar activé au CO ₂ à 800 °C.....	101

3.9	Calcul de l'équivalence de toxicité totale (ETT) relative au B[a]P des HAPs en équivalent toxique par rapport au benzo(a)pyrène.....	103
-----	--	-----

LISTES DES ACRONYMES

AC : Azote de cuivre

ACA : Arséniate de cuivre ammoniacal

ACC : Arséniate de cuivre chromaté

AFNOR : Association Française de Normalisation

ANOVA : Analyses de variance

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BCC : Borate de cuivre chromaté

Ca : Calcium

CAS : Chemical Abstracts Service

CCB : Conseil Canadien du bois

CO₂ : Dioxyde de carbone

cP : Centipoise (1 cP = 1mPas)

CTRI : Centre Technologique des Résidus Industriels

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

EPA : Environmental Protection Agency

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HCL : Acide chlorhydrique

ICP-AES : Spectrométrie à plasma à couplage inductif

K : Potassium

MEB : Microscopie électronique à balayage

Mg : Magnésium

Na : Sodium

NHSM : Identification des matières secondaires non dangereuses qui sont des déchets solides

O₃ : Ozone

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PCP : Pentachlorophénol

SO₂ : Dioxyde de soufre

ATG : Analyse thermogravimétrique

WPC : Canadian Wood Préservations

MDDEP : Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs

AWPA : American Wood Protection Association

RÉSUMÉ

La créosote représentait l'un des agents de préservation du bois les plus efficaces depuis le 19^{ème} siècle jusqu'à son interdiction en 2011. Elle est reconnue par sa grande toxicité. La créosote est classée comme cancérigène de catégorie 2 en raison de sa teneur (90 %) en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), notamment le benzo(a)pyrène avec une concentration supérieure à 50 ppm (partie par million). Au Canada, 4,5 millions de mètre cube de bois traités à la créosote sont mis hors service annuellement, ce qui représente 29 % de la totalité des déchets de bois disponibles. Plusieurs menaces émanent de ces déchets, dont principalement: la dispersion des HAPs dans l'environnement, la contamination des nappes phréatiques et la pollution atmosphérique. La valorisation énergétique par cogénération du bois traité à la créosote est une alternative intéressante. Cependant, la concentration des HAPs dans les émissions de gaz, exprimée en équivalent toxique du benzo(a)pyrène, est assujettie à la loi sur la qualité de l'environnement (LQE), où la valeur seuil tolérée est égale à 0,0009 µg/m³. L'objectif principal de ce travail est d'évaluer le potentiel du procédé de la pyrolyse du bois contaminé à la créosote dans la dégradation des HAPs ou la réduction de la concentration de ces derniers dans la phase liquide. Plus spécifiquement, le projet vise à déterminer les effets de la température de pyrolyse et de la granulométrie de la matière première sur la concentration des HAPs dans le biochar et les gaz. Dans un premier temps, une caractérisation des propriétés thermochimiques du bois créosoté est effectuée en utilisant une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse de chromatographie en phase gazeuse-spectroscopie de masse (GC-MS) pour optimiser les paramètres de pyrolyse. Les dix-huit HAPs prioritaires par l'Agence américaine pour la protection de l'environnement (naphtalène, 2-méthylnaphtalène, 1-méthylnaphtalène, acénaphthène, acénaphthylène, acénaphthylène, fluorene, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(k)fluoranthène, benzo(b)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indeno(1,2,3-c,d)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylene) ont été identifiées par chromatographie à phase gazeuse.

Dans un deuxième temps, la pyrolyse du bois créosoté a été réalisée en deux étapes. Dans la première étape, trois granulométries [G1 (2 - 2,8 mm), G2 (1,4 - 2 mm) et G3 (1 - 1,4 mm)] et trois températures de pyrolyse (300, 400 et 500 °C) ont été évaluées en utilisant un prototype de four muni de deux condensateurs et un filtre des HAPs. Dans la deuxième étape, les différents types de biochar ainsi obtenus ont été traités

thermiquement à une température de 800 °C pendant 1h pour assurer une dégradation complète des HAPs. Les résultats ont montré que la concentration totale des HAPs dans le biochar dépend à la fois de la température de pyrolyse et de la granulométrie de la biomasse. Elle diminue avec l'augmentation de la température dans le cas de G1. Cependant, dans le cas de G2 et G3, la concentration totale des HAPs augmente de 300 à 400 °C, mais diminue à 500 °C dans le biochar. Dans le cas du benzo (a) pyrène, le composant le plus problématique selon l'EPA, la concentration diminue de 50 % entre 300 et 400 °C et augmente légèrement à 500 °C pour G1. Pour G2, la variation de la concentration est moins importante avec la température de pyrolyse, Cependant, une augmentation proportionnelle à la température est observée pour G3 de 16 à 26 % entre 400 et 500 °C. Les résultats des analyses des gaz montrent que le pourcentage des HAPs dépend aussi de la température de pyrolyse et de la granulométrie de la matière première. Pour G3, on note l'absence totale des HAPs quelle que soit la température de pyrolyse. Pour G1, les HAPs sont absents à 300 et 400 °C et augmentent de 40 % à 500 °C. Alors que pour G2, les HAPs sont absents seulement à 300 °C et augmentent de 89 % et 40 % à 400 et 500 °C, respectivement. En considérant un rendement élevé en biochar et la qualité des gaz émis, la première partie du projet nous a permis de conclure que les meilleures conditions de pyrolyse du bois traité à la créosote sont des températures de 300 et 400 °C et une granulométrie grossière G1 (2 - 2,8 mm). Cependant, la concentration des HAPs au niveau du biochar dépasse les limites tolérées pour l'environnement. Alors que le traitement du biochar à haute température (800 °C) a permis d'avoir un produit final exempt des HAPs et par conséquent sécuritaire pour l'environnement.

Mots clés : bois créosoté, pyrolyse, HAPs, biochar, activation

INTRODUCTION

Le bois est un matériel très utilisé dans plusieurs domaines: l'ameublement, la construction et le transport dont les poteaux électriques, les traverses de chemins de fer et les ponts (Rauch *et al.*, 2003). En service, le bois est exposé à plusieurs agents de dégradation tels que les insectes, les champignons, les rayons de soleil, etc. Pour remédier à cette problématique, l'utilisation des traitements chimiques, principalement les fongicides, est une pratique commune pour préserver et augmenter davantage la durée de vie du bois. Le Canada est classé comme deuxième producteur de bois traité dans le monde (Wang *et al.*, 2006). Selon le Conseil Canadien du Bois (CCB, 2017), l'utilisation des traitements chimiques du bois permet de réduire la récolte annuelle des grumes de plus de 12 %. Entre autres produits de préservation du bois, des sels métalliques à base du cuivre, du chrome et d'arsenic, ainsi que des produits organiques tels que la créosote et le pentachlorophénol (PCP) sont les plus utilisés. (Jequel et Florentin, 2004 ; Kent, 1990 ; Richardson, 2002 ; Quirino, 2000). Le bois traité en fin de vie est considéré comme matière résiduelle dangereuse (MDDEP, 2011).

Les méthodes conventionnelles de gestion: incinération et l'enfouissement représentent un risque de contamination de l'atmosphère (émissions nocives: HCl, SO₂...) (Quirino, 2000) et des eaux par lixiviation des métaux. Ainsi que la fixation des contaminants organiques dans les sédiments. Ces méthodes restent dispendieuses et ne sont pas écologiques (Jequel et Florentin, 2004). En plus du bannissement de l'élimination de la biomasse selon le plan d'action 2011 - 2015 dans le cadre de gestion des matières résiduelles, la législation québécoise interdit également l'enfouissement et l'incinération des résidus contaminés en 2020. Ainsi, il est crucial de trouver des

nouvelles pistes de valorisation de la biomasse contaminée, notamment avec l'évolution de la réglementation de valorisation de la biomasse à l'échelle mondiale.

Depuis les années 2000, la créosote est considérée parmi les substances toxiques contient principalement des hydrocarbures aromatiques (HAPs) (Becker *et al.*, 2001 ; Jung *et al.*, 2013). Elle a été largement utilisée dans le domaine de préservation du bois (Kim *et al.*, 2016), parce qu'elle a l'avantage de maintenir les performances mécaniques des produits du bois (Roy, 2000). En effet, la durée de vie du bois traité avec la créosote est de plus de 30 ans (Becker *et al.*, 2001 ; Kim *et al.*, 2016). Depuis les années quatre-vingt, la créosote est utilisée comme agent de préservation de bois destiné principalement pour les ponts et les traverses de chemins de fer (Wang *et al.*, 2006). La créosote est de moins en moins utilisée à cause de son caractère cancérigène (Hale et Aneiro, 1997 ; Jung *et al.*, 2013 ; Ventura *et al.*, 1998). Au Canada et depuis 2013, les réglementations sur l'usage des produits toxiques sont de plus en plus sévères et des mesures de sécurité sont mises en place pour diminuer les risques de ces produits sur l'environnement et la santé humaine (MDDEP, 2011). Selon l'Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire de Santé Canada (ARLA, 2017), les produits de bois traités avec des agents chimiques, notamment la créosote, l'ACC, le PCP, etc, sont interdits dans l'utilisation résidentielle depuis 2004. Selon Felton *et De Groot* (1996), en 2020, la province du Québec à elle seule devrait faire face à $19 \cdot 10^6$ m³/an de bois traités disponibles pour recyclage (par exemple les traverses de chemin de fer et les vieux poteaux de lignes électriques et téléphoniques).

Pour la décontamination du bois traité à la créosote, plusieurs méthodes ont été utilisées, principalement le traitement mécanique en utilisant par exemple le sciage (Goyer, 1998), le traitement biologique en utilisant des cultures bactériennes et des champignons de pourritures blanches, qui ont la capacité de dégrader les contaminants organiques (par exemple *Pleurotus ostreatus*) (Eggen et Sveum, 1999; Morgan *et al.*,

1998), le traitement physique par adsorption des HAPs sur le charbon activé (Suthersan, 1997). Traitement chimique, l'oxydation des HAPs par des agents oxydants tels que l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et finalement le traitement thermique par pyrolyse lente qui prend plus d'ampleur à l'échelle mondiale (Quirino W-F, 2000). D'un autre côté, la pyrolyse rapide gagne en popularité en termes de gain du temps (temps de séjour très réduit: seulement quelques secondes) et de coûts (moins d'énergie et une meilleure productivité) comparativement à la pyrolyse lente. De façon générale, la pyrolyse donne naissance à trois nouveaux produits : biochar, huiles pyrolytiques et gaz de synthèse. La qualité et la quantité de ces produits finaux dépendent principalement de la température, du temps de séjour et de la vitesse de pyrolyse (Quirino, 2000).

Aujourd'hui, la quantité et la toxicité du bois traité en fin de cycle de vie font de leur gestion un défi à la fois environnemental et économique. Ce traitement thermique de cette biomasse représente une alternative intéressante du point de vue écologique, technologique et économique. Toutefois, elle est en général délicate en raison de la complexité de la composition du bois, ces derniers pouvant être associés à divers produits qui vont conduire lors de la pyrolyse à des composants gazeux et/ou solides contenant des éléments polluants associés tels que le soufre, l'azote, le chlore, etc. (Quirino, 2000). Dans ce contexte, on s'intéresse dans ce projet au traitement thermique du bois traité à la créosote en deux étapes : premièrement par la pyrolyse lente suivit d'une étape d'activation de biochar récupéré de la première étape. L'objectif consiste dans la caractérisation et la récupération des contaminants dans les produits issus de la pyrolyse, notamment le biochar.

CHAPITRE I

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 La préservation du bois

1.1.1 Le bois et ses composés

Afin de maîtriser la pyrolyse du bois traité, il faut d'abord connaître la composition chimique du bois et ses spécificités. Le bois est un bio polymère représentant un réseau connecté de polymères carbohydrates (hémicelluloses et celluloses) (65 % - 75 %), de lignine (18 – 35 %) et une quantité minime d'extractibles et de composés inorganiques (Rowell, 2012). La composition élémentaire du bois à base sèche est de 50 % de carbone, 6 % d'hydrogène, 42 % d'oxygène, 1 % d'azote et 1 % de minéraux (principalement Ca, K, Na, Mg, Fe, Mn) (Rowell, 2012).

1.1.2 Holocellulose

Les holocelluloses sont des composés d'hémicelluloses et de celluloses. Ce sont des polymères composés de sucres simples dont les plus abondants sont D-glucose, D-mannose, D-galactose, D-xylose, L-arabinose, l'acide D-glucoronique, etc. Les moins abondants sont : L-rhamnose et D-fucose. Ces composés sont riches en groupements hydroxyle (-OH) qui sont responsables de la sorption d'humidité (Rowell, 2012).

1.1.3 Cellulose

La cellulose est une molécule amorphe. Elle représente 40 - 60 % du poids de la biomasse lignocellulosique (McKendry, 2002). C'est le composé organique le plus abondant sur la surface de la Terre. La cellulose est un polymère de glucane composé par plusieurs unités de D- anhydroglucopyranose assemblé par des liaisons β -(1-4) glycosidique (Figure 1.1) (Boiron, 2012). Il existe plusieurs types de cellulose, dont la plus abondante est la cellulose du bois (Rowell, 2012). La cellulose est un élément endothermique (Yang *et al.*, 2007).

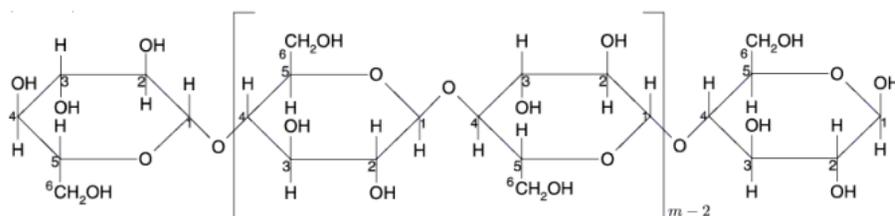


Figure 1.1 Structure partielle de la cellulose (Boiron, 2012).

1.1.4 Hémicellulose

L'hémicellulose est un polymère polysaccharide qui est composé principalement par des sucres (Figure 1.2) tels que : D-xylopyranose, D- glucopyranose, D-mannopyranose, acide D- glucopyranosyluronique, L-arabinofuranose, acide D-galactopyranosyluronique et d'autres sucres moins importants (Rowell, 2012). Elle est un élément exothermique (Yang *et al.*, 2007).

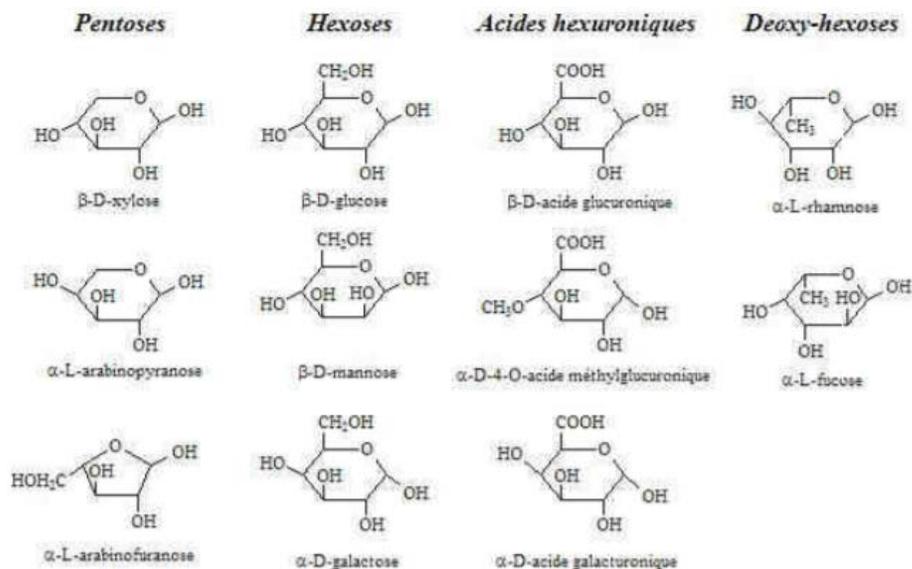


Figure 1.2 Structures des sucres composant l'hémicellulose du bois (Cherisey, 02015).

1.1.5 Lignine

La lignine est un composé amorphe et très complexe, composée principalement par des polymères aromatiques, des polyphénols et des unités de phénylpropanes. Sa structure tridimensionnelle est riche en liaison (C-O-C), méthoxyl (-O-CH₃) et (C-C) qui sont des liaisons caractéristiques des composés aromatiques (Figure 1.3) (Yang *et al.*, 2007). La lignine se caractérise par une composition en trois blocs basique : le guaiacyl, le syringyl et le p-hydroxyphényl. La lignine est une molécule exothermique tel que l'hémicellulose (Yang *et al.*, 2007).

1.1.6 Les extractibles

Contrairement à leurs quantités minimes, les extractibles jouent un rôle très important pour le système de protection des cellules de la plante. Elles sont composées principalement par des acides gras, des alcools, des phénols, des terpènes, des stéroïdes et des résines acides. Ces composés sont présents sous forme de monomères, de dimères et de trimères (Royer *et al.*, 2010).

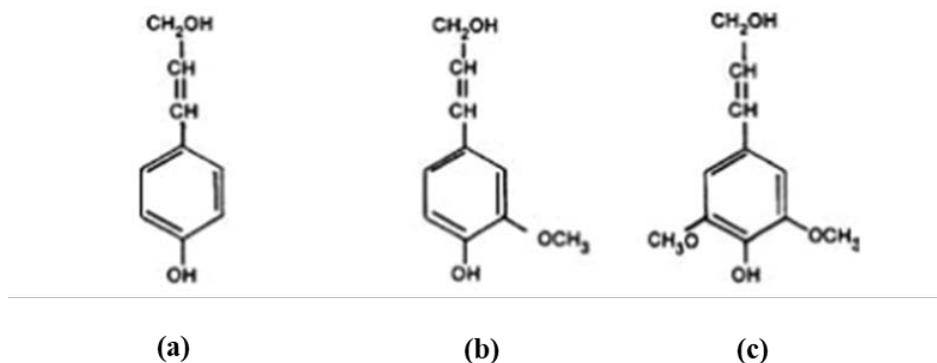


Figure 1.3 Structure de la lignine dans le bois, (a) alcool p-coumarylique, (b) alcool coniférylique, (c) alcool sinapylique (Gomez, 2019).

1.2 Les agressions biotiques et abiotiques du bois

Le bois, étant une matière organique, est sujet à plusieurs altérations par les agents de dégradation, notamment les insectes, les champignons, les rayons de soleil, les intempéries, etc. (Becker *et al.*, 2001 ; Kim *et al.*, 2016). Ces altérations affaiblissent les propriétés du bois et, par conséquent, réduisent la durée de vie des produits à base de bois en service. Ceci amène à son tour à une grande perte financière, mais aussi à une augmentation de l'exploitation forestière. Ces altérations sont plus prononcées

surtout pour les produits qui sont en contact direct avec leur environnement, comme les poteaux, les traverses des ponts (Mahnert et Hundhausen, 2018) et les traverses de chemin de fer (Kim *et al.*, 2016). Leur exposition à la pluie et leur contact avec le sol favorisent l'installation des agents de biodégradation en présence de l'humidité, principalement les champignons de carie (Bowyer *et al.*, 2005). Outre les menaces pédoclimatiques, les polysaccharides et la lignine du bois représentent aussi une source alimentaire par excellence pour les insectes (termites et xylophages). À cela s'ajoutent le feu, les rayons ultra-violet et les altérations atmosphériques. Pour remédier à ce problème, le recours à la préservation du bois en utilisant des traitements chimiques, notamment la créosote, le pentachlorophénol et les agents de préservation à base de cuivre, de chrome, d'arsenic et de mercure, était la solution la plus enviable depuis le 18^{ème} siècle pour augmenter la durée de vie du bois en service (Bowyer *et al.*, 2005). Selon le Conseil canadien du Bois (CCB, 2017) au Canada, la préservation du bois à une échelle industrielle a été amorcée à partir de 1910 et l'utilisation des fongicides a permis la réduction de 12,5 % la récolte annuelle des grumes. Les fonctions hydroxyles (-OH) sont très réactives dans la structure du bois et jouent un rôle très important dans le processus du traitement de ce dernier (Chaumat *et al.*, 2002).

1.3 Les produits de préservation du bois

Le bois non traité en service est d'une durée de vie moyenne de 5 ans et plus, étant donné qu'il est en contact direct avec le sol, ce qui favorise sa dégradation en tant que matière organique (Becker *et al.*, 2001 ; Kim *et al.*, 2016). Pour pallier cette limite, le recours aux agents de préservation pour augmenter sa durée de vie s'avère être une nécessité (Doyle, 2008). Toutefois, le choix et l'efficacité de l'agent de préservation dépendent fortement des conditions d'application. Généralement, l'agent de préservation doit répondre à différentes exigences. Il faut qu'il soit toxique pour un large spectre d'organismes lignicoles, avoir une faible volatilité, être résistant au

lessivage et stable chimiquement, être hydrophobe et non corrosif contre les métaux et surtout il doit être non nocif pour l'environnement et rentable économiquement. Il faut impérativement s'assurer de sa sûreté lors de la manutention et de l'utilisation (Barry, 1978 ; Kent, 1990 ; MDDEP, 2011).

Selon le Conseil canadien du bois (CCB, 2017), les produits de préservation du bois sont classés en deux grands groupes : les agents hydrosolubles tel que l'exemple de l'ACC et les agents oléosolubles regroupent les agents huileux naturels comme la créosote et les agents à base de pétrole comme le pentachlorophénol (PCP).

1.3.1 Produits de préservation hydrosolubles

Les agents de préservation hydrosolubles sont des produits chimiques solubles dans l'eau. Les produits les plus utilisés sont l'arséniate de cuivre ammoniacal (ACA), l'arséniate de cuivre chromaté (ACC), le borate de cuivre chromaté (BCC) et l'azote de cuivre (AC). Ces produits hydrosolubles se fixent chimiquement dans le bois après évaporation de l'eau (Bowyer *et al.*, 2005). L'eau s'évapore et les produits chimiques sont fixés dans les parois cellulaires du bois. Ces produits assurent la protection du bois contre les insectes et la pourriture et seront utilisés dans plusieurs domaines tel que les poteaux des services publics.

1.3.2 Produits de préservation oléosolubles

Suite à leurs natures huileuses et hydrofuges, les agents de préservation sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les solvants organiques et l'alcool. On retrouve principalement la créosote et le PCP (pentachlorophénol). Cela représente un avantage du point de vue stabilité dimensionnelle du bois en service ainsi que la réduction de fendillement du bois. L'utilisation de ces agents de préservations mis à part leur efficacité en tant qu'insecticides, ils permettent la diminution d'usure mécanique qui

représente un avantage dans la fabrication des traverses de chemin de fer ainsi que les tabliers des ponts et ils protègent le bois contre les intempéries (ECCC, 2017).

La créosote est un terme général de distillat de goudron de houille, produit par la carbonisation à haute température (entre 210 et 335 °C) du charbon bitumineux (Felton et De Groot, 1996), qui est composé principalement d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont le naphthalène, le phénanthrène, le pyrène, le diphenyle et l'acénaphène (Becker *et al.*, 2001 ; Felton et De Groot, 1996 ; Jung *et al.*, 2013). Elle représente l'agent de préservation oléosoluble le plus utilisé depuis les années 1853 (Barry, 1978). Elle est soluble dans l'huile lourde. La créosote se présente sous forme d'huile organique visqueuse qui est la source de la couleur noire du bois traité et de sa forte odeur dégagée (Kiesse, 2013). L'injection de la créosote dans le bois se fait selon le procédé *Bethell*, appelé aussi procéder à cellule pleine, qui consiste à injecter 40 à 175 kg/m³ de créosote dans les traverses de chemins de fer (Jung *et al.*, 2013). Cette huile visqueuse attaque les champignons, les insectes et les xylophages marins et représente aussi un hydrofuge naturel. Elle est principalement utilisée dans la préservation des traverses de chemin de fer, des poteaux des lignes des services publics (électriques et téléphoniques) et du bois d'œuvre en construction industrielle. Malgré sa grande efficacité, l'application de la créosote a connu un déclin ces dernières années à cause de son effet néfaste sur l'environnement et la santé humaine (Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, 2013) et son utilisation est actuellement interdite proche et dans les zones urbaines.

1.3.3 Le Pentachlorophénol (PCP)

Le PCP est un composé phénolique chloré, qui fait partie des substances polluantes prioritaires selon l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA) ainsi que dans le monde. Il est généralement utilisé comme un produit de préservation à base de pétrole,

depuis 1936 (Bowyer *et al.*, 2005). Le PCP est de formule chimique C_6HCl_5O . Le tableau 1.1 synthétise les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ce dernier. Il se caractérise par une couleur brunâtre à blanc lorsqu'il est pur et il a un pouvoir fongicide, bactéricide, herbicide, molluscicide, algicide et insecticide. En 1950, le PCP a été homologué aux États-Unis en tant qu'agent de préservation du bois à usage intensif en particulier pour les traverses de chemin de fer et les poteaux électriques (ERNC, 2017). Il est également employé dans l'imprégnation de fibres et de textiles et comme agent de transformation ou de synthèse dans des procédés industriels (INERIS, 2011). De nos jours, le pentachlorophénol est classé comme un produit à usage restreint vu son caractère toxique pour les humains et l'environnement (INERIS, 2011). Depuis les années 1987, il est de moins en moins utilisé dans plusieurs domaines sauf dans le secteur de préservation du bois pour les secteurs industriels.

Tableau 1.1 Propriétés physiques et thermiques du PCP (INERIS, 2011; NCBI, 2019)

Point d'ébullition	310 °C
Point de fusion	191 °C
Masse moléculaire (g/mole)	266,323
Température d'auto-inflammation	Non inflammable
Masse volumique	1,978 g/ml
Pression de vapeur	2×10^{-3} Pa à 20 °C
	$1,47 \cdot 10^{-2}$ Pa à 25 °C
Viscosité	4–14 mm ² /s à 40 °C

1.4 La créosote

1.4.1 Propriétés chimiques

La créosote est de numéro d'enregistrement unique auprès de la banque de données chimiques (CAS-8001-58-9). C'est un dérivé de la carbonisation du charbon bitumineux à haute température (Gallego *et al.*, 2008 ; Kim *et al.*, 2016). Il existe plusieurs types de solutions de créosote mais seule la formulation qui suit la norme P1/P13 de créosote est actuellement approuvée par l'Association américaine de protection du bois (AWPA) pour l'utilisation dans les systèmes aquatiques (Dillon, 2006). Le produit de préservation à la créosote (P1/P13) est composé de 50 % de créosote de goudron de houille et 50 % de pétrole, la solution de créosote (P2) et la solution de créosote et d'huile de pétrole (P3) (ECCC, 2017). En plus, ce mélange de créosote peut contenir des additifs ou des épaississants de créosote telle que l'huile de naphthalène. Les intérêts de l'utilisation de ce mélange sont le coût moins élevé ainsi que la facilité de pénétration lors du traitement du bois vu sa viscosité plus faible comparé à la créosote pure. C'est un mélange complexe de 250 composés variables (Tableau A4 en Annexe) et d'après l'OMS (2004), le mélange peut contenir 1000 composés différents (Dillon, 2006). La préservation du bois à la créosote est utilisée dans plusieurs domaines : les traverses de chemins de fer (54 %), les pieux d'ouvrages marins (37 %) et les tabliers et la structure des ponts ainsi que les poteaux de lignes (9%) (Konasewich et Hutt, 1991).

Parmi les principaux groupes de composés de créosote, on trouve les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui représentent jusqu'à 97 % de la créosote (Kim *et al.*, 2016) et dont la structure comprend des cycles aromatiques condensés. Parmi les principaux HAP présents dans la créosote, on trouve le naphthalène, la quinoléine,

l'acénaphène, le dibenzofuranes, le phénanthrène, le benzo(a)pyrène, etc. (Jung *et al.*, 2013). Le benzo(a)pyrène est le composant le plus toxique, sa concentration ne doit pas dépasser les 50 ppm dans la créosote (Jung *et al.*, 2013; Melber *et al.*, 2004b). Les HAP sont des contaminants qui persistent même au niveau du sol et leur élimination nécessite beaucoup de temps et d'argent (Huang *et al.*, 2004). On trouve aussi les composés phénoliques à un pourcentage faible (1 à 3 %). Parmi les phénols, il y a les crésols, les xylénols et les naphthols (Melber *et al.*, 2004). Ces composés sont formés d'hétérocycles azotés dont les pyridines, les quinoléines, les acridines, les indolines et les carbazoles. Les hétérocycles peuvent également renfermer du soufre ou des benzothiophènes (Melber *et al.*, 2004). Ainsi, les hétérocycles représentent jusqu'à 7,5% de la créosote. Ces composés renferment de l'oxygène et des dibenzofuranes (Webb, 1990), les hydrocarbures aliphatiques (un seul cycle de benzène) tels que les benzènes, les toluènes ainsi que les xylènes (Figure 1.4).

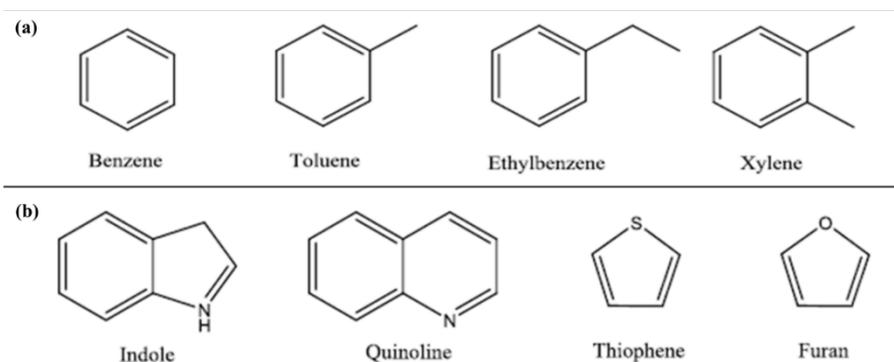


Figure 1.4 Composés BTEX (a) et composés hétérocycles (b) présents dans la créosote (Melber *et al.*, 2004).

1.4.2 Propriétés physiques et thermiques

La créosote est un composant qui se transforme à l'état gazeux à des températures très

basses (à partir de 180 °C) (Kim *et al.*, 2016). Elle est soluble dans les solvants organiques (dichlorométhane et toluène). Le Tableau 1.2 résume les principales propriétés physiques et thermiques de la créosote.

Tableau 1.2 Propriétés physiques et thermiques de la créosote (Melber et al., 2004).

Point d'ébullition	200 – 400 °C
Point de fusion	66 °C
Masse moléculaire	Variable (selon la composition)
Température d'auto-inflammation	500 °C
Densité	1,0 – 1,17 g/m ³ à 25 °C
Pression de vapeur	6 kPa à 20 °C
Viscosité	44 – 14 mm ² /s à 40 °C

1.4.3 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les HAPs sont des composés chimiques constitués de deux ou plus de cycles benzènes (C₆H₆) combinés (Haritash et Kaushik, 2009). Ces composés riches en carbone et hydrogène et leurs structures peuvent être linéaires ou en grappes (Figure A1 en Annexe). Ils se caractérisent par un critère hydrophobe. Leurs solubilités dans l'eau dépendent de leurs poids moléculaire (PM) (Tableau A1 en Annexe). Plus leurs PM augmentent, plus la solubilité dans l'eau diminue, le point de fusion et d'ébullition augmente et la pression de vapeur diminue (Patnaik, 1999). Le composé le plus volatile, on trouve le naphthalène. Ils existent deux groupes de HAPs ceux à faible poids moléculaire (inférieure à 4 anneaux benzéniques) et ceux à haut poids moléculaire (plus que 4 anneaux benzéniques) (Figure 1.5). Les HAPs à deux, trois et quatre anneaux

sont plus volatiles à basse température. Les HAPs sont des contaminants environnementaux très répandus et résultent de la combustion incomplète de la matière organique. Leurs propriétés physico-chimiques leur permettent d'être très mobiles dans l'environnement (air, sol, nappes phréatiques...). Les HAPs les plus légères sont considérés comme non problématiques et moins toxiques, sauf en contact et en interaction avec d'autres polluants (ozone, oxyde d'azote et dioxyde de soufre). Ils peuvent former des ions, des HAP nitro, des acides sulfuriques qui se caractérisent par une toxicité plus importante que les HAPs (Kim *et al.*, 2013). Ils existent plusieurs sources de ce xénobiotique telle que les ressources naturelles et anthropiques comme la combustion et les ressources mobiles (Dat et Chang, 2017; Howsam et Jones, 1998). Parmi, les plus importantes sources de production des HAPs on cite la combustion incomplète (pyrolyse des matériaux riches en carbone et hydrogène) tel que le bois (Grieken *et al.*, 2008), ainsi que les sites du traitement du bois à la créosote (Murphy et Brown, 2005). Le rendement en HAP dépend des conditions de combustion telle que la température, le temps de combustion, la vitesse de chauffage et le combustible.

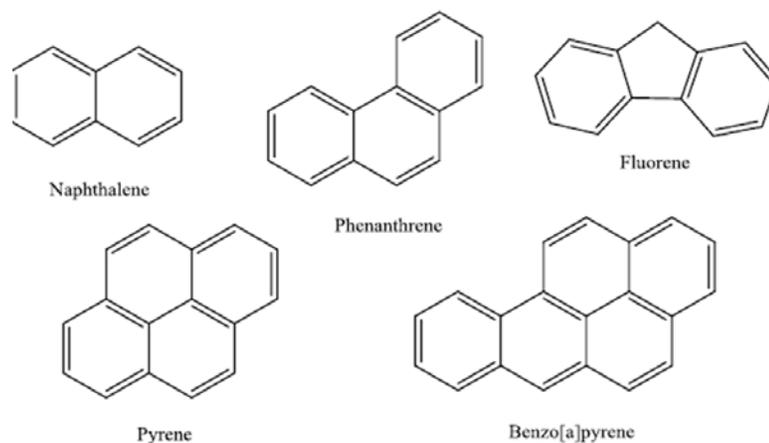


Figure 1.5 Structure des principaux hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans la créosote (Melber et al., 2004).

Ces HAPs dégagés dans l'environnement représentent une menace sur la santé et le bien-être des humains d'où le durcissement de la réglementation et les lignes directrices de différents pays. Dans la réglementation de la qualité de l'air, la concentration limite des HAPs est exprimée en nanogramme d'équivalence toxique par rapport au Benzo(a)pyrène par mètre cube (ng BaP-TEQ /m³) (Gregoris *et al.*, 2014, Dat et Chang 2017), qui est calculé selon l'équation (1.1) :

$$\text{BaP}_{\text{Et}} = \sum FET_n \times [\text{HAP}]_n \quad (1.1)$$

Avec :

$$\sum FET_n : \text{Facteur d'équivalence de toxicité}$$

$$[\text{HAP}]_n : \text{Concentration de HAP}$$

1.5 Procédés de préservation du bois

Afin d'appliquer les agents de préservations chimiques, pour retarder ou empêcher le fonctionnement des microorganismes, ils existent plusieurs procédés de traitement chimique du bois avec ou sans pression (Eaton et Hale, 1993), ainsi que les procédés de traitement thermique. La figure 1.6 montre le procédé de traitement avec pression: A) le bois non traité introduit dans un cylindre ; B) application du vide pour extraire l'air du bois ; C) introduction de l'agent de préservation dans le cylindre en présence du bois en maintien de sous vide ; D) une pression est appliquée pour forcer le préservatif dans les cellules du bois ; E) l'agent de préservation est pompé et un vide final est établi pour enlever l'excès du préservatif ; F) et finalement, l'excès de préservatif est pompé et le bois est enlevé du cylindre (Lebow 2010).

Selon la littérature, l'efficacité de traitements de préservation dépend de la qualité de l'agent de préservation ainsi que la rigueur de traitement. Le bois traité sous pression

est hautement résistant aux champignons et aux attaques d'insectes et des bactéries par rapport au traitement sans pression. Les procédés avec pression sont utilisés dans plusieurs secteurs tels que la fabrication de traverses, poteaux, pieux, bois du pont ainsi que le bois d'œuvre.

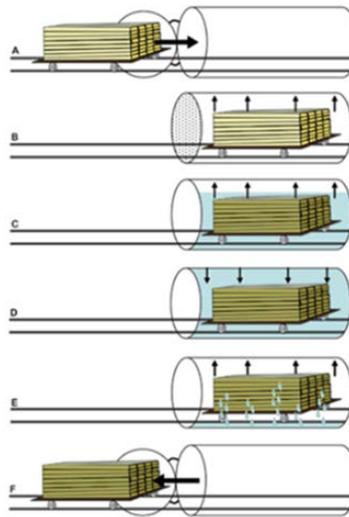


Figure 1.6 Représentation schématique du procédé de traitement du bois sous pression (Lebow, 2010).

Pour choisir le traitement adéquat, il y a plusieurs facteurs qui sont pris en compte selon l'agence de protection de l'environnement des États Unis adopté par le Canada : l'essence du bois, taille, forme, l'utilisation proposée, l'agent de préservation ainsi que les opérateurs et conditions auxquelles le matériau traité est exposé en service. Les trois procédés les plus populaires pour le traitement sont : 1) procédés à cellules pleines appelés aussi procédés Bethell utilisé depuis 1838, 2) procédés à cellules pleines modifiées et 3) procédés à cellules vides, appliqué pour avoir une meilleure pénétration avec une faible rétention de l'agent de préservation (Rowell, 2012). En Amérique du Nord, la méthode de préservation la plus utilisée pour le traitement du bois aux agents

de préservation huileux (créosote) est le procédé d'imprégnation sous vide. Dans le cas de la créosote, on s'intéresse au procédé à cellules pleines (Bethell).

Les méthodes de traitements du bois sont contrôlées par plusieurs normes et réglementations pour assurer la sécurité lors du traitement, maintenir la performance mécanique du bois en service et optimiser les quantités des agents de préservation administrés pour la protection de l'environnement lorsqu'il est en service tel que: la norme CAN/CSA O80-F08 (Association canadienne de normalisation. 2008).

L'étape de prétraitement est une étape clef pour une bonne pénétration et rétention de l'agent de préservation dans le bois. Une première étape d'épluchage qui consiste à enlever la partie extérieure du bois afin de faciliter le séchage du bois, éviter sa détérioration par les insectes et faciliter la pénétration de l'agent de préservation, (Figure 1.7). Une deuxième étape d'incision qui est un prétraitement utilisé pour les essences qui présentent une structure problématique à l'étape d'imprégnation par l'agent de préservation (essence de bois réfractaire). Ce procédé consiste, à faire des petits trous à faibles profondeurs afin de faciliter la pénétration du traitement et d'une manière homogène (Figure 1.7). En dernier, le séchage permet d'avoir une bonne distribution de l'agent de préservation (PBC, 2012). Ces différentes étapes sont suivies par une étape de conditionnement, juste avant l'application de l'agent de préservation, dans le but d'éliminer l'humidité du bois et de chauffer également le bois à une température de traitement plus favorable à la pénétration de l'agent de préservation. Ils existent plusieurs méthodes telles que la vaporisation et le vide (Pin jaune du sud), cuisson sous vide ou procédé Boulton (Douglas taxifolié) et séchage à la vapeur (les traverses de bois dur).

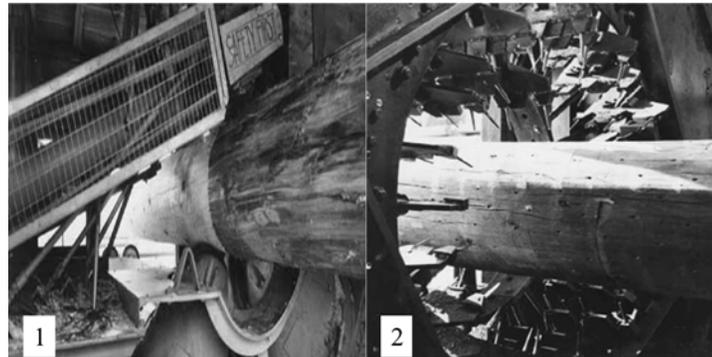


Figure 1.7 Procédés de conditionnement du bois avant traitement : 1) Epluchage de l'écorce intérieure par machine et 2) Incision du poteau du bois à l'aide d'une machine (Lowry, 2010).

L'agent de préservation utilisé doit répondre aux normes T1 de l'AWPA d'où elle exige que la température des agents de conservation de type huile lors du traitement ne soit pas supérieure à 100 °C. Dans le cas des agents de préservation à base d'eau et contiennent du chrome tel que l'ACC et le CCA, la température maximale de la solution est de 50 °C afin d'éviter la précipitation prématurée (MacLean, 1960).

Dans le cas des agents de préservation oléosolubles (la créosote), l'huile en question est chauffée entre 70 et 90 °C (PBC, 2012 ; Rowell, 2012). Tout en ayant rempli, une force de pression est appliquée afin de forcer la créosote à pénétrer dans le bois. Lorsque la quantité voulue est absorbée dans le bois, la pression est relâchée. Dans le cas de la créosote la rétention est entre 52,87 kg/m³ (25 ans) et 189,04 kg/m³ (dont 50% sont éliminés après 60 ans) pour une exposition à l'extérieure et en contacte du sol, et de 320 kg /m³ pour l'utilisation marine (Lebow, 2010). Le relâchement exercé force encore la créosote à pénétrer selon le procédé Rebond. Un dernier vide peut être appliqué pour éliminer la quantité de créosote excédentaire et minimiser l'égouttement (Figure 1.8.b).

1.5.2 Procédés à cellules pleines modifiées

Le procédé à cellule modifiée est le même que le procédé à cellules pleines. Il diffère seulement par la quantité du vide initiale et l'utilisation occasionnelle d'un vide final prolongé. Le procédé à cellules pleines modifiées utilise des niveaux de vide initial plus faibles. Le procédé à cellules pleines modifiées est couramment utilisé pour le traitement du bois d'œuvre avec des agents de préservation à base d'eau (Lebow, 2010).

1.5.3 Procédés cellules vides

Le but de ce procédé est d'avoir une meilleure pénétration avec une rétention faible de l'agent de préservation. Il existe deux procédés de cellules vides : procédé Lowry et procédé de Rueping. Ils utilisent la force expansive de l'air comprimé lors de traitement du bois. Ces deux procédés diffèrent seulement par l'introduction d'air dans le cylindre de traitement avant l'ajout de l'agent de conservation. Ces procédés sont fréquemment utilisés pour les agents de préservations oléosolubles (créosote).

Dans le procédé Rueping, appelé aussi processus de cellule vide avec air initial, une pression d'air est appliquée dans le cylindre pendant une demi-heure à une heure pour les essences résistantes (Lebow, 2010). Cette pression d'air est maintenue lors de l'introduction de l'agent de préservation dans le cylindre par l'intermédiaire d'une cuve de régularisation appelée aussi cuve de Rueping. La pression d'air utilisé varie entre 172 et 689 kPa selon la résistance du bois et la rétention nette de l'agent de préservation (Lebow 2010). À ce stade les cellules de bois sont imprégnées de pression d'air. Ensuite une pression élevée est appliquée pour permettre à l'agent de préservation de pénétrer contre la pression d'air dans les cellules du bois et un relâchement et un vide sont appliqués à la fin. Une partie de l'agent de préservation est expulsée du bois par l'air en expansion et 20 à 60% de la quantité brute injectée de l'agent de préservation sont récupérés en fin du procédé (Lebow, 2010).

Dans le procédé Lowry, communément appelé « procédé à cellules vides sans air initial », l'agent de préservation est introduit dans le cylindre de traitement en présence du bois à la pression atmosphérique. Une pression est appliquée suite au remplissage du cylindre. Les étapes de traitement sont les mêmes que celles décrites pour le procédé Rueping. Le procédé Lowry est très pratique et peut être installé dans n'importe quelle usine.

Lors du procédé Rueping ou Lowry on peut recourir à une étape supplémentaire : 1) le chauffage dans le bain d'expansion à un maximum de 104 °C lorsque la purge de l'huile de conservation est inadmissible dans le bois; ou 2) une vaporisation finale pendant une durée déterminée à un maximum de 116 °C avant le vide final (Lebow, 2010).

1.5.4 Autres méthodes par pression

Ils existent d'autres méthodes par pression qui sont moins répandus tels que le procédé par pression oscillante qui consiste à varier plusieurs cycles de vide et de pression. Il est principalement utilisé pour les agents de préservation salins tels que le CCA. Et on l'applique pour le bois à une humidité supérieure à 50 %. Le procédé à très haute pression est caractérisée par l'application des pressions qui atteint 7000 kPa. Et enfin, le procédé a basse pression dont le vide et pression appliqués est entre 1 et 2 atmosphères. Ce procédé est utilisé pour le traitement du bois en menuiserie extérieure (Bowyer *et al.*, 2005).

1.6 Procédés sans pression

Ils diffèrent des procédés avec pression par le degré de pénétration dans les cellules de bois ainsi que la rétention de l'agent de préservation et par conséquent le degré de protection varie. Ce dernier est faible lorsque le bois est en contact avec le sol ou dans des endroits très humides ainsi que lors des attaques par les termites. Parmi les

avantages de ces procédés est le faible cout. Cette méthode est utilisée principalement pour la menuiserie préfabriquée qui est à son tour peinte ainsi que les contenants qui sont en contact avec des aliments. L'utilisation de ce procédé est très limitée en Amériques du Nord. Les agents de préservation utilisés dans ce type de traitement sont hydrofuges contenant du cuivre oxygéné. Les agents de préservation à base d'eau sur des arbres vivants, humides ou semi-séchés sont aussi appliqués. Ils existent plusieurs procédés dont on cite : a) Procédés de trempage et trempage à froid, b) Procédés de trempage bref et c) Procédés de diffusion.

Le protocole consiste 4 étapes : 1) Préparation de la surface d'application par brossage ou trempage rapide; 2) Imprégnation à froid dans des huiles de conservation ou des solutions de préservation aqueuses (imbibition préalable du bois par une huile de préservation à faible viscosité pendant plusieurs heures ou jours); 3) Diffusion avec des préservatifs aqueux (l'agent de préservation diffuse avec l'eau présent dans le bois) et 4) Un traitement sous vide finale est appliqué (Bowyer *et al.*, 2005).

1.7 Mode de fixation des composés organiques dans le bois

L'agent de préservation est fixé à l'intérieur des cellules de bois à la suite de la variation de pression un sous vide est appliqué au début (70 kPa) afin de retirer l'air et l'eau du canal médullaire des cellules de bois, suivit d'une pression supérieure à 1040 kPa pour forcer l'agent de préservation à entrer dans les vides créés dans le canal médullaire. Ce cycle de pression et de relâchement est la cause d'absorption de l'agent de préservation par le bois. Lors du relâchement à la dernière étape de traitements, la pression à l'intérieur du canal médullaire est supérieure à la pression environnante ce qui entraîne l'expulsion de l'agent excédentaire. Ce phénomène est appelé aussi « Kick-Back » (MacLean, 1935).

Les ingrédients actifs des produits de préservation et le bois vont établir des liaisons chimiques qui permet la fixation de l'agent de préservation à l'intérieur du bois. Cette fixation se fait à la suite de l'absorption du liquide, ce qui permet de former une couche sur la surface du bois grâce aux liaisons de Van der Waals.

La stabilisation est effectuée dans un autoclave où le bois est soumis à un cycle de vapeur (115 °C) et un cycle sous vide à 70 kPa pendant plusieurs heures. À la fin, il y aura un bois traité à une surface sèche et exempté d'huile excédentaire (CCB, 2019).

1.8 Lixiviation naturelle des composés organiques

Les HAPs ont une faible solubilité dans l'eau et s'associent à la matière organique du sol et les sédiments (Byss *et al.*, 2008). À la suite de la photo-oxydation de ces derniers, les HAPs deviennent plus solubles dans l'eau et se caractérisent par un passage facile vers les eaux souterraines (Melber *et al.*, 2004). La lixiviation maximale se fait au bout de 24 à 48h (Becker *et al.*, 2001). Les propriétés physico-chimiques des HAPs leur permettent d'être très mobiles dans l'environnement (air, sol, eau, etc.) (Kim *et al.*, 2013).

Parmi les composés les plus toxiques présents dans la créosote, il y a l'anthracène, le fluoranthène, l'acénaphène, le fluorène, le naphthalène, le chrysène, le pyrène et le phénanthrène (EPA,2008). Dans le cas des HAPs, le benzo(a)anthracène, le benzo(a)pyrène et le dibenzo(a, h)anthracène sont les plus toxiques et présentent un danger environnemental.

Il existe plusieurs facteurs qui influent le lessivage des HAPs du bois traité (Dillon, 2006) :

- Espèce, densité et superficie du bois : le lessivage varie d'une essence à l'autre telle que le cas du sapin Douglas et du pin, où le lessivage est inversement proportionnel à la densité du bois (Cooper, 1991). Lorsque le rapport surface/volume du bois augmente, le taux de lixiviation augmente à son tour.
- Formulation et taux de charge des agents de conservation : le taux de lixiviation augmente en fonction du taux de charge en agents de conservation (Cooper, 1991). L'effet du taux de charge est considéré faible comparé aux facteurs environnementaux (température et débit d'eau).
- Composés individuels des HAPs : la solubilité dans l'eau des composants de la créosote influence leur taux de lixiviation relatif de façon prévisible (Ingram *et al.*, 1982 ; Cooper, 1991; Whitarcar *et al.*, 1994). La lixiviation des HAPs de poids moléculaire plus élevé ayant 3 cycles ou plus est plus lente dans le bois. Ces HAPs plus lourds sont plus susceptibles de s'accumuler dans les sédiments que de rester dissous dans la colonne d'eau.
- Facteurs environnementaux : les HAPs totaux (16 HAPs) sont plus élevées dans l'eau douce que l'eau salée (de mer). Le taux de lessivage augmente avec l'augmentation de la température soit dans le cas d'eau douce ou d'eau de mer (Ingram *et al.*, 1982). Aussi, il est possible de voir que le lessivage est plus rapide pour les composés les plus solubles dans l'eau.
- Temps écoulé depuis le traitement (effet de vieillissement): Le lessivage avec les vieux bois traités est inférieur à celui avec un bois fraîchement traité dans l'eau de mer. Selon les travaux de Xiao et al. (2000), après 12 ans de service, le taux de lixiviation des HAPs (ou composés organiques) est réduit de 25 %. Ceci a été expliqué par plusieurs paramètres telles que la formulation de la créosote du départ, la rétention initiale, la méthode de traitement, le stockage, l'espèce et la densité du bois. D'autre

part, la concentration des HAPs peut diminuer dans le temps à cause de la présence des microorganismes qui dégradent les HAPs ainsi que la perte par volatilisation tel que le cas du naphthalène (Xiao *et al.*, 2000).

- La chimie de l'eau: la lixiviation des N-hétérocycles est élevée grâce au phénomène de protonation (une réaction chimique au cours de laquelle un proton (H⁺) est ajouté à un atome, une molécule ou un ion) comparée à celle des homocycliques. La protonation rend le composé plus disponible pour la lixiviation. Witicar *et al.* (1994) ont constaté que parmi les HAPs les plus présents à une concentration élevée dans le lixiviat recueilli de la créosote du bois traité est le phénanthrène. Le composant le plus présent dans la composition de la créosote est le naphthalène, connu par sa meilleure solubilité dans l'eau. Cela s'explique par le fait que le naphthalène peut être volatilisé avant son analyse suite à sa pression de vapeur relativement élevée par rapport aux autres HAPs (Whiticar *et al.*, 1994; Xiao *et al.*, 2000).

Les concentrations des HAPs peuvent être problématiques pour l'environnement et par conséquent sur l'Homme selon la réglementation sur la Protection des sols et la réhabilitation des terrains contaminés au Québec. Ces concentrations ainsi que les teneurs limites varient selon la vocation du terrain : Critère A pour les terrains agricoles, Critère B est la teneur maximale acceptable pour les terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle, ou les terrains à vocation commerciale qui sont situés dans des zones résidentielles; et Critère C concerne les terrains industriels à vocation commerciale située à un secteur non résidentiel (Tableau 1.3).

1.9 Impacts écologiques de la créosote

La créosote est un agent de préservation très toxique (Cooper, 1999 ; Jung *et al.*, 2013 ; Kent, 1990 ; Kim *et al.*, 2016 ; Melber *et al.*, 2004). Selon le National océanique and Atmospheric Administration, (2013), la concentration seuil, à laquelle peut apparaître

des effets nuisibles sur les sédiments marins, est établie à 2 mg/kg à l'état sec, alors qu'au Canada, la contamination atteint des concentrations totales des HAPs de 30 à 36 mg/kg (Kent, 1990).

L'exposition à la créosote peut causer des problèmes d'irritations cutanées, oculaires ainsi que des brûlures chimiques et des convulsions qui peuvent causer des troubles mentaux (ATSDR, 2012). La créosote se caractérise par un pouvoir cancérigène et tératogène (Zhang *et al.*, 2010) dû à la présence des benzo(a)pyrène, les HAPs majoritaires de la créosote (ATSDR, 2012 ; Kim *et al.*, 2016).

La présence des HAPs dans le bois traité à la créosote présente un danger pour l'environnement et une perte économique vu que c'est une ressource non recyclable en fin de cycle de vie. De nombreux problèmes qui touchent l'environnement sont engendrés par la lixiviation des agents chimiques qui se trouvent dans le bois traité à la créosote dont les HAPs, les furanes et les composés phénoliques. Les eaux de surface et les nappes phréatiques peuvent être aussi touchées (Coudert, 2013). Ainsi, puisque la créosote est majoritairement composée des HAPs qui sont difficilement biodégradables, les composants toxiques vont persister dans les sols (Smith, 2010).

Les HAPs les plus toxiques sont celles à un poids moléculaire élevé qui sont les plus persistantes dans les sédiments. Les HAPs de faible poids moléculaire aussi représentent un danger environnemental et de santé suite à leurs réactions avec la lumière et le soleil ainsi qu'à d'autres composants formant d'autres produits qui sont plus toxiques et plus persistant dans l'environnement tels que les HAPs nitro et hydroxy (Anastasopoulos *et al.*, 2012; Baek *et al.*, 1991).

Ainsi, les HAPs sont des contaminants ubiquistes et persistants dans les sédiments marins, mais ils peuvent être dangereux suite au phénomène de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire, d'où l'effet direct sur l'écosystème (mortalité, réduction de

production et la croissance) (Yang *et al.*, 2010).

Il est important de mentionner que la toxicité des HAPs dans l'environnement, les sols et les sédiments marins ne peuvent pas être estimés suite aux mesures des quantités des xénobiotiques présentes vu les différents phénomènes présents dans la nature tels que l'interaction additive, la synergie et l'antagonisme avec d'autres contaminants présents dans le même environnement.

Tableau 1.3 Les valeurs limites tolérées, par le ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques au Québec, des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le sol (Beaulieu, 2019).

Les HAPs les plus problématiques	Critère A (ppm)	Critère B (ppm)	Critère C (ppm)
Naphtalène	0,1	5	50
2-Methylnaphtalene	0,1	1	10
1-Methylnaphtalene	0,1	1	10
Acénaphène	0,1	10	100
Acénaphylène	0,1	10	100
Anthracène	0,1	10	100
Phénanthrène	0,1	5	50
Pyrène	0,1	10	100
Fluorène	0,1	10	100
Fluoranthène	0,1	10	100
Benzo(k)fluoranthène	0,1	1	10
Benzo(b)fluoranthène	0,1	1	10
Benzo(a)pyrene	0,1	1	10
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,1	1	10
Dibenzo(a,h)anthracène	0,1	1	10
Dibenzo(a,h)anthracène	0,1	1	10
Benzo(g,h,i)perylene	0,1	1	10

1.10 Méthodes d'élimination des déchets du bois traité

Les méthodes conventionnelles de gestion des déchets du bois en fin de cycle de vie sont l'enfouissement et l'incinération. Le bois éliminé seulement dans la province du Québec en 2011 représentait 415000 tonnes (Recyc-Québec, 2013a). Les déchets les plus problématiques sont ceux provenant des matériaux secs de la construction, la rénovation et la démolition.

1.10.1 Enfouissement

Dans le passé, la créosote est principalement disposée dans des sites d'enfouissement des déchets solides municipaux ou des sites des déchets industriels non dangereux (EPA, 2008). Cela représente un danger environnemental lié aux émissions des gaz à effet de serre, (dont 80 % du méthane produit lors de la décomposition de la biomasse enfouie), pollution des nappes phréatiques, des sols et des airs et humain (qualité du milieu). À partir de janvier 2006, les déchets du bois traités ont été considérés comme déchets dangereux qui doivent être éliminés dans des installations autorisées et réglementées (MDDEP, 2011, Cargouët *et al.*, 2018).

L'entreposage du bois fraîchement traité sur un sol nu représente une source primordiale de contamination du site. Dans le cas du bois traité par les agents de préservation de différentes compositions chimiques (organiques et inorganiques), le problème rencontré souvent est la contamination mixte des sites d'enfouissement, dû principalement aux interactions possibles entre les différents contaminants présents dans le bois (Coudert *et al.*, 2011, Reynier, 2012).

Selon les réglementations du Québec et du Canada, les sites d'entreposage suivent plusieurs normalisations, dont la norme 40CFR258.40, qui s'intéresse à la protection des eaux sous terraines (nappes phréatiques, etc...). Le lixiviat qui provient des cellules

d'enfouissement peut atteindre 60 cm vers le sol et cela représente un danger pour les nappes phréatiques (EPA, 2008). Afin de préserver ces derniers, il faut mettre en place des surfaces étanches (béton, asphalte).

Selon l'agence canadienne sur la protection de l'environnement, il existe 24 lieux au Canada contaminés par la créosote dans toutes les provinces, sauf l'Île-du-Prince-Édouard (LCPE, 1993), d'où la décision du ministère de l'environnement du Québec de bannir l'enfouissement de 60 % de la matière organique en 2020 (Recyc-Québec 2018) conformément au plan d'action 2011-2015 sur la gestion des matières résiduelles au Québec.

1.10.2 Incinération

L'incinération est une pratique très utilisée pour la gestion des déchets dont le but est de diminuer leur volume (Robichaud, 2014). C'est une méthode immédiate de traitement des déchets. D'une manière globale, l'incinération représente un danger environnemental à la suite de la production des gaz à effet de serre ainsi que d'autres composants toxiques dans l'atmosphère (Olivier, 2002). L'incinération à elle seule a contribué à la production de 710 kg des HAPs dans l'environnement en 2018 (ERNC, 2020). La température utilisée pour détruire la majorité des composés organiques pour ce procédé s'étend entre 900 et 1300 °C.

Selon les lignes directrices relatives à la gestion du bois traité à la créosote en 2011, l'incinération de ce dernier doit être contrôlée vu la forte production des HAPs, dioxines et furannes (Meite, 2007) lors de cette opération. L'incinération des déchets de bois traité à la créosote est soumise à des réglementations (articles 78/81/87 du règlement sur l'assainissement de l'atmosphère) (RAA, 2017) qui diffèrent d'une

province à l'autre et d'un pays à l'autre. Au Canada, l'incinération des déchets n'est possible qu'à la suite de l'approbation de l'organisme de réglementation provincial approprié (ECCC, 2017).

1.11 Méthodes de remédiation des déchets de bois traité aux composés organiques

La contamination du bois par les agents de préservation limite sa valorisation, et ce pour des raisons environnementales, réglementaires, sécuritaires, technologiques et économiques. Pour réutiliser la biomasse contaminée, il faut impérativement procéder à sa décontamination surtout que l'enfouissement de la biomasse traitée est interdit depuis 2020 et que l'incinération est contrôlée à cause des émissions polluantes dues aux agents de préservation. Les sections suivantes présentent les principales techniques de décontamination du bois traité à la créosote.

1.11.1 La bioremédiation

Elle est considérée comme la moins coûteuse et la plus écologique (Zhang, 2010). Cette technique permet d'éliminer ou de réduire la concentration de la créosote dans le bois, ou encore de transformer des composés toxiques en métabolites moins dangereux et moins complexes. Ces procédés font recours principalement à des champignons de pourritures blanches qui dégradent les matériaux lignocellulosiques et peuvent, ainsi, éliminer la créosote en 44 jours et plus (Polcaro *et al.*, 2008 ; Zhang, 2010). Il existe aussi des interactions positives entre deux souches qui à leurs tours peuvent augmenter l'efficacité de la biodégradation tel que le *Pleurotus ostreatus ostreatus* (*P. ostreatus*) et l'*Irpex lacteus* (*I. lacteus*) utilisées pour l'élimination des HAPs dans un sol contaminé (Haritash et Haritash, 2009).

Les algues et les champignons sont aussi capables de dégrader ces xénobiotiques (molécule chimique polluante et parfois toxique) par l'intermédiaire des enzymes

extracellulaires qui sont produites. Ces champignons sont capables de croître même sous des conditions de stress environnemental. La dégradation de la créosote est meilleure avec *P. ostreatus* que *I. lacteus* (Haritash et Kaushik, 2009). Parmi les enzymes utilisés pour la biodégradation des HAPs, il y a la lignine peroxydase (enzymes lignolytiques), l'oxygénase et la déshydrogénase. La biodégradation des contaminants dans les eaux usées et les solides dépendent non seulement du type de contaminants et des microorganismes indigènes présents, mais aussi des conditions environnementales existantes. Dans plusieurs études menées au laboratoire, certaines souches de microorganismes ont montré beaucoup de potentiel pour la dégradation des pesticides, des Biphényles polychlorés (BPC) et des HAPs (Samson, 1995).

Dans le milieu aquatique, la biodégradation des HAPs se fait par les herbes aquatiques dont *Typha spp.* et *Scirpus lacustris* qui sont utilisés pour la dégradation de phénanthrène (Haritash et Kaushik, 2009). Les plantes vont transformer les HAP en métabolites secondaires telles que l'acide 1-hydroxy-2-naphtoïque (HNA) qui est facilement dégradé par les bactéries (Machate, 1997).

Il faut noter que l'efficacité de ce traitement dépend des conditions environnementales telles que le pH, la température, l'oxygène, la population microbienne et le degré d'acclimatation (Haritash et Kaushik, 2009).

1.11.2 Remédiation mécanique

Le procédé utilisé est le sciage afin d'éliminer les zones de bois à forte concentration en créosote et valoriser la partie du bois non traité en madrier (Goyer, 1998). Les produits de sciure sont utilisés à des dimensions égales dans des pratiques sans réglementation (Goyer, 1998). Le sciage doit être fait en présence d'aspirateurs pour

des raisons de sécurité pour protéger l'employé et afin de minimiser les rejets dans l'environnement. Les résidus de sciage sont utilisés comme combustibles, ou bien envoyés dans des sites d'enfouissements protégés (Goyer, 1998).

1.11.3 Remédiation chimique

La créosote est composée de plus de 90 % des HAPs, l'élimination chimique de ce dernier peut se faire par adsorption par le charbon activé. Le charbon activé est caractérisé par une forte adsorption des hydrocarbures polycycliques et les composés halogénés (Suthersan, 1997). L'oxydation chimique des HAPs est également un moyen pour diminuer leur toxicité tout en modifiant leur structure en rendant les molécules biodégradables. L'oxydation chimique repose sur l'effet des agents oxydants tels que l'ozone (O_3), le Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et peut être combinée aux ultra-violets (Suthersan, 1997).

1.11.4 Remédiation thermique (Pyrolyse)

La pyrolyse repose sur le principe de dégradation de la biomasse à de hautes températures (200 – 600 °C) en absence d'oxygène (). La pyrolyse génère trois produits : une fraction solide (biochar), une fraction liquide (biohuile) et une fraction gazeuse (gaz non condensable).

De façon générale, il existe deux types de pyrolyse définis selon la température de pyrolyse, le temps de séjour et l'objectif de l'opérateur (rendement des produits de pyrolyse) (Tableau 1.4):

- *La pyrolyse lente*, appelée aussi la pyrolyse conventionnelle ou traditionnelle. C'est un traitement lent, avec un temps de séjour variant de 5 à 30 min et à des

températures relativement basses (200 – 500 °C) (Mohan *et al.*, 2006). La pyrolyse lente favorise la production du biochar aux dépens des biohuiles à des températures inférieures à 300 °C.

- *La pyrolyse flash ou (pyrolyse rapide)*, est un traitement thermique qui se fait à un temps de séjour très court de l'ordre de quelques secondes ou même inférieur à une seconde, à des températures élevées et inférieures à 600 °C (400 – 600 °C) (Bridgwater, 2003 ; Javaid *et al.*, 2010 ; Mohan *et al.*, 2006) et avec une vitesse de chauffage supérieure à 1000 °C/s (Mohan *et al.*, 2006).

Tableau 1.4 Les différents types de pyrolyse et la proportion de ses différents produits (Bridgwater, 2012).

Mode de pyrolyse	Conditions	Liquide	Solide	Gaz
Rapide	≈ 500 °C, court temps de séjour de la vapeur chaude ≈ 1 s	75%	12% char	13 %
Intermédiaire	≈ 500 °C, Temps de séjour de la vapeur chaude ≈ 10 – 30 s	50% 2 phases	25% char	25%
Carbonisation (Lente)	≈ 400 °C, durée de séjour de la vapeur longue des journées	30%	35% char	35%
Gazéification	≈ 750 – 900°C	5%	10% char	85%
Torréfaction (Lente)	≈ 290°C, temps de séjour de solide ≈ 10 - 60 min	0% – 5%	80% solide	20%

Le bois contaminé à la créosote a une concentration élevée en phénols et en composés aromatiques, qui sont des produits dangereux lors de sa combustion (Zhurinsh *et al.*, 2005). Selon la réglementation de l'agence canadienne d'évaluation environnementale (ACEE) sur l'identification des matières secondaires non dangereuses qui sont des déchets solides en 2014, le bois traité (exemple les traverses de chemin de fer) ne peut pas être utilisé comme combustible ou dans les installations de gazéification (Kim *et al.*, 2016), étant donné que lors de sa combustion, il y a dégagement de différents gaz toxiques tels que les furfurals, les dioxines, et les benzo(a)pyrènes, ainsi que le CO₂ et les méthanes (des gaz à effet de serre). Dans ce contexte, l'utilisation de la pyrolyse sera une alternative de valorisation très intéressante pour le bois traité à la créosote, notamment si l'objectif de la pyrolyse est la récupération de la créosote dans la fraction liquide (biohuiles) (Kim *et al.*, (2016), d'où l'importance d'optimiser les paramètres de pyrolyse du bois traité à la créosote pour un rendement élevé en biohuiles afin de piéger le maximum de créosote dans cette phase.

Le processus de pyrolyse du bois dépend principalement de ses composants essentiels (teneur en hémicellulose, cellulose et lignine et la température de leurs dégradations (Tableau 1.5). Selon la température, la granulométrie et le temps de séjour, différentes voies énergétiques sont distinguées (Tableau 1.5) (Diebold et Bridgwater, 1997; Jung *et al.*, 2013).

Tableau 1.5 Les principaux composants du bois et l'étendue des températures de dégradation thermique (Mohan et al., 2006; Le Roux, 2015; Royer et al., 2010).

Composants	Proportions dans le bois		Températures de dégradation pyrolytique
	Résineux	Feuillus	
Cellulose	41 – 46 %	42 – 49 %	240 °C – 350 °C
Iémicellulose	25 – 32 %	23 – 24 %	200 °C – 260 °C (rapide)
			130 °C – 194 °C (lente)
Lignine	26 – 31 %	20 – 26 %	280 °C – 500 °C
Extractibles	2 – 5 %	3 – 8 %	400 °C

Les produits de pyrolyse sont le biochar (Gray *et al.*, 2014), les biohuiles ou huiles pyrolytiques (Mohan *et al.*, 2006) et les gaz combustibles et leurs rendements dépendent des conditions du traitement (température et temps de séjour) (Tableaux 1.4 et 1.5) et des propriétés de la matière première (granulométrie, nature et composition). Le biochar est une fraction solide très riche en carbone (Gray *et al.*, 2014 ; Singh *et al.*, 2014). Il se caractérise par un pH supérieur à 7,6 en moyenne et qui peut augmenter en présence des températures élevées (Gray *et al.*, 2014). Sa structure poreuse permet d'avoir un caractère absorbant d'où son utilisation pour les traitements des sols comme adsorbants des contaminants organiques et minéraux (Singh *et al.*, 2014). Le volume des pores et la surface spécifique du biochar dépendent des conditions de sa pyrolyse (Gray *et al.*, 2014). Selon Antal et Gronli (2003), une température de pyrolyse entre 500 et 600 °C influence la surface et la concentration en radicaux libres du biochar.

Plus la température est élevée, plus la surface spécifique du biochar augmente (Gray *et al.*, 2014). Le biochar est utilisé aussi comme un élément fertilisant et permet d'améliorer les propriétés physiques du sol (Chan et Xu, 2009). Les huiles pyrolytiques sont de couleur brun foncé et ont une composition proche de la biomasse d'origine. Elles présentent un rendement de 75 % du bois anhydre. Elles sont principalement formées d'un mélange complexe de composés aliphatiques oxygénés et d'eau. Les biohuiles ont une viscosité de 40 à 100 cP (Diebold *et al.*, 1997). D'après l'agence internationale de l'énergie (IEABioenergy), elles ont une valeur énergétique de 17 MJ/kg, ce qui représente 42 % de la teneur en énergie du mazout (Bridgwater, 2003). La pyrolyse de la biomasse dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont discutés dans les sections suivantes.

1.11.4.1 Effet de la température

La température est un paramètre primordial lors de la pyrolyse et joue un rôle important sur la composition chimique et le rendement des produits pyrolytiques (Gómez *et al.*, 2018). Quelques travaux dans la littérature suggèrent que les risques des pyrolyses à des températures comprises entre 400 – 600 °C sont négligeables (Ledesma *et al.*, 2002). En contrepartie, d'autres chercheurs trouvent que la température lors de la pyrolyse joue un rôle important dans la formation des HAPs au niveau des produits de la pyrolyse tels que le biochar (Wang *et al.*, 2017). À des températures inférieures à 500°C, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu tels que la cyclisation unimoléculaire, la déshydrogénation, la désalkylation (remplacement d'un radical alkyle par un atome d'hydrogène) et l'aromatisation des polymères présents au niveau de la biomasse végétale (lignine et cellulose) (Keiluweit *et al.*, 2012). À partir de ces composés de dégradation des constituants du bois (H₂O, CO₂, CH₄, H₂S) qu'il y aura formation des

composés aromatiques (Keiluweit *et al.*, 2012).

Pour des températures supérieures à 500 °C, il y a la première étape de la pyrolyse qui consiste en craquelage partiel des composés organiques en radicaux instables, suivi d'une étape de pyrosynthèse (réaction secondaire). Les radicaux libres vont fusionner en formant des composés plus stables à des masses moléculaires faibles sous forme de HAPs (naphtalène). À la suite d'une élévation de la température au cours de la pyrolyse ces HAPs à faibles poids moléculaires vont subir des réactions Zigzag qui vont donner naissance à des HAPs à un poids moléculaire élevée (HAPs tertiaires) qui sont les plus toxiques (benzo(a)pyrène). Leur présence va être significative à des températures supérieures à 650 °C (Stein, 1978, Keiluweit *et al.*, 2012).

Plus la température augmente, plus le rendement en biohuile augmente (effet catalytique mineur) alors que celui du biochar diminue. Selon les travaux de Gómez *et al.* (2018) et Kim *et al.* (2017), le rendement en biohuile est meilleur à une température de 480 °C. La biohuile ainsi produite se caractérise par de bonnes propriétés physico-chimiques : une faible teneur en eau ; un rendement de 39,65 % en poids, un pouvoir calorifique supérieur de 19,23 MJ/kg et une forte concentration en composés phénoliques.

Dans le cas du biochar, le volume des pores et la surface spécifique dépendent fortement des conditions de sa pyrolyse (Gray *et al.*, 2014). Plus la température est élevée, plus la surface spécifique du biochar augmente (Gray *et al.*, 2014). Selon Antal et Gronli (2003), une température de pyrolyse entre 500 et 600 °C influence la surface et la concentration en radicaux libres du biochar (Gray *et al.*, 2014).

1.11.4.2 Effet de la granulométrie

La composition des gaz varie selon la granulométrie initiale de la biomasse. Seebauer *et al.* (1997) reporté qu'une diminution en CO, CO₂ et H₂ avec l'augmentation de la taille des particules alors que les quantités de méthane, éthane et propane sont proportionnelles à la taille de ces derniers.

La diminution de la taille de la biomasse est une pratique énergivore et non triviale suite à la nature de la biomasse (Wang *et al.*, 2009). Avec une granulométrie grossière, il y a un rendement élevé en biohuile et de bonne qualité (Seebauer *et al.*, 1997). Cela explique que la taille de la biomasse en pyrolyse a un effet sur la composition chimique et élémentaire ainsi que sur le rendement des produits de pyrolyse (Wang *et al.*, 2005, Garcia *et al.*, 2008 ; Shen *et al.*, 2009).

Le comportement des particules grossières est encore mal compris (Angin *et al.*, 2000, Wang *et al.*, 2005, Pütün *et al.*, 2007). Selon les travaux de Wang *et al.* (2005) et Onay et Koçkar (2006), il n'y a pas de variation des rendements de biochar, de gaz et de biohuile lorsque la granulométrie est supérieure à 5,25 mm. Cela s'explique par la structure cellulaire de la biomasse. Concernant la granulométrie entre 0,3 et 1,5 mm, il y a une augmentation des rendements, de biohuile, du biochar et des gaz de 12 à 14 %, 5 % et de 8 à 10 % respectivement (Wang *et al.*, 2005). Dans le cas du biochar, le rendement peut atteindre les 90 % pour une granulométrie entre 0,3 et 3 mm. Cela s'explique par des réactions interarticulaires entre les gaz et le biochar lors de la pyrolyse (Shen *et al.*, 2009).

La taille de la biomasse lors de la pyrolyse joue un rôle primordial sur la vitesse de chauffage (Wang *et al.*, 2009): les particules les plus fines sont chauffées instantanément alors que pour les plus grossières la vitesse de chauffage est plus lente. Cette vitesse de chauffage enlevée et instantanée favorise la formation des produits

volatils par rapport à la carbonisation (Wang *et al.*, 2009). L'augmentation de la taille des particules est accompagnée par une diminution du rendement de biohuile dû à l'augmentation des réactions secondaires (Wang *et al.*, 2009).

La composition chimique de la biohuile varie selon la taille des particules. Wang *et al.* (2009) constate que ces différents composés diminuent avec l'augmentation de la taille des particules dont les composés volatils (hydroxyacétaldéhyde, acide formique et le méthane), l'eau, les composés organiques (acide acétique, acétol, acide propanoïques), les phénols, les furanes, les composés à base de sucres (lévoglucosane, poly aromatique) et les oligomères qui sont des dérivées de la lignine insoluble dans l'eau (. La granulométrie influence aussi la teneur en eau et la viscosité de la biohuile produite (Wang *et al.*, 2009).

1.11.4.3 Effet de l'essence du bois

Selon l'essence du bois (Tableau 1.4), on retrouve une composition différente en cellulose, hémicellulose, lignine et extractibles (Felton et De Groot, 1996). De façon générale, les traverses de chemin de fer sont fabriquées à partir de feuillus durs (Chêne (*Quercus*), Érable (*Acer*), Frêne (*Fraxinus*), etc.) ou à partir du sapin de douglas (*Pseudotsuga menziesii*). Lors de la pyrolyse, il y a plusieurs réactions chimiques suite à l'exposition de ces derniers à l'effet de la température (Kiesse, 2013). Une réaction de déshydratation et de formation de résidus solides accompagnées de produits volatils entre 250 et 280 °C. Concernant la décomposition de la cellulose à des températures supérieures à 280 °C, il y aura la formation de lévoglucosane (Kiesse, 2013). La dégradation des hémicelluloses (qui sont des composés instables lors d'un traitement thermique) produit des furfurals et de l'acétaldéhyde qui jouent un rôle important dans l'initiation des réactions de pyrolyse (Kiesse, 2013). La lignine est le composé le plus

stable thermiquement, et le plus difficile à décomposer. Elle se décompose entre 110 et 400 °C (Kiesse, 2013).

1.11.4.4 Effet de la concentration des composés organiques lors de la pyrolyse

Le traitement des déchets créosoté doit répondre à la norme relative à l'incinération de ces déchets tel que cités dans les articles 78/81/87 du règlement sur l'assainissement de l'atmosphère (RAA, 2017). Le principe du traitement consiste à éliminer les hydrocarbures en utilisant des températures élevées (Becker *et al.*, 2001; Colombano *et al.*, 2010).

Peu d'études ont regardé la pyrolyse du bois contaminé à la créosote en utilisant des réacteurs à lit fluidisé (Jung *et al.*, 2013) ou à lit fixe (Kim *et al.*, 2016). Selon ces chercheurs, au cours du processus de pyrolyse, la majorité des composants de créosote est censée se trouver au niveau des biohuiles, étant donné leur caractère volatil en présence de température élevée (Jung *et al.*, 2013). Cela dit que le traitement du bois contaminé doit se faire dans un contexte d'optimisation du rendement de biohuiles afin de piéger la majorité des composants dans cette phase, que la séparation de la fraction créosotée du reste de biohuiles (fraction non créosotée) (Jung *et al.*, 2013). Toutefois, la pyrolyse du bois contaminé est un phénomène très complexe, étant donné la présence de produits chimiques toxiques et en absence des informations nécessaires de son comportement thermique et des phénomènes chimiques qui peuvent avoir lieu au cours de sa pyrolyse. Ainsi, l'optimisation des paramètres de pyrolyse du bois contaminé à la créosote représente un défi important dans le présent travail.

Plusieurs travaux ont porté sur l'optimisation des paramètres de pyrolyse de la biomasse pour un rendement élevé en biohuiles. Bridgewater *et al.* (2012) ont trouvé le meilleur rendement à une température modérée de l'ordre de 500 °C et à un temps de résidence de vapeur très réduit dans le réacteur (inférieure à 2s), ce qui minimise les

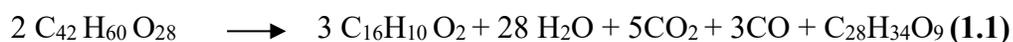
réactions secondaires telles que le craquage des gaz (Ingram *et al.*, 2007). Par ailleurs, les travaux d'Ingram *et al.* (2007) ont conclu que la production des biohuiles est optimisée à une température située entre 425 et 557 °C. Ces mêmes chercheurs ont affirmé que pour optimiser la production des biohuiles, la granulométrie de la biomasse à l'entrée doit être comprise entre 1 et 3 mm pour un meilleur transfert de chaleur entre les particules (Bridgwater, 2012). Les particules de petite taille favorisent plus l'échappement des substances volatiles de la matrice d'où leur intérêt dans la pyrolyse rapide (Antal et Gronli, 2003).

1.12 Dégradation thermique du bois traité à la créosote

La pyrolyse se traduit par une augmentation de la température qui favorise la dégradation du bois et de la créosote donnant naissance à différents composants :

À une température supérieure à 96 °C, il y a un dégagement de fumée de la créosote (Felton et De Groot, 1996). Lors de la première étape de la pyrolyse, la composition organique de la biomasse d'entrée sera à l'origine de l'émission des gaz sous l'effet de la température, principalement CO₂ et CO (Eq. 1.2) (Felton et De Groot, 1996).

Selon Antal et Gronli (2003), la combustion du bois à 400 °C se fait selon l'équation suivante (Eq. 1.1) :



La composition en cellulose, hémicellulose, lignine et extractibles du bois varie d'une essence à l'autre (Felton et De Groot, 1996). De façon générale, les traverses de chemin de fer sont fabriquées à partir de feuillus durs (Chêne (*Quercus*), Érable (*Acer*), Frêne (*Fraxinus*), etc.) ou à partir du Sapin de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*). Lors de la pyrolyse du bois, il y a une réaction de déshydratation et formation de résidus solides accompagnées de produits volatils entre 250 et 280 °C. À une température supérieure

à 280 °C, il y a la formation de lévoglucosane, à la suite de la dépolarisation de la cellulose (Kiesse, 2013). La dégradation des hémicelluloses (qui sont des composés instables lors d'un traitement thermique) produit des furfurals et de l'acétaldéhyde qui jouent un rôle important dans l'initiation des réactions de pyrolyse (Kiesse, 2013). La lignine est le composé le plus stable thermiquement, elle se décompose entre 110 et 400 °C (Kiesse, 2013).

Le bois traité à la créosote se décompose en trois étapes: une première étape endothermique se fait entre 220 et 280 °C (Becker *et al.*, 2001) au cours de laquelle les températures sont très proches des températures d'ébullition (évaporation) des différents composants de la créosote : méthylnaphtène (245 °C), dibenzofurannes (287 °C) et le naphtalène (218 °C). Une deuxième étape exothermique entre 300 et 340 °C (Becker *et al.*, 2001) qui est la décomposition non oxydative au cours de laquelle il y aura une perte des molécules d'eau, du CO₂, et des hydrocarbures (Eq. 1.1).



Lors de la troisième étape de dégradation exothermique oxydante (380 et 400 °C), il y a la production de CO₂ (Becker *et al.*, 2001). L'évaporation de la créosote commence à partir de 180 jusqu'à 400 °C (Becker *et al.*, 2001). Les HAPs sont détruites à des températures supérieures à 540 °C et se transforment principalement en des molécules de H₂O et de CO₂ (Becker *et al.*, 2001). L'oxydation et la minéralisation de la créosote se produisent à une température maximale de 540 °C (Becker *et al.*, 2001).

Lors de la pyrolyse, à des températures moyennes entre 250 et 350 °C, il y a la récupération d'une grande proportion des HAPs ayant une masse moléculaire faible et une pression de vapeur entre 10,4 et 12,3 Pa tels que les pyrènes et les anthracènes (Kim *et al.*, 2016). Contrairement, à des températures élevées (500 °C), on récupère

plus de faibles proportions des HAPs ayant une grande masse moléculaire et une pression de vapeur inférieure à 11,5 – 10,6 Pa comme le benzopyrène et le benzo(a)anthracène (Kim *et al.*, 2016).

Selon Jung *et al.* (2013), lors de la pyrolyse du bois créosoté, en utilisant un lit fluidisé, les principales HAPs présentes dans la fraction liquide sont : 1-méthyl-naphtalène, biphenyle, acénaphthène, dibenzofurane, fluorenes, phénanthrènes, anthracène, fluoranthène et pyrènes (Tableau 1.5). Ainsi, la concentration des métaux est très faible 3,4 ppm de Sodium et 8,7 ppm de Magnésium (Jung *et al.*, 2013).

1.13 Valorisation du bois traité

D'après la littérature, il y a plusieurs techniques et procédés de valorisation du bois contaminée à la créosote. Le Tableau 1.6 synthétise les avantages et les inconvénients de chaque piste de valorisation proposée.

Tableau 1.6 Propriétés physico-chimiques des principales HAPs présentes dans les produits pyrolytiques (INERIS, 2005).

Composant chimique	Masse moléculaire g/mol	Température d'ébullition °C	Pression de vapeur	Dose limite tolérée
1- méthyl naphthalène	142,20	240	719,94 10^{-2} Pa	1 – 10 ppm
Biphényle	154,20	255	133 Pa à 71 °C	0,05 ppm
Acénaphène	154,21	279	0,282 Pa à 20 °C	0,8 ppm
Dibenzofurane	168,19	285	-	
Fluorenes	166,21	295	13 mbar à 146 °C 4 10^{-2} à 20 °C	< 5 ng/m ³
Phénanthrènes	178,23	340	0,091 à 20 °C	< 0,1 ng / m ³
Anthracène	178,23	341	3,6 10^{-4} 1,1 10^{-1} à 25 °C	< 0,1 ng / m ³
Fluoranthène	202,26	375 – 384	0,8 10^{-3} à 20 °C 1,2 10^{-3} à 25 °C	1 ng / m ³
Pyrènes	202,25	404	1,2 10^{-2} - 6,0	< 1 ng/ m ³

Tableau 1.7 Pistes de valorisation du bois traité.

Pistes	Avantages	Inconvénients
Valorisation énergétique ^{1,2} (Combustible des fours des cimenteries)	Lors de la combustion, il y a un dégagement des quantités faibles en dioxines non toxiques; Les fours à ciment se caractérisent par la détérioration des composés organiques	Coût très élevé du transport et collecte de la biomasse traitée ainsi que l'élimination des contaminants métalliques
Poteaux traités utilisés ¹ comme madriers	Réutilisation des bois traités dans les mêmes motifs s'ils sont encore intacts	-
Incinération ^{2,3} (Déchets de bois traités à la créosote)	Un gain d'énergie vu que le bois est traité avec un produit organique; Diminution des besoins en combustibles fossiles	Des cendres et des émissions toxiques qui doivent être contrôlées
Compostage ⁴	Méthode biologique à base de microorganismes adéquats à l'élimination des contaminants; Peu coûteuse et écologique	L'effet de la concentration élevée en contaminant peut avoir un effet sur le développement des micro-organismes
Fabrication des composites ²	Utilisation innovante; Nouveau produit	Traitement préalable

1. Goyer (1998); 2. Cooper (1999); 3 Solo-Gabriele *et al.* (1998); 4 Felton et De Groot (1996)

1.14 Objectifs et hypothèses de recherche

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel du procédé de la pyrolyse du bois contaminé à la créosote dans l'enlèvement et la concentration des HAPs dans la phase liquide. Plus spécifiquement, le projet vise à déterminer les effets de la température du procédé et de la granulométrie de la matière première sur la concentration des HAPs dans le biochar et les gaz.

Les objectifs spécifiques de ce projet sont :

Objectif 1 : Caractérisations thermochimiques et physiques du bois contaminé à la créosote. Ainsi que la détermination de la concentration initiale de la créosote dans le bois traité.

Hypothèse 1 : L'enlèvement de la créosote du bois et sa concentration dans la phase liquide lors de la pyrolyse dépend de la concentration initiale de la créosote dans le bois traité. L'optimisation des paramètres de pyrolyse dépend du comportement thermochimique, des propriétés physiques, chimiques et énergétiques du bois contaminé. La présence des composés aromatiques provoque l'augmentation des éléments de C, N et S, ce qui augmente la valeur calorifique. La présence de créosote augmente la teneur en cendres et en métaux. Une concentration élevée de créosote dans le bois créosoté.

Objectif 2 : Détermination, à l'échelle de laboratoire (Four), de l'effet de la température et de la granulométrie sur la composition et la concentration des gaz (HAPs) issus de la pyrolyse de bois créosoté (CG-MS).

Hypothèse 2 : La composition des gaz varie selon la température et la biomasse initiale. La décomposition du bois créosoté génère des gaz riches en hydrocarbures et en phénols ainsi que des gaz à effet de serre. La présence de la créosote est la source des HAPs.

Objectif 3 : Détermination de l'effet des paramètres de pyrolyse et de la granulométrie de la matière première sur le rendement et la qualité des produits de pyrolyse (biochar – gaz non condensable).

Hypothèse 3 : La granulométrie et la température de pyrolyse influencent le rendement en biohuiles. Le rendement des biohuiles augmente avec la diminution des tailles des particules étant donné que le transfert de la chaleur au niveau et à l'intérieur des particules sera plus important, ce qui facilite l'extraction des biohuiles sous forme de gaz condensables.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Matériel biologique

La matière première utilisée dans le présent projet a été fournie par l'Industrie de récupération de bois traité « TRED'SI », une compagnie de récupération de bois traités à l'échelle de la province installée au Québec depuis 1984. Trèd'si est basée sur la formule des 3RV (Réduction à la source, Réutilisation, Recyclage et Valorisation). Les déchets contaminés reçus sont des traverses d'un ancien pont en Gaspésie traitées à la créosote depuis 25 ans (Figure 2.1). Le bois déchiqueté a été initialement broyé à 12 mm à l'aide d'un broyeur à marteaux muni d'un aspirateur (SchutteBuffalo Hammer Mill, modèle 1320 ; numéro de série : S11-04-004) installé au CTRI. Ensuite un deuxième broyage à 1 mm a été effectué à l'aide d'un broyeur à couteaux rotatifs (Thomas-Wiley, model 4) installé au CTRI. Le matériel utilisé est un mélange de deux essences : Sapin de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*) et Pin gris (*Pinus banksiana*).



Figure 2.1 Photo du bois créosoté déchiqueté (biomasse initiale).

Le bois utilisé comme témoin négatif (bois non traité) est un mélange des deux essences (50/50) de Sapin de Douglas (*Pseudotsuga menziesii*) et de Pin gris (*Pinus banksiana*). Pour le témoin positif, la formulation commerciale de la créosote pure liquide (CAS.n°= 8001-58-9) d'une concentration du 50 000 µg/ml a été choisi.

La teneur en humidité a été mesurée selon la méthode conventionnelle pour la caractérisation de la biomasse initiale (bois) (ASTM E871). Elle a été calculée selon les équations suivantes (Eq. 2.1 et 2.2) :

$$M_{H_2O} = M_{humide} - M_{sec} \quad (2.1)$$

$$H\% = \frac{M_{H_2O}}{M_{sec}} \times 100 \quad (2.2)$$

M_{H_2O} : masse de l'eau

M_{humide} : masse humide

M_{sec} : masse sèche

H% : taux d'humidité

L'humidité du biochar a été calculée à l'aide d'un Computrac (Moisture and ash Analyzer MAX 5000XL, Arizona Instrument) en utilisant 5 g par essai et la température a atteint le 105 °C pour mesurer l'humidité et 600 °C pour la mesure de la quantité des cendres.

2.2 Dispositif expérimental

Un dispositif factoriel complet où les facteurs sont la température et la taille de la biomasse. Trois températures (300 °C, 400 °C et 500 °C) et trois granulométries (G1 : 2 – 2,8 mm; G2 : 1,4 – 2 mm et G3 : 1 – 1,4 mm) ont été utilisées. La granulométrie a été variée pour voir son effet sur l'élimination du contaminant, ainsi que pour augmenter le rendement des biohuiles (Shen *et al.*, 2009). Aussi, la température de pyrolyse pour voir son effet sur la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a été varié, vu que les HAPs se caractérisent par leurs températures d'évaporation, ainsi que l'optimisation des produits de pyrolyses (biochar et biohuile). Une caractérisation physico-chimique de la matière première a permis d'optimiser les paramètres de pyrolyse. Après pyrolyse, on a aussi caractérisé le rendement et la qualité des produits pyrolytiques (gaz et biochar) pour évaluer le potentiel de pyrolyse pour le traitement du bois contaminé. Finalement, les 18 HAPs prioritaires considérés problématiques ont été quantifiés. Ces derniers représentent environ 20 à 40 % de la teneur en créosote typique (Murphy *et al.*, 2005).

2.3 Procédés de traitement de bois créosoté

Ce travail a servi comme moyen de décontamination thermo-chimique du bois créosoté suivi par une étape d'activation du biochar récupéré de la pyrolyse initiale.

2.3.1 Procédés de pyrolyse

Le travail a été réalisé à une échelle pilote à l'aide d'un four prototype installé au CTRI (Figure 2.2). Le prototype est composé d'une trémie d'entrée, d'une vise de 120 cm de longueur contrôlée par un moteur pour déplacer la biomasse afin de subir le traitement thermique (300, 400, 500 °C), et d'une trémie de sortie pour récupérer le biochar produit. La durée totale de l'expérimentation par échantillon est de 7 h, dont 67 min temps de séjour à la température fixée. Deux condensateurs en série qui ont optimisé la condensation des gaz en biohuile à une température de 9 °C ont été mis en place. Ces condensateurs sont reliés, à leurs sorties, à des erlenmeyers pour la récupération des biohuiles. La biomasse à l'entrée était de 100 g et la pyrolyse a eu lieu sous un débit d'azote de 2 L/min pour créer une atmosphère inerte.

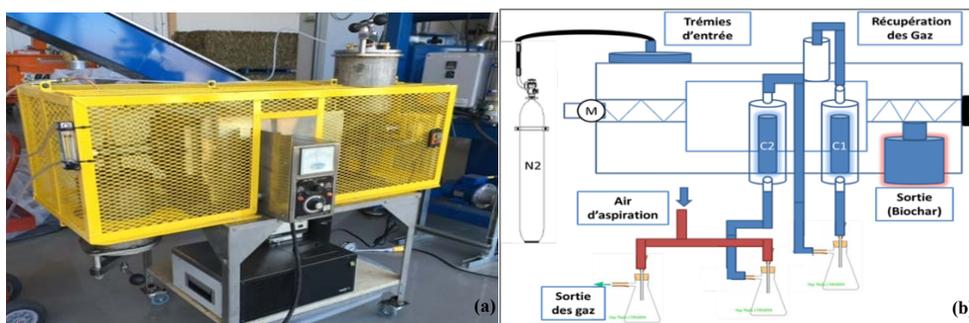


Figure 2.2 Prototype de four développé par le CTRI, (a) Photo du four installé au CTRI, (b) Schéma du prototype utilisé pour la pyrolyse.

La température a été variée afin d'optimiser les produits de la pyrolyse. Ce procédé permet de produire du biochar qui représente la fraction solide des biohuiles en

suspension liquide visqueuse, ainsi que des gaz qui représentent les gaz non condensables. Chaque traitement (granulométrie /température de pyrolyse) a été réalisé trois fois.

2.3.2 Procédés d'activation physique du biochar

Le biochar recueilli de la première étape, caractérisé par une forte teneur en HAP, a été activé dans le même prototype décrit précédemment en rajoutant un débit de CO_2 (Figure 2.3). Cette deuxième étape du procédé de traitement, l'activation physique du biochar, a eu lieu sous un débit de CO_2 à une température de $800\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 67 min. Le dioxyde de carbone (CO_2) représente l'agent oxydant qui a permis d'améliorer les propriétés physiques de la surface du biochar (maximiser la porosité) afin de permettre l'élimination des HAPs présents. De plus, la température élevée a permis de dégrader et évaporer le maximum des HAPs adsorbé à la surface du biochar.

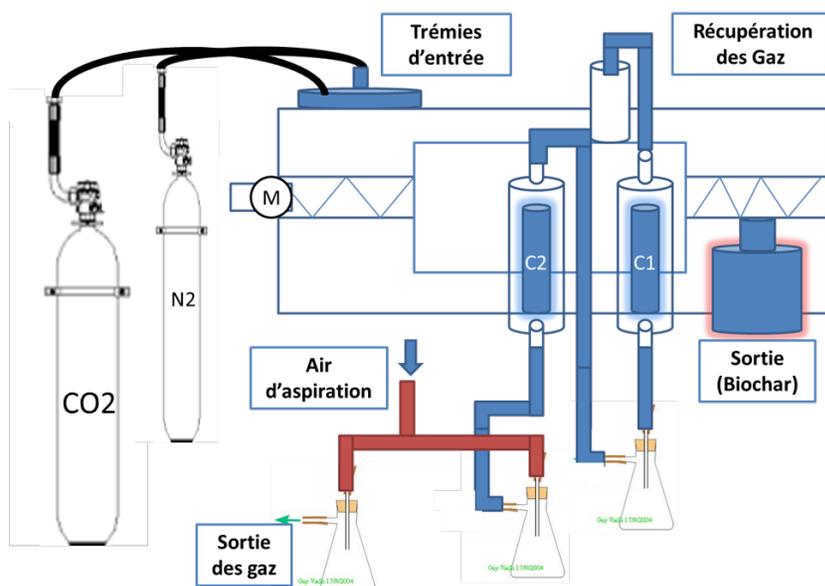


Figure 2.3 Schéma du prototype utilisé pour l'activation du biochar.

2.4 Caractérisation physique, chimique et thermique du bois traité

2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC/MS)

Afin de déterminer la cinétique de dégradation thermique, la nature et la quantité des gaz générés en fonction de la décomposition du bois créosoté, l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie de masse (GC/MS) a été utilisée (Becker *et al.*, 2001 ; Jung *et al.*, 2013). Cette méthode a été développée et adaptée au bois créosoté. Le but étant de déterminer le comportement thermochimique du bois contaminé, c'est-à-dire la cinétique de sa dégradation dont la température de décomposition de la biomasse (hémicellulose, cellulose et lignine) et de la créosote et la nature et concentration des gaz générés en fonction de la décomposition thermique.

2.4.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer l'effet de la température sur la décomposition de l'échantillon (Bouafif, 2009). Elle est basée sur la mesure de la masse de l'échantillon en fonction de l'augmentation de la température jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Dans le cadre de ce projet, la cinétique de dégradation du bois créosoté permet de déterminer l'intervalle de la température de la pyrolyse, où y il aura une dégradation de la majorité des composants organiques de la biomasse (cellulose, hémicellulose, lignine) et de la créosote (Jung *et al.*, 2013).

Pour la caractérisation de la biomasse créosotée et non créosoté ainsi que la créosote pure, l'ATG installée au CTRI (ATG NETZSCH STA 449 F5 Jupiter) couplé à un calorimètre différentiel a été utilisé (Figure 2.4). La variation du pourcentage de perte

de poids en fonction de la température entre 30 et 700 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C /min et l'hélium comme gaz de purge avec un débit de 50 ml/min afin d'éviter les réactions secondaires. La masse initiale de matière première (bois créosoté, bois non traité et créosote pure) était de 20 mg en utilisant une coupelle en céramique.



Figure 2.4 Appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG) couplé à la chromatographie en phase gazeuse (GC) et spectrométrie de masse (MS).

2.4.1.2 Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC/MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une méthode d'analyse quantitative et qualitative utilisée pour déterminer les proportions des contaminants et des composants présents dans un échantillon donné. C'est la méthode standard d'analyse de composants de la créosote ainsi que les gaz dégagés lors du procédé (MDDELCC, 2016). Elle est souvent couplée à l'analyse ATG. Sous l'effet de décomposition thermique du bois contaminé à la créosote, les gaz générés passent directement à la colonne de la chromatographie où ils ont été séparés et identifiés. Par la suite, ils ont été quantifiés par la spectrométrie de masse (Becker *et al.*, 2001 ; Jindo *et al.*, 2014 ; Jung *et al.*, 2013 ; Kim *et al.*, 2016).

L'utilisation de l'analyse couplée ATG-GC-MS a permis de comprendre la cinétique de dégradation du bois contaminé dans des conditions de pyrolyse, soit l'intervalle de température associée à sa dégradation massique et la température de décomposition de la créosote. De plus, la composition et la concentration des gaz en fonction de la dégradation thermique ont aussi été déterminées par la ATG-GC-MS.

L'identification et la quantification des différents gaz émis lors de la pyrolyse du bois traité à la créosote utilisant la GC-MS permettent de prévoir l'installation des systèmes de filtre des gaz au niveau de la cheminée d'échappement. Par conséquent, on s'assurera qu'il n'y a aucune fuite à la sortie et que la pyrolyse du bois créosoté n'aura aucun effet néfaste sur l'environnement.

Les paramètres de chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC/MS) utilisés dans cette étude sont présentés au tableau 2.1.

Un échantillon de 200 mg du bois traité à la créosote a été étalé sur le creuset du ATG. L'échantillon a été chauffé jusqu'à 700 °C à une vitesse de chauffage allant de 1 à 60 °C/min en utilisant l'hélium comme gaz porteur à un débit de 150 ml/min (Fisher *et al.*, 2002). Les gaz dégagés en fonction de la décomposition thermique de l'échantillon ont été identifiés et quantifiés par la GC-MS. Selon le comportement thermochimique, la température minimale de la perte massique était fixée et, par la suite, la température a été variée avec le temps de séjour pour optimiser la pyrolyse afin d'obtenir un rendement élevé en biohuiles.

2.4.2 Analyse élémentaire : C H N S

Les différents éléments : carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) ont été déterminés à l'aide d'un analyseur élémentaire (PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O) (Figure 2.5) afin de contrôler la pyrolyse. Cette technique se base sur l'oxydation de l'échantillon.

L'échantillon (1,5 à 2,5 mg et séché à 105 °C) est placé dans l'appareil de mesure, où il est en contact avec un couple de gaz inertes (l'étain (Sn) et l'hélium (He)). Une réaction d'oxydation par débits d'oxygène pur est déclenchée et il y a combustion de l'échantillon et de ses composants dans une chambre de combustion maintenue à une température de 975 °C. Ceci génère du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau (H₂O), du diazote (N₂) et du dioxyde de soufre (SO₂).

Tableau 2.1 Paramètres de Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC/MS) utilisés pour l'analyse des échantillons de bois traité.

Paramètres de Chromatographie en phase gazeuse	
Colonne	Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 mètres et d'un diamètre interne de 0,25 mm, de type DB-5 dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
Température initiale	35 °C
Débit constant	54,1 ml/min
Température de l'injecteur	250 °C
Volume d'injection	1 µl
1er palier de programmation	Taux : 20 °C/min Final : 115 °C
2e palier de programmation	Taux : 5 °C/min Final : 300 °C durant 4 minutes
Paramètres spectrométriques de masse	
Mode d'ionisation	Impact électronique quadripôle
Mode d'acquisition	Ions sélectifs
Ligne de transfert	300 °C

Ces derniers sont transportés à la colonne chromatographique où ils sont séparés, identifiés et quantifiés. La détection se fait par la lecture de la conductivité thermique caractéristique à chacun des gaz. Trois mesures ont été effectuées pour chaque échantillon. Pour déterminer la quantité d'oxygène, non détectable par cet instrument, une simple soustraction de la somme des proportions des éléments détectés donne la proportion d'oxygène, (Eq. 2.3) :

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S) \quad (2.3)$$



Figure 2.5 Analyseur élémentaire CHNS utilisé pour la mesure des compositions élémentaires.

2.4.3 Quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

La concentration des HAPs dans la biomasse initiale, ainsi que dans le biochar, a été mesurée en utilisant une extraction solide/liquide de type Soxhlet. C'est une extraction à chaud à l'aide du dichlorométhane (DCM), qui est le solvant organique de référence. L'extraction solide-liquide utilisée est inspirée de la méthode MA.400 – HAP 1.1 pour la détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (Québec, 2016). Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie était entre

0,5 et 20 ng/ μ l de HAPs. La quantification des HAPs a été faite dans trois étapes : 1) extraction des HAPs suivant la méthode de Soxhlet : Le ballon est rempli par 200 ml de DCM et il est mis dans une plaque chauffante. Cinq grammes de bois non créosoté et de 1g de bois créosoté ont été mis dans des cartouches en celluloses dans l'extracteur au-dessus du ballon. Une masse équivalente de sulfate de magnésium ($MgSO_4$) a été ajoutée pour enlever l'humidité dans l'échantillon et 500 μ l de l'étalon de recouvrement « surrogats » pour suivre le rendement (CHRYSENE-D12) de concentration de 200 ng/ μ l. Le cycle d'extraction des HAPs de l'échantillon consiste à chauffer le DCM jusqu'à l'évaporation. Ce dernier passe ainsi au niveau du siphon suivi d'une condensation au niveau du condenseur. Le condensat passe ensuite au niveau de l'échantillon et les HAPs sont solubilisés au niveau du DCM dans le ballon. Le processus dure 8 h et prend plusieurs cycles d'extractions. Plus le DCM est concentré, plus la coloration est foncée (Brunâtre) (Figure 2.6). Une fois extraits, les HAPs ont été concentrés dans des flacons ambrés en évaporant le DCM à un volume final de 1 ml avec un évaporateur rotatif sous vide de type « Rotavap ». Une dilution dix fois des échantillons a été effectuée avant leurs analyses par GC-MS. La quantification a été réalisée à l'aide de la méthode de GC-MS. La méthode de GC est d'un injecteur « splitless » et MS fonctionne dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs « full scan ». Pour chaque extraction, il y avait un contrôle positif qui était un mélange de HAPs (CRM47543) d'une concentration 50 ng/ μ l (Tableau A2 en Annexe) et d'un contrôle négatif là où il n'y a pas d'échantillons dans la cartouche à cellulose.

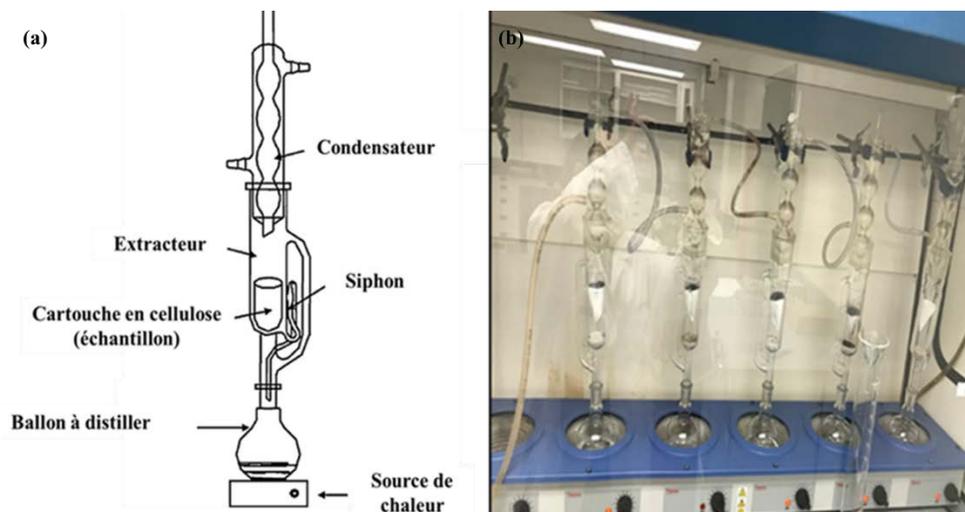


Figure 2.6 Dispositif de Soxhlet en série, (a) différentes parties du dispositif de Soxhlet (De Castro et al., 2010), (b) Photo du dispositif Soxhlet installé au CTRI.

À la suite de l'identification et la quantification des HAPs prioritaires (18 HAPs), des échantillons solides, le calcul de la concentration des HAPs contenus dans l'échantillon a été calculé selon l'équation (2.4) :

$$\text{Concentration} \left(\frac{\text{mg}}{\text{Kg}} \right) = ([\text{HAP}] * V * F) / Q \quad (2.4)$$

Avec

[HAP] : Concentration des HAPs contenus dans l'extrait injecté (ng/μl)

V : Volume final de l'extrait analysé (μl)

F : Facteur de dilution

Q : Poids d'échantillon analysé sur base sèche (g)

2.4.4 Analyse des métaux utilisant la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES, Agilent Technologies 4200 MP-AES) est une technique basée sur le couplage d'une torche à plasma, qui est un gaz atomique électriquement neutre, mais ionisé tel que le cas d'argon, et d'un spectromètre d'émission atomique qu'on utilise pour mesurer les métaux dans un échantillon sous forme liquide. Le principe a pour objectif l'excitation des métaux par le plasma à des températures pouvant atteindre 9726,85 °C, ces derniers émettent de l'énergie lumineuse à des longueurs d'onde spécifiques. L'intensité de la lumière émise est mesurée à l'aide d'un détecteur, et la concentration des éléments est déterminée en comparant les intensités lumineuses respectives de l'échantillon et des solutions étalons. L'instrument est composé de différents compartiments: le système d'introduction de l'échantillon, le système d'atomisation et d'excitation, le système optique et le système de détection. Les métaux analysés sont le potassium (K), le sodium (Na), le magnésium (Mg) et le calcium (Ca). Le but de cette technique est de déterminer la quantité des métaux présente dans le bois contaminé à la créosote afin de contrôler sa pyrolyse.

Pour chaque échantillon, 0,5 g de poudre a été soumis à une digestion (4 - 8h) avec 10 ml du mélange d'acide nitrique (HNO₃), d'acide chlorhydrique (HCL) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). La minéralisation acide est achevée lorsque toutes les particules solides sont complètement digérées dans le mélange. L'ensemble est dilué à 50 ml avec l'eau distillée, puis filtré à 0,45 µm et enfin analysé avec un spectromètre d'émission plasma-atomique micro-ondes (MP-AES).

2.4.5 Le pouvoir calorifique

La mesure du pouvoir calorifique des produits pyrolytiques a servi à déterminer la quantité d'énergie dégagée par rapport à la masse sèche ou humide. Il y a le pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion d'une unité de masse de produit et le pouvoir calorifique supérieur (PCS), à volume constant, qui représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'unité de masse du combustible. Cette grandeur s'exprime en kJ/kg. Le pouvoir calorifique inférieure du bois créosoté est mesuré lors de la caractérisation de bois créosoté. Le but de cette manipulation est de déterminer l'effet du contaminant et les conditions du traitement sur les caractéristiques de la biomasse initiale. Le pouvoir calorifique inférieure a été mesuré à l'aide d'une bombe calorimétrique (Calorimètre 6400 Pan) (Figure 2.7) selon la méthode MA. 108 – P.Cal. 1.1 (Québec, 2014).



Figure 2.7 Instrument de mesure de PCI à l'aide d'une bombe calorimétrique (Calorimètre 6400 Pan).

La méthode d'analyse est basée sur la méthode D 240 de l'American Society for Testing and Matériels, intitulé « *Heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by*

bomb calorimetry ». Lors de la mesure de PCI du bois créosoté et du bois pur, la biomasse est broyée finement. La masse de l'échantillon en pastille ne doit pas dépasser 1 g +/- 0,1 g. L'échantillon est mis dans le support au niveau de la tête de la bombe et une file d'allumages de 10 cm est mise en place, dont 2 mm qui touche l'échantillon entre les électrodes de la bombe. La bombe est installée dans l'instrument et on démarre l'essai. Donc le pouvoir calorifique est déterminé en brûlant l'échantillon dans la bombe calorimétrique contenant un excès d'oxygène sous pression et est calculé à partir de la variation de la température observée durant la combustion de l'échantillon. Trois mesures ont été effectuées pour chaque échantillon.

2.5 Calcul du rendement et caractérisation des produits de pyrolyse (biochar)

2.5.1 Bilan massique

Afin d'évaluer l'effet des paramètres de pyrolyse et de la granulométrie sur le rendement des produits de pyrolyse (charbon et gaz), il est important d'établir les bilans de matière. Les résidus solides et liquides ont été pesés, et la masse de gaz calculée par différence.

2.5.2 Analyse élémentaire : C, H, N, S

L'analyse élémentaire du charbon a été réalisée en utilisant l'analyseur CHNS selon le même principe expliqué dans la section précédente (2.4.2). Cette analyse a permis de déterminer la composition en C, H, N, S et O et par conséquent, la qualité des produits de pyrolyse et aussi d'évaluer l'effet des paramètres de pyrolyse et des propriétés du bois contaminé.

2.5.3 Teneur en humidité et quantité de cendre

La teneur en humidité a été déterminée en mesurant la perte de poids des échantillons de biochar après leur séchage dans un four pendant 48 heures à une température de 105 °C selon la norme ASTM D4442-92. La quantité de cendre dans le biochar a été mesurée selon la norme ASTM D1752-84, utilisée par l'International Biochar Initiative. L'humidité de l'échantillon ainsi que sa quantité de cendre ont été mesurés directement à l'aide d'un analyseur d'humidité et de cendre « *Computrac® MAX® 5000XL Moisture, Solids & Ash Analyzer from Ametek Brookfield* ». Un échantillon de 5 g du biochar a été introduit dans l'analyseur.

2.5.4 Mesure de surface spécifique

La surface spécifique du biochar a été mesurée selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Jindo *et al.*, 2014 ; Zhang *et al.*, 2011, Braghiroli, 2018) ainsi que la distribution des pores (micropores [$< 2\text{nm}$], mésopores [$2 - 50\text{ nm}$] et macropores [$>50\text{ nm}$]) (Sing et Williams, 2005). Cette méthode est basée sur la quantité d'azote absorbée par rapport à sa pression à température d'ébullition de l'azote liquide ($-196,15\text{ °C}$) (Sing et Williams, 2005) et sous pression atmosphérique normale. Les expériences ont été menées à l'aide d'un micromètre (Micromeritics ASAP 2460 Vac prep 061) (Figure 2.8).

Premièrement, l'échantillon de biochar activé a été dégazéifié sous vide pendant 48 h à 100 °C. Deuxièmement, l'isotherme d'adsorption de l'azote (N_2) a été mesuré pour obtenir la valeur de la surface S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) qui a été calculée utilisant le modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET), équation (2.5) :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.5)$$

Avec :

V = volume total de gaz absorbé à la pression mesurée P.

V_m = volume pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire de gaz.

P = pression relative

P₀ = pression saturante du gaz à la température d'absorption

C = une constante appliquée aux données d'adsorption d'azote pour la gamme appropriée de pressions relatives.

La distribution des tailles des pores a été déterminée par l'application de la théorie de la densité fonctionnelle en utilisant des isothermes d'adsorption de N₂.



Figure 2.8 Instrument de mesure de la surface spécifique « Micromeritics ASAP 2460 ».

2.6 Analyse statistique

Les propriétés étudiées ont été soumises à une analyse de variance à critère d'ANOVA au moyen d'un modèle linéaire généralisé. Les variables réponses sont le rendement et

les quantités des contaminants (concentration de la créosote, des métaux) dans les produits pyrolytiques (biochar). Les facteurs considérés sont : la température de pyrolyse et la granulométrie. Le modèle général est le suivant :

$$Y_j = \mu + E_j + G_k + \varepsilon \quad (2.6)$$

Où Y représente la valeur de la variable réponse, μ est l'effet général (intercepte), E est l'effet de la température de pyrolyse, G représente l'effet de la granulométrie et ε est l'erreur résiduelle.

Des comparaisons multiples ont été faites en utilisant le test de *Tukey* pour déterminer si les différences sont significatives entre les moyennes de différentes températures, et de différentes classes de granulométrie (α égale à 0,05). Les analyses ont été exécutées à l'aide du logiciel SAS (*Statistical Analysis System*) (SAS Institute Inc, Cary, NC, 2008).

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSION

Dans ce chapitre, les différents résultats obtenus seront interprétés et discutés par rapport à ce qui se trouve dans la littérature. Durant ce travail, trois séries d'expériences ont été réalisées : une première étape de caractérisation de la biomasse initiale (bois créosoté / bois non traité), une deuxième étape de caractérisation des produits de pyrolyse en fonction de la température de pyrolyse et la taille des particules. Et enfin, une troisième étape de détermination de l'effet de l'activation du biochar obtenu par pyrolyse sur la concentration des HAPs du biochar activé.

3.1 Propriétés physico-chimiques du bois contaminé au créosote et non contaminée

3.1.1 Analyse élémentaire (C H N S)

L'analyse élémentaire en CHNS et O du bois contaminé à la créosote et du bois non traité est présentée dans le tableau 3.1. Au niveau du bois créosoté, le pourcentage de carbone est plus élevé de 21,44 % que celui de l'échantillon non traité à cause de la présence de créosote riche en carbone. Ce résultat concorde avec celui de Jung *et al.* (2013) qui rapportent un pourcentage de 61 % de carbone dans le bois contaminé attribué principalement à la présence de la créosote.

Une légère augmentation de l'azote (N) et du soufre (S) a été observée et s'explique par la présence des HAPs, tel que les N-/S-hétérocycle, au niveau de la créosote (Janković et Janković, 2014; Rauch *et al.*, 2003). Une teneur élevée en humidité de l'ordre de 16,9 % (Tableau 3.1), mesurée dans la biomasse initiale (bois créosoté) a été constatée. Cette teneur en humidité est due à la présence de la créosote qui est un agent de préservation oléosoluble. Elle est aussi expliquée par la nature du bois utilisé pour les traverses des ponts. Ces derniers ont été entreposés à l'extérieur et exposés aux intempéries pendant 25 ans. De plus, une difficulté à mesurer l'humidité du bois traité à la créosote a été observée vu sa riche concentration en composés volatils. Pareillement, on a trouvé que le bois traité à la créosote se caractérise par un pouvoir calorifique inférieur élevé attribué à sa forte teneur en carbone.

Tableau 3.1 Analyse élémentaire du bois contaminé à la créosote et non traité.

Propriétés	Bois non traité à la créosote	Bois créosoté
%C	45,39 ± 0,38	55,12 ± 0,68
%H	6,42 ± 0,08	6,91 ± 0,24
%N	0,09 ± 0,02	0,24 ± 0,05
%S	1,13 ± 0,06	1,21 ± 0,06
%O¹	48,11 ± 0,44	36,52 ± 0,70
Teneur en humidité (%)	-	16,90 ± 1,61
Quantité du cendre (%)	-	0,22 ± 0,003
PCI (Mj/kg)	17,55 ± 0,32	20,63 ± 0,04

$$^1\%O=100-(\%C+\%H+\%N+\%S)$$

Le tableau 3.2 résume les résultats des analyses de variance de l'effet du type de bois (bois contaminé et bois non contaminé) sur les éléments chimiques. L'analyse de

variance montre des différences significatives de la composition élémentaire entre les deux types de bois (C, H et S) excepté pour le soufre (pas de différence significative entre les deux types du bois).

Tableau 3.2 Résultats d'analyse de variance de l'effet de la nature du bois sur la composition élémentaire (bois contaminé vs bois non contaminé).

Variabes	DDL*	Valeurs de F	Valeurs de P
C	1	420,35	<0,0001
H	1	30,01	0,0054
N	1	24,89	0,0075
S	1	2,26	0,2073

*DDL: degrés de liberté

3.1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de voir le comportement du bois et de la créosote sous l'effet de la température, une analyse thermogravimétrique a été faite pour le bois créosoté (le bois non traité a été considéré comme témoin négatif et la créosote commerciale pure comme témoin positive). La figure 3.1 présente la courbe de dégradation de la biomasse en fonction de la température et la dérivée primaire de la courbe ATG (DTG) représentant la vitesse et l'intensité de dégradation. L'allure de la courbe est similaire à une courbe d'ATG typique qui représente une décomposition thermique de l'hémicellulose, la cellulose et la lignine. Cette perte de masse représente la différence entre la masse instantanée et la masse initiale de l'échantillon à différentes températures variant de 35 à 600 °C.

Sur la courbe de dégradation du bois, on distingue quatre étapes selon ses composants essentiels : une 1^{re} étape d'évaporation de l'eau et des composés volatils (70 – 100 °C), une 2^{ème} étape de dégradation de l'hémicellulose (260 – 320 °C), une 3^{ème} étape de dégradation de la cellulose (320 – 400 °C) avec un maximum de perte de 64 % à 370 °C et une 4^{ème} étape de dégradation maximale de la lignine à 400 °C jusqu'à la stabilisation de la masse à une température de 657 °C avec une masse résiduelle de 16,7 % (Figure 3.1). Selon Jung *et al.*, 2013, la dégradation de la lignine se fait sur une large étendue de température à partir de 200 °C qui peut atteindre les 900 °C.

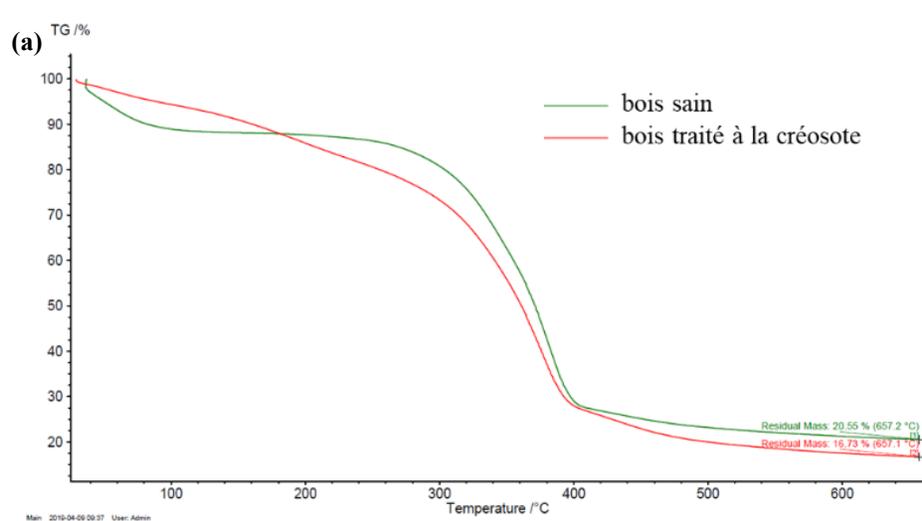


Figure 3.1 Courbes de dégradation massiques TG (a) et dérivés de la courbe TG (DTG) (b) des échantillons du bois créosoté (rouge) et bois sain (vert). Courbe de dégradation de la créosote pure (c).

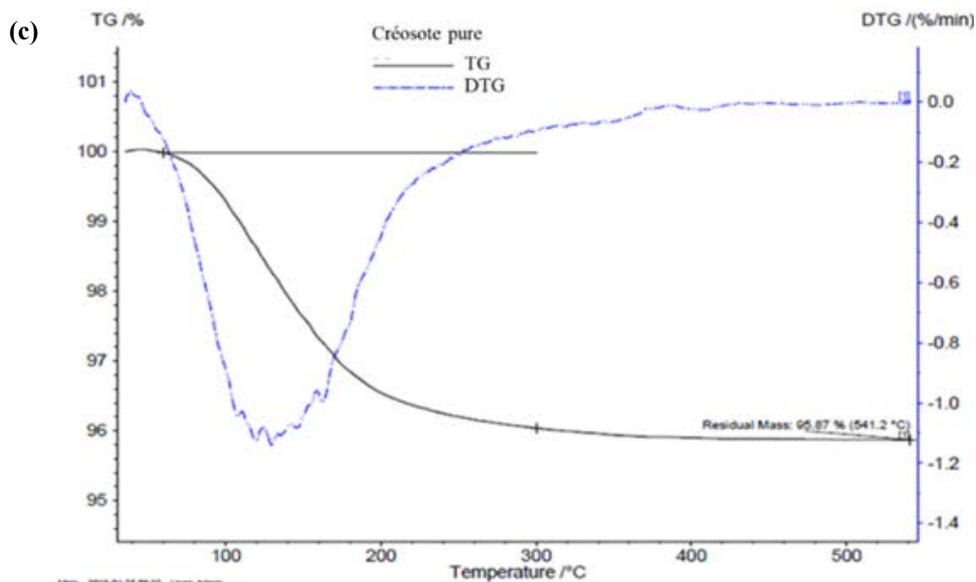
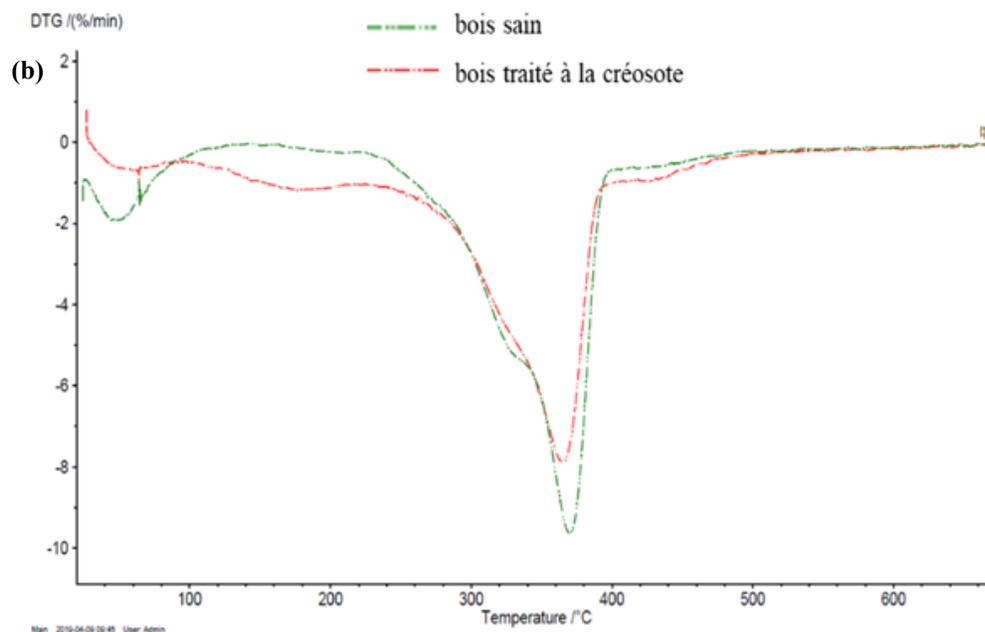


Figure 3.1 suite Courbes de dégradation massiques TG (a) et dérivés de la courbe TG (DTG) (b) des échantillons du bois créosoté (rouge) et bois sain (vert). Courbe de dégradation de la créosote pure (c).

D'après la figure 3.1.b et 3.1.c, la créosote se dégrade à 200 °C avec une diminution de 3,94 % par rapport à la masse initiale. 95,9 % de la masse de créosote restante a été trouvée à une température de 541 °C (Figure 3.1.c). La courbe de DTG représente un pic intense de la perte de masse. La dégradation de la créosote est observée entre 100 et 500 °C. Ceci est expliqué par la composition de la créosote qui est riche en hydrocarbures aromatiques polycycliques et selon les propriétés physico-chimiques de ces composés (Tableau A1 en Annexe). Selon les travaux de Janković *et al.* (2014) sur le comportement thermique de la créosote commerciale, une dégradation de 95 % de la créosote a été observée à 290 °C. Ainsi, le processus de décomposition est une évaporation probable sans transformation chimique (Janković *et al.*, 2014).

3.1.3 Analyse des éléments inorganiques

Le tableau 3.3 présente les différents éléments inorganiques présents dans le bois créosoté en mg/kg. Le scanne complet a été fait seulement pour le bois créosoté afin de détecter les différents contaminants présents. On constate à partir de ce dernier, une concentration élevée en fer (Fe) de 503,50 mg/kg ainsi qu'en sodium (Na) de 462 mg/kg et en calcium (Ca) de 467,67 mg/kg. Dans le cas de Fe et Na, on constate une augmentation de 69,5 % et de 2229 % par rapport au bois sain, respectivement. Cela est peut-être dû à la présence d'hétérocycles des HAPs dans la créosote. Ou bien, à la nature des attaches (boulons, tire-fond, anneaux fendus, disques de cisaillement et clous) utilisées lors de la construction du pont (CCB,2020). On retrouve aussi dans le bois créosoté du bore (44,6 mg/kg) et de la silice (44,6 mg/kg). En effet, le bore est mélangé avec la créosote pendant le traitement de préservation du bois qui agit comme un agent de retardement de feu. Alors que la présence de silice est due au fait que notre échantillon est un ancien pont qui était en contact avec le silice du sol, ainsi que du celui des sites d'entreposage.

3.1.4 Quantification des HAPs dans la biomasse initiale

La figure 3.2 présente la concentration des HAPs en mg/ kg de la biomasse contaminée pour différentes granulométries (G1, G2 et G3) ainsi que dans le bois non traité. L'objectif de ce test est de quantifier la concentration initiale en HAPs avant le traitement thermique parce que le bois peut perdre de la créosote dans l'environnement. plusieurs facteurs peuvent jouer sur la quantité des HAPs dans le bois créosoté au fils du temps tel que la lexiviation, la présences des microorganismes, la volatilisation et l'exposition aux intempéries (Becker *et al.*, 2001). Dans le bois sain, la concentration des HAPs est très faible (8,84 mg/kg). Parmi les HAPs présents on trouve : le naphthalène, le 2-methylnaphtalene, l'acénaphtene, le fluorene, le phénanthrène, l'anthracene, fluoranthene, le pyrene, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(k)fluoranthene et le benzo(b)fluoranthene à des pourcentages (Tableau 3.4) et concentrations différents (Figure 3.2). Pour le bois créosoté, la concentration des HAPs est tres élevé comparant à celle du bois sains cela est expliqué par la presence de la créosote. La somme des HAPs quantifié pour le bois créosoté est de 1232,74 , 6059 et 3899 mg/kg pour G1, G2 et G3 respectivement. Les mêmes HAPs que le bois sain ont été retrouvés, ainsi que ceux avec un point moléculaire élevé le (benzo(a)pyrène, l'indeno (1,2,3-c, d) le pyrène, le dibenzo(a,h)anthracène et le benzo(g,h,i)perylene).

Tableau 3.3 Quantification des éléments inorganiques dans le bois non traité et le bois contaminé à la créosote.

Élément inorganique	Bois non traité	Bois créosoté
Al	7,91 ± 0,70	15,43 ± 1,18
Ca	563,33 ± 10,26	467,67 ± 5,03
Fe	297,00 ± 31,24	503,50 ± 74,66
K	151,33 ± 2,08	20,57 ± 1,2
Mg	78,90 ± 1,51	34,20 ± 0,89
Na	19,83 ± 2,08	462,00 ± 13,00
Bore (B)	NA	44,6
Silice (Si)	NA	121

Le naphthalène est le moins présent en le comparant aux autres HAPs pour le bois sain ainsi que pour le bois créosoté (G1, G2 et G3), cela est expliqué par son caractère volatil (Becker *et al.*, 2001). Pour le HAPs le plus problématiques dans l'environnement et pour l'homme connue par son effet cancérigène, le benzo(a)pyrène est présent à une concentration de 7, 61 et 29 mg/kg pour G1, G2 et G3 respectivement.

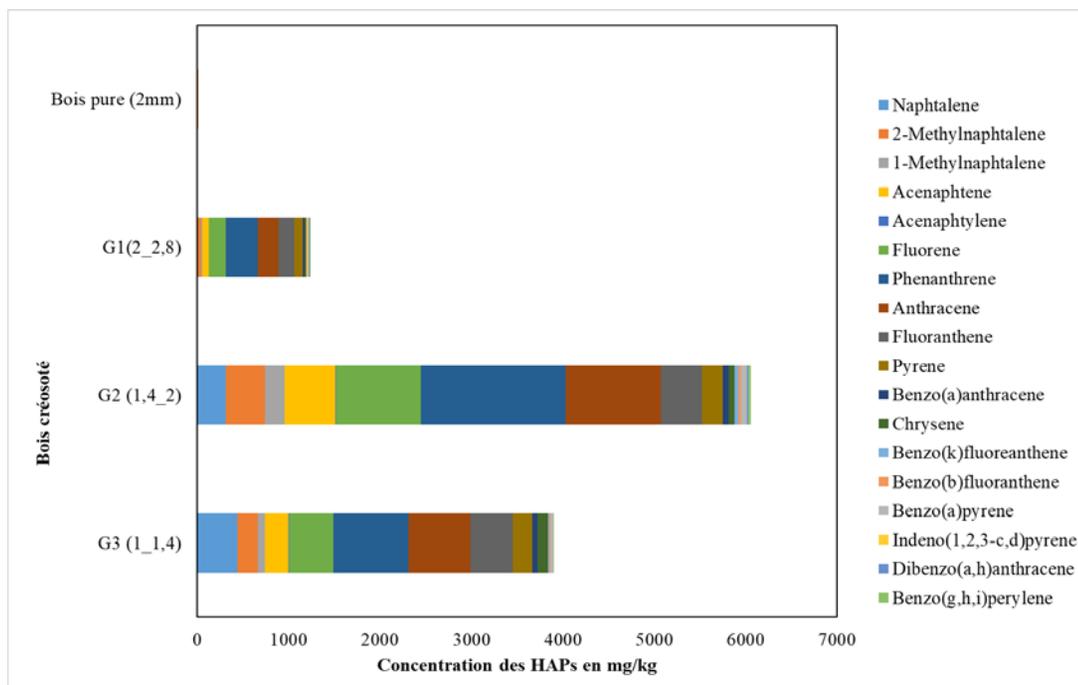


Figure 3.2 La concentration des 18-HAPs prioritaires (en mg/kg) présents dans le bois créosoté pour différentes granulométries, ainsi que dans le bois sain.

Vue que le benzo(a)pyrène est présent à une concentration de 100 mg/kg dans la créosote pure (ERNC, 2020). Je n'ai pas réussi à comparer mes résultats de quantification des HAPs dans la biomasse initiale avec ceux de la littérature qui ont travaillé sur la pyrolyse de bois créosoté dont je cite Becker *et al.* (2001), Kim *et al.* (2016), Jung *et al.* (2013) et Kim *et al.* (2018). Puisque dans leurs travaux, les concentrations des HAPs dans la biomasse initiale ne sont pas mentionnées.

3.1.5 Analyse des éléments présents au niveau des gaz lors de la pyrolyse (dégradation du bois créosoté) : analyse semi-quantitative (ATG-GC-MS)

La qualité des gaz émis lors de la pyrolyse du bois créosoté a été estimée en observant la composition des gaz pendant la dégradation du bois créosoté par l'ATG couplé à une analyse des gaz par GC – MS. Les résultats de l'ATG – GC – MS représentent les pourcentages des différents composants classés par famille : hydrocarbures

aliphatiques, hydrocarbures aromatiques monocycliques et hydrocarbures aromatiques polycycliques, exprimés en pourcentage par plage de température de pyrolyse : 300 – 350 °C, 350 – 400 °C, 400 – 450 °C et 450 – 500 °C (Figure 3.3). À des températures entre 300 et 350 °C, 87 % du gaz est composé d'hydrocarbures aromatiques monocycliques et 13 % d'hydrocarbures aliphatiques. Entre 350 et 400 °C, 89,9 % sont composés d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, 9,7 % d'hydrocarbures aliphatiques et 0,4 % d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Entre 400 et 450 °C, les hydrocarbures aromatiques monocycliques représentent 47 %, les hydrocarbures aliphatiques représentent 21 % et les hydrocarbures aromatiques polycycliques représentent 32 %. Entre 450 et 500 °C, les hydrocarbures aliphatiques représentent 26 %, les hydrocarbures monocycliques représentent 45 % et les HAPs représentent 29 %. Parmi les hydrocarbures aliphatiques monocycliques le furfural est le plus présent, dû à la dégradation de la biomasse initiale (Becker *et al.*, 2001), ainsi que le toluène et le benzène D6. Le furfural est le produit de déshydratation des carbohydate (Cellulose et hémicellulose) (Kiesse, 2013; Kim *et al.*, 2016). Pour les hydrocarbures aliphatiques, l'éthanol, les furanes et l'acide acétique ont été retrouvés.

La présence de ces derniers provient de la dégradation du bois à des températures supérieures à 280 °C avec un maximum à 400 °C (Becker *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2016). Parmi les HAPs détectés dans les gaz, on détecte seulement le naphthalène à partir de 400 °C et jusqu'à 500 °C. Ceci n'exclut pas la présence des autres HAPs, car ils peuvent être présents, mais à des concentrations inférieures à la limite de détection de l'instrument. À partir de ces résultats, on constate que les HAPs sont présents au niveau de la phase gazeuse à partir de 400 °C avec un maximum de 32 % entre 400 et 450 °C, suivi d'une diminution de 3 % des HAPs, qui est accompagnée d'une augmentation de 8 % des hydrocarbures aromatiques aliphatiques (Figure 3.3). Cette augmentation des hydrocarbures aromatiques aliphatique peut être expliqué par la dégradation des HAPs sous l'effet de la température. À part la numérisation des différents composés présents au niveau des gaz, l'évolution des HAPs en fonction de

la température de dégradation a été regardée (Figure 3.4). Les courbes de naphthalène et phénanthrène sont présentées par unité arbitraire et accompagnées des courbes de TG du bois créosoté.

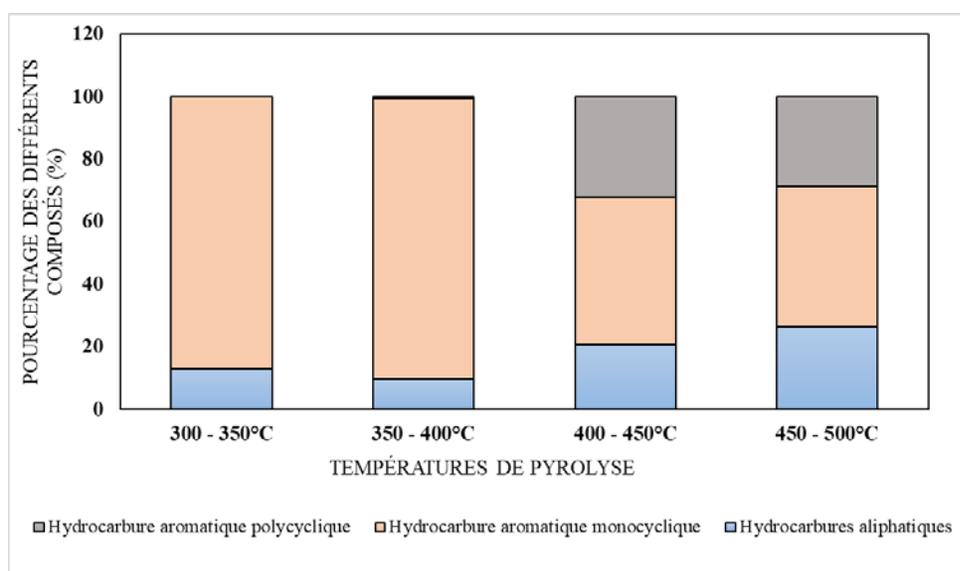


Figure 3.3 Les différents composés organiques présents au niveau de la phase gazeuse produite lors de la dégradation du bois créosoté par ATG-GC-MS.

Tableau 3.4 La composition en HAPs de la biomasse contaminée à la créosote et du bois non traité (exprimé en %).

HAPs	Granulométrie			Bois non traité
	G1 (2-2,8)	G2 (1,4-2)	G3 (1-1,4)	
Naphthalene	0,61	5,17	11,22	5,47
2-Methylnaphtalene	2,59	7,08	5,75	7,96
1-Methylnaphtalene	1,10	3,47	2,04	NA
Acénaphène	6,06	9,20	6,60	6,72
Acénaphylène	0,10	0,15	0,09	NA
Fluorene	14,59	15,29	12,44	17,54
Phénanthrène	28,74	26,11	21,10	31,72
Anthracène	18,39	17,22	17,43	6,34
Fluoranthène	13,88	7,40	11,87	7,21
Pyrène	7,76	3,87	5,54	3,73
Benzo(a)anthracène	1,59	1,00	1,45	1,24
Chrysene	1,11	1,02	2,87	1,62
Benzo(k)fluoreanthène	0,10	0,75	0,31	7,71
Benzo(b)fluoranthène	0,59	0,47	0,47	2,74
Benzo(a)pyrène	0,58	1,02	0,76	NA
Indéno (1,2,3-c, d) pyrène	0,85	0,09	0,00	NA
Dibenzo(a,h)anthracène	1,01	0,20	0,00	NA
Benzo(g,h,i) perylene	0,36	0,50	0,06	NA

À partir des résultats présentés dans la figure 3.4 et la figure A2 en annexe, on peut dire que le naphthalène et le méthyle-naphtène sont présents dans les gaz lors de la dégradation du bois non contaminé et il y a présence d'un pic à 350 °C avec la dégradation totale des composés du bois (hémicellulose, cellulose et une partie de la lignine). Dans le cas du bois créosoté, la quantité de méthyle-naphtène est cinq fois plus importante que celle du bois non contaminé et a un pic à 400 °C qui diminue à 500 °C, mais reste toujours élevé. Dans le cas du naphthalène, ce dernier est aussi présent lors de la dégradation du bois non traité, et ça, à une concentration quatre fois plus importante que le méthyle-naphtène à 320 °C.

La quantité de naphthalène est aussi cinq fois plus importante lors de la dégradation du bois créosoté à partir de 400 °C. Ces quantités importantes de méthyle-naphtène et de naphthalène dans le bois créosoté sont dues à la présence de la créosote. D'après les travaux de Janković et al. (2014) la décomposition de 95 % de la créosote est à une température égale à 290 °C qui consiste à la vaporisation des composés de la créosote dont on trouve les HAPs à poids moléculaire élevé. À savoir, la température d'évaporation du Naphthalène est à 218 °C et celle de méthyle-naphtène est entre 243 et 244 °C (Tableau A1 en Annexe).

3.1.6 Analyse semi-qualitative des HAPs-prioritaires présents dans la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse

Une analyse semi-qualitative des HAPs-prioritaires présents dans la phase gazeuse produite lors de la pyrolyse (Figure 2.2) de la biomasse créosotée a été effectuée à l'aide d'un GC-MS pour différentes granulométries entre 2 et 0,3 mm (Figure 3.5). L'analyse a été effectuée à différents niveaux du prototype de laboratoire de pyrolyse à 300, 400 et 500 °C pour vérifier l'utilité de l'installation d'un deuxième condensateur afin d'optimiser la condensation des gaz. Les gaz analysés ont été récupérés après 3 h de pyrolyse à l'aide de sacs à gaz. On constate une présence élevée de naphthalène à différents niveaux d'échantillonnage ainsi qu'aux 3 températures de pyrolyse.

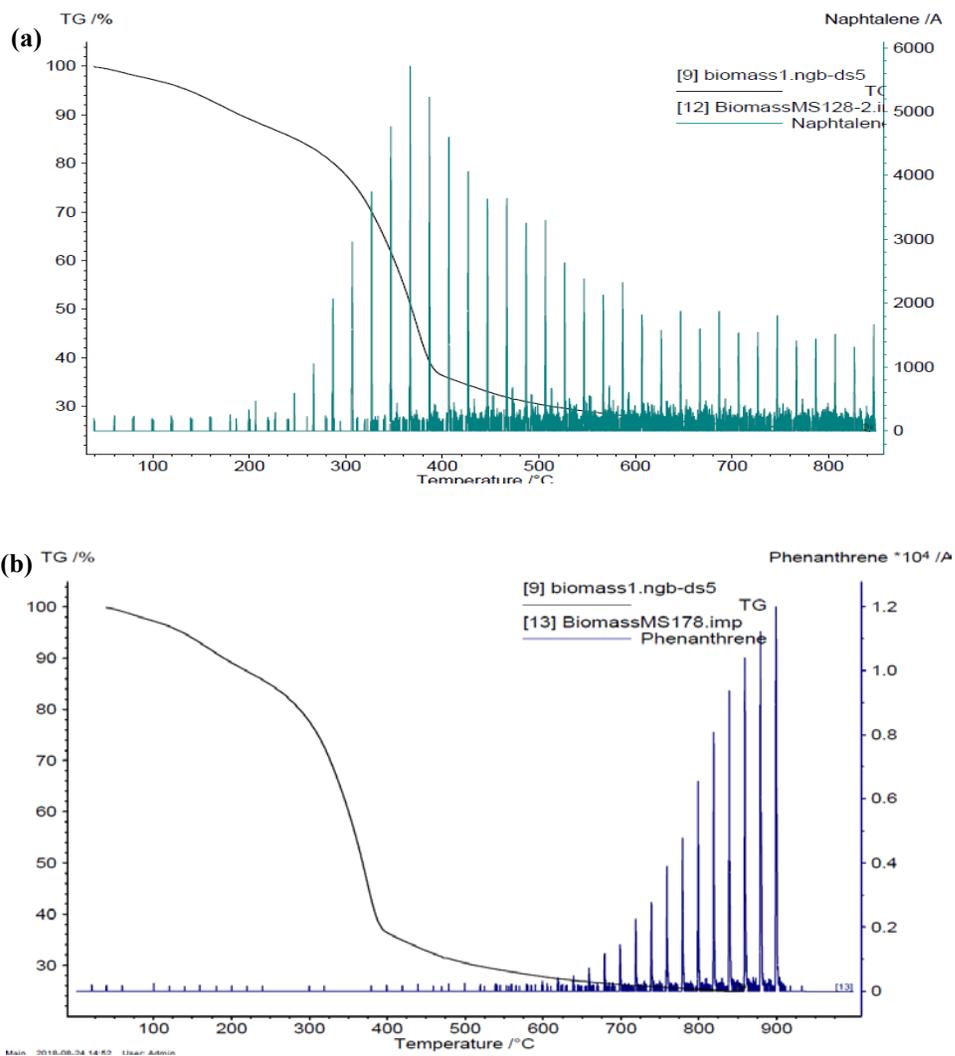


Figure 3.4 Profils des HAPs dans les gaz, en fonction de la température et de la dégradation du bois créosoté, analysés par ATG-GC-MS : (a) profil du naphtalène, (b) profil du phénanthrène.

La composition des gaz des HAPs à 300 °C représente un mélange plus hétérogène par rapport à ceux de 400 et 500 °C. Alors qu'après le deuxième condensateur et à la sortie, le pourcentage de naphthalène est plus important par rapport aux autres HAPs les plus problématiques. Pour les gaz à 400 °C et avant le premier condensateur, on trouve aussi un mélange gazeux hétérogène. Après le deuxième condensateur et à la sortie, on trouve 80 % de naphthalène, 10 % de 2-méthyle naphthalène et 5 % de 1- méthyle naphthalène accompagné de moins de 5 % d'un mélange d'HAPs ayant entre 3 et 4 anneaux aromatiques.

La présence de naphthalène et méthyl-naphthalène en grand pourcentage est expliquée par leur pression de vapeur élevée qui est de 12,3 et 8,3 Pa à 25 °C, respectivement (Kim *et al.*.,2016; 2018). Cette diminution peut être expliquée par le fait que les HAPs absents se sont condensés dans la biohuile. Au cours de ce test, on a aussi analysé les HAPs présents dans les biohuiles récupérées au niveau du premier et deuxième condensateur et à la sortie (Tableau A3 en Annexe). Les résultats démontrent des concentrations élevées de fluorene, phénanthrène, anthracène, fluoranthene et pyrène au niveau des premier et deuxième condensateurs ainsi qu'à la sortie. D'où l'intérêt d'utiliser deux condensateurs afin de diminuer la concentration des HAPs dans les gaz à la sortie du procédé de traitement thermo-chimique.

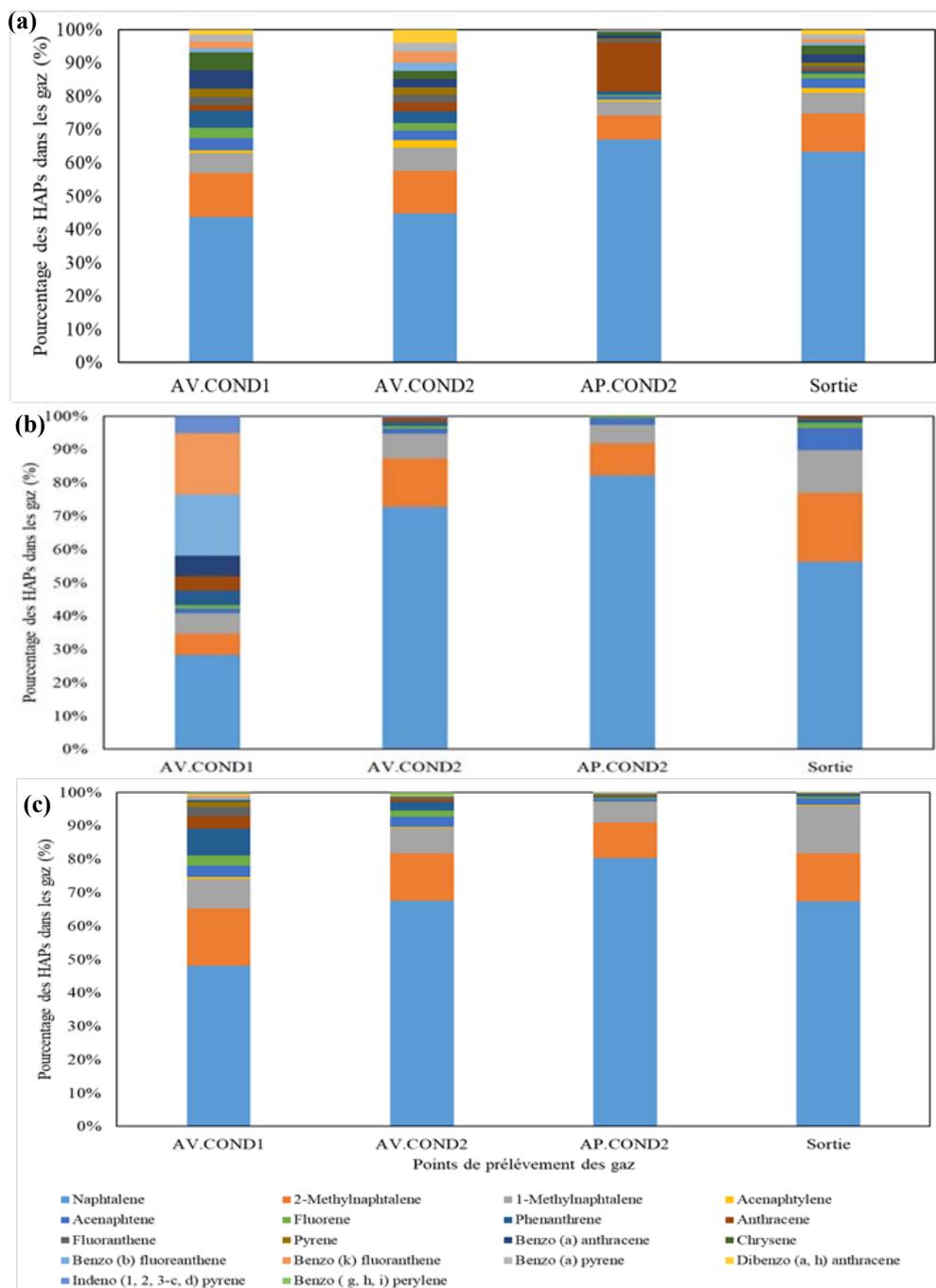


Figure 3.5 Analyse semi-quantitative des différents HAPs présents dans la phase gazeuse à la sortie du four à la suite de la pyrolyse du bois créosoté à des températures de (a) 300 °C; (b) 400 °C; et (c) 500 °C.

3.2 Caractérisation des produits de pyrolyse

3.2.1 Analyses de variance

Le tableau 3.5 résume les résultats des analyses de variance sur les effets des différents facteurs (température et Granulométrie) sur le rendement du biochar, la quantité des HAPs dans le biochar produit et l'analyse élémentaire du biochar (C, H, N et S). L'analyse de variance (Tableau 3.5) montre que la granulométrie a un effet hautement significatif, mais la température l'est beaucoup moins sur le rendement de biochar. De plus la température présente un effet significatif seulement sur la quantité du carbone, hydrogène et soufre dans le biochar et non pas sur la concentration des HAPs. Alors que la granulométrie représente un effet significatif sur la quantité du naphthalène, 2-méthyl-naphthalène, 1-méthyl-naphthalène, benzo(a)anthracène et Indeno(1,2,3-c,d)pyrène, ainsi que la composition élémentaire (C, H, N et S).

3.2.2 Propriétés physico-chimiques du biochar

3.2.2.1 Rendement en biochar

La figure 3.6 présente les résultats de rendement en biochar produit par la pyrolyse du bois créosoté. Une variation de la température de pyrolyse (300, 400 et 500 °C) ainsi que la granulométrie initiale du bois créosoté (G1 (2 - 2,8 mm), G2 (1,4 - 2 mm) et G3 (1 - 1,4 mm)) ont été considérées. Les résultats montrent que plus la température est élevée et la granulométrie est fine moins le rendement est important. On retrouve cette tendance pour les différentes températures de pyrolyses. Les différences de rendement entre la granulométrie G1 et G2 ainsi que G1 et G3 sont significatives ainsi que les différences de rendement entre les températures 300 et 500 °C et entre 400 et 500 °C selon les résultats du test de Tukey (Figure A4 en annexe).

Tableau 3.5 Analyse de variance sur les effets de la granulométrie et de la température sur le rendement du biochar, la composition élémentaire et les HAPs.

HAPs	Granulométrie (G)		Température (T)
	DDL [†]	Valeurs de F	Valeurs de F
Rendement	2	11,66**	7,07**
Naphtalène	2	4,18*	2,04 n.s.
2-Methylnaphtalene	2	4,32*	2,37 n.s.
1-Methylnaphtalene	2	4,85*	2,61 n.s.
Acénaphène	2	0,47n.s.	1,40 n.s.
Acénaphthylène	2	2,43 n.s.	2,77 n.s.
Fluorene	2	0,32 n.s.	1,51 n.s.
Phénanthrène	2	0,53 n.s.	1,68 n.s.
Anthracène	2	2,05 n.s.	1,73 n.s.
Fluoranthène	2	1,34 n.s.	0,32 n.s.
Pyrène	2	2,44 n.s.	1,38 n.s.
Benzo(a)anthracène	2	3,70 *	0,92 n.s.
Chrysene	2	0,88 n.s.	0,03*
Benzo(k)fluoreanthene	2	1,61 n.s.	0,91 n.s.
Benzo(b)fluoranthène	2	1,45 n.s.	0,26 n.s.
Benzo(a)pyrène	2	2,12 n.s.	0,10 n.s.
Indeno(1,2,3-c,d)pyrène	2	5,55*	1,16 n.s.
Dibenzo(a,h)anthracène	2	2,15	0,55 n.s.
Benzo(g,h,i)perylene	2	1,26	0,38 n.s.
C	2	68,09**	5,69*
H	2	53,75**	14,65**
N	2	11,19**	1,51n.s.
S	2	18,99**	7,65

[†] DDL degré de liberté; n.s. non significatif; *significatif à $\alpha=0,05$; **significatif à $\alpha=0,01$

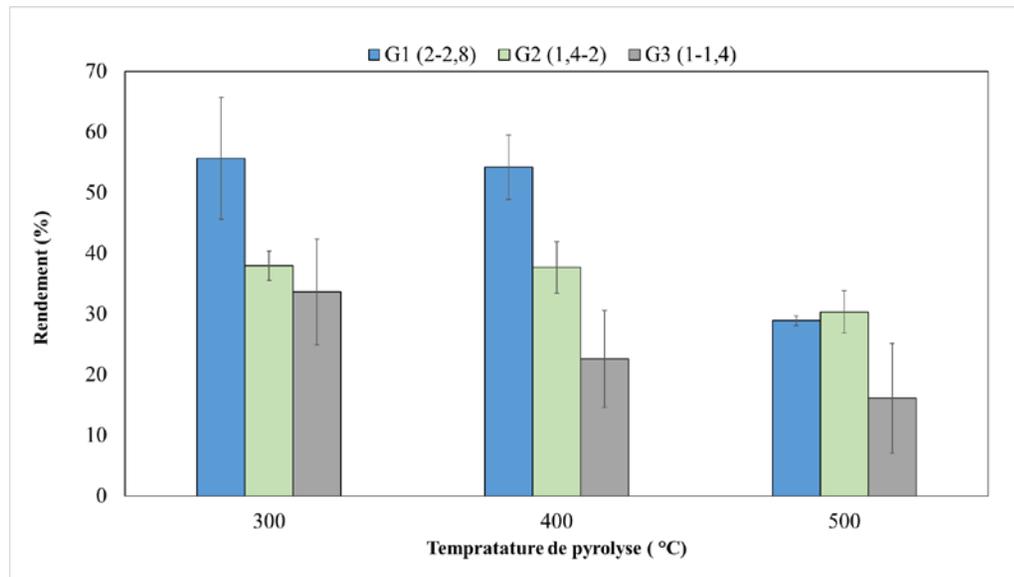


Figure 3.6 Effet de la température de pyrolyse et la granulométrie du bois sur le rendement du biochar.

Le rendement maximal est de 55,7 % pour la granulométrie la plus grossière (G1) et la température de pyrolyse la plus basse (300 °C), tandis que le rendement le plus bas est de 16,1 % pour la granulométrie la plus fine (G3) et la température la plus élevée (500 °C). Ces résultats concordent avec ceux des travaux antérieurs qui ont étudié aussi les effets de la température de pyrolyse et de la granulométrie du bois sur le rendement en biochar (Seebauer *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2017; Kim *et al.*, 2017, Gómez *et al.*, 2018).

Le rendement faible en biochar en fonction de la diminution de la granulométrie s'explique par le fait que la vitesse de chauffage des granules les plus grossières est plus lente, alors que les petites particules sont chauffées instantanément. Les petites particules favorisent la formation des produits volatils par rapport à la carbonisation, qui est à son tour moins favorisée (Wang *et al.*, 2017). D'après la littérature, la température est un facteur très important qui joue sur la stabilité thermique des trois polymères composant le bois à travers les liaisons covalentes et hydrogènes qui existent

entre les différents polymères (García et al., 2012). À des températures inférieures à 300 °C, l'hémicellulose est complètement dégradée en favorisant la formation du charbon. Ainsi que le début de dégradation de la lignine produisant des composés volatils dus à l'instabilité des chaînes propyles, les liaisons entre monomères ainsi que les substituants méthoxy des cycles aromatiques (Collard et Blin, 2014). Aussi, la déshydratation intramoléculaire de cellulose produit des liaisons carbone – carbone (C=C) qui sont responsables à la formation du charbon, ce qui explique le rendement important du biochar (Collard et Bin, 2014). À des températures élevées supérieures à 400 °C, il y a dégradation des différents composants du bois (hémicellulose, cellulose, lignine). Le biochar produit interagit avec les composés volatils présents, d'où les réactions secondaires supplémentaires (Collard et Blin 2014). Ces réactions vont créer une stabilité thermique des résidus. Le rendement du biochar diminue avec l'augmentation de la température et plus les volatiles se forment à la suite des réactions secondaires supplémentaires (García *et al.*, 2012). En effet, le rendement des produits pyrolytiques dépend de la matière première vu que chaque biomasse se caractérise par des proportions bien définies en cellulose, hémicellulose et lignine (García *et al.*, 2012). À partir de nos résultats, on peut dire que la présence de la créosote n'influence pas la production de produits pyrolytiques du biochar à différentes températures et granulométries.

3.2.2.2 Analyse élémentaire en carbone, hydrogène, azote, soufre, oxygène (CHNS)

Les résultats du tableau 3.6 montrent les pourcentages en carbone, hydrogène, azote, soufre et oxygène au niveau du biochar récupéré suite à la pyrolyse du bois créosoté aux différentes températures (300, 400, et 500 °C) et pour différentes granulométries (G1, G2, et G3). Pour une même granulométrie, le pourcentage en carbone augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse de 300 à 500 °C. Dans le cas de la granulométrie la plus fine, on trouve 66,5, 77,3 et 83,5 % de carbone pour 300, 400 et 500 °C, respectivement. Alors que, les pourcentages d'hydrogène et d'oxygène sont

plus faibles par rapport au carbone, et ça, même si une légère diminution avec une augmentation de la température de pyrolyse a été remarquée. Cette tendance a été retrouvée pour toutes les granulométries. En revanche, les pourcentages de soufre et d'azote sont très bas. Le pourcentage de carbone diminue aussi en fonction de la taille initiale de la biomasse lors de la pyrolyse. Plus la granulométrie est faible, plus le pourcentage en carbone est faible. Ces résultats concordent avec la perte de masse de la biomasse créosotée à partir de 200 °C, comme démontré par l'analyse thermogravimétrique (Figure 3.1.a). L'augmentation de la teneur en carbone en fonction de la température de pyrolyse et la granulométrie peut être expliquée par la dégradation des produits volatils, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine à partir de 300 °C, ainsi que par la carbonisation du bois créosoté (García *et al.*, 2012). Le pourcentage d'oxygène qui diminue en augmentant la température est expliqué par la présence des composés résiduels de structures cycliques (les furannes, les phénols, les carbonyles et les carboxyles) dans le biochar (Baldock et Smernick, 2002).

La figure 3.7 illustre la variation du rapport atomique H/C en fonction de celui d'O/C en utilisant un schéma de van Krevelen. Ce schéma est souvent utilisé pour caractériser le taux de condensation du carbone dans les biochars. En effet, les résultats montrent que les rapports H/C et O/C diminuent en fonction de la température de production de biochar ainsi qu'en fonction de la taille des particules. Pour chaque taille, on constate une R^2 très élevée, ce qui explique une forte corrélation entre les deux rapports. La diminution est expliquée par l'enlèvement des composés créosotés ainsi que par la dégradation des composés du bois (Kim *et al.*, 2016). Pour la caractérisation du biochar, on se base uniquement sur le rapport atomique H/C (Baldock et Smernick, 2002).

Tableau 3.6 Analyse élémentaire du biochar (n=3).

	% C	%H	%N	%S	%O	O/C	H/C
G1_300°C	71,96 ±	5,06	0,20 ±	0,82 ±	21,98 ±	0,30	0,07
	0,24	±0,16	0,04	0,02	0,12		
G1_400°C	77,89 ±	4,38 ±	0,22 ±	0,73 ±	16,79 ±	0,21	0,06
	1,77	0,05	0,04	0,02	1,82		
G1_500°C	87,31 ±	3,53 ±	0,27 ±	0,59 ±	8,30 ±	0,10	0,04
	0,75	0,05	0,02	0,01	0,76		
G2_300°C	66,83 ±	5,58 ±	0,11 ±	0,93 ±	26,55 ±	0,40	0,08
	2,27	0,24	0,01	0,06	2,26		
G2_400°C	75,15 ±	5,00 ±	0,13 ±	0,81 ±	18,91 ±	0,25	0,06
	1,10	0,11	0,01	0,12	0,91		
G2_500°C	82,00 ±	4,44 ±	0,25 ±	0,75 ±	12,53 ±	0,15	0,05
	3,79	0,44	0,14	0,13	3,55		
G3_300°C	66,51 ±	5,39 ±	0,15	0,90 ±	27,08 ±	0,41	0,08
	5,41	0,28	±0,04	0,03	5,14		
G3_400°C	77,28 ±	4,74 ±	0,23 ±	0,81 ±	16,91 ±	0,22	0,06
	2,58	0,21	0,02	0,07	2,90		
G3_500°C	83,45 ±	4,10 ±	0,28 ±	0,72 ±	11,43 ±	0,14	0,05
	4,27	0,56	0,12	0,10	3,72		

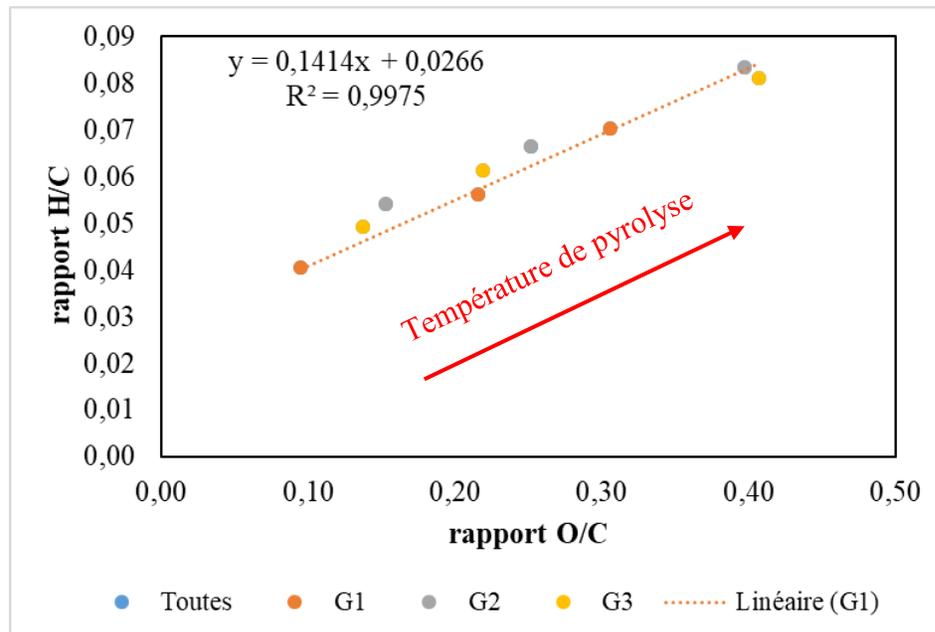


Figure 3.7 Schéma van Krevelen représentant l'évolution des rapports H/C et O/C pour les différents biochars produits à différentes températures de pyrolyse (300, 400, 500 °C) et pour différentes granulométrie initiale (G1, G2, G3).

Le rapport H/C est très faible, 0,04 pour la G1 à 500 °C et 0,08 pour G2 et G3 à 300 °C. Ces valeurs inférieures à 0,6 montrent que le biochar est entièrement composé de carbone aromatique, qui se traduit par un taux de condensation élevé (Baldock et Smernick, 2002). Ces résultats concordent avec ceux trouvés dans la littérature (Baldock et Smernick, 2002; García *et al.*, 2012; Naisse, 2014; Kim *et al.*, 2016; Zielin' ska *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2017).

3.2.2.3 Quantification des HAPs dans le biochar

La figure 3.8 présente la concentration totale des HAPs dans le biochar récupéré en mg/kg, en fonction de la température de pyrolyse (en °C) et de la granulométrie (en mm). La concentration individuelle en mg/kg (ppm) de chaque HAP est présentée selon chaque granulométrie et température de pyrolyse dans la figure 3.9. La somme des

HAPs varie entre 1309 mg/kg à 500 °C pour la granulométrie la plus grossière et 4319 mg/kg à 400 °C pour la granulométrie moyenne (G2). Dans le cas de la granulométrie grossière, il y a une tendance de diminution de la concentration totale d'HAP en fonction d'une augmentation de la température. Alors que pour la granulométrie G3 et G2, on constate une augmentation de la concentration totale à 400°C suivie d'une diminution de la concentration à 500 °C. Malgré cette diminution, la concentration totale reste toujours élevée par rapport à celle à 300 °C.

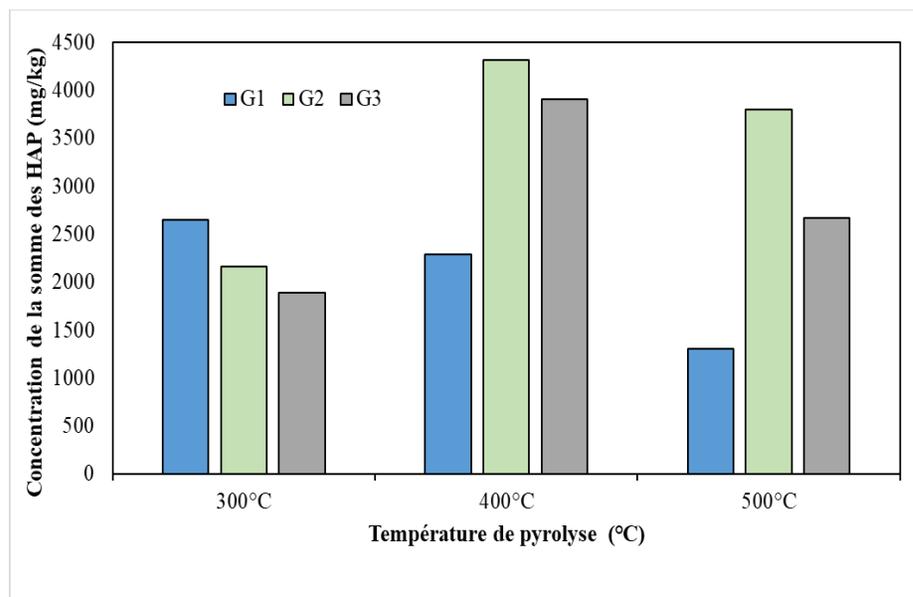


Figure 3.8 La concentration totale des HAPs en mg/kg dans le biochar produit à différentes températures de pyrolyse et pour différentes granulométries.

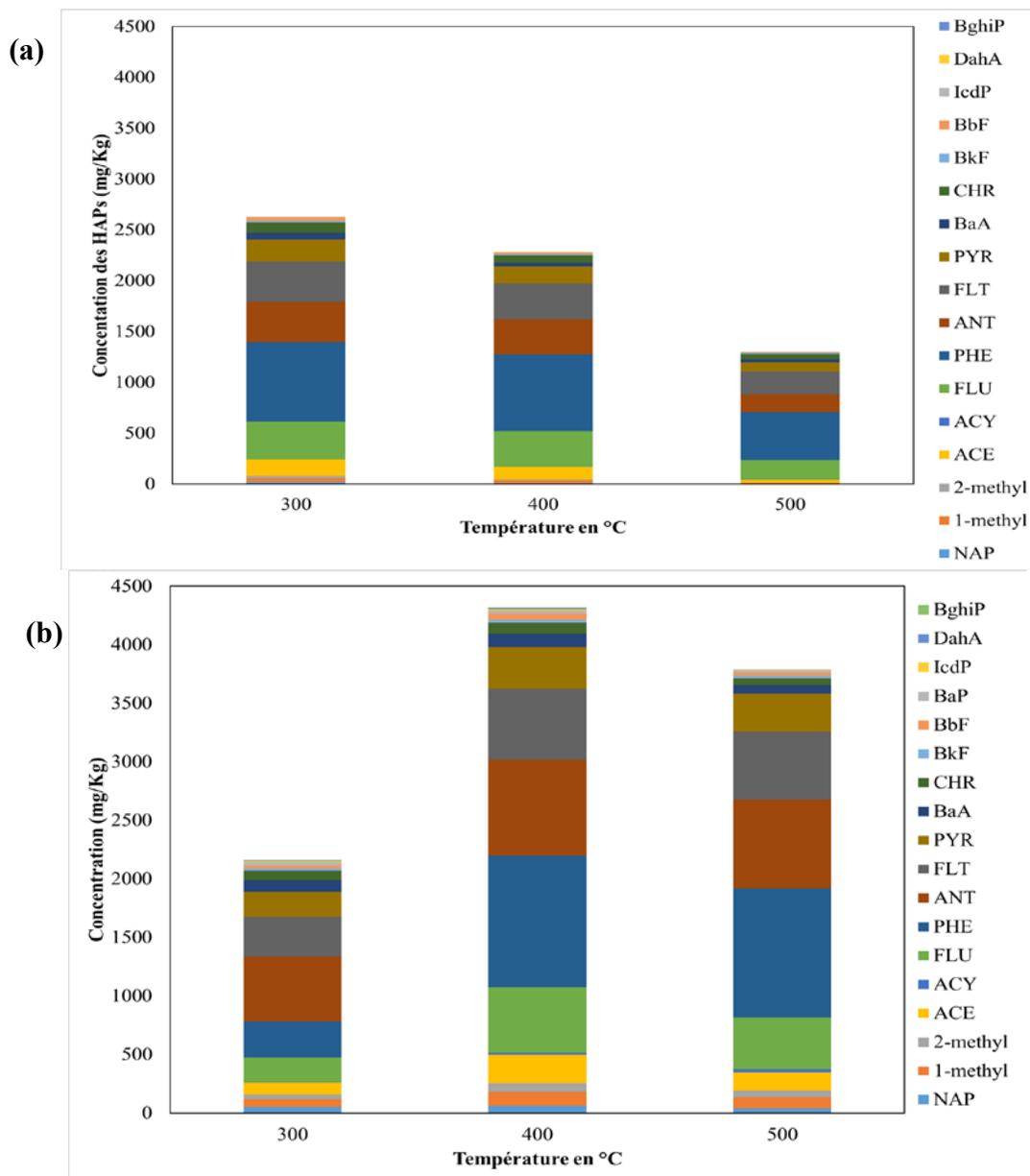


Figure 3.9 La quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le biochar en fonction de la température de pyrolyse et à différentes granulométries : G1(2 - 2,8 mm) (a), G2 (1,4 – 2 mm) (b) et G3 (1-1,4 mm) (c).

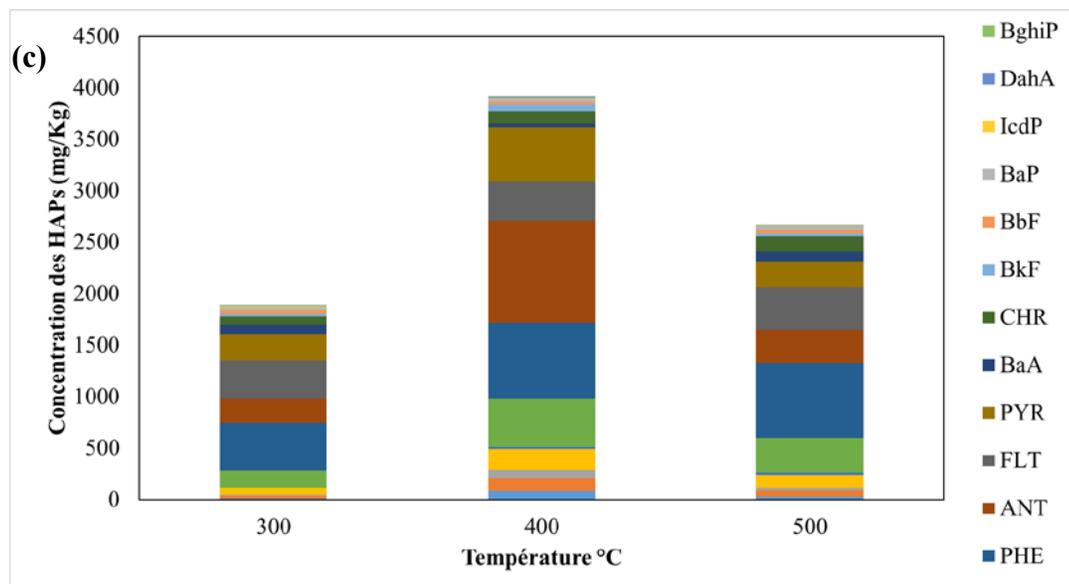


Figure 3.9 suite La quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le biochar en fonction de la température de pyrolyse et à différentes granulométries : G1(2 - 2,8 mm) (a), G2 (1,4 – 2 mm) (b) et G3 (1-1,4 mm) (c).

Parmi les HAPs ayant les plus grandes concentrations dans le biochar on trouve le phénanthrène, le fluorene, l’anthracène et le fluoranthene. Les autres HAPs présents sont à des faibles concentrations. La présence des HAPs dans le biochar est expliquée par la nature de la biomasse initiale, par la dégradation des composés du bois, ainsi que par la créosote. La décomposition de la créosote se fait à des températures entre 230 et 290 °C (Janković *et al.*, 2014). Les HAPs d’origine pyrolytique proviennent de la combustion du bois à la suite du mécanisme de pyrosynthèse (Kouzayha, 2011).

Ces concentrations élevées des HAPs sont supposés dues au caractère absorbant du biochar (Sun et Zhou, 2008; Keiluweit *et al.*, 2012) ainsi qu’au temps de contact entre le biochar et les gaz dans le four de pyrolyse, qui est de 67 min dans notre cas. Cela favorise l’adsorption de ces composés organiques par le biochar. La faible concentration des HAPs à haut poids moléculaire dans le biochar peut être expliquée par le fait que les HAPs se sont dégradés suite à la pyrolyse, ou bien par l’évaporation

de ces HAPs pendant la phase gazeuse comme on peut le constater dans la figure 3.5. En effet, la taille des particules et la vitesse de chauffage favorisent la formation de produits volatils pendant la formation du biochar.

La concentration totale des HAPs est plus élevée à 400 °C pour les granulométries G2 et G3. Ces résultats concordent avec ceux d'Hale et *al.* (2012), qui ont trouvé dans le biochar une diminution des HAPs de 2 à 4 cycles aromatiques avec une augmentation de température alors que les HAPs de 5 à 6 cycles aromatiques augmentent en fonction de la température. D'autre part, dans des études antérieures, une concentration entre 41 et 45 ppm dans le biochar de bois non traité a été trouvé. Ces concentrations sont faibles en les comparant à la concentration totale des HAPs obtenue lors de cette expérience, où la concentration la plus faible était de 1308 ppm pour la granulométrie la plus grossière et à une température de pyrolyse de 500 °C.

À la suite des « Recommandations canadiennes pour la qualité des sols – Environnement et santé humaine », et pour tenir compte des effets combinés des HAP individuels dans le mélange des 18 HAPs étudiées (Beaulieu, 2019), l'équivalence de toxicité totale (ETT) du benzo(a)pyrène a été calculé (Tableau 3.7). Cette ETT représente la somme des potentiels cancérigènes estimés à partir des effets combinés de ces derniers. Les valeurs d'ETT sont presque égales ou parfois supérieures à celle de benzo(a)pyrène. Ce qui fait de ce produit un danger probable pour l'environnement.

Le biochar produit sera, à son tour, valorisé ou commercialisé. Ces caractéristiques, doivent répondre aux normes selon « L'Initiative internationale des Biochars (IBI), 2013 ». La concentration de la somme des 16 HAPs prioritaires doit être entre 4 et 12 mg/kg (EBC, 2016). De plus, selon la « Norme de qualité environnementale » pour les HAPs dans le sol, les concentrations maximales acceptables (ppm) au Canada des différents HAPs sont 8,8 ppm pour le naphthalène, 21,5 ppm pour l'acénaphthylène, fluorène 15,4 ppm, phénanthrène 43 ppm, anthracène 61,5 ppm, fluoranthène 15,4 ppm, pyrène 7,7 ppm, benzo(a)anthracène 6,2 ppm, chrysène 6,2 ppm,

benzo(b)fluoranthène 6,2 ppm, benzo(k)fluoranthène 6,2 ppm et benzo(a)pyrène 0,6 ppm. Donc on se retrouve avec un biochar très concentré en HAPs. D'où l'intérêt de l'étape d'activation du biochar à une haute température avec un débit de CO₂ pour augmenter la porosité du biochar et de diminuer ainsi la concentration des HAPs.

Tableau 3.7 Calcul de l'équivalence de toxicité totale (ETT) relative au B[a]P des HAPs en équivalent toxique par rapport au benzo (a) pyrène.

ETT relative au B[a]P*		Concentration de benzo (a) pyrène (mg/kg)
300 °C		
G1	41,07	24,23
G2	21,43	10,85
G3	7,83	12,21
400 °C		
G1	42,36	26,33
G2	101,63	25,66
G3	85,36	19,40
500 °C		
G1	52,24	28,28
G2	78,49	32,81
G3	47,97	35,68

* ETT relative au B[a]P = Équivalence de toxicité totale relative au benzo[a]pyrène

3.3 Analyse semi-qualitative des différents composants présents dans la phase gazeuse produits lors de la pyrolyse

Au cours du procédé de pyrolyse, la qualité des gaz à la sortie du prototype pour chaque température de pyrolyse et pour chaque granulométrie a été vérifié avec une analyse par GC-MS des gaz récupérés par des sacs Tedler. Les résultats sont présentés sous

forme de quatre grandes familles : 1) hydrocarbures aliphatiques, 2) hydrocarbures aromatiques monocycliques, 3) hydrocarbures aromatiques polycycliques et 4) phénols. Le pourcentage de chaque famille par rapport à l'air du pic est en fonction de la température de pyrolyse (300, 400 et 500 °C) pour chaque granulométrie (G1, G2 et G3) (Figure 3.10.a, 3.10.b et 3.10.c).

Le pourcentage des hydrocarbures aliphatiques à 300 °C est de 98, 96 et 80 %, pour la G1, G2 et G3, respectivement. Cependant, le pourcentage des hydrocarbures monocycliques est faible ainsi que les HAPs et les phénols n'ont pas été détectés. À 400 °C, on constate une diminution de 33 % des hydrocarbures aliphatiques pour G1. Une diminution des hydrocarbures aliphatiques et les HAPs de 81 % par rapport la composition totale des gaz présents pour G2 a été observé. À une température de pyrolyse de 500 °C, une diminution de 26 % des hydrocarbures aliphatiques, de 20 % des hydrocarbures monocycliques, de 35 % des HAPs et de 20 % pour les phénols a été observée. On retrouve aussi dans la G2, les phénols à 6 % et les HAPs à 40 %. Cependant pour la granulométrie la plus fine (G3), il y a l'absence des HAPs, même à la température de pyrolyse la plus élevée (500 °C). Les HAPs détectés en plus grands pourcentages sont le naphtalène, le fluorène, le phénanthrène et l'anthracène. Les résultats confirment et concordent avec les résultats présentés précédemment pour le biochar. Dans le cas des monocycliques, ils renferment des composés dérivés de mélanges de la créosote tel que le mésitylène. Parmi les hydrocarbures aliphatiques, on trouve les furanes, les acides acétiques et les furfurals. Ces derniers sont des dérivés de décomposition par fragmentation et dépolymérisation (à des températures > 250 °C) des composés du bois (hémicellulose, cellulose et lignine). De même, la présence des phénols est expliquée par la dégradation des composés du bois (Shen *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2016) ainsi que par la dégradation de la créosote (Janković *et al.*, 2014).

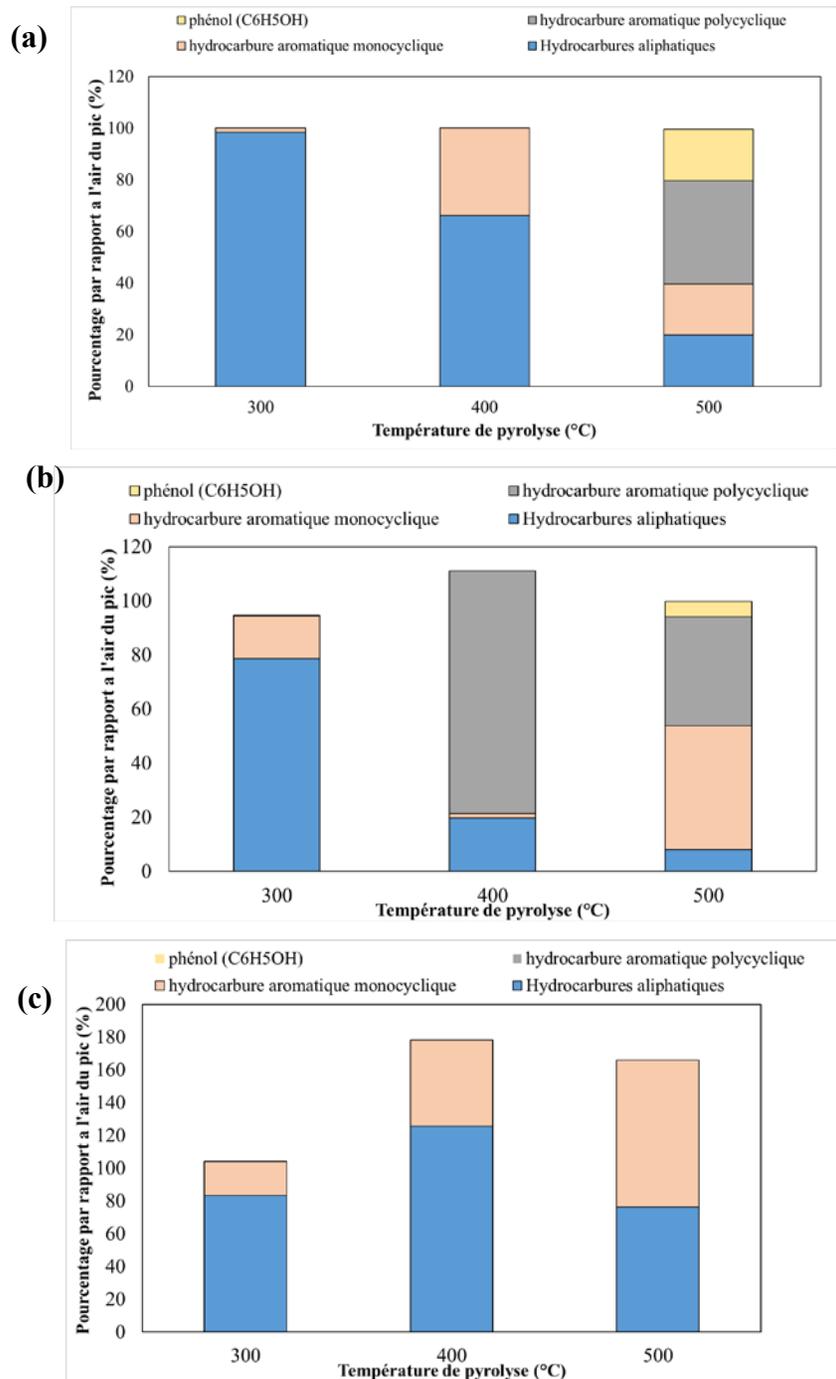


Figure 3.10 L'évolution de la composition des espèces gazeuses organiques lors de la pyrolyse du bois créosoté à différentes températures (300, 400 et 500°C) et pour différentes granulométries : G1(a), G2 (b) et G3 (c).

3.4 Propriétés physico-chimiques du biochar activé

3.4.1 Surface spécifique du biochar activé

L'étape d'activation a été faite pour optimiser les paramètres physiques du biochar en fonction de la température ainsi que le débit de CO₂. La porosité du biochar est un paramètre clé pour la qualité du biochar ainsi que pour l'élimination des HAPs adsorbés. En revanche, la surface spécifique du biochar pour les échantillons dont la concentration en HAPs à haut poids moléculaire était nulle et intéressante (G1_300 et G1_500) ont été mesurés. Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ de biochars issue d'une granulométrie G, pyrolysé à 300 et 500 °C et activées à 800°C sont présentées dans la figure 3.11a et 3.11b.

À partir des résultats présentés, les isothermes ne peuvent pas être classifiées. En effet, selon la figure 3.11a, l'analyse n'a pas été achevée bien que le biochar à 300 °C semble être poreux avec une surface spécifique (S_{BET}) de 298 m²/g. Mais, selon les résultats de l'isotherme de l'absorption de N₂, on constate que l'azote ne peut pas accéder aux pores, d'où l'arrêt de l'analyse. Ceci peut être expliqué par la présence de biohuiles au niveau des pores à la suite de la formation de biohuile dans la trémie de sortie du biochar. De même pour les résultats présentés dans la figure 3.11b, où le biochar produit à 500 °C est caractérisé par une très faible porosité, S_{BET} égale à 11 m²/g.

Lors de la première étape de cette analyse (la dégazéification des échantillons), la présence de biohuile a été constaté. Afin de faire face à ce problème, il faudrait laver les échantillons avec du solvant organique avant d'entamer l'analyse de surface spécifique vu qu'il n'y a pas eu séparation entre la biohuile et le biochar dans le four. Il est également possible d'utiliser une température d'activation de 900 °C qui éliminera les biohuiles et permettrait d'avoir une meilleure porosité (Bornemann *et al.*, 2007 ; Chen et Yuan, 2011 ; Braghiroli *et al.*, 2018). Autrement, on peut procéder par une étape de séchage du biochar après la pyrolyse dans une étuve à 100 °C afin de vaporiser

la biohuile sans détruire les HAPs présents. L'optimisation du four prototype pilote permettrait de minimiser la formation de biohuile dans la trémie de sortie : en augmentant le débit d'aspiration de la phase gazeuse à la sortie adaptée ; ou bien mettre en place des serpentins à températures réglables au niveau des parties non chauffées du four à pyrolyse.

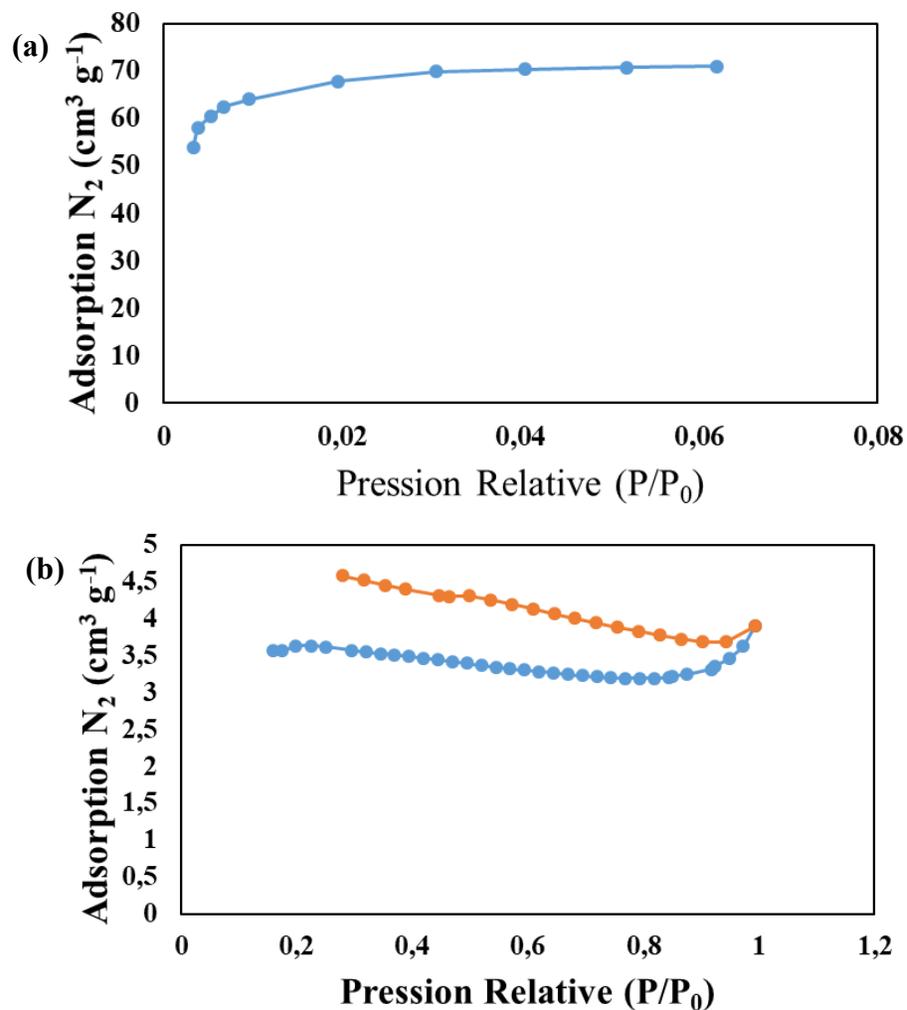


Figure 3.11 Isothermes d'adsorption/désorption de N₂. (a) Isotherme d'adsorption de N₂ pour du biochar activé d'une granulométrie G1 et produit à une température de 300 °C. (b) Isotherme d'adsorption (bleu) / désorption (orange) de N₂ pour du biochar activé d'une granulométrie G1 et produit à une température de 500 °C.

3.4.2 Quantification des HAPs dans le biochar activé

L'ensemble des résultats précédents permettra d'améliorer le procédé d'activation du biochar afin d'éliminer les HAPs présents et d'avoir un produit final à haute valeur ajoutée et sécuritaire pour l'environnement. Cela nous permettra aussi d'améliorer les propriétés physiques du biochar. Le tableau 3.8 présente la quantification des HAPs prioritaires selon l'EPA en mg/kg du biochar activé (biochar_AC) à 800 °C. Les échantillons sont de trois différentes granulométries (G1, G2 et G3) et le biochar a été produit à trois différentes températures de pyrolyse (300, 400 et 500 °C). La concentration totale des 18 HAPs prioritaires est présentée dans la figure 3.12.

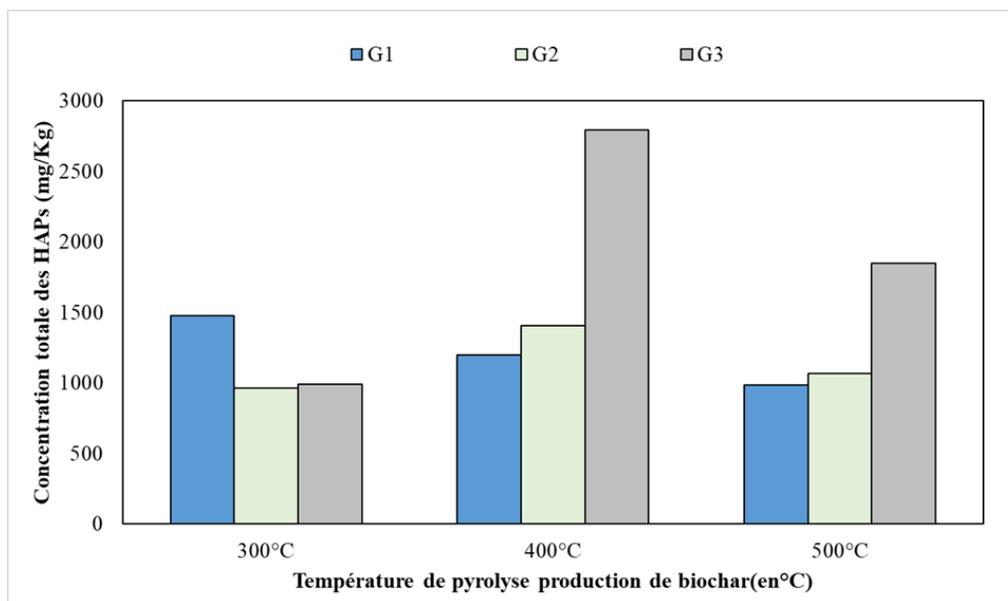


Figure 3.12 Concentration totale des 18 HAPs dans le biochar activé à 800°C.

Suite de l'activation physique du biochar au CO₂ à 800 °C, il y a une diminution moyenne des concentrations totales des HAPs pour la granulométrie G1 (300, 400 et 500 °C), G2 (300,400 et 500 °C) et G3 (300, 400 et 500 °C) de 39, 65 et 36 %, respectivement (Figure 3.12). On constate une forte corrélation pour la granulométrie

G3 avec $R^2 = 0,98$ entre la concentration de la somme des HAPs dans le biochar produit à la première étape du procédé et le biochar activé à 800 °C (Figure A3 en Annexe). En effet, on constate une diminution de la concentration des HAPs, à poids moléculaires élevés, qui sont les plus problématiques (Tableau 3.8) : le chrysène, le benzo (k) fluoreanthène et le benzo(a)pyrène avec une diminution de 50 % et plus, tandis que l'indeno(1,2,3-c, d)pyrène, le dibenzo(a, h)anthracène et le benzo(g, h, i)pyrène, sont absents ou présents à des concentrations très faibles (5 mg/kg et 0,10 mg/kg). Cette diminution des HAPs à haut poids moléculaire est accompagnée par une augmentation de la concentration des HAPs à faible poids moléculaire, et en particulier le naphthalène. On a observé une augmentation de la concentration en naphthalène de 35 fois dans le biochar activé produit à une température de pyrolyse de 300 °C et la granulométrie G1. Cependant, la concentration de naphthalène dans le biochar qui est issu de la granulométrie la plus fine (G3) et produit à une température de pyrolyse de 500 °C, est de 1136 mg/kg. On retrouve ces tendances pour les différents échantillons de biochar activé. Cette diminution des HAPs les plus lourds accompagnée par l'augmentation de la concentration des HAPs les plus légers, est due à la température d'activation de 800 °C pour laquelle les HAPs sont exposés. La sensibilité de la structure des HAPs les plus légers produits à son tour des HAPs à deux et trois cycles aromatiques. Aussi les HAPs les moins lourds sont connus pour leur stabilité thermodynamique, en particulier les HAPs à faible poids moléculaire tel que le naphthalène (Keiluweit *et al.*, 2012).

Cette deuxième étape de traitement thermique a permis de diminuer la concentration des HAPs dans le biochar. Donc l'échantillon qu'on retient est le biochar produit à une température de 500 °C avec la granulométrie la plus grossière (G1), une concentration totale des HAPs de 987 mg/kg, une concentration de benzo(a)pyrène de 2,49 mg/kg et une concentration de naphthalène de 274 mg/kg. Selon les résultats de la surface spécifique (Section 3.4.1), cet échantillon se caractérise par une faible porosité. Ainsi, la diminution des HAPs peut être reliée seulement à l'effet de la température.

Tableau 3.8 La quantification des différents HAPs dans le biochar activé au CO₂ à 800 °C (en mg/kg).

Granulométrie	G1			G2			G3		
	Températures de pyrolyse	300	400	500	300	400	500	300	400
Naphtalène	653	223	274	156	236	687	462	251	1136
2-Methylnaphtalene	98	151	74	94	155	76	49	22	65
1-Methylnaphtalene	58	110	21	52	94	41	23	8	36
Acénaphène	17	38	7	28	48	9	9	38	23
Acénaphtylène	41	139	15	94	139	31	19	33	50
Fluorene	43	84	50	1	123	26	29	79	60
Phénanthrène	246	181	286	143	210	115	165	1105	289
Anthracène	55	77	56	79	121	23	31	142	35
Fluoranthène	95	94	91	86	103	24	67	248	63
Pyrène	70	60	59	68	87	20	45	159	36
Benzo(a)anthracène	32	8	16	28	18	3	19	107	15
Chrysene	39	14	17	41	29	4	30	122	21
Benzo(k)fluoreanthene	7	5	9	18	7	0	10	129	8
Benzo(b)fluoranthène	11	4	6	17	12	1	5	244	6
Benzo(a)pyrène	12	8	3	49	16	2	9	37	6
Indeno (1,2,3-c, d) pyrène	0	0	0	4	2	3	5	28	0
Dibenzo(a,h)anthracène	0	0	4	0	0	0	6	24	0
Benzo(g,h,i) perylene	0	3	0	5	3	0	4	21	0

Afin d'étudier les risques environnementaux liés à ce mélange des HAPs, et en sachant que chaque composé se caractérise par un facteur de toxicité bien particulier, les concentrations totales en équivalent toxique par rapport au benzo(a)pyrène ont été calculés et comparés avec les normes de qualité de l'environnement (Tableau 3.9).

Les concentrations en équivalence toxique sont moins élevées que ceux du biochar non activé vu la diminution des concentrations des HAPs à la suite de l'activation physique du biochar au CO₂ à 800 °C. L'augmentation de la concentration de naphthalène ne représente pas un danger environnemental car son facteur de toxicité est de 0,001. La concentration de benzo(a)pyrène dans le biochar activé, ainsi que la concentration de l'équivalence toxique sont inférieures à 10 ppm. Selon les valeurs limites des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le sol « critère C », le biochar activé dans ce projet serait un produit utilisable sur les terrains industriels ou à vocation commerciale situé dans les secteurs non résidentiel (Beaulieu, 2019).

Tableau 3.9 Calcul de l'équivalence de toxicité totale (ETT) relative au B[a]P des HAPs en équivalent toxique par rapport au benzo (a) pyrène.

	Concentration totale en équivalent toxique	Concentration de benzo (A) pyrène (mg/kg)
300 °C		
G1	7,228	12,17
G2	8,673	48,65
G3	37,74	8,670
400 °C		
G1	3,7177	8,16
G2	6,5792	16,10
G3	174,96	36,89
500 °C		
G1	26,11	2,49
G2	2,084	1,99
G3	5,116	6,46

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

4.1 Conclusions

Ce travail a permis d'évaluer l'efficacité des procédés de la pyrolyse du bois contaminé à la créosote pour l'enlèvement et la diminution des concentrations des HAPs dans la phase liquide. Plus spécifiquement, le projet visait à déterminer l'effet de la température du procédé et de la granulométrie de la matière première sur la concentration des HAPs dans le biochar et les gaz. Nous avons opté pour un procédé à deux étapes : 1) une première pyrolyse de bois créosoté à différentes températures (300, 400, et 500 °C) et granulométries (G1 : 2 – 2,8 mm; G2 : 1,4 – 2mm et G3 : 1 – 1,4 mm) dans le four prototype; 2) une étape d'activation physique au CO₂ à 800 °C du produit solide (biochar) afin d'améliorer les caractéristiques de ce dernier. Pour cela, différents paramètres ont été suivis : 1) la quantification des HAPs dans la biomasse initiale ainsi que dans le biochar produit à la suite de la pyrolyse et dans le biochar activé; 2) Qualification des composants et des HAPs présents dans les gaz lors de la dégradation de la biomasse et dans les gaz dégagés lors de la pyrolyse du bois créosoté.

D'après les résultats de la caractérisation thermochimique de la biomasse créosotée, on a mesuré une concentration totale des 18-HAPs égale à 6000 mg/kg dans le bois créosoté, et qui était nettement plus importante que celle dans le bois pur (8,84 mg/kg). Le pourcentage en carbone était de 55,1 % dans le bois créosoté. Les résultats ont démontré également que la présence de créosote n'affecte pas les températures de dégradation des composés du bois en hémicellulose, cellulose et lignine. La température de dégradation de la créosote s'étalait sur une plage entre 100 et 500 °C dépendamment de sa composition.

La première étape était la pyrolyse du bois créosoté en variant la température (300, 400, et 500 °C) et la granulométrie de la biomasse initiale (G1 : 2 – 2,8 mm; G2 : 1,4 – 2 mm et G3 : 1 – 1,4 mm). En effet, le rendement du biochar diminue significativement avec l'augmentation de la température et la diminution de la taille des particules, de 55,7 % à 16,1 % pour G1-300 °C et G3-500 °C, respectivement. La concentration des HAPs dans le biochar varie avec la température et la granulométrie de la biomasse. Plus la taille des particules est fine, moins les HAPs sont concentrées dans le biochar à 300°C.

En ce qui concerne la caractérisation des gaz à la sortie de la pyrolyse de la biomasse créosotée, les résultats des analyses semi-quantitatives par GC-MS ont été analysés. Les résultats ont montré l'absence des HAPs dans la composition des gaz pour la granulométrie la plus fine (G3) à différentes températures de pyrolyse. Pour les granulométries G1 et G2, les HAPs sont absents à 300 °C où on retrouve les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques monocycliques. En effet, la présence de ces derniers est expliquée par la dégradation des produits de bois ainsi que la dégradation des HAPs sous l'effet de la température.

La deuxième étape était l'activation physique au CO₂ à 800 °C du biochar produit lors de la première étape de notre procédé. Les résultats de la quantification des HAPs présents dans le biochar activé ont décrit un produit final qui se caractérise par une diminution des concentrations des HAPs dans le biochar, à l'exception du naphthalène. Effectivement, sous l'effet de la température élevée de 800 °C, il y a une dégradation des HAPs à haut poids moléculaire et une augmentation de celle à faibles poids moléculaires. L'activation physique peut sembler être une alternative intéressante pour l'enlèvement des HAPs dans le biochar activé. Pour la granulométrie la plus grossière du biochar produit à 300 °C, il y a absence totale des HAPs à poids moléculaire élevé tel que l'indeno(1,2,3-c, d)pyrène, du dibenzo(a, h)anthracène, du benzo(g, h, i)pérylène, de même pour le biochar produit à 500 °C avec la granulométrie la plus fine. Il y a aussi, une diminution de 50 % et plus de la concentration de benzo(a)pyrène,

l'HAP la plus problématique selon les normes québécoises, canadiennes et internationales.

En conclusion, si on utilise la température de pyrolyse basse (300 °C) et une granulométrie grossière ou inversement, les résultats démontrent que notre procédé de traitement est un procédé écoresponsable. Le traitement de pyrolyse en deux étapes adoptées dans ce projet a permis d'obtenir un produit à haute valeur ajoutée et exempté des HAPs les plus problématiques dans le sol et les sédiments. Mais l'analyse semi-quantitative reste limitée vu qu'on ne peut pas comparer nos résultats avec les normes d'émissions gazeuses Québécoise et Canadiennes. L'intérêt économique de ce procédé est de diminuer les coûts de traitement de ces déchets toxiques.

4.2 Recommandations

Parmi les parties clés sur laquelle il faudra travailler, on a 1) l'amélioration du prototype pour pouvoir récupérer la biohuile et calculer le rendement des différents produits à la suite de la pyrolyse; 2) Travailler sur l'isolation thermique ainsi que l'étanchéité du circuit utilisé dans le prototype utilisé; 3) Modifier la vitesse du moteur de la visse pour pouvoir diminuer le temps du procédé et 4) Mettre en place un système de vibration au niveau de la trémie d'entrée pour pouvoir utiliser des granulométries plus fines.

Dans nos travaux, les résultats des analyses des gaz par ATG-GC-MS sont des résultats semi-quantitatifs. Ces derniers ne peuvent pas être comparés aux normes québécoises et canadiennes d'émissions gazeuses. Donc, il faudrait travailler sur la calibration du GC-MS avec des étalons gazeux des HAPs pour pouvoir quantifier les différents HAPs dans les gaz et les comparer aux normes et critères québécois de qualité de l'atmosphère.

Afin de mieux étudier la stabilité des HAPs dans le biochar, il serait envisageable de mesurer la fraction biodisponible des polluants (HAPs) ainsi que leur concentration

totale lors de l'évaluation de leur risque pour l'environnement. Il faudrait aussi effectuer des analyses écotoxicologiques vu que les HAPs sont très persistants dans le biochar et ont une durée de vie très longue dans le biochar.

Le « carbon FX » est un procédé de torréfaction de la biomasse à une échelle industrielle développé par Airex Énergie installé au CTRI représente un intérêt économique et environnementale important. L'avantage du procédé « carbon FX » est que les gaz combustibles générés sont utilisés comme source d'énergie pour alimenter le processus de pyrolyse. L'utilisation du procédé de la pyrolyse d'Airex Énergie est d'ordre environnemental, étant donné qu'il réduit les émissions des gaz (CO₂, CO, etc.). Le processus se déroule dans un système fermé. Et de point de vue économique, Cette technologie va nous permettre de produire 250 kg/h de biochar en 3 secondes maximum, tout en donnant naissance à un co-produit à hautes valeurs ajoutées avec un système écoresponsable qui cogénère de l'énergie des gaz produits et aspirés lors de la pyrolyse.

ANNEXES

DONNÉES SUPPLÉMENTAIRES

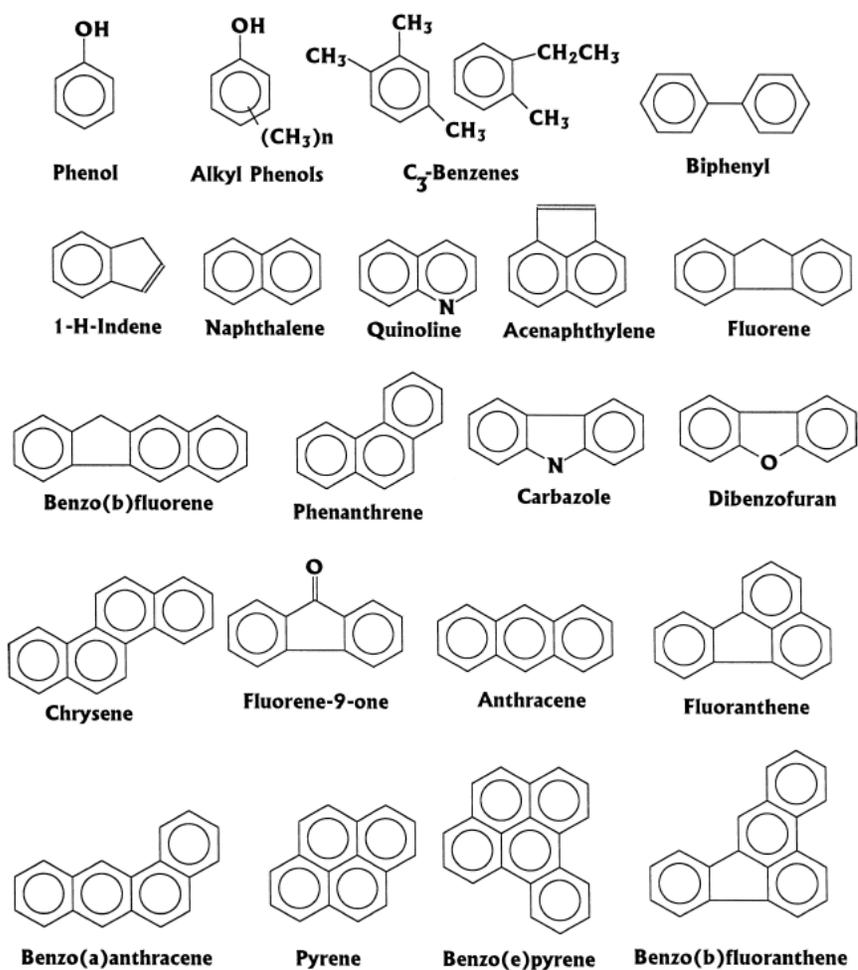


Figure A1. Structures des différents hydrocarbure des hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) et des N-, O-, S-hétérocycles (NOSH) trouvés dans le mélange de la créosote (Catallo et Shupe, 2007).

Tableau A1. Caractéristiques des HAPs prioritaires présents dans la créosote selon l'Agence de protection de l'environnement

Les (HAPs)	CAS	Formule	Masse molaire (g.mol)	Point d'ébullition (°C)
Naphtalène	91-20-3	$C_{10}H_8$	128	218
2- Methylnaphthalene	91-57-6	$C_{11}H_{10}$	142	243
1-Methylnaphthalene	90-12-0	$C_{11}H_{10}$	142	244
Acénaphylène	208-96-8	$C_{12}H_8$	152	280
Acénaphène	83-32-9	$C_{12}H_{10}$	154	279
Fluorene	86-73-7	$C_{13}H_{10}$	166	295
Phénanthrène	85-01-8	$C_{14}H_{10}$	178	339-340
Anthracène	120-12-7	$C_{14}H_{10}$	178	340
Fluoranthène	206-44-0	$C_{16}H_{10}$	202	375-393
Pyrène	129-00-0	$C_{16}H_{10}$	202	360-404
Benzo(a)anthracène	56-55-3	$C_{18}H_{12}$	228	435

Tableau A1.suite Caractéristiques des HAPs prioritaires présents dans la créosote selon l'Agence de protection de l'environnement.

Les (HAPs)	CAS	Formule	Masse molaire (g.mol)	Point d'ébullition (°C)
Chrysene	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228	441-448
Benzo(b) fluoranthène	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252	168
Benzo(k) fluoranthène	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252	217
Benzo(a)pyrène	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252	493-496
Perylene	198-55-0	C ₂₀ H ₁₂	252	350-400
Dibenzo(a,h)anthracène	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278	262
Indeno(1, 2,3-c, d)pyrène	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276	533
Benzo(g, h,i)perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₄	276	525

HAPs: les hydrocarbures aromatiques polycycliques / CAS : Ce numéro sert à désigner une substance chimique dans le répertoire toxicologique

Tableau A2. Le Mixte des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) utilisés dans la quantification des HAPs lors de la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS).

HAPs	Valeurs analytiques	Ordre d'élution	Lot de la matière première	CAS
Naphtalène	2076	1	MKBX4141V	91-20-3
2-Methylnaphthalene	1976	2	LB97828	91-57-6
1-Methylnaphthalene	2116	3	LC13481	90-12-0
Acénaphtylène	2100	4	LC12204	208-96-8
Acénaphène	2104	5	MKCC8329	83-32-9
Fluorene	2048	6	LB89630	86-73-7
Phénanthrène	2028	7	MKCD3760	85-01-8
Anthracène	2016	8	LC14310	120-12-7
Fluoranthène	2036	9	LC08645	206-44-0
Pyrène	2128	10	LB70761	129-00-0
Benzo(A)anthracène	1968	11	LC19271	56-55-3
Chrysene	2038	12	21L74	218-01-9
Benzo(B)fluoranthène	2008	13	LB95773	205-99-2
Benzo(K)fluoranthène	2079	14	0000029501	207-08-9
Benzo(A)pyrène	2128	15	SLBV8459	50-32-8
Indéno(1,2,3-CD)pyrène	2052	16	ER082107-02	193-39-5
Dibenz(A,H)anthracène	2047	17	LC11467/LC17257	53-70-3
Benzo(G,H,I)perylene	2058	18	LC19498	191-24-2

Tableau A3. Concentration des HAPs dans le biohuile pour un échantillon de 300 °C à la sortie, premier condensateur (C1) et deuxième condensateur (C2).

Granulométrie	C. Finale (mg/kg)		
	1,40 - 0,6 mm		
Échantillons	BHS	C1	C2
Naphtalène	95,89	202,95	70,94
2-Methylnaphtalene	177,20	331,73	42,22
1-Methylnaphtalene	101,98	183,76	30,29
Acénaphène	120,25	211,44	81,08
Acénaphylène	3,31	8,78	7,57
Fluorene	187,96	353,87	226,92
Phénanthrène	377,05	888,93	485,29
Anthracène	186,69	438,01	288,24
Fluoranthène	88,95	235,79	260,86
Pyrène	44,33	118,82	171,88
Benzo(a)anthracène	8,68	27,05	40,49
Chrysene	7,89	25,94	40,10
Benzo(k)fluoreanthène	2,63	4,69	7,88
Benzo(b)fluoranthène	1,46	0,96	7,61
Benzo(a)pyrène	3,06	8,01	7,67
Indeno (1,2,3-c, d) pyrène	0,00	0,00	0,00
Dibenzo (a, h) anthracène	0,00	0,00	0,00
Benzo(g,h,i)perylene	1,01	3,03	1,39

Tableau A4. HAPs et hétérocycles dans les fractions P2 et P1/P13 selon le conseil de la créosote.

Composés HAPs	CAS	P2 fraction (%)	P1 / P13 (%)
Acénaphène	83-32-9	4,4	7,7
Anthracène	120-12-7	2,9	3,1
Benz(a)anthracène	56-55-3	0,2	0,4
Benzo(b)fluorene	243-17-4	0,8	0,9
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	0,51	0,8
Benzo(a)fluorene	238-84-6	0,73	-
Benzo(a)pyrène	50-32-8	-	0,4
Benzo(e)pyrène	192- 97- 2	0,5	0,3
Benzo(g, h, i)perylene	191- 24- 2	0,1	< 0,1
Biphenyl	92-52-4	0,71	1,6
Fluoranthene	206- 44- 0	4,6	5,5
Fluorene	86-73- 7	4,03	6
Indene	95-13-6	0,5	-
Naphthalene	91-20-3	17,3	6,2
Phenanthrene	85-01-8	9,6	12,8
Pyrene	129-00-0	4	4,7
Total HAPs (incluant les HAP alkylées)	-	59,43	63,3
Autres (hétérocycles)	-	6,84	9,1
Total	-	66,27	72,4

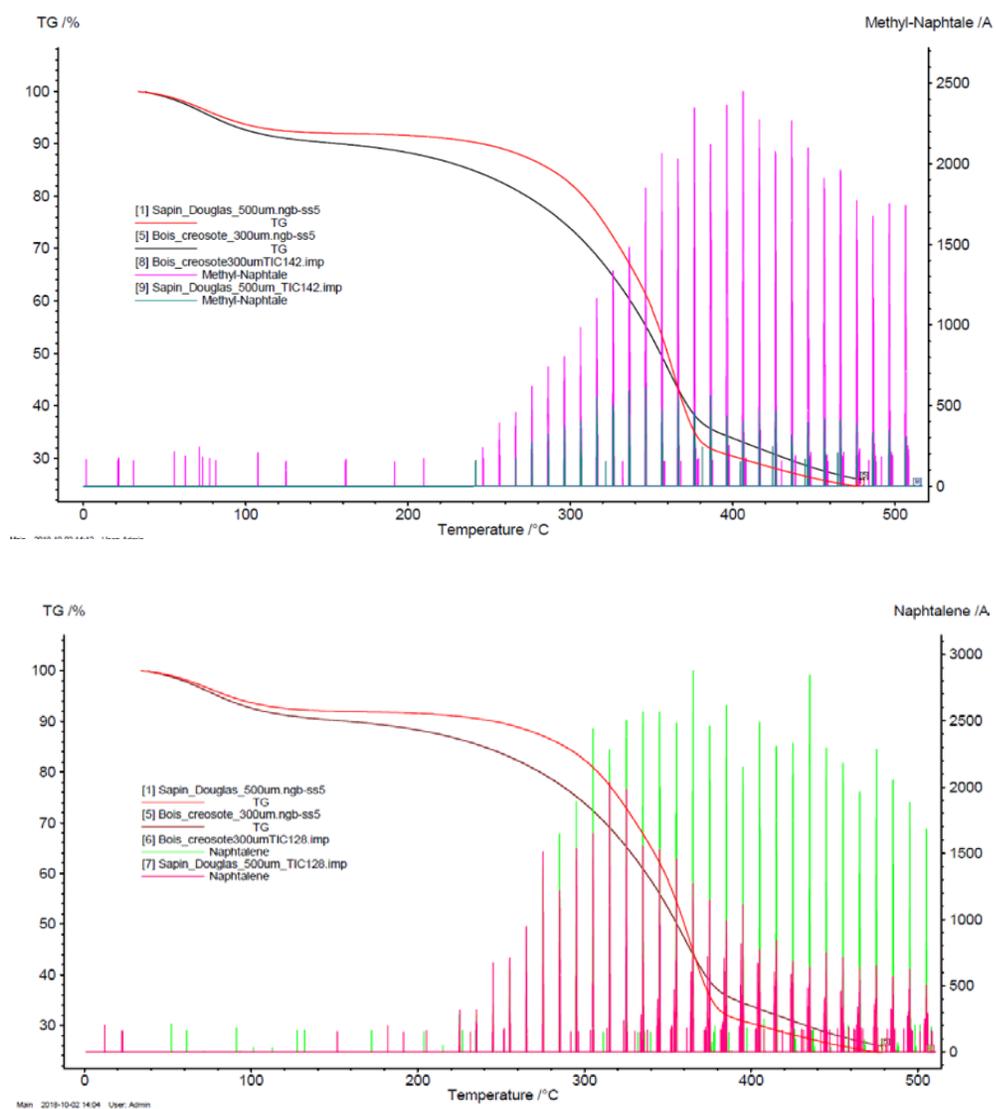


Figure A2. Profile du Méthyl-Naphtalène (a) et du Naphtalène (b) dans les gaz en fonction de la température et de la dégradation de la biomasse (Bois créosoté et bois pure) analyse par (ATG-GC-MS).

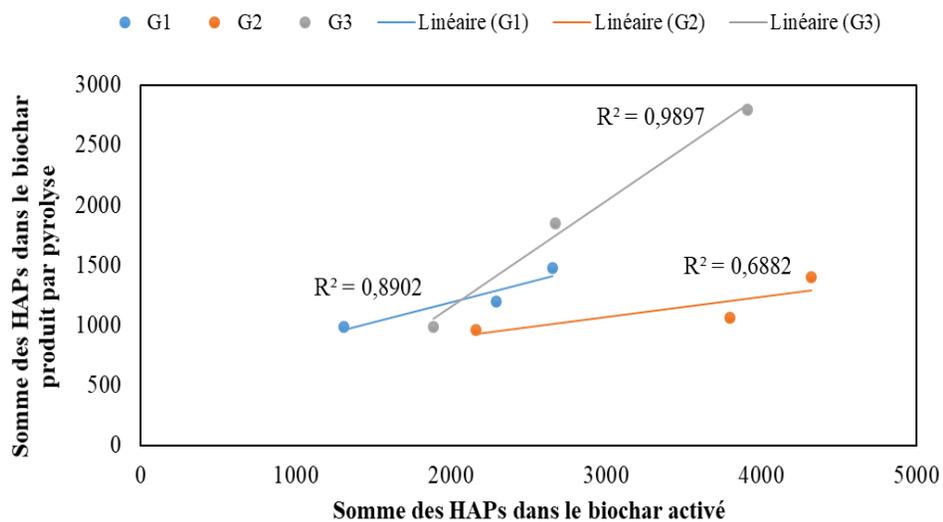


Figure A3. La somme des HAPs dans le biochar produit lors de la première étape de pyrolyse en fonction de la somme des HAPs présents dans le biochar activé à 800 °C.

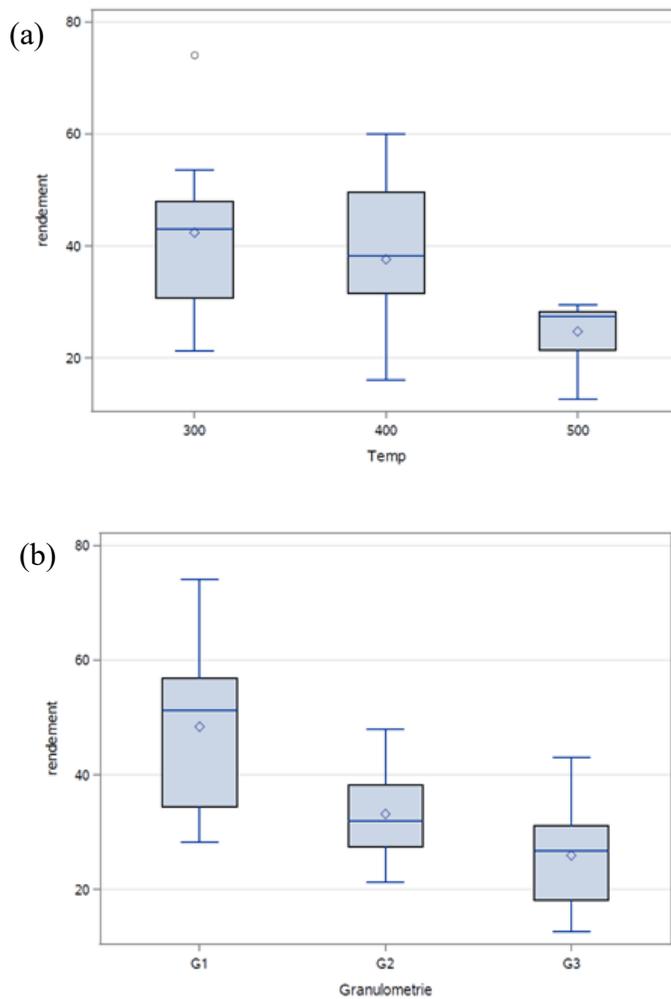


Figure A4 : Résultat du test de Tukey du rendement en biochar en fonction de la température (a) et la granulométrie (b).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADEME. Hugues de Cherisey,(2015). Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France. Angers.Rapport.149p.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (2012). Toxicological Profile for Chromium. *U.S. Department of Health and Human Services*, 592 p.
- Anastasopoulos, A. T., Wheeler, A. J., Karman, D., et Kulka, R. H. (2012). Intraurban concentrations, spatial variability and correlation of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and PM_{2.5}. *Atmospheric environment*, (59), 272-283.
- Antal, M. J. et Gronli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
- ARLA (2017). Contaminant créosote. Retrieved from <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl1-lsp1/creosote/index-fra.php>. Consulté le 13 Octobre 2018.
- Association Française de la Normalisation (AFNOR) (1990). Combustibles solides- détermination du pouvoir calorifique supérieur et calcul du pouvoir ; NF M 03 005.
- Baek, S., Field, R., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., et Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, air, and soil pollution*, 60(3-4), 279-300.

- Baldock, J. A. and R. J. Smernik (2002). Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry*, 33,(9), 1093-1109.
- Beaulieu, M. (2019). Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Québec. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques: dépôt légale 2019, Bibliothèque et Archives nationales du Québec, ISBN :978-2-550-83515-8, 219 p.
- Becker, L., Matuschek, G., Lenoir, D., et Kettrup, K. (2001). Thermal degradation of wood treated with creosote. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57(1), 15-36.
- Becker, L., Matuschek, G., Lenoir, D., et Kettrup, A. (2001). Leaching behaviour of wood treated with creosote. *Chemosphere*, 42(3), 301-308.
- Boiron, L. (2012). *Etude de l'impact de l'extraction des hémicelluloses du bois sur les procédés d'obtention de cellulose et d'éthanol dans le cadre d'une bioraffinerie lignocellulosique*. Thèse de doctorat : Laboratoire Génie des Procédés Papetiers dans l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production à l'université du Grenoble, 293p.
- Bornemann, L. C., et al. (2007). Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere*, 67(5), 1033-1042.
- Bouafif, H. (2009). *Effets des caractéristiques intrinsèques des fibres de bois et des procédés de mise en forme sur la performance des matériaux composites bois/thermoplastique*. Thèse de doctorat : Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue; Université du Québec à Montréal, 253p.

- Bouzahzah, H. (2008). *Comment pourrait - on améliorer la caractérisation minéralogique des rejets miniers afin de mieux comprendre leur comportement environnemental?* Rapport de synthèse environnmetal : Université du Québec an Abitibi-Témiscamingue, 55p.
- Bowyer, J. L., Shmulsky, R et Haygreen, J. G. (2005). *Le bois et ses usages*. 4ième édition. Montréal, Centre colégiale de développement de matériel didactique, 528 p.
- Braghiroli, F. L., Bouafif, H., Hamza, N., Neculita, C. M., et Koubaa, A. (2018). Production, characterization, and potential of activated biochar as adsorbent for phenolic compounds from leachates in a lumber industry site. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 26562-26575.
- Braghiroli, F. L., et al. (2018). The influence of pilot-scale pyro-gasification and activation conditions on porosity development in activated biochars. *Biomass and Bioenergy*, (118), 105-114.
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2), 87-102.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.
- Byss, M., Elhottová, D., Tříška, J., et Baldrian, P. (2008). Fungal bioremediation of the creosote-contaminated soil: Influence of *Pleurotus ostreatus* and *Irpex lacteus* on polycyclic aromatic hydrocarbons removal and soil microbial community composition in the laboratory-scale study. *Chemosphere*, 73(9), 1518-1523.
- Catallo, W. J. et T. F. Shupe (2007). Hydrothermal treatment of creosote-impregnated wood. *Wood and Fiber Science*, 35(4), 524-531.

- CCB. (2019). Finition et Manipulation. Conseil canadien du bois. Retiré de : En ligne : <http://cwc.ca/fr/pourquoi-construire-en-bois/solide/durabilite/durabilite-par-le-bois-traite/bois-traite-sous-pression/> . Consulté le 30 janvier 2019.
- Chan, K Y., et Xu. Z. (2009). Biochar: nutrient properties and their enhancement». *Biochar for environmental management: science and technology*,1, 67-84.
- Chaumat, G., Bach, S., et Gandini, A. (2002). Procédés de traitement chimique d'un substrat. Brevet international WO 200 2024 420 A1.
- Chen, B.L., Yuan, M.X., (2011). Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *J. Soils Sediments*, 11, 62-71.
- Cherisey, H. d. (2015). Etat de l'art sur la production de molécules chimiques issues du bois en France. Rapport, 149p.
- Christophe, N. (2014), *Potentiel de séquestration de carbone des biochars et hydrochars, et impact après plusieurs siècles sur le fonctionnement du sol*. These de doctorat : Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. Sciences de la Terre. NNT : 2014PA066518, 124p.
- Collard, F.-X. and J. Blin (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*, 38, 594-608.
- Colombano, S., Saada, A., Guerin, V. Bataillard, P., Bellenfant, G., Beranger, S., Hube, D. Blanc, C. , Zornig, C., et. Girargeau, I. (2010). Quelles techniques pour quels traitements -Analyse coûts bénéfiques. Rapport final BRGM-RP-58609-FR. *Centre scientifique et technique Service Environnement et Procédés*, 403p.
- Conseil canadien du Bois (CCB), 2017. Retiré de : <http://cwc.ca/fr/proprietes-du-bois/durabilite/solutions-pour-la-durabilite/durabilite-par-le-bois-traite/>. Consulté le 23 mai 2017.

- Conseil, Pierre. P. (2014). Étude sur la production et la commercialisation du biocharbon et ses dérivés. Rapport présenté à la Filière forestière des Premières Nations du Québec, *WSP Canada INC- FPInnovations*, 151p.
- Cooper, P. (1991). Leaching of Wood Preservatives from Treated Wood in Service, prepared for Public Works. In: Ottawa.
- Cooper, P. A. (1999). Future of wood preservation in Canada—disposal issues. 20th Annual Canadian Wood Preservation Association (CWPA) Conference, Vancouver, BC.
- Cornelissen, G., Arp, H. P. H., Pettersen, A., Hauge, A., et Breedveld, G. D. (2008). Assessing PAH and PCB emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers. *Chemosphere*, 72(10), 1581-1587.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T. D., Jonker, M. T., Koelmans, A. A., et van Noort, P. C. (2005). Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental science & technology*, 39(18), 6881-6895.
- Coudert, L. (2013). *Décontamination de déchets de bois traité à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation*. These de doctorat : Université Laval, Institut national de la recherche scientifique. 320p.
- Dat, N.-D., et Chang, M. B. (2017). Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. *Science of the Total Environment*, (609), 682-693.
- De Castro, M. L. and F. Priego-Capote (2010). Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2383-2389.

- Diebold, F. X., Gunther, A.T., et Tay S., A. (1997). Evaluating density forecasts. *International Economic Review*, 39, 863-883. *National Bureau of Economic Research Cambridge, Mass, USA*, 38p.
- Diebold, J. P., et Bridgwater, A. V. (1997). Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. In *Developments in thermochemical biomass conversion*, Springer, 5-23.
- Dillon, J. (2006). Creosote-Treated Wood in Aquatic Environments: Technical Review and Use Recommendations. *Duke University Durham NC*, 1-106.
- Doyle, C. (2008). La phytoremédiation: une solution à la contamination des sites de traitement du bois? Centre Universitaire de Formation en Environnement, Université de Sherbrooke, 94p.
- Eaton, R. A., et Hale, M. D. (1993). Wood: decay, pests and protection. 1ère édition. Chapman and Hall; New York, 546p.
- ECCC. (2017). Installations de préservation du bois, créosote. Environnement et Changement climatique Canada. Retiré de: <https://www.canada.ca/fr/environnement-changementclimatique/services/gestion-substances-toxiques/publications/recommandations-environnementales-installations-preservation-bois/creosote/chapitre-2>. Consulté le 13 octobre 2018.
- ERNC. (2017). Recommandations pour la conception et l'exploitation des installations de préservation du bois, 2013 Document de recommandations techniques (DRT). Environnement et ressources naturelles Canada.(mise à jour : le 28-07-2017). Retiré de : <http://ec.gc.ca/pollution/default.asp?lang=Fr&n=226C285F-1&offset=2#p1fig4>.
- ERNC. (2020). Rapport d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques du Canada 2020. Chapitre 2.11. Environnement et ressources naturelles Canada.(

mise à jour : le 13-03-2020). Retiré de :

<https://www.canada.ca/fr/environnement-changementclimatique/services/pollution-atmospherique/publications/rapport-inventaire-emissions-2020/chapitre-2-11.html#table-2-13> .

- Felton, C. C., et De Groot, R. C. (1996). The recycling potential of preservative-treated wood. *Forest products journal*, 46,(7 – 8), 37p.
- Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J.F. Guardino, X., et Berenguer, M. J. (2008). VOCs and PAHs emissions from creosote-treated wood in a field storage area. *Science of the total environment*, 402(1), 130-138.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., et Bueno, J. L. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource technology*, 103(1), 249-258.
- Gomez, G. (2019). *Chimie du bois, Le bois, rudiments sur sa composition et son utilisation pour la pâte à papier. ABECEDAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE, Académie de Montpellier. Retiré de: https://tice.acmontpellier.fr/ABCDORGA/Famille/CHIMIEDUBOIS.html. Dernière mise à jour le 25/11/2019. Consulté : le 13 décembre 2019.*
- Goyer, C. (1998). *Evaluation des incidences environnementales du recyclage et de la valorisation énergétique du bois traité. Mémoire de maîtrise : École polytechnique de Montréal. Département des génies civil, 205p.*
- Gray, M., Mark, G. J., Dragila, I. M., et Kleber, M. (2014). Water uptake in biochars: the roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and bioenergy*, 61, 196-205.
- Hale, R. C., et Karen, M. A. (1997). Determination of coal tar and creosote constituents in the aquatic environment. *Journal of Chromatography A*, 774(1), 79-95.
- Hale, S.E., Lehmann, J., Rutherford, D., Zimmerman, A.R., Bachmann et al., R.T.,

- Haritash, A., et Kaushik, C. (2009). Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of hazardous materials*, 169,(1-3), 1-15.
- Howsam, M., et Jones, K. C. (1998). Sources of PAHs in the environment. In PAHs and related compounds. *Springer*, 137-174.
- Huang, X. D., El-Alawi, Y., M Penrose, D., Glick, B. R. et Greenberg, B. M. (2004). A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental Pollution*, 130(3), 465-476.
- IEABioenergy (2017). Agence internationale de l'énergie. Retiré de : Http://www.pyne.co.uk/?_id=73 . Consulté le 06 juin 2017.
- INERIS. (2011). Pentachlorophén. Fiche des données toxicologiques et environnementale des substances chimiques. INERIS -DRC-10-109974-0093doc, 62p.
- Ingram, L., McGinnis, G., Gjovik, L., et Robertson, G. (1982). Migration of creosote and its components from treated piling sections in a marine environment. Paper presented at the American Wood Preservers' Association. Seventy-eighth annual meeting. *Proceedings*, 120-128.
- Ingram, L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K. et Pittman U, Jr. C. (2007). Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy & Fuels*, 22(1), 614-625.
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), 2005. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, *Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques*, France, 48p.

- J.D.Mac Lean (1960). Preservative treatment of wood by pressure. Agriculture handbook No.40. U.S. Department of agriculture, Forest service, 167 p.
- Janković, B. Ž., et Janković, M. M. (2014). Thermal characterization and isothermal kinetic analysis of commercial Creosote decomposition process. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(1), 823-832.
- Javaid, A., Ryan, T., Berg, G., Pan, X., Vispute, T., Bhatia, S. R., Huber, G. W et aFord, D. M. (2010). Removal of char particles from fast pyrolysis bio-oil by microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 363(1), 120-127.
- Jequel, M., et Florentin, G. H. (2004). Durabilité et préservation du bois: Quel futur face aux évolutions et questions environnementales?. *Revue forestière française*, 56, 157-166.
- Jindo, K., Mizumoto, H., Yoshito, S., et Sonoki, T. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11(23), 6613-6621.
- Jung, S. H., Won-Mo Koo, W. M et Kim, J. S. (2013). Fast pyrolysis of creosote treated wood ties in a fluidized bed reactor and analytical characterization of product fractions. *Energy*, 53, 33-39.
- Keiluweit, M., et al. (2012). Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environmental science & technology*, 46(17), 9333-9341.
- Kenneth, S. W. S., et Ruth, T. W. (2005). Empirical procedures for the analysis of physisorption isotherms. *Adsorption Science & Technology*, 23(10), 839-853.
- Kent, P. (1990). Recommandations pour la conception et l'exploitation des installations de préservation du bois. Environnement et ressources naturelles. Gouvernement du Canada (Mise à jours en 2014). Retiré de : <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement->

climatique/services/gestion-substances-toxiques/publications/recommandations-environnementales-installations-preservation-bois/avant-propos.html. Consulté le 18 mars 2017.

- Kiesse, Silao E. S. (2013). *Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermochimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction): Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore)*. Thèse de doctorat: Ecole des Mines de Nantes. 243p.
- Kim, K.-H., Jahan, S. A., Kabir, E., et Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, (60), 71-80.
- Kim, P., Lloyd, J., Kim, J. W., Abdoulmoumine, N., et Labbé, N. (2016). Recovery of creosote from used railroad ties by thermal desorption. *Energy*, 111, 226-236.
- Kim, P., Lloyd, J., Kim, J.-W., et Labbé, N. (2016). Thermal desorption of creosote remaining in used railroad ties: Investigation by TGA (thermogravimetric analysis) and Py-GC/MS (pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry). *Energy*, (96), 294-302.
- Kim, P., Taylor, A., Lloyd, J., Kim, J.-W., Abdoulmoumine, N., et Labbé, N. (2017). Two-step thermochemical process for adding value to used railroad wood ties and reducing environmental impacts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 9485-9493.
- Konasewich, D. E., et Hutt, N. (1991). An Inventory of Sources, Uses and Waste Disposal Practices of Creosote in Canada. Canada. Environmental Protection Directorate, Envirochem Special Projects Inc. *Environment Canada*, 148p.
- Kouzayha, A. (2011). *Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des HAP et de pesticides dans l'eau. Application à l'évaluation de la qualité des eaux libanaises*. Thèse de doctorat : Université

Sciences et Technologies - Bordeaux I, Département Chimie analytique et environnement, 211p.

- Le Roux, E. (2015). *Amélioration des propriétés des huiles pyrolytiques par hydrotraitement de la biomasse*. These de doctorat en science du bois : Université Laval, Québec, Canada, 151 p.
- Lebow, Stan T. (2010). Wood Preservation (Chapitre 15), dans Wood Handbook Wood as an Engineering Material. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 508p.
- MacLean, J. D. (1935). Manual on preservative treatment of wood by pressure. US Department of Agriculture. *Agriculture Handbook*, (40), 167p.
- Mahnert, K.-C., et Hundhausen, U. (2018). A review on the protection of timber bridges. *Wood Material Science & Engineering*, 13(3), 152-158.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- Melber, C., Kielhorn, J et Mangelsdorf, I. (2004). Coal tar creosote. Concise international chemical assessment document 62. *Fraunhofer Institute of Toxicology and Experimental Medicine, Hanover, Germany. World Health Organization. Geneva, Switzerland* , 149p.
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC). (2016). Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec*. MA. 400 – HAP 1.1, 21p.
- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP). (2011). Lignes directrices relatives à la gestion du bois traité, Québec, Direction

des matières résiduelles et des lieux contaminés, ISBN 978-2-550- 63493-5, 28p.

- Ministre de l'Environnement du Québec (MEQ). 2003. Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments: méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. MA. 205 – Mét/P 1.0, 18p.
- Mohan, D., Pittman U, C., et Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889.
- Morris, P. I., et Wang, J. (2006). Wood preservation in Canada. Conference paper providing an overview of the Canadian Treated Wood Industry. *Durability and Protection Group, Forintek Canada Corp Forintek*. 15p.
- Murphy, B. L., et Brown, J. (2005). Environmental forensics aspects of PAHs from wood treatment with creosote compounds. *Environmental Forensics*, 6(2), 151-159.
- NCBI. (2019, 12-01-2019). CID=992:Pentachlorophenol. 16-09-2004. O80-F08, C. C.-S. (2008). *Préservation du bois*. In (Vol. SÉRIE O80-F08 (C2012)). CSA Group. Retiré de : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/992> .
- Noumi, S. E., Dabat, M. H et Blin, J. (2012). Développement durable de la transformation traditionnelle du karité en valorisant énergétiquement les résidus organiques. Colloque internationale francophone d'énergétique et mécanique, Ouagadougou, Burkina Faso, 20p.
- Patnaik, P. (1999). A comprehensive guide to the properties of hazardous chemical substances. 3rd edition, In: A John Wiley & Sons, Inc., Publishers Hoboken, NJ, 1057p.
- PBC. (2012). Guide de spécification du bois traité selon les normes – applications non résidentiels (Spécification-PCB/doc-2012). *Préservation du bois Canada*, 18p.

- Polcaro, C. M., Brancaleoni, E., Donati, E., Frattoni, M., Galli, E., Migliore, L et Rapanà, P. (2008). Fungal bioremediation of creosote-treated wood: a laboratory scale study on creosote components degradation by *Pleurotus ostreatus* mycelium. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 81(2),180-184.
- Procédés de traitement chimique d'un substrat. WO2002024420A1. 2002. Retiré de : <https://www.google.com/patents/WO2002024420A1?cl=fr> . Consulé le 12 Mai 2017.
- QUÉBEC., C. D. E. E. A. E. D. (2014). Détermination du pouvoir calorifique : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique. (MA. 108 – P.Cal. 1.1). *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de lutte contre les changements climatiques du Québec*.10p
- QUÉBEC., C. D. E. E. A. E. D. (2016). Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. (MA. 400 – HAP 1.1, Rév. 4). *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec*. 21p.
- Quirino, F. W. (2000). Valorisation énergétique de déchets de bois par pyrolyse étagée. These de doctorat.Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois – ENSTIB, *Université Henri Poincaré, Nancy I*, 112p.
- RAA, Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère (2017), chapitre Q-2, r. 4.1, Loi de 2017 sur la qualité de l'environnement, chapitre Q-2, a. 31, 53, 115.27, 115.34, 124.0.1 et 124.1, *Centres de services partagés du Québec*, 122p.
- Rauch, J., Trouvé, G., Delfosse, L., et Durécu, S. (2003). Mise au point d'un procédé expérimental de quantification de la teneur totale en créosote dans les bois imprégnés. *Déchets sciences & techniques*, (31), 36-40.

- Ravindra, K., Sokhi, R., et Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2895-2921.
- Richardson, B. A. (2002). Wood preservation. 2ième édition. E & FN Spon, an imprint of Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8HN, 226p.
- Rowell, R. M. (2012). Handbook of wood chemistry and wood composites: A CRC PRESS BOOK, New York, 800p.
- Roy, S. (2000) *Évaluation et stimulation du potentiel biodégradeur de la microflore du sol dans les cours de stockage de bois traité au pentachlorophénol*. Thèse de doctorat : Université de Sherbrooke, département de biologie, 293p.
- Royer, M., Houde, R., et Stevanovic, T. (2010). Volet I : les extractibles forestiers québécois.
- Seebauer, V., Petek, J., et Staudinger, G. (1997). Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 76(13), 1277-1282.
- Shen, D., et Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource technology*, 100(24), 6496-6504.
- Singh, B., Fang, Y., Bruce, C. C et Thomsen, L. (2014). NEXAFS and XPS characterisation of carbon functional groups of fresh and aged biochars. *Organic Geochemistry*, 77, 1-10.
- Smith, K. L. (2010). *Anaerobic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at a Creosote-Contaminated Superfund Site and the Significance of Increased Methane Production in an Organophilic Clay Sediment Cap*. These de doctorat: Portland State University, 101p
- Solo-Gabriele, H., Townsend, T., Penha, J., Tolaymat, T et Calitu, V. (1998). Generation, use, disposal, and management options for CCA-treated wood.

- Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management. Rappot 98-1, *University of Miami*. 84 pages.
- Sun, H. and Z. Zhou (2008). Impacts of charcoal characteristics on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 71(11), 2113-2120.
- Suthersan, S. S. (1997). Remediation engineering: Design Concepts. CRC-Lewis Publishers, 384p.
- Ventura, F., Boleda, M. R., Lloret, R., et Jordi, M. A. (1998). Strategies for the identification of compounds causing odours in water: a study of creosote spills. *Water Research*, 32(2), 503-509.
- Wang, C., Wang, Y., et Herath, H. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar–Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry*, (114), 1-11.
- Webb, D. A. 1990. Wood preservative treatments for crossties and potential future treatments. The Railway Tie Association Annual Meeting, Birmingham, Alabama. *October*, 10-12.
- Whiticar, D., Letourneau, L., et Konasewich, D. (1994). Evaluation of leachate quality from pentachlorophenol, creosote and ACA [ammoniacal chromium arsenate] preserved wood products ([ESP-95-00578](#)) Canada, *International Nuclear Information System*, 26(13).
- Xiao, Y., Simonsen, J., et Morrell, J. (2000). Laboratory simulation of leaching from creosote treated wood in aquatic exposures. International Research Group on Wood Preservation. Paper presented at the 31st Annual Meeting, Kona, Hawaii. 387p.
- Yang, F., Zhang, Q., Guo, H., et Zhang, S. (2010). Evaluation of cytotoxicity, genotoxicity and teratogenicity of marine sediments from Qingdao coastal areas

- using in vitro fish cell assay, comet assay and zebrafish embryo test. *Toxicology in vitro*, 24(7), 2003-2011.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., et Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Zhang, B. (2010). *Bioremediation of creosote-treated wood waste*. Mémoire de maîtrise: Dalhousie University department of process engineering and applied science, 161p.
- Zhang, G., Zhang, Q., Sun, K., Liu, X., Zheng, W., et Zhao, Y. (2011). Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. *Environmental Pollution*, 159(10), 2594-2601.
- Zhurinsh, A., Zandersons, J., et Dobeles, G. (2005). Slow pyrolysis studies for utilization of impregnated waste timber materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74(1), 439-444.
- Zielińska, A., Oleszczuk, P., 2016. Effect of pyrolysis temperatures on freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in sewage sludge-derived biochars. *Chemosphere*, (153), 68-74.