

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

ÉCOLE DE GÉNIE

OPTIMISATION ET CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS DES
BIOHUILES ISSUES DE LA PYROLYSE DU BOIS CONTAMINÉ À LA
CRÉOSOTE.

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE

PAR

KHAIRAT TORKI

AOÛT 2021



BIBLIOTHÈQUE

CÉGEP DE L'ABITIBI-TÉMISCAMINGUE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

« S'il n'existait qu'une seule vérité,
On ne pourrait peindre des centaines de tableaux sur un même sujet »

Picasso

DÉDICACE

À la plus belle perle du monde ma mère, à mon très cher père
qui ont garni mes chemins avec force et lumière
pour leur soutien, leur encouragement, leur patience,
leurs conseils inestimables et leur amour éternel.

À mon amour, à mon petit frère.

À ma belle grand-mère « Jamila ».

À toute ma famille pour leur support.

Éloignée de mes racines et de ma famille,
j'ai été bénie quand j'ai trouvé une deuxième famille
une famille chaleureuse dans un froid sibérien.

À France pour son support, ses conseils et son amitié
À mes amis, qui m'ont entourée d'une amitié généreuse.

Merci pour le temps passé ensemble,
pour les petites aventures et les grands souvenirs.

REMERCIEMENTS

« La reconnaissance est la mémoire du cœur »

Hans Christian Andersen

J'adresse mes profonds remerciements à mon directeur Monsieur Ahmed Koubaa de m'avoir accueillie à l'UQAT et d'avoir accepté ma demande de faire part de son équipe. Merci pour votre soutien, votre aide fructueuse et votre patience.

Je remercie vivement mon codirecteur, Monsieur Hassine Bouafif, de m'avoir apporté un œil critique, des idées originales et pour avoir consacré du temps pour codiriger mon travail.

Je suis également reconnaissante à Mesdames Besma Bouslimi, Flavia Braghioli et Nassima Kemache pour leurs encouragements, conseils, grandes disponibilités et surtout pour la patience dont elles ont dû faire preuve lors de la réalisation de ce projet.

Ce travail n'aurait pas eu les résultats escomptés sans l'aide des membres du Centre Technologique des Résidus Industriels CTRI. J'exprime par ailleurs toute ma gratitude à Mamadou Dia pour son écoute, ses propositions et son temps passé pour me soutenir. Je remercie aussi Pierre Landry, et Arnaud Grimault pour leurs contributions et leurs aides durant mon travail.

Finalement, je tiens à remercier toute l'équipe de CTRI, spécialement, Rayan Tanabene et Housseem Ben Ali pour leurs soutiens incondtionnels, et tous ceux et celles qui ont contribué à la réussite de ce travail.

AVANT -PROPOS

Ce travail est le fruit de la collaboration entre l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue UQAT et le Centre technologique des résidus industriels CTRI. Je voudrais remercier M. Ahmed Koubaa directeur de recherche et M. Hassine Bouafif codirecteur de la mémoire pour leur support moral et financier contribuant à la réalisation de ce projet.

Ce mémoire présente 5 parties :

1. Introduction comportant une mise en contexte, les objectifs ainsi que les hypothèses de ce projet.
2. Le premier chapitre résumant l'état de connaissance. Dans ce chapitre, il y a une présentation des méthodes de traitement du bois essentiellement l'imprégnation du bois par la créosote et les méthodes de décontamination, ainsi que la revalorisation des déchets du bois créosoté à la fin du cycle. Par la suite, une étude exhaustive de la valorisation thermochimique par la pyrolyse rapide et les produits dominants de ce traitement : huiles pyrolytiques. Enfin, les caractéristiques des huiles pyrolytiques, leur utilisation et les méthodes d'amélioration, particulièrement l'hydrotraitement catalytique.
3. Le deuxième chapitre résume l'approche méthodologique utilisée dans ce travail : les matériels de la pyrolyse rapide ainsi que l'hydrogénation catalytique et les méthodes de caractérisation du bois, des huiles pyrolytiques et des huiles hydrogénées.
4. Le troisième chapitre porte sur les résultats obtenus de la pyrolyse rapide et de l'hydrotraitement catalytique et les meilleurs résultats pour obtenir une meilleure biohuile.
5. Les conclusions résument les résultats trouvés en concluant à quel degré les objectifs ont été atteints. Aussi, des perspectives à cette étude seront abordées pour la continuité du projet et l'optimisation des résultats.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTES DES FIGURES	ix
LISTES DES TABLEAUX.....	xii
RÉSUMÉ.....	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I ÉTAT DE CONNAISSANCE.....	4
1.1 Traitements du bois.....	4
1.1.1 Traitements thermiques.....	4
1.1.2 Traitements chimiques.....	5
1.1.3 Traitement du bois par la créosote.....	7
1.1.4 Hydrocarbures aromatiques polycycliques : Principaux composants de la créosote.....	10
1.2 Décontamination et revalorisation du bois traité à la créosote.....	13
1.2.1 Incinération	13
1.2.2 Enfouissement	14
1.2.3 Traitement mécanique.....	15
1.2.4 Traitement biologique : la Bioremédiation	15
1.2.5 Traitement physicochimique.....	16
1.2.6 Traitement thermique.....	18
1.3 Traitement du bois par la pyrolyse	19
1.3.1 Mécanisme de la pyrolyse.....	20
1.3.2 Types de la pyrolyse	20

1.3.3	Pyrolyse à l'échelle d'une particule.....	25
1.3.4	Pyrolyse des déchets du bois contaminé.....	28
1.4	Huiles pyrolytiques.....	30
1.4.1	Caractéristiques chimiques.....	31
1.4.2	Caractéristiques physiques.....	32
1.4.3	Utilisation des huiles pyrolytiques.....	33
1.5	Amélioration des propriétés des huiles des pyrolytiques.....	35
1.5.1	Hydrotraitement catalytique : Mécanisme et types de réacteurs.....	37
1.5.2	Importance du catalyseur et du support catalytique.....	38
1.5.3	Mécanismes réactionnels de l'hydrogénation.....	42
CHAPITRE II APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE.....		45
2.1	Objectifs et hypothèses.....	45
2.2	Matériels.....	46
2.2.1	Matière première.....	46
2.2.2	Plan d'expérience.....	47
2.2.3	Traitement thermique : Procédé de la pyrolyse.....	47
2.2.4	Hydrotraitement catalytique : réacteur fermé.....	49
2.3	Méthodes.....	52
2.3.1	Méthode de caractérisation du bois contaminé à la créosoté.....	52
2.3.2	Méthodes de caractérisation des huiles pyrolytiques.....	57
2.3.3	Méthodes de caractérisation des huiles pyrolytiques hydrogénées.....	63
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		67
3.1	Caractéristiques de la biomasse initiale.....	67

3.1.1	Stabilité thermique.....	67
3.1.2	Propriétés physico-chimiques	68
3.2	Produits de la pyrolyse.....	79
3.3	Propriétés des huiles pyrolytiques.....	81
3.3.1	Structure microscopique des huiles pyrolytiques.....	81
3.3.2	Stabilité thermique.....	82
3.3.3	Propriétés physico-chimiques	86
3.4	Caractérisation des huiles pyrolytiques hydrogénées.....	104
3.4.1	Analyse statistique : hydrogénation des huiles pyrolytiques non créosotées	104
3.4.2	Hydrogénation de l'huile pyrolytique non créosotée avec biochar.....	109
3.4.3	Hydrogénation de l'huile pyrolytique créosotée	112
	CONCLUSIONS	123
	RÉFÉRENCES	127
	ANNEXE	150

LISTES DES FIGURES

Figure		Page
Figure 1.1	Les 16 HAPs prioritaires selon l'US EPA	11
Figure 1.2	Chemins réactionnels possibles de la dégradation primaire de l'unité monomère de la cellulose.....	26
Figure 1.3	Mécanisme de dégradation des hémicelluloses	27
Figure 1.4	Dégradation de la lignine : Chemins réactionnels	28
Figure 1.5	Réaction d'hydrogénation des huiles pyrolytiques.....	37
Figure 1.6	Réaction d'hydrogénation de la phase aqueuse	43
Figure 1.7	Hydrogénation du furfural en fonction des catalyseurs	44
Figure 2.1	Cadre conceptuel.....	46
Figure 2.2	Schéma du procédé ABRI-TECH.....	48
Figure 2.3	Procédé ABRI-TECH : réacteur à vis sans fin.....	48
Figure 3.1	Courbe de dégradation massique TG (rouge) et dérivé de la courbe TG (DTG) (bleu) du bois créosoté.....	67
Figure 3.2	Spéctres FTIR du bois (bleu), du bois créosoté (orangé) et de la créosote (gris).....	73
Figure 3.3	Pourcentages massiques des composés organiques présents dans le bois créosoté	76
Figure 3.4	Principaux HAPs présents dans le bois créosoté	76
Figure 3.5	Concentrations des HAPs dans le bois créosoté par suite de l'extraction solide-liquide	77
Figure 3.6	Comparaisons de concentrations des HAPs dans le bois créosoté (bleu) et la directive (orange).....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.7	Rendement de la pyrolyse rapide en termes de biohuile, biochar et biogaz	79
Figure 3.8	Observation microscopique des huiles pyrolytiques ×20.....	81
Figure 3.9	Observation microscopique des particules fines dans l'huile ×10	82

Figure 3.10	Courbe de dégradation massique TG (rouge) et dérivé de la courbe TG (DTG) (vert) de la biohuile produite à 450 °C 83
Figure 3.11	Courbe de dégradation massique TG (a) et dérivé de la courbe TG (b) pour l'huile non créosotée (rouge) et l'huile créosotée à 450 °C(bleu)..... 84
Figure 3.12	Courbe de dégradation massique TG (a) et dérivé de la courbe TG (b) pour l'huile créosotée à 400 °C (rouge), à 450 °C (vert) et à 500 °C (bleu)..... 85
Figure 3.13	Diagramme de Van Krevelen des huiles pyrolytiques..... 89
Figure 3.14	Diagramme Van krevelen de la biomasse lignocellulosique et les hydrocarbures..... 89
Figure 3.15	Huile pyrolytique après sa mise dans le four à 80°C..... 94
Figure 3.16	Spectre FTIR des huiles pyrolytiques produites à 400 °C (bleu), 450 °C (orange) et 500 °C (jaune)..... 96
Figure 3.17	Composés chimiques présents dans les huiles pyrolytiques 99
Figure 3.18	HAPs présents dans les huiles pyrolytiques produites à 400 °C, 450 °C et 500 °C..... 101
Figure 3.19	Concentrations des HAPs dans les huiles pyrolytiques à 400 °C (jaune), 450 °C (bleu) et 500 °C (orange) et les concentrations réglementées par les directives (bleu)..... 102
Figure 3.20	Comparaison des concentrations des HAPs les plus toxiques dans les biohuiles à 400 °C (bleu), 450 °C (orange) et 500 °C (gris), les concentrations réglementées par les directives (jaune), le bois créosoté (vert)..... 103
Figure 3.21	Taux de carbone organique TOC des huiles pyrolytiques après hydrogénation pour les différentes conditions « C »..... 107
Figure 3.22	Conversions d'acide acétique des huiles pyrolytiques après hydrogénation pour les différentes conditions « C »..... 108
Figure 3.23	Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour le charbon activé..... 109

Figure 3.24	Rendements d'hydrogénation des HAPs en présence de Ni/biochar(vert) et en présence du Raney Nickel (jaune).....	111
Figure 3.25	Mécanismes d'hydrogénation d'acide acétique.....	113
Figure 3.26	Variation du pourcentage massique des composés chimiques dans la biohuiles créosotées avant (gris) et après hydrogénation (bleu)	115
Figure 3.27	Concentration en HAPs pour les huiles créosotées avant hydrogénation (bleu) et après hydrogénation (orange).....	118
Figure 3.28	Pourcentages de conversion des HAPs après hydrogénation d'huile créosotée (orange) et huile non créosotée (marron) ...	119
Figure 3.29	Mécanismes d'hydrogénation de méthylnaphtalène : Jaune : Hydrogénation, rouge : Hydrocraquage, bleu : Isomérisation, vert : désalkylation.....	120
Figure 3.30	Courbe de dégradation massique TG (a) et dérivé de la courbe TG (b) pour l'huile créosotée (bleu) et l'huile créosotée hydrogénée (mauve)	121

LISTES DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau 1.1	Principaux composés de la créosote 8
Tableau 1.2	Propriétés physico-chimiques de la créosote..... 9
Tableau 1.3	Caractéristiques physico-chimiques des HAPs 12
Tableau 1.4	Variation du rendement de biohuile en fonction de la granulométrie 24
Tableau 1.5	Les composés chimiques de la biohuile..... 31
Tableau 1.6	Traitement thermochimique d'amélioration des huiles pyrolytiques..... 36
Tableau 1.7	Hydrotraitement des huiles pyrolytiques à différentes conditions 39
Tableau 1.8	Réaction HDO catalysée par le nickel 41
Tableau 2.1	Domaine expérimental 50
Tableau 3.1	Propriétés physico-chimiques du bois non créosoté et du bois créosoté 69
Tableau 3.2	Nombre d'onde des HAPs dans le bois créosoté..... 74
Tableau 3.3	Principaux groupements fonctionnels dans la créosote 74
Tableau 3.4	Températures maximales dans chaque phase..... 84
Tableau 3.5	Propriétés physico-chimiques des huiles pyrolytiques créosotées produites à 400, 450 et 500 °C..... 88
Tableau 3.6	Comparaison des propriétés physico-chimiques de la biohuile typique, la biohuile créosotée à 400 °C et le mazout léger..... 104
Tableau 3.7	Pourcentage de conversion de taux de carbone total en fonction des conditions opératoires d'hydrogénation : température, pression et temps 105
Tableau 3.8	Propriétés physico-chimiques des biohuiles créosotées avant et après hydrogénation..... 116

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACE :Acénaphène

ACY :Acénaphylène

ANOVA : Analyse de la variance

ANT :Anthracène

ASTM : American Standard Test Method

BaANT Benz(a)anthracène

BaPYR Benzo(a)pyrène

BbFLT :Benzo(b)fluoranthène

BghiPL Benzo(ghi)pérylène

BkFLT :Benzo(k)fluoranthène

CCA : l'arséniate de cuivre chromaté

CCB : le cuivre, le chrome et le bore

CHY : Chrysène

dBahANT :Dibenz(ah)anthracène

FLT :Fluoranthène

FLU :Fluorène

HAPs : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HDO : Hydrodeoxygenation

IcdPYR : Indeno(1,2,3-cd)pyrène

NAP :Naphtalène

PCI : le pouvoir calorifique inférieur

PCP : pentachlorophénol

PCS : le pouvoir calorifique supérieur

PHE :Phénanthrène

PYR : Pyrène

TOC : Taux en carbone organique

RÉSUMÉ

Au Canada, les chemins de fer constituent le moyen de transport majoritaire des industries lourdes et des compagnies minières. Ce moyen de transport est le premier générateur de déchets de bois créosoté, avec plus de 450 000 m³ chaque année. La créosote est utilisée pour ses propriétés de préservation du bois. Elle empêche l'attaque des insectes et des champignons pouvant altérer son intégrité et compromettre ainsi la sécurité ferroviaire. Chimiquement, la créosote est composée à 90 % d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) connus par leur toxicité. La pyrolyse rapide du bois créosoté semble être une solution et une piste prometteuse pour la gestion de ce résidu dangereux. L'objectif principal de notre projet est d'évaluer le potentiel de la pyrolyse rapide dans la décontamination des déchets de bois traité à la créosote et sa capacité de concentrer les HAPs dans la phase liquide (biohuile de pyrolyse) en vue de la valoriser en tant que carburant liquide. Pour ce faire, les étapes suivantes ont été suivies : 1-Collecte, broyage et caractérisation de la biomasse initiale ; 2-Optimisation de la production des biohuiles en variant la température de la pyrolyse rapide : 400, 450 et 500 °C ; 3-Qualification et quantification des HAPs dans les produits pyrolytiques ainsi que déduction de l'effet de la pyrolyse rapide à déconcentrer les HAPs du bois contaminé et 4-Charactérisation physique et chimique des biohuiles produites. La biohuile obtenue à 400 °C était la moins concentrée en HAPs (222 250 ppm à 400 °C, 264 450 ppm à 450 °C et 293 250 ppm à 500 °C) en présentant des caractéristiques physico-chimiques semblables à celles de la biohuile typique : la masse volumique 1,12 g/cm³, la viscosité 5,71 cP, le pouvoir calorifique 11,74 MJ/kg, la teneur en eau 47,22 %, la teneur en cendre 0,41 % et les concentrations des inorganiques 2 406 ppm. Ces caractéristiques augmentent en fonction de la température de la pyrolyse et atteignent leurs maximums à 500 °C. Néanmoins, la composition emmêlée et la présence des composés oxygénés (20 à 50 %) provoquent une déplétion de son implication industrielle et limitent leurs utilisations. Pour remédier à cette contrainte, l'hydrotraitement catalytique a été choisi pour réduire d'une part le taux en composés oxygénés et d'autre part déconcentrer les biohuiles des HAPs. Les conditions opératoires de l'étape d'hydrogénation ont été fixées à une température de 120 °C, une pression de 8 bar et un temps de réaction d'une heure. Deux types de catalyseurs : Raney nickel et le Ni/biochar. La biohuile hydrogénée a témoigné une diminution de 22 % du taux en carbone. En contrepartie, on a observé une augmentation du pourcentage des polyols (34 %), des alcanes (71 %) et du gaz (82 %). Généralement, l'hydrogénation a permis une réduction de 96,2 % du pourcentage massique des HAPs dans l'huile pyrolytique. Ces résultats suggèrent l'intérêt de l'hydrogénation catalytique dans la réduction des risques pour la santé des biohuiles et l'amélioration de sa stabilité.

Mots Clés : Bois, créosote, HAPs, pyrolyse rapide, huile pyrolytique, hydrotraitement catalytique.

ABSTRACT

In Canada, railways are the most important means of transportation for heavy industries and mining companies. This means of transport is the leading generator of creosote wood waste, with more than 450 000 m³ each year. Creosote is used to preserve wood properties. It prevents the attack of insects and fungi that can alter its integrity and thus compromise railway safety. Chemically, creosote is 90% composed of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) known for their toxicity. The rapid pyrolysis of creosote wood seems to be a solution and a promising avenue for managing this dangerous residue. The main objective of our project is to assess the potential of rapid pyrolysis in the decontamination of wood waste treated with creosote and its ability to concentrate PAHs in the liquid phase (pyrolysis bio-oil) to recover it as a liquid fuel. The experimental approach consisted of: 1) Collection, grinding, and characterization of the initial biomass; 2) Optimization of the production of bio-oils by varying the temperature of the rapid pyrolysis: 400, 450, and 500 ° C; 3) Qualification and quantification of PAHs in pyrolytic products as well as the deduction of the effect of rapid pyrolysis to deconcentrate PAHs from contaminated wood and 4) Physical and chemical characterization of bio-oils produced. The obtained bio-oil at 400 ° C was the least concentrated in PAHs (222 250 ppm at 400 ° C, 264 450 ppm at 450 ° C and 293 250 ppm at 500 ° C), exhibiting physicochemical characteristics similar to those of typical bio-oil: density 1.12 g / cm³, viscosity 5.71 cP, calorific value 11.74 MJ/kg, water content 47.22%, ash content 0.41% and concentrations of inorganic 2 406 ppm. These characteristics increase with the temperature of the pyrolysis and reach their maximum at 500 ° C. Nevertheless, the entangled composition and the presence of oxygenated compounds (20 to 50%) cause a depletion of its industrial implication and limit their uses. Catalytic hydrotreatment reduced the oxygenation rate and deconcentrated the bio-oils from the PAHs. The operating conditions for the hydrogenation step were set at a temperature of 120 ° C, a pressure of 8 bar, and a reaction time of one hour. Two types of catalysts: Raney nickel and Ni/biochar. Hydrogenated bio-oil showed a 22% decrease in carbon content. On the other hand, polyols, alkanes, and gas increased by 34%, 71%, and 82%, respectively. Generally, the hydrogenation reduced by 96.2% the mass percentage of PAHs in the pyrolytic oil. These results suggest the interest of catalytic hydrogenation in reducing the health risks of bio-oils and improving their stability.

Keywords: Wood, creosote, PAHs, rapid pyrolysis, pyrolytic oil, catalytic hydrotreatment.

INTRODUCTION

La demande mondiale en énergie est grandissante sans cesse. D'après l'agence internationale de l'énergie AIE, elle devrait augmenter de 1,3 % par an jusqu'en 2040. Selon les scénarios envisagés, les ressources non renouvelables seront épuisées à plus au moins court terme. Outre la raréfaction du carbone fossile, son exploitation extravagante conduit au réchauffement climatique provoqué par les émissions de gaz à effet de serre. La recherche d'alternatives durables est alors une préoccupation mondiale (IEA, 2019).

Face à ces écueils potentiels, les instances internationales ont décidé de réagir. L'exemple de protocole de Kyoto visait à limiter l'utilisation des ressources fossiles en développant des énergies renouvelables (Nations-Unies, 1998).

La biomasse végétale est une ressource renouvelable à une échelle de temps humaine, abondante, portant une empreinte écologique faible (un bilan carbone quasi nul) et contribuant à la réduction des gaz à effets de serre (Bull et Turner, 1999). Elle peut se présenter sous plusieurs formes : résidus agricoles, cultures énergétiques, déchets verts municipaux, déchets de bois. Cependant, la biodégradabilité de la biomasse végétale par les organismes biologiques limite son utilisation (Richardson, 2002). Le traitement du bois par des produits chimiques comme la créosote (environ 96-128 kg/m³) était la solution pour augmenter la durée de vie du bois soit d'environ 35 ans en moyenne (Rauch et al., 2003). Or, ces produits sont toxiques, nocifs et possèdent des caractères cancérigènes (LCPE, 1999). À la fin de cycle de vie du bois, les déchets sont répandus (4,5 millions de bois créosotés sont alors mis hors service par année) et par le fait même la quantité des produits chimiques utilisés est importante et peut causer des effets néfastes sur l'environnement. Pour la créosote, les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPs sont les composés les plus polluants et les plus nocifs (LCPE, 1999).

« *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* ». Le bois créosoté est sujet à cette loi dont certains processus étaient utilisés pour transformer les déchets du bois.

L'enfouissement et l'incinération sont parmi les processus utilisés pour générer le bois traité sans retour financier et avec des effets sérieux sur l'environnement comme la contamination du sol, de l'eau et de l'air. D'où la nécessité de trouver d'autres solutions technologiques permettant de contrôler les rejets du bois créosoté et de réduire ses effets environnementaux.

La pyrolyse rapide présente une solution vertueuse permettant une double valorisation : à la fois environnementale par la décontamination des déchets du bois contaminé et énergétique par la production majoritairement des huiles pyrolytiques de haute valeur énergétique pouvant être utilisées comme carburant (Goyal et al., 2008). Cette technique thermochimique a atteint un degré de maturité très avancé (Chum et al., 1993 ; Kim et al., 2014 ; 2016 ; 2017). Pourtant, ce procédé est freiné dans son développement. Les huiles pyrolytiques ou biohuiles sont des systèmes complexes composés de plusieurs espèces chimiques notamment des composés oxygénés (35 à 40 %). Cette composition chimique nuit à son utilisation directe comme biocarburant (Bridgwater, 2012). Compte tenu des efforts immuables à la production des produits écoresponsables avec une empreinte écologique nulle, les chercheurs ont pris les devants pour améliorer la qualité des biohuiles afin de substituer les produits d'origine pétrolière. Notamment, l'hydrotraitement catalytique est parmi les alternatives les plus prometteuses. Ce procédé a été inspiré de l'hydrodésulfuration dans les raffineries ayant comme objectif la conversion des molécules organiques oxygénées par libération d'eau et de mono/dioxyde de carbone (Han et al., 2019).

Retombées du projet

Ce projet comporte de nombreuses retombées :

1. Environnementales et législatives : c'est une piste prometteuse et une solution « propre » pour éliminer, réduire et gérer les déchets du bois créosoté.
2. Industrielles : la biohuile peut attaquer de nouveaux marchés et s'intégrer dans plusieurs industries : elle peut être utilisée pour la production

d'électricité (brûlée dans les chaudières et les turbines) et de la chaleur (substitut du mazout lourd avec un prix inférieur de moitié). Elle peut servir comme matière première pour la fabrication des résines et des produits pharmaceutiques à plus forte valeur ajoutée. Les biohuiles peuvent servir comme intrant pour d'autres procédés : la pyrolyse rapide peut être exploitée par les bioraffineries et être placée en aval du procédé de gazéification pour la production de gaz de synthèse. Les biohuiles produites peuvent servir aussi comme agent de conservation pour la préservation du bois. Toutes ces applications permettent l'augmentation du chiffre d'affaires des industries et l'amélioration de leur rendement.

3. Économiques et sociales : Le procédé utilisé est un réacteur à l'échelle industrielle ABRI-Tech, Inc constituant en une unité mobile adaptée aux contraintes des régions éloignées. Cette mobilité influence directement le prix des biohuiles en réduisant le coût de la collecte de la matière première. En outre, la pyrolyse rapide augmente la densité (par rapport à la biomasse initiale) ce qui réduit les coûts associés au transport. Outre ceci, le procédé de la pyrolyse rapide stimule l'économie en créant de l'emploi et le développement de nouvelles expertises au Québec et au Canada.

CHAPITRE I - ÉTAT DES CONNAISSANCES

1.1 Traitements du bois

À cause de sa résistance mécanique, le bois est parmi les matériaux les plus utilisés. Cependant, le bois peut présenter certains inconvénients comme sa faible durabilité vis-à-vis des insectes et des champignons ou son hygroscopie (Richardson, 2002). Afin d'augmenter la durabilité du bois, des traitements thermiques et chimiques sont appliqués. Ces traitements permettent de minimiser l'exploitation forestière et les valeurs d'investissements en garantissant la sécurité du travail et des travailleurs (DRT, 2013).

En général, il y a deux types de traitement selon les propriétés du bois utilisé : le traitement physique et le traitement chimique.

1.1.1 Traitements thermiques

Ce sont des traitements qui se basent sur la température : (Kamdem et al., 2002) :

- Températures inférieures à 180 °C : C'est la réduction de la teneur en eau à une teneur en humidité souhaitée sans modifier les caractéristiques chimiques du bois. Le séchage peut être réalisé à l'air libre, mais cette technique nécessite de l'espace et du temps. Pour les industriels, le séchage rapide est réalisé par soufflage d'air chaud ou sous vide.
- Températures entre 180 °C et 280 °C : Les propriétés chimiques du bois dans ce procédé sont modifiées. Le résultat donne un bois stable, durable vis-à-vis des micro-organismes, mais avec des propriétés mécaniques moins importantes.

1.1.2 Traitements chimiques

Les traitements chimiques peuvent être classés en deux catégories : les traitements de stabilisation et les traitements de préservation. Les traitements de stabilisation consistent à modifier les groupements hydroxyles présents dans la paroi cellulaire. Ces traitements agissent soit par greffage des molécules hydrophobes sur les groupements hydroxyles soit par le remplissage de lumen. Le remplissage de lumen est réalisé soit par les polyglycérols qui finissent par la réalisation des liaisons hydroxyles avec la paroi cellulaire soit par des monomères vinyliques qui se polymérisent et forment des liaisons covalentes avec la paroi cellulaire. La préservation du bois par des traitements chimiques a été développée, dans la première moitié du 19^e siècle, pour procurer une protection prolongée contre les micro-organismes (Rollin et al., 2005).

1.1.2.1 Traitement de surface ou trempage-diffusion

Le bois est plongé dans une solution chimique concentrée. Suivant le gradient de la concentration et à l'aide du phénomène de la diffusion, le produit chimique migre dans le bois en utilisant les voies de circulation naturelles (Villeneuve, 2006).

1.1.2.2 Traitement en profondeur ou par vide-pression

Dans ce traitement, la pénétration de la solution chimique dans tout le volume du bois est forcée par la création du vide. Ce vide est créé à l'aide des autoclaves. La pénétration du produit peut être réalisée soit par un procédé « à cellules pleines », le procédé « à cellules pleines modifiées » ou par le procédé « à cellules vides ». Le traitement à cellules pleines ou « Bethell » débute par une réduction de l'air ou une phase de dépression suivie d'une surpression pour remplir les vides par la solution chimique. À la fin du procédé, un vide final peut être appliqué pour minimiser l'égouttement et réduire le volume excédentaire d'agent de préservation. Idem pour le procédé à cellules pleines modifiées, le même principe de l'imprégnation est appliqué. Les différences sont la quantité du vide initial appliquée et l'utilisation d'un vide final prolongé. Ce procédé est généralement utilisé pour le traitement du

bois d'œuvre avec des agents de préservation à base d'eau. Contrairement aux deux procédés précédents, pour le procédé à cellule vide il n'y a pas de phase de dépression, mais la solution chimique est directement injectée dans l'autoclave. En effet, sa pénétration dans les cellules est le résultat d'une surpression. Ce procédé est destiné au traitement du bois par les agents de préservation huileux l'exemple de la créosote. Deux principaux procédés sont utilisés : le procédé Lowry et le procédé Rüeping. Ces traitements commencent par la mise du bois sous une pression initiale, une pression atmosphérique pour le procédé Lowry et l'air comprimé pour le procédé de Rüeping. Une introduction de l'agent de préservation est réalisée par l'augmentation de la pression. Celle-ci est maintenue jusqu'à la rétention de la solution de préservation. Une chute de la pression est à la suite appliquée ce qui engendre l'expulsion l'excès la solution de préservation. Ces procédés sont plus efficaces, mais plus coûteux en énergie (Lebow, 2010).

D'autres procédés existent pour imprégner le bois. L'exemple du procédé par pression oscillante en alternant des phases de dépression et de surpression. Ce procédé est essentiellement appliqué pour le bois humide en imprégnant les agents de préservations salins comme le CCA (l'arséniate de cuivre chromaté). Aussi, il y a le procédé à basse pression, 1- 2 atmosphères (pour le bois de menuiserie à l'extérieur) et à haute pression de 7000 kPa (Bowyer et al., 2005).

Le bois humide est imprégné en autoclave selon un procédé qui le soumet à un nombre élevé de pulsations successives de pression alternantes des phases de surpression et de pression normale (procédé oscillant) ou de dépression (procédé alternatif). Les produits chimiques utilisés dans la préservation sont classés comme suit (CCB, 2017) :

a. Produits en solvant pétrolier

Ce sont des matières actives solubilisées dans un solvant pétrolier. Les matières les plus utilisées sont les familles de pentachlorophénol (C_6HCl_5O) ou PCP et les triazoles. Ces produits sont appliqués par aspersion, trempage ou autoclave. Ils sont très puissants et efficaces contre les champignons, mais ils sont très toxiques pour

les sols, les eaux et les êtres humains. Leur utilisation est interdite dans plusieurs pays.

b. Produits hydrolysables

Les produits hydrolysables sont constitués soit de sels métalliques et de molécules organiques, soit de sels métalliques uniquement. Les CCA (l'arséniat de cuivre chromaté) ont été les plus utilisés. Ce produit est fixé par des réactions oxydoréduction dans le bois et il est très performant contre les insectes et les microorganismes. Cependant, le CCA a montré de fortes teneurs en arsenic ($23,4 \text{ g.kg}^{-1}$) dans les cendres du foyer qui présente une toxicité aigüe, même chronique, chez les humains et les animaux. C'est pourquoi les arséniate ont été remplacés par les borates CCB (cuivre chrome borate). Ces derniers sont moins nocifs et moins toxiques. Aussi, ils sont sans odeurs et sans couleur. Toutefois, ils sont facilement délavés ce qui limite leur utilisation intérieure (Mouras et al., 1996).

c. Produits huileux naturels

Les produits huileux naturels sont des dérivés de distillation de charbon. Ces produits sont riches en substances phénoliques. Les créosotes sont parmi les produits les plus utilisés

1.1.3 Traitement du bois par la créosote

Selon Brudermann (1999), la créosote est l'un des produits industriels de préservation chimique les plus efficaces. Elle permet de protéger le bois contre les champignons, les organismes marins et les insectes. Elle assure aussi sa protection contre la corrosion, la réduction de la conductivité électrique et permet l'amélioration de la stabilité dimensionnelle et la résistance mécanique du bois.

L'association canadienne de normalisation spécifie toutes les conditions nécessaires pour l'obtention du bois traité (paramètres des procédés, conditionnement des produits, etc.). Le procédé de l'introduction de la créosote dans le bois est un procédé physique qui se base sur un traitement en profondeur

(par vide-pression). Ce procédé se divise en trois étapes. Avant l'imprégnation, un conditionnement par séchage à l'air est appliqué dans le cylindre d'imprégnation ou dans l'autoclave ou à l'aide d'un séchoir. Ce procédé permet la réduction de l'humidité du bois. Le bois est par la suite imprégné soit au moyen du procédé à cellules vides, soit au moyen du procédé à cellules pleines. La créosote utilisée dans ces procédés est pure ou un mélange 50 : 50 avec de l'huile de pétrole. Le choix de la pression, du procédé, de la température et de la durée de chaque étape est déterminé selon le type du bois, son humidité et le type des produits. Afin d'assécher les surfaces du bois et en améliorer sa propreté, un bain de dilatation et un vide final sont appliqués (Brudermann, 1999). Les HAPs présentent 90 % du pourcentage massique de la créosote dont la composition est présentée dans le tableau 1.1 (pour 100 mg/kg de créosote).

Tableau 1.1 Principaux composés de la créosote (Rollin et al., 2005)

Substance	Pourcentage massique dans le mélange (%)
Naphtalène	17
2-méthylnaphtalène	6,5
1-méthylnaphtalène	3,5
Acénaphthylène	0,5
Acénaphène	7,8
Fluorène	6
Phénanthrène	19,4
Anthracène	2,5
Fluoranthène	11,8
Pyrène	8,4
Chrysène	4,2
Biphényl	1,9
Dibenzofurane	5,2
Carbazole	5,1

Les propriétés physico-chimiques de la créosote sont variables à cause du grand nombre de composés présents dans la créosote. Le tableau 1.2 résume ses propriétés. La créosote présente une toxicité sur l'environnement à cause de la présence des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs, qui représentent environ 90% du pourcentage massique dans la créosote (US-EPA, 2008). Pour mieux comprendre la toxicité de la créosote, les HAPs doivent être étudiés dans ce contexte (Brudermann, 1999).

Tableau 1.2 Propriétés physico-chimiques de la créosote (Brudermann, 1999)

Propriété physico-chimique	La valeur/la description
État physique	Mélange semi-liquide (à T ambiante)
Densité de vapeur	De 3 à 5
Point de fusion	-60 °C à -20 °C
Concentration des solutions diluées	50 :50 de créosote pure et d'huile de pétrole
Principaux composants	HAPs
Aspect	Liquide huileux, jaune à noir, à odeur âcre
Densité relative	1,05 à 1,09 à 15 °C
Pression de vapeur	Variable
Point d'ébullition	200 °C à 400 °C
Solubilité	Insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, benzène et toluène
Flottabilité	Se déposent au fond des eaux douces
Point d'éclair	>74 °C combustibles

1.1.4 Hydrocarbures aromatiques polycycliques : Principaux composants de la créosote

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des composés organiques issus de la fusion d'au moins deux cycles benzéniques par des arrangements angulaires, en coin ou linéaires. Ces composés contiennent essentiellement des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, il existe des composés qui sont associés à l'oxygène, au soufre ou à l'azote.

Les HAPs sont formés pendant la combustion incomplète des matières organiques. Ils se trouvent dans l'environnement à partir :

- De sources naturelles : combustion du bois, feux de forêt, volcan ;
- De combustion anthropique : production du pétrole, incinération des déchets, ordures ménagères, les moteurs à essence/diesel, etc. Le nombre des HAPs identifiés est de l'ordre de 130 composés. Ce sont des composés toxiques et persistants dans l'environnement, dont on note 16 composés qui sont choisis comme prioritaires pour les études environnementales par l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US-EPA, 2008).

Ces composés se retrouvent sous forme de mélanges plus au moins complexes et qui persistent dans l'environnement avec des toxicités et structures diverses (Rollin et al., 2005). Le tableau 1.3 résume les caractéristiques physicochimiques des 16 HAPs (US-EPA, 2008) : la masse molaire, la densité, la solubilité dans l'eau à 25 °C et la température d'ébullition. Ce tableau montre que le naphthalène est le composé le plus volatil et le composé le plus soluble dans l'eau $S=32$ mg/L. Mais ces deux paramètres (volatilité et solubilité) décroissent avec le nombre de cycles aromatiques. La constante K de loi d'Henry nous renseigne sur la solubilité d'un gaz dans une phase aqueuse ou aussi la volatilité des gaz. L'exemple de Indeno(1,2,3-cd)pyrène où on note K égale à $0,029 \text{ Pa m}^3\text{mol}^{-1}$ avec une solubilité de 0,0008 mg/L. Plus cette constante K est grande, plus la volatilité est importante.

Dans l'environnement, à cause de leurs caractères lipophiles, les HAPs ont tendance à s'adsorber sur les sédiments. Mais une petite quantité des HAPs se dissout dans l'eau. La présence des colloïdes organiques va augmenter la concentration des HAPs dans le milieu et ils seront facilement transportés dans l'eau. Ces produits sont persistants, c'est pourquoi on observe une bioaccumulation chez les crustacés et les poissons.

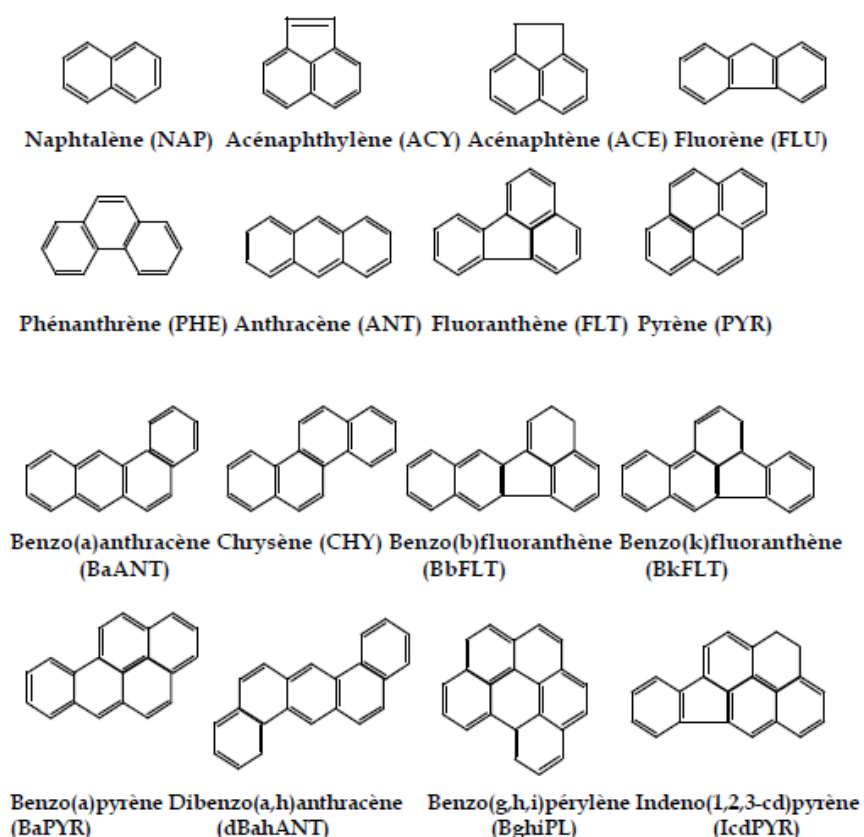


Figure 1.1 Les 16 HAPs prioritaires selon l'US EPA (Dahnoun, 2013)

Les HAPs sont aussi adsorbés dans le sol. Mais cette réaction va dépendre des propriétés des HAPs et du sol. La présence des HAPs dans le sol a un grand effet sur les plantes, les mammifères, les oiseaux et les invertébrés (Wan, 1994). Les plantes peuvent absorber par leurs racines les HAPs du sol pour les transférer à d'autres parties de la plante. Il existe des plantes qui contiennent des substances pouvant les protéger contre les HAPs. D'autres plantes peuvent utiliser les HAPs comme hormones de croissance. Pour les animaux (invertébrés, les mammifères et

les oiseaux), les HAPs peuvent provoquer des effets toxiques. Ils peuvent également engendrer des problèmes de reproduction, dans le système immunologique et favoriser la formation de tumeurs. La toxicité dépend de la molécule de HAPs et du temps d'exposition. Donc, la toxicité peut être faible, modérée ou forte. Cette toxicité est accélérée par le métabolisme et la photo-oxydation surtout avec la présence de la lumière ultraviolette (Brudermann, 1999).

Tableau 1.3 Caractéristiques physico-chimiques des HAPs (US-EPA, 2008)

Nom	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité	Solubilité (mg/L)	Température d'ébullition (°C)
Naphtalène	128,2	1,162	32	218
Acénaphthylène	152,2	1,194	3,93	280
Acénaphène	154,2	1,024	3,42	279
Fluorène	166,2	1,203	1,9	295
Phénanthrène	178,2	1,172	1	340
Anthracène	178,2	1,240	0,07	340
Fluoranthène	202,3	1,236	0,27	375
Pyrène	202,3	1,271	0,16	404
BaANT	228,3	1,174	0,0057	425
Chrysène	228,3	1,274	0,06	448
Benzo(a)pyrène	252,3	1,282	0,0038	495
Benzo(b)fluoranthène	252,3	1,286	0,001	480
Benzo(k)fluoranthène	252,3	1,287	0,0008	480
Dibenzo(a,h)anthracène	278,3	1,252	0,0005	524
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	276,3	-	0,0008	536

Il existe plusieurs réglementations canadiennes concernant les rejets des HAPs dans l'environnement afin de minimiser leurs effets sur l'environnement et la santé. Toutes ces règles sont élaborées par rapport au benzo(a)pyrène, puisqu'il est le composé le plus toxique. Selon les réglementations canadiennes les valeurs limites

pour le rejet des HAPs dans l'atmosphère, le sol et les eaux sont de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Benzo(a)pyrène (Rao et al. 2008), 10^{-6} risque : 0,6 mg/kg (Ministre de l'environnement 2010) et $0,4 \mu\text{g}/\text{L}$ pour Benzo(a)pyrène (Ministre de la santé 2015), respectivement. Ces réglementations doivent être respectées afin de protéger l'environnement et réduire la toxicité des HAPs dans l'environnement.

Les HAPs ont aussi un impact sur la santé humaine. Ils ont une capacité à développer des cancers dans l'organisme exposé. L'enzyme P450 est capable de transformer les HAPs en produits solubles dans l'eau : les époxydes et/ou les dérivés hydroxylés. Ces produits peuvent réagir avec l'ADN, l'ARN et les protéines conduisant à la création de tumeurs et de mutations (Abdel-Shafy et Mansour, 2016). Parmi les 16 HAPs, six sont classés cancérigènes : (groupe 2A et groupe 2B) : benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1.2.3-cd)pyrène et le benzo(a)pyrène qui est le composé le plus cancérigène. Les autres HAPs ne sont pas classés. Or, certains HAPs peuvent engendrer des troubles immunologiques, des effets sur la reproduction, et des troubles hépatiques (Rollin et al., 2005).

1.2 Décontamination et revalorisation du bois traité à la créosote

Au Québec, 415 000 tonnes du bois traité ont été rejetées seulement pour l'année 2011 (RECYC-QUÉBEC, 2013). Cette quantité était détruite par deux principaux procédés : l'incinération et l'enfouissement.

1.2.1 Incinération

L'incinération est un procédé thermique qui utilise la chaleur pour détruire, volatiliser et rendre inerte les contaminants sous des conditions optimales en température, temps et turbulence. Ce procédé se fait en deux étapes. La première étape est la volatilisation des contaminants. La deuxième étape est la destruction des contaminants par la combustion (Colombano et al., 2010 ; US EPA, 2002). Selon les règlements sur l'assainissement de l'atmosphère RAA (2019), l'incinération du bois traité à la créosote doit être réalisée sous des conditions

précises : un appareil de combustion avec une puissance minimale de 3 MW sans le dépassement de la valeur limite de 114 mg/m³ R (R est les conditions de références pour une pression de 101,3 kPa et une température de 25 °C) de monoxyde de carbone pendant une durée de 60 minutes (RAA, 2019). Outre que les gaz à effet de serre, l'incinération produit des HAPs soit 680 kg en 2019 (ECCC, 2020). La gestion de ces gaz toxiques est nécessaire afin qu'ils ne se trouvent pas dans l'environnement. Aussi, l'incinération n'est réalisée qu'à l'approbation de l'organisme de réglementation provincial (ECCC, 2020). Outre ceci, l'incinération produit aussi, nécessairement, des cendres concentrées en contaminants organiques. Ces dernières doivent être gérées principalement par l'enfouissement. L'incinération est alors une solution de gestion des déchets du bois créosoté rapide non sélective mais non durable, onéreuse et non écologique.

1.2.2 Enfouissement

La lixiviation des déchets du bois créosoté présente un danger pour le sol et la nappe phréatique. En effet, les sites d'enfouissement doivent collecter et traiter les lixiviats pour protéger le sol. Cependant, selon le ministère de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques, le répertoire des terrains contaminés montre que 33 terrains au Québec sont contaminés à la créosote (MELCC, 2021).

L'enfouissement ne présente pas alors une stratégie à long terme qui favorise le réemploi de la ressource naturelle. C'est pourquoi, depuis janvier 2006, le bois traité n'est plus admissible aux lieux d'enfouissement en vertu de l'article 101 du règlement d'enfouissement et d'incinération de matières résiduelles REIMR (2012) qui classe les déchets du bois créosoté comme étant une matière dangereuse résiduelle. Le plan d'action 2011-2015 de la gestion des matières résiduelles au Québec a fixé l'objectif de valoriser 60 % de la matière résiduelle. D'où la décision du ministère de l'environnement de bannir l'enfouissement de cette matière en 2020 (RECYC-QUÉBEC, 2018). Selon le plan d'action 2019-2024, ce taux n'est pas encore vérifié ce qui pousse le gouvernement à encourager de plus la valorisation et le recyclage de ces déchets. Conformément à ce choix, RECYC-QUÉBEC, en

juillet 2020, a lancé le défi de recycler 70 % de la matière résiduelle en 2030 (RECYC-QUÉBEC, 2020).

L'incinération et l'enfouissement ne permettent pas la récupération des produits de préservation (créosote) ou de fibres sans oublier le coût élevé lors du traitement (200-1 000 \$/tonne pour l'incinération) ce qui est en contradiction avec le développement durable. Le Canada s'engage à réduire l'utilisation de ces procédés en encourageant d'autres procédés de valorisation : traitement mécanique, biologique, physicochimique et thermique.

1.2.3 Traitement mécanique

La plupart des essences de bois, comme le pin sud, le cœur du bois n'est généralement pas pénétré par les conservateurs comme la créosote. Le traitement mécanique arrive pour valoriser le cœur du bois intact par le sciage et le frisage. Par exemple, le sciage des poteaux de Western Redcedar en des épaisseurs moins de 2 cm. Aussi des chercheurs ont montré que le bois traité peut être déchiqueté pour le réutiliser dans la formation des composites bois-ciment ou dans la formation des panneaux durables. Ces traitements ont été importants pour la valorisation des poteaux électriques et les traverses de chemin de fer usagées, mais cette pratique est maintenant fortement contrôlée par les nouvelles lois (Felton et DeGroot, 1996).

1.2.4 Traitement biologique : la Bioremédiation

Étant donné que les HAPs sont les composants majoritaires de la créosote, la bioremédiation de ces composés donne une information utile sur la biorestauration du bois créosoté. La biodégradation des HAPs peut être réalisée par les bactéries, les champignons et/ou les algues (Xing et al., 2020).

Le naphthalène est le composé le plus biodégradable des HAPs. Il est attaqué, par exemple, par la bactérie « *Pseudomonas sp* » pour aboutir à des intermédiaires à simple cycle comme l'acide benzoïque, l'acide phtalique ou l'acide salicylique. Le naphthalène est d'abord oxydé par l'enzyme « dioxygénase » pour former un cis-dihydrodiol qui est ensuite transformé en biphénols par le même mécanisme. Tous

les cycles sont dégradés les uns après les autres pour conduire aux produits finaux (Cerniglia, 1992).

La dégradation ou la transformation des HAPs par les champignons et les algues est basée sur les enzymes « Cyto P450 » et/ou « monoxygénase ». Ces sécrétions permettent de transformer les gros HAPs et les HAPs de petits poids moléculaires. Par exemple la transformation du phénanthrène par incorporation d'une molécule d'oxygène pour produire les trans-dihydrodiol-HAP : trans-1,2-, trans-3,4- et trans-9,10- dihydrodiols et un conjugué glucoside (Van Agteren et al., 1998).

La dégradation des HAPs par les champignons de pourritures blanches est la méthode la plus étudiée en raison de leur capacité à dégrader les HAPs et les phénols et à croître sur la biomasse lignocellulosique. *P. ostreatus* ont démontré le meilleur rendement où les phénols et les HAPs de 3 à 4 cycles sont complètement dégradés. Les HAPs de 5 à 6 cycles et l'huile de créosote sont presque dégradés avec une réduction significative de l'écotoxicité (Polcaro et al., 2008).

La combinaison des champignons de pourritures blanches et les bactéries a été étudiée par le fait de la faible biodisponibilité des HAPs pour les bactéries et la forte biodisponibilité des HAPs pour les pourritures blanches. Le processus de dégradation se fait par une coopération entre les champignons de pourritures blanches qui catalysent l'oxydation des HAPs et les bactéries qui minéralisent et oxydent les HAPs (Andersson et al., 2003).

La dégradation des HAPs par les bactéries, les champignons ou les algues dépendent de plusieurs conditions telles que la température, la concentration et la biodisponibilité en HAPs, le pH, présence/absence oxygène (Haritash et Kaushik, 2009). En conclusion, la bioremédiation est considérée comme étant la méthode de valorisation la plus écologique et la plus rentable en vue financier.

1.2.5 Traitement physicochimique

La voie physicochimique est une alternative pour corriger les défauts de la voie biologique. Cette voie génère des radicaux hydroxyles qui présentent un fort

pourvoir oxydant et qui réagissent avec les doubles liaisons et attaquent les noyaux aromatiques.

1.2.5.1 Oxydation avancée

L'oxydation avancée est une technique utilise des réactifs spécifiques afin de produire des radicaux libres. Les réactifs utilisés sont O_3/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/H_2O_2 et H_2O_2/Fe^{2+} , mais le réactif de Fenton est le plus souvent utilisé (Ravelet et al., 2000).

1.2.5.2 La méthode de Fenton

C'est une oxydation des HAPs au peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur : le fer ferreux. Ce catalyseur permet d'obtenir des radicaux hydroxyles fortement oxydants à partir de l'eau oxygénée (équation 1.1).



Cette méthode est efficace en solution pour de fortes concentrations de réactifs. Aussi, elle est de forte réactivité avec les HAPs de faibles masses moléculaires comme le benzo(a)pyrène (non pour les cycles à 5 carbones) (Flotron et al., 2003).

1.2.5.3 Ultrasons

À cause de la faible solubilité des HAPs dans l'eau, les ultrasons sont utilisés dans des solutions aqueuses très diluées ou dans des mélanges éthanol/eau ou benzène/eau. La sonication forme des bulles dans le liquide qui grossissent pour imploser dans le liquide. Ces phénomènes provoquent une turbulence dans le liquide, d'où l'augmentation de la température et de la pression : formation des radicaux hydroxyles et observation des réactions radicalaires surtout pour les hautes fréquences. Cette méthode est consommatrice d'énergie. En outre, elle est limitée par les HAPs de poids moléculaire important et par la présence des composés organiques dissous dans la solution (Gonze et al., 1999).

1.2.5.4 Ozonation

L'ozone O_3 est l'oxydant le plus puissant. Cet oxydant a une grande capacité de dégrader des composés organiques et des métaux. Il est produit à partir de l'oxygène (équation 1.2).



L'ozone agit dans le milieu aqueux par deux voies : voie directe en agissant directement sur le composé ou par voie indirecte en agissant sur les ions hydroxydes pour obtenir des radicaux hydroxylés. Dans le milieu on trouve un mélange des produits oxydés.

1.2.5.5 Photodégradation

L'énergie lumineuse disponible dans l'atmosphère n'est pas suffisante pour réaliser une photolyse directe des HAPs. Mais cette énergie est suffisante pour exciter les HAPs par absorption lumineuse. C'est pourquoi il existe plusieurs types de la photodégradation afin d'améliorer la lyse des molécules : la photocatalyse (catalysée par TiO_2), des procédés combinés UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , radiation gamma (Killian, 2008). La photodégradation dépend du poids moléculaire des HAPs et peut amener à la formation de nombreux produits : HAPs oxygénés, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, quinones. Cette méthode est utilisée majoritairement dans la dégradation des HAPs en solution (Killian, 2008).

1.2.6 Traitement thermique

Le traitement thermique permet la conversion et la valorisation du bois traité en énergie : chaleur, charbon, gaz et biohuile. Ce traitement est composé de trois principaux procédés : la combustion (incinération 1.2.1), la gazéification et la pyrolyse. La différence entre ces procédés est due à la quantité d'oxygène, la température et les produits de conversion obtenus.

1.2.6.1 Gazéification

C'est la transformation du bois en présence d'un réactif oxydant (oxygène, air) en combustible gaz : dioxyde de carbone, dihydrogène, méthane. Les principales étapes de la gazéification sont : (Déglise, 1982)

- Séchage et préchauffage du bois jusqu'à 200 °C pour obtenir un bois sec.
- Production de goudron, de charbon, des huiles et des gaz par une pyrolyse du bois pour une température allant de 200 °C jusqu'à 500 °C.
- Craquage et gazéification du charbon en présence du gaz oxydant pour obtenir la chaleur, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et le dihydrogène. Les gaz produits sont utilisés dans plusieurs applications comme le couplage avec un moteur à gaz, production d'électricité.

1.2.6.2 Pyrolyse

'Pyro' c'est-à-dire feu et 'lyse' signifie coupure, donc la pyrolyse signifie la décomposition thermique. Dans la partie suivante (1.3), le traitement du bois par la pyrolyse est plus détaillé.

1.3 Traitement du bois par la pyrolyse

La pyrolyse est une décomposition endothermique réalisée sous atmosphère inerte sans oxygène en transformant le bois en 3 produits :

- Un solide : charbon ou biochar
- Un liquide : biohuiles (voir 1.4)
- Des gaz non condensables : dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, méthane, etc.

Les proportions de ces composés dépendent des conditions opératoires : température, vitesse de montée des températures des particules, vitesse de chauffage et les caractéristiques du combustible : (Déglise, 1982)

- La granulométrie : plus la granulométrie est grande plus le transfert de chaleur dans la particule est limité par le phénomène de la convection.

- La vitesse de chauffage : l'attribution de la chaleur est réalisée par conduction à l'intérieur et par convection à l'extérieur du bois. Une compétition entre le transfert de chaleur et les réactions de clivage endothermique se présente et impacte sur le rendement (Goyal et al., 2008).
- Le temps de séjour : le temps de séjour et la température agissent sur le rendement : pour un temps court et une température modérée, la production d'huile est favorisée.
- L'humidité : la présence d'eau dans le bois provoque une diminution de l'efficacité énergétique et limite le transfert de chaleur (Billaud et al., 2016).

1.3.1 Mécanisme de la pyrolyse

La pyrolyse se réalise en trois étapes :

- Pyrolyse primaire : c'est la transformation du bois en 3 produits : charbon par un réarrangement intra et intermoléculaire ; monomères unitaires volatiles (gaz) par un mécanisme de dépolymérisation. Ces produits, à température ambiante, seront condensés en phase liquide ; molécules légères (hydrocarbures légers) ou en espèces incondensables (eau) par une réaction de fragmentation (McGrath et al., 2003).
- Conversion secondaire : cette étape permet le craquage des espèces volatiles, à partir de 500 °C et sans catalyseur, en molécules de faible poids moléculaire suivi d'une réaction de recombinaison produisant des espèces de haut poids moléculaire (Morf et al., 2002).
- Conversion tertiaire pour des températures allant de 700 °C à 1000 °C: la production des polycycliques, des suies et des gaz (CO₂, O₂) (Nowakowska et al., 2014).

1.3.2 Types de la pyrolyse

Trois types de pyrolyse sont présents : pyrolyse lente, pyrolyse rapide et pyrolyse flash. La classification de pyrolyse est faite selon le produit envisagé :

1.3.2.1 Pyrolyse lente

La pyrolyse lente est réalisée à des températures inférieures à 600 °C et à flux de chaleur $< 103 \text{ W/m}^2$ et de temps de séjour de 5 à 30 minutes. Les étapes de la pyrolyse lente sont (Déglise, 1982) :

- À $T=100 \text{ °C}$: déshydratation du bois.
- De 100 °C à 250 °C : dégagement de l'eau, du dioxyde de carbone et de l'acide acétique.
- De 250 °C à 500 °C : dégagement des gaz de monoxyde de carbone, de méthane et de dihydrogène avec formation de goudron.
- Plus de 500 °C : formation de charbon.

Le produit majoritaire obtenu est le charbon avec un pourcentage de 59% (Déglise, 1982).

1.3.2.2 Pyrolyse flash

Les conditions de la pyrolyse flash sont la décomposition extrêmement rapide, une vitesse de chauffage élevée variant de 100 °C.s^{-1} à 1000 °C.s^{-1} et un temps de séjour de courte durée. Le produit obtenu majoritairement est le gaz avec 60 % à 80 % (le liquide est de 10 à 20 % et le char est de 10 % à 15 % des masses de produits) (Déglise, 1982).

1.3.2.3 Pyrolyse rapide

C'est une décomposition rapide de la matière carbonée à des vitesses de chauffage, température et temps de séjour de modérés à élever. Il existe plusieurs types de procédés qui se diffèrent par le mode d'alimentation dans le réacteur et le mode de transfert d'énergie. Les principaux réacteurs utilisés dans la pyrolyse rapide sont : (Jendoubi, 2011)

- a. Réacteur à lits fluidisés

C'est la technologie la plus développée. Elle assure l'homogénéité de la température au sein du lit. L'avantage de ce procédé est qu'il peut atteindre un pourcentage élevé en biocarburant (jusqu'à 75 %) (Jendoubi, 2011). Deux types de procédés à lits fluidisés :

- Bouillonnant : la vitesse de gaz est grande pour l'aération du lit des particules en suspension et de bulles de gaz.
- Circulant ou entraînés : la vitesse de gaz est importante et entraîne le mouvement des particules.

b. Réacteur ablatif, vortex et cyclone

C'est un transfert thermique direct de la paroi chaude aux particules (Broust, 2003). L'avantage de ce procédé est qu'il est utilisé pour les particules de grandes tailles, mais est limité par la puissance thermique.

c. Réacteur à cône rotatif

Le chauffage est assuré par le sable préchauffé et la rotation du cône permet le transport de la matière vers l'extérieur (Mostafa, 2013).

d. Réacteur à vis sans fin

Ce réacteur est basé sur une vis hélicoïdale tournant dans un tube fermé pour transporter la matière et la chaleur. Cette rotation permet d'améliorer le mélange des particules ainsi que le transfert de la chaleur. Les particules sont aussi en contact avec la paroi chauffée pour activer la pyrolyse.

La conception du réacteur est relativement simple à maintenir et à utiliser surtout qu'il est construit en modulaire ce qui le rend transportable. Ces réacteurs sont utilisés à l'échelle commerciale par à Abritech en introduisant des grenailles d'acier à circulation continue qui permettent une meilleure homogénéisation de la matière et de la chaleur et une augmentation du rendement en huiles pyrolytiques (Papari et al., 2017).

Beaucoup de paramètres peuvent modifier le rendement de la pyrolyse rapide (Brassard et al., 2017) :

- Le temps de séjour des solides : le temps de séjour est déterminé par la longueur du tube, le pas de la vis et la vitesse de rotation. Plus le temps est prolongé, plus les réactions secondaires de fissuration sont favorisées conduisant à une fraction élevée et une formation favorisée aux biochars. Il existe des méthodes pour diminuer le temps de séjour et augmenter le rendement en biohuile par l'introduction des matériaux caloporteurs chauffés, l'exemple des billes en métal qui améliorent le transfert de chaleur (Brown, 2009).
- Débit du gaz vecteur : en général, l'augmentation de débit de gaz provoque la diminution du temps de séjour et la diminution de l'interaction entre le gaz et la biomasse donc une faible production des biohuiles. Sirijanusorn et al. (2013) ont montré que le rendement des biohuiles a diminué en augmentant le débit de gaz N₂ de 4 L.min⁻¹ à 10 L.min⁻¹. D'autres études ont été réalisées sans gaz porteur à cause de la présence de caloporteurs et de ventilateurs qui homogénéisent la température dans le réacteur (Papari et al., 2017).
- Température de la pyrolyse : Veses et al. (2015) ont réalisé une pyrolyse d'une biomasse ligneuse dans un réacteur à vis sans fin pour une variation de température allant de 400 °C à 500 °C. L'étude a démontré que le rendement de biohuiles a augmenté de 41 % à 50 % en poids en augmentant la température. Aussi, la variation de la température a un effet sur la qualité de la biohuile (Solar et al., 2016). Par exemple, à 900 °C le pourcentage en biohuile ainsi que le pourcentage des composés organiques et acides diminuent. Cependant, la proportion en eau dans les biohuiles augmente et par conséquent le HHV diminue (une biohuile de mauvaise qualité).
- Type de la matière première et la granulométrie des particules : le type de la matière première affecte le rendement des biohuiles. Par exemple Liang et al. (2015) ont signalé que le pourcentage de cendres affecte la production des biohuiles. Pour le peuplier hybride (teneur en cendre est 0,8 %) le

pourcentage de biohuile est de 40,1 %. Alors que le pourcentage en huiles pyrolytiques est de l'ordre de 22,7 % pour les déchets de pomme de terre (teneur en cendre 9,3 %). Ce faible pourcentage en biohuile pour les déchets des pommes de terre tient de la teneur élevée en cendres qui provoquent des réactions de craquage plus importantes.

Outre le type de la biomasse, la taille des particules affecte le rendement des biohuiles. Le tableau 1.4 montre que les faibles granulométries (< 4 mm) sont recommandées pour produire plus de biohuile. Cette production importante est à cause du temps de séjour des vapeurs court dans les solides donc la faible possibilité de présence des réactions secondaires. Pour les granulométries < 1 mm la faible teneur en biohuile peut être causée par la teneur en cendre importante dans la biomasse.

Tableau 1.4 Variation du rendement de biohuile en fonction de la granulométrie

Granulométrie	Rendement de biohuile	Référence
< 1 mm	32,43 %	Bosong et al. (2014)
2-3 mm	50,1 %	Bhattacharya et al. (2009)
< 4 mm	56,2 %	Kim et al. (2014)
20 mm	45 %	Puy et al. (2011)

Les paramètres de la pyrolyse rapide sont :

- Une température allant de 400 °C à 550 °C avec un choix de 450 °C comme température optimale
- Une granulométrie inférieure à 4 mm
- Un temps de séjour des solides inférieur à 8 minutes avec un minimum de 11 secondes (Brassard et al., 2017)
- L'utilisation ou la non-utilisation des gaz vecteurs dépend du procédé. En général, le gaz vecteur est le N₂ pour un débit entre 0,19 L.min⁻¹ et 20 L.min⁻¹ (Brassard et al., 2017).

Les recherches ne mènent pas aux mêmes résultats en termes de propriétés et rendements des biohuiles à cause de la variabilité des facteurs. C'est pourquoi ces facteurs doivent être soigneusement choisis par rapport aux produits, propriétés et rendements désirés.

1.3.3 Pyrolyse à l'échelle d'une particule

Tel que mentionné, le bois est constitué principalement de 3 composés : cellulose, hémicellulose et lignine. La pyrolyse de ces constituants et les produits de la pyrolyse sont différents d'un composant à un autre (Zhang et al., 2020).

1.3.3.1 Pyrolyse de cellulose

Pour des températures inférieures à 350 °C, des réactions de dépolymérisation sont présentes (figure 1.2): de 150 °C à 190 °C rupture des liaisons glycosidiques de la cellulose pour produire des radicaux libres (initiation). Puis la propagation de la rupture des chaînes en même temps que sa déshydratation pour former les carbonyles qui se dégradent pour donner des gaz volatils et les lévoglucosanes (Shafizadeh, 1968).

Shen et al. (2011) proposent un mécanisme de dégradation des lévoglucosanes en des produits de poids moléculaires faibles (volatils) comme le monoxyde de carbone, le méthane, le dihydrogène et d'autres gaz volatils.

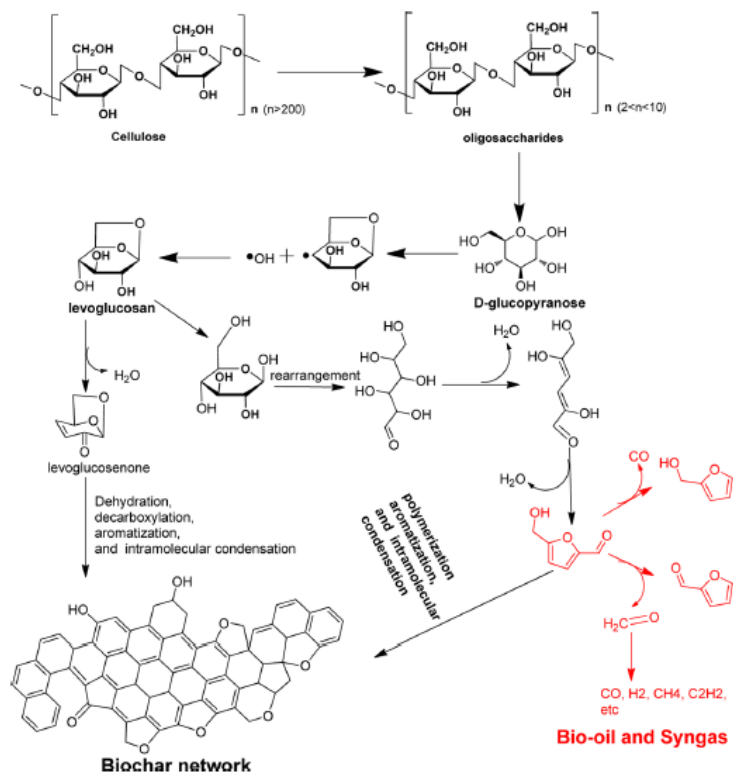


Figure 1.2 Chemins réactionnels possibles de la dégradation primaire de l'unité monomère de la cellulose (Liu et al., 2015)

1.3.3.2 Pyrolyse d'hémicellulose

Plusieurs mécanismes de dégradation des hémicelluloses ont été proposés. Liu et al. (2015) proposent le schéma représenté dans la figure 1.3. La dégradation des hémicelluloses est la même que celle de la cellulose : dégradation des unités monomères pour des températures inférieures à 245 °C et formation des xylanes. Puis la décomposition des xylanes pour donner le furfural. Les produits de la pyrolyse des hémicelluloses incluent le méthanol, l'acide acétique, le furfural et l'acétone (Palma, 2013).

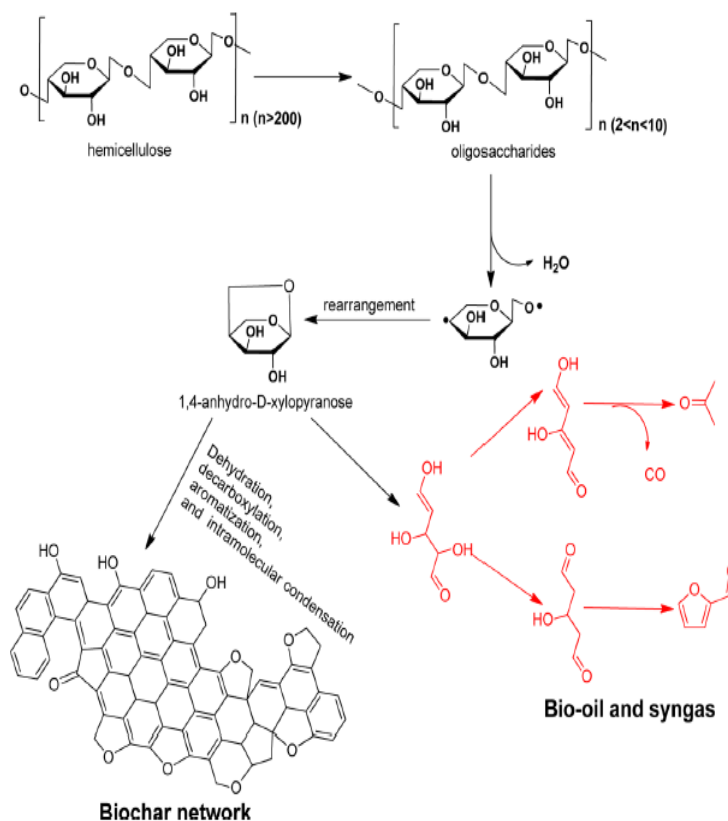


Figure 1.3 Mécanisme de dégradation des hémicelluloses (Liu et al., 2015)

1.3.3.3 Pyrolyse de la lignine

Les mécanismes de la dégradation de la lignine sont plus hypothétiques. Le mécanisme présenté dans la figure 1.4 montre une dégradation primaire de lignine en des composés phénoliques. La dégradation de ces produits donne des composés tels que le catéchol, le xylénol et le phénol (Nonier et al., 2006, Palma, 2013, Shen et al., 2010,).

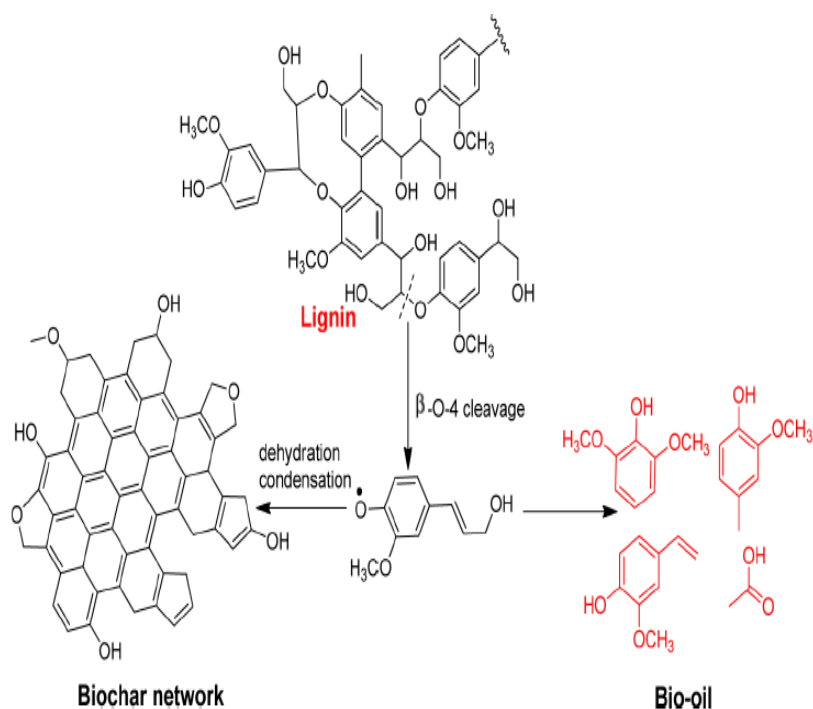


Figure 1.4 Dégradation de la lignine : Chemins réactionnels (Liu et al., 2015)

1.3.4 Pyrolyse des déchets du bois contaminé

Les déchets du bois contaminé ont généralement une teneur en hydrocarbure (pourcentage en carbone) et un pouvoir calorifique plus élevés que la plupart des biomasses. Ces avantages mettent le traitement thermo-chimique en valeur et surtout la pyrolyse. Ce traitement permet la valorisation des déchets du bois en les transformant en biochar, biohuile et biogaz de valeur énergétique importante.

L'étude du comportement thermique de bois créosoté par l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse a montré que la dégradation du bois passe par 4 phases principales. La première est une phase de séchage autour de 75 °C. La créosote est ensuite évaporée entre 180 °C et 400 °C alors que le bois se décompose à 300-340 °C. Enfin, une oxydation de la créosote résiduelle en molécule d'eau et de dioxyde de carbone (Becker et al., 2001). À partir de cette étude, il était possible de déduire la température de la pyrolyse du bois créosoté.

Jung et al. (2013) ont appliqué la pyrolyse rapide des traverses du bois créosoté dans un réacteur à lit fluidisé à différentes températures. Le meilleur rendement de 69,3 * % des huiles pyrolytiques a été obtenu à 458 °C. Ces huiles ont été séparées en deux phases : une phase organique et une phase aqueuse. La phase organique était principalement composée des HAPs de 2-3 cycles tels que le phénanthrène et l'anthracène et de 4-5 cycles comme le fluoranthène et le pyrène.

Pour réduire la concentration des produits pyrolytiques en HAPs, un prétraitement thermique de la matière première a été suggéré par Kim et al. (2016). Ce prétraitement est à une désorption des HAPs à des températures allant de 200 °C à 300 °C. À 280 °C, une perte de masse importante est notée (20-25 %) qui correspond à la volatilisation partielle des composés créosotique et la décomposition du bois. En effet, les HAPs ayant une masse moléculaire élevée et une pression de vapeur faible se volatilisent à des grandes températures. L'application de la pyrolyse rapide du bois après désorption à 450 °C produit une huile pyrolytique de faible teneur en eau et en acidité et de teneur élevée en lignine pyrolytique et lévoglucosane (Kim et al., 2016).

Idem pour Kim et al. (2017), le procédé thermochimique à deux étapes a été adopté pour des températures de désorption de 250-300 °C et une température de pyrolyse de 500 °C. Ce travail a montré une élimination de 70-74 % des HAPs après désorption et une production des huiles pyrolytiques de haute qualité (teneur en eau et en acidité réduits). Ainsi, dans cette étude le biochar contient une teneur en carbone élevée et une concentration faible en HAPs. Ce procédé peut être considéré comme étant une voie commerciale viable pour gérer les déchets du bois créosoté.

La pyrolyse lente a été aussi testée. Oueslati (2020) a appliqué ce traitement sur les déchets du bois créosoté à différentes températures (300, 400 et 500 °C) et différentes granulométries ([2,8-2 mm], [2-1,4 mm], [1,4-1 mm]). Les meilleurs rendements ont été obtenus à 300 °C et 400 °C et pour une granulométrie de [2,8-2 mm]. L'activation du biochar à haute température (800 °C) a permis la dégradation

des HAPs à haut poids moléculaire en HAPs de faible poids moléculaire moins cancérigènes.

La pyrolyse a été aussi utilisée pour déconcentrer le bois contaminé à l'arséniate de cuivre chromaté ACC (Gmar, 2019). Un réacteur à vis à une température de 300 °C a été employé. Le produit majoritaire est le biochar avec un rendement de 51 % pour une granulométrie variante entre 0,85 et 1,40 mm. Les taux de rétention des métaux dans le biochar ont été 91 % pour le chrome, 83 % pour le cuivre et 76 % pour l'arséniate. Ceci prouve l'efficacité du biochar à stabiliser les contaminants

1.4 Huiles pyrolytiques

Autre que le biogaz et le biochar, l'huile pyrolytique ou biohuile est le produit majoritaire du procédé de la pyrolyse rapide, obtenue par la condensation des vapeurs. Cette huile est caractérisée par une couleur brun foncé et une vapeur irritante.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles pyrolytiques sont :

- Composition chimique : 48,5 % en C, 6,4 % en H, 42,5 % en O, 0 à 0,05 % en S et 0,01 à 0,2 % masse sur base sèche
- Masse volumique 1 100 à 1 300 kg.m⁻³ à 15 °C
- Teneur en eau 20 à 30 % en masse
- Viscosité de 13 cSt à 50 °C
- Pouvoir calorifique 13 à 18 MJ.kg⁻¹

La comparaison des biohuiles par rapport aux autres carburants (gazole, fioul lourd) montre que les biohuiles sont fortement oxygénées, ce qui entraîne un pouvoir calorifique moins important. Aussi ils contiennent une masse volumique et une quantité d'eau plus importante. Ces différences peuvent être une raison pour l'optimisation des biohuiles et leur utilisation dans plusieurs domaines (Bridgwater, 2012).

1.4.1 Caractéristiques chimiques

Les principaux composés chimiques qui constituent les biohuiles sont présentés dans le tableau 1.5 (Milne et al., 1997 ; Oasmaa et al., 1997). La composition chimique des biohuiles dépend de plusieurs facteurs dont :

- La biomasse utilisée : Par exemple, le formaldéhyde est présent dans le chêne (2,2 %), mais absent dans l'épinette, l'érable et le peuplier. Pour le glucose on trouve un pourcentage massique de 1 % pour le chêne, 0,6 % pour l'érable, 0,4 % pour le peuplier et 0 % pour le hêtre (Mostafa, 2013).
- Les températures utilisées dans la pyrolyse
- La durée de stockage des huiles de pyrolyse

Tableau 1.5 Les composés chimiques de la biohuile (Diebold et Czernik, 1997 ; Milne et al., 1997)

Le composé chimique	Le type du composé chimique
Acide	Formique, acétique, propanoïque
Ester	Méthyl formate, méthyl propanoate, butyrolactone
Alcool	Ethanol, propanol, méthanol, isobutanol...
Aldéhyde	Formaldéhyde, acétaldéhyde...
Phénol	Phénol
Alcane	2-méthyl propène, diméthylcyclopentène, Aromatiques: Benzène, toluène, xylènes, nphthalènes,
Cétone	Acétone, 2-butanone, 2-pentanone, 2-cyclopentanone, 2,3 Pentenedione, 2-hexanone, cyclo-hexanone
Composé nitré	Ammoniac, méthylamine, pyridine, méthylpyridine...
Furane	Furfural, Alcool furfurylique...
Sucre	Glucose, fructose, D-xylose...
Dérivés oxygénés	Hydroxy-acétaldéhyde, hydroxy-acétine...
Guaïacols	2-méthoxy phénol, 4-méthyl guaiacol
Syringols	Méthyl syringol, 4-ethyl syringol, propyl syringol,
Composés inorganiques	Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ln, Ba, V, Cl...

La composition chimique des biohuiles est complexe. Certains de ses composés sont des produits chimiques de grande valeur et l'extraction de ces produits peut générer diverses utilisations.

1.4.2 Caractéristiques physiques

1.4.2.1 Teneur en eau

L'eau dans l'huile pyrolytique solubilise les composés acides de faible masse moléculaire, les alcools, les cétones et les dérivés de la lignine. Elle engendre la diminution du pouvoir calorifique, la température de flamme et le délai d'inflammation des biohuiles. Elle permet aussi la diminution de la viscosité des huiles donc l'amélioration de son transport (Elliot, 1994).

1.4.2.2 Teneur en matières insolubles

Les matières insolubles sont les résidus solides de charbon. Leur quantité est liée à la nature de la biomasse, le procédé utilisé et l'efficacité du système de séparation. À l'utilisation des huiles pyrolytiques comme fuel au lieu du Diesel, ces particules peuvent contribuer à l'usure des systèmes d'alimentation ou l'intérieur du moteur. Une étape de filtration est recommandée afin d'éliminer ces résidus solides (Oasmaa et al., 2015).

1.4.2.3 Teneur en oxygène

La comparaison des biohuiles aux autres carburants a montré que les biohuiles présentent une concentration importante en oxygène et qui peut modifier le comportement des biohuiles. Des corrections de teneur en oxygène peuvent être établies : la diminution de teneur en oxygène peut être réalisée en modifiant les paramètres de pyrolyse : l'augmentation de la température et du temps de séjour engendrent la diminution de l'oxygène.

1.4.2.4 Viscosité des huiles

La viscosité est de 35 à 1000 CP à 40 °C. La diminution de la viscosité est faite par l'ajout de solvants polaires. Cependant, l'augmentation de la température permet aux huiles d'être très visqueuses (Diebold et Czernik, 1997).

1.4.2.5 Corrosivité

La présence des acides organiques conduit à un pH variant de 2 à 3. À ce pH, l'acier et l'aluminium sont attaqués (Elliot, 1994).

1.4.2.6 Stabilité des huiles

La stabilité des huiles provoque un problème lors de son utilisation, ce qui donne aux huiles « une date de péremption ». C'est à cause de l'augmentation de la viscosité des biohuiles produite au cours du temps par les réactions de polymérisation catalysée par les matières inorganiques présentes dans les huiles. Cette augmentation produit de molécules de poids moléculaires importants et peut changer l'état physique des huiles en paraffine et en goudron (Czernik et al., 1994).

1.4.2.7 Masse volumique

La masse volumique est déterminée par pondération (voir 2.3.2.3.3). Donc elle est en fonction de la teneur en eau : plus la teneur en eau est forte, plus la masse volumique est augmentée. En général, la masse volumique est importante par rapport à celle des combustibles fossiles. Cette différence de masse volumique diminue le pouvoir calorifique des huiles par rapport aux combustibles fossiles (Bridgwater, 2012).

1.4.3 Utilisation des huiles pyrolytiques

Des développements intéressants et potentiellement importants ont eu lieu les dernières années concernant les approches de l'utilisation des biohuiles dans certains domaines et dans diverses applications : (Bridgwater, 2012)

- La production d'énergie électrique et la chaleur avec sa combustion dans les moteurs ou les turbines ;
- La fabrication des adhésifs ;
- Utilisées comme carburant de transport et pourrait remplacer les carburants fossiles : un mélange approprié d'huile de pyrolyse et d'huile de diesel pour les moteurs diesel ;
- Utilisées comme agent de conservation pour la préservation du bois.
- La lignine est l'un des composés majeurs de la biohuile (20-30 %). Elle peut être extraite pour la synthèse des bio-polyols. Saffar et al., (2019) ont effectué la séparation de la lignine pyrolytique (LP) en utilisant l'eau comme solvant organique. La deuxième étape était la modification chimique de LP par l'oxypropylation à 482 K pour une pression de 14 bar et en présence d'hydroxyde de potassium KOH. La lignine oxypropylée LO était propice de la synthèse des mousses polyuréthanes biosourcées en améliorant les caractéristiques physiques, chimiques, thermiques et mécaniques.

Le coût de la biohuile dépend de plusieurs facteurs comme le coût d'achat de la biomasse, les coûts de production des biohuiles, la consommation électrique, l'émission de CO₂, etc. Pour réduire le coût de la biohuile, une maximisation de sa production peut être une solution. En augmentant la production, le rendement des sous-produits (biochar et biogaz) augmente aussi. La vente de biochar pourrait réduire le coût de la biohuile jusqu'à 18 % (Rogers et Brammer, 2012). L'exemple du procédé de pyrolyse Joensuu qui ont utilisé les sous-produits pour la cogénération et l'énergie secondaire pour le séchage de la matière première comme le bois (résidus forestiers), de la paille, la bagasse et des boues séchées (CVT-ANCRE, 2017).

Sur une base énergétique, le prix de la biohuile est comparable au mazout 23-30,8 \$ CAN/GJ. Aussi, en Finlande, le mazout est remplacé par les huiles pyrolytiques. Dans la mesure de réduire les coûts des huiles pyrolytiques, l'utilisation des « déchets » comme une matière première est bien appliquée. Cette application est

particulière parce qu'elle sert deux objectifs : la réduction du prix des huiles et le traitement/valorisation des déchets. Ce marché est en croissance en raison de l'encouragement des gouvernements à la notion du développement durable, l'économie circulaire et le recyclage de la matière résiduelle. Mais les freins de cette application sont liés à la présence des contaminants dans ces déchets et la possibilité de formation des produits toxiques. À cet égard, une étude exhaustive des intrants et des sortants de ce procédé est obligatoire (CVT-ANCRE, 2017).

1.5 Amélioration des propriétés des huiles des pyrolytiques

Les huiles pyrolytiques peuvent présenter des défauts qui limitent leur utilisation :

- Le craquage des vapeurs secondaires conduisant à la présence d'eau en forte teneur qui provoque la diminution de la valeur de chauffage et également la réduction de la viscosité ;
- Teneur en oxygène élevée qui provoque l'incompatibilité et l'immiscibilité des huiles pyrolytiques avec les carburants classiques ;
- Teneur élevée en solides qui affectent les catalyseurs et l'utilisation dans les moteurs et les brûleurs ;
- Une viscosité élevée qui empêche le pompage et la combustion ;
- Instabilité chimique et thermique qui limite leur utilisation à des températures élevées ;
- Acidité élevée conduisant à la corrosion dans le stockage et le transport.

De nombreuses méthodes existent pour utiliser industriellement ces huiles pyrolytiques en améliorant ses propriétés physico-chimiques pour qu'elles soient conformes aux normes d'utilisation (l'exemple de la norme ASTM D7544-09 Annexe 1A1). L'amélioration des huiles pyrolytiques peut être réalisée par des traitements chimiques, thermochimiques ou physiques (lavage, filtration à vapeur). Dans ce projet, on s'intéresse aux traitements thermochimiques. En se référant aux travaux précédents, le tableau 1.6 présente les différents traitements thermochimiques des biohuiles, les procédés, leurs objectifs, avantages et inconvénients :

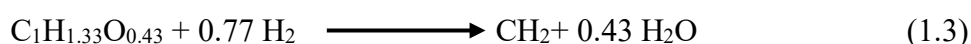
Tableau 1.6 Traitement thermochimique d'amélioration des huiles pyrolytiques (Benzennou, 2018)

	Objectifs	Avantages	Inconvénients
Hydrotraitement catalytique ¹	-Coupure des longues chaines -Hydrogénation/Déoxygénation et saturation des composés	Production d'hydrocarbures saturés plus légers.	-Consommation d'hydrogène élevée ; -Coût de catalyseurs.
Craquage thermique par la zéolite ²	Décarboxylation, déshydratation, déoxygénation et coupure des chaines longues et d'éléments polycycliques.	- Aucun besoin d'hydrogène ; - Opération à pression atmosphérique.	-Tendance à former des hydrocarbures toxiques ; -Coûts élevés du procédé.
Reformage à vapeur ³	Production de gaz d'hydrogène	Pyrolyse et mise en niveau en série des huiles.	Températures d'opération très élevées.
Copyrolyse ⁴	Optimisation de l'alimentation de la biomasse : exemple l'ajout de PEHD ou du polystyrène	-Augmentation du rapport H :C ; -Diminution de la concentration en produits oxygénés : huile plus assimilable à la gazoline ; -Huile plus table ; -Rendement en hydrocarbure important.	Augmentation du pourcentage des aromatiques.
Hydropyrolyse : pyrolyse sous hydrogène et en présence des catalyseurs ⁵	Saturation des chaines	-Ratio H :C plus élevé ; -Meilleure qualité des huiles ;	-Taux de chauffage élevé ; -difficulté de la définition du ratio de catalyseur par rapport à l'alimentation.

1. Elliott et Baker (1986), 2. Adjaye et Bakhshi (1995), 3. Hosokai et al. (2005), 4. Aboulkas et al. (2012), 5. Pindoria et al. (1998)

1.5.1 Hydrotraitement catalytique : Mécanisme et types de réacteurs

La teneur élevée en oxygène (20 à 50 %) fait de l'hydrotraitement catalytique un sujet de recherche essentiel dans la valorisation de la biohuile pour augmenter la stabilité des huiles et réduire son acidité. C'est un processus dans lequel une charge liquide réagit avec l'hydrogène et un catalyseur à température modérée (400 °C) et pression élevée (20 MPa). Cette teneur est réduite par la saturation des liaisons C=O et des aromatiques, clivage de liaison C-O et la formation de la liaison C-H en rejetant l'eau. L'équation 1.3 présente la réaction simplifiée d'hydrogénation.



En réalité, les huiles pyrolytiques présentent une grande variété de composés oxygénés et dans la pratique, de multiples réactions peuvent avoir lieu comme la polymérisation, le craquage, la méthanisation, décarboxylation/décarbonylation (figure 1.5) (Bridgwater, 2012).

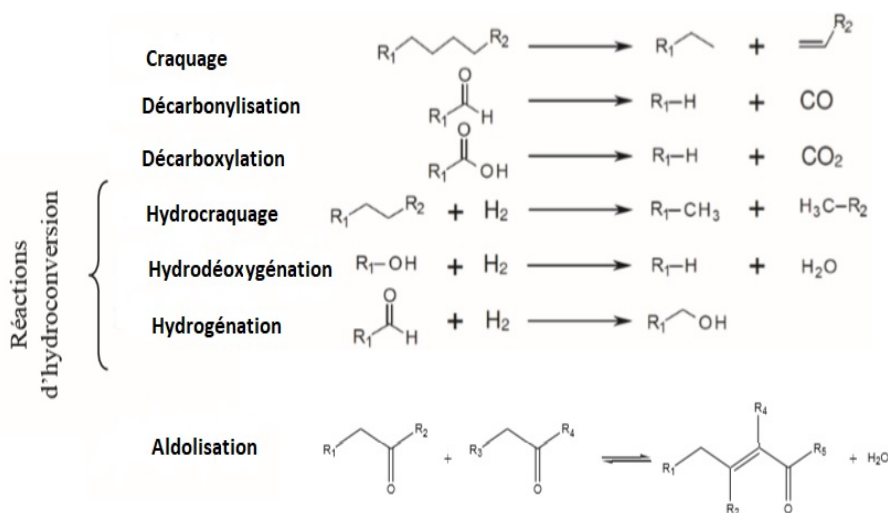


Figure 1.5 Réaction d'hydrogénation des huiles pyrolytiques (Ozagac, 2016)

L'hydrotraitement est habituellement effectué dans des réacteurs fermés (autoclave) ou des réacteurs à flux continu.

L'hydrogénation dans les réacteurs fermés est réalisée avec des temps de réaction longs de 0,5 à 4 heures, dans un intervalle de température entre 423 et 623 K et une

pression entre 29 et 290 bar. Le rendement en huile améliorée est de 17 à 92 % avec un pourcentage de 1-16% en oxygène. Pour les réacteurs à flux continu, la température de l'hydrogénation est de 473 à 673 K, une pression de 50 à 200 bar donnant un rendement de 30 à 68 % en huile améliorée et un pourcentage de 0,3 à 0,6 % en oxygène. Le type de réacteur et les paramètres opératoires influencent directement le rendement des huiles et le pourcentage d'oxygène. Pour le système fermé, il est plus difficile de suivre les données de processus qu'au stade initial ou final. Cependant, le réacteur à flux continu est plus facile à interpréter, mais le rapport élevé en hydrogène/huile peut entraîner des problèmes de fonctionnement comme le mouillage réduit des catalyseurs. De ce fait, chaque expérience présente des rendements et des pourcentages en oxygène différents (tableau 1.7) (Han et al., 2019).

1.5.2 Importance du catalyseur et du support catalytique

Le choix du catalyseur est de première importance. En effet, le catalyseur est le promoteur de la réaction d'hydroconversion en assurant des performances stables au cours du temps. Dans la littérature, le catalyseur hétérogène est le plus utilisé. Avant de choisir le catalyseur, il faut d'abord révéler comment les molécules s'adsorbent sur la surface du catalyseur. L'hydrogène solubilisé dans l'huile chimisorbe facilement sur la surface sur certains nombres de métaux de transition. Par le fait qu'à la surface de ces métaux l'énergie d'activation est minimale, la rupture des liaisons H-H à basse température est facile. Le diagramme de Lennard-Jones décrit le phénomène de la chimisorption. Compte tenu de la faible énergie d'activation, l'état d'adsorption physique fournit une voie permettant aux molécules de se rapprocher à la surface et d'atteindre une position où la chimisorption peut se réaliser en limitant l'apport énergétique. Par conséquent, le catalyseur métallique est essentiel pour des réactions impliquant l'hydrogène pour se dérouler dans des températures et pressions faibles (Han et al., 2019).

Tableau 1.7 Hydrotraitement des huiles pyrolytiques à différentes conditions (Han et al., 2019)

Réacteur	Catalyseur	Condition	Solvant	Observation
Fermé	Ru/C ¹	603K, 29Mpa, 4 h, catalyseur : huile = 1 :20	-	R _{Huile} =48% R _{Charbon} <5% C/H/O=74,2/10,3/15,5 HHV=35,8Mj/kg
	Pt/C ²	593K, 14,5Mpa, 4 h, catalyseur : huile = 1 :18	H ₂ O	R _{Huile} =46,6% C/H/O=75,4/8,48/15,04
	Raney Ni ³	673K, 5Mpa, 2h, catalyseur : huile = 1 :20	-	R _{Huile} =92% C/H/O=85,5/12,1/1,9 LCV=M j/kg 41,2
À flux continu	Ru/C ⁴	573-663K, 10Mpa, LHSV=0,4h ⁻¹	-	R _{Huile} =49% R _{Charbon} =1% C/H/O/N=75/12,2/10,2/0,44 HHV=41Mj/kg
	CoMo/ Al ₂ O ₃ ⁵	1 ^{er} :542K 2 ^{ème} :706K 13,3Mpa, LHSV=0,15h ⁻¹	Di-tertiary-butyl- disulfide/decane	R _{Huile} =55% C/H/O=87,4/11,8/0,6 HHV=41Mj/kg
	Ru/C+Pt/ZrP ⁶	1 ^{er} :403K 2 ^e :673K 13,8Mpa	-	R _{Huile} =68,1% R _{Charbon} =12,8%

1. De Miguel Mercader et al. (2010), 2. Elkasabi et al. (2014), 3. Pucher et al. (2015), 4. Kim et al. (2018),
5. Routray et al. (2017), 6. Elliott et al. (2013)

Deux principaux groupes de catalyseurs sont utilisés : les métaux nobles tels que la platine Pt, rhodium Rd, palladium Pd, les catalyseurs métalliques non nobles comme molybdène Mo et les catalyseurs bimétalliques comme le Ni-Mo ou le Co-Mo (Sangnikul et al., 2019).

Les métaux nobles ont une grande activité catalytique dans l'hydrotraitement des huiles pyrolytiques, surtout pour les modèles phénoliques, et peuvent évidemment améliorer le rapport H/C. Aussi ces catalyseurs ont une grande stabilité grâce à leur résistance accrue à la désactivation par cokéfaction. Cependant, son coût élevé, sa faible sélectivité et la difficulté de sa récupération mettent en défaut l'utilisation de ces catalyseurs (Roldugina et al., 2018).

Les catalyseurs sulfurés comme le Ni-Mo ou le Co-Mo sont la plus ancienne génération de catalyseurs d'hydrogénation. L'utilisation de ces derniers a été inspirée de l'hydrotraitement des fractions pétrolières (Han et al., 2019). Cependant, il s'est avéré que les huiles pyrolytiques ne peuvent pas être hydrogénées au même titre que le pétrole. En effet, le plus grand obstacle étant le blocage des réacteurs par cokéfaction : ces catalyseurs doivent être activés par sulfuration. En ce qui concerne la biohuile, il est nécessaire d'ajouter dans le milieu réacteur un agent sulfurant comme le H_2S pour éviter la désactivation des catalyseurs. Le produit d'hydrogénation est alors une biohuile concentrée en soufre indésirable qui peut mener à la formation du coke. Aussi, l'ajout du soufre inhibe la réaction d'hydroconversion et le rendement diminue à cause de la compétitivité d'adsorption de l'oxygène et du soufre sur le catalyseur (Mochizuki et al., 2014).

Un autre problème avec les catalyseurs sulfurés est qu'ils nécessitent une température élevée lors de l'hydrogénation. Or à cette température, les biohuiles ne sont pas stables et peuvent conduire à une polymérisation incontrôlée (Si et al., 2017).

Récemment, les catalyseurs de métaux nobles ont attiré une attention croissante comme le Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, et Pt du groupe 8 à 10 dans le tableau périodique. La capacité de ces atomes métalliques à former des liaisons avec les adsorbants est due à la densité de la bande « d ». La règle de 18-électrons permet de déterminer le nombre

maximal autorisé de sites de coordination vacants. Le nickel Ni est le meilleur métal de transition en nombre des cases vacantes, en volume atomique, en rayon atomique et en compactage cubique fermé. Il a la bande d'électrons la plus large et le niveau de densité d'énergie près du plan de réseau le plus important par rapport aux autres métaux de transition. De plus, la plus basse orbitale moléculaire inoccupée LUMO est paramagnétique et la valeur $\Delta\phi$ (fonction de travail induit par l'adsorbat) peut atteindre 0,35 après l'adsorption de l'atome d'hydrogène. Cette fonction mesure la somme des moments dipolaires de surface des particules adsorbées. Elle est alors une monitrice indirecte de la quantité adsorbée sur le nickel. Tous ces facteurs amènent au choix du nickel comme catalyseur de la réaction d'hydrogénation surtout à cause de ses capacités d'activation et d'adsorption en hydrogène (Chen et al., 2018). Le tableau 1.9 résume quelques réactions d'hydrogénation catalysées par le nickel dans un réacteur fermé.

Tableau 1.8 Réaction d'hydrogénation catalysée par le nickel (Si et al., 2017)

Catalyseur	Condition de la réaction			Conversion (%)
	Pression (bar)	Température (K)	Temps (h)	
Ni/CNT ¹	50	573	-	100
Ni/CeO ₂ ²	100	548	-	100
Raney Ni ³	50	673	2	92
Raney Ni ⁴	50	353	4	81.1
NiMo/V-Al ₂ O ₃ ⁵	10	573	6	75,5
Ni/C ⁶	100	548	4	47,6
Ni/boue rouge ⁷	62	673	0,5	68,6

1. Dongil et al. (2016), 2. Mortensen et al. (2013), 3. Pucher et al. (2015), 4. Xu et al. (2016), 5. Sangnikul et al. (2019), 6. Schmitt et al. (2018), 7. Jahromi et Agblevor, (2018)

Comme indiqué dans le tableau 1.9, la phase active (nickel) est souvent utilisée avec un support. Le rôle du support est de disperser la phase active de manière homogène

ce qui favorise l'augmentation de la surface spécifique et la stabilité du catalyseur. Parmi ces supports, l'alumine γ - Al_2O_3 est le support le plus couramment utilisé dans les réactions d'hydrogénation. Cependant, le caractère acide de ce support (acide de Lewis) défavorise son utilisation puisqu'il est instable en présence d'eau et se transforme en boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$. Aussi, ce support est actif à la cokéfaction et à la désactivation du catalyseur. Ce phénomène est aussi observé pour les zéolites qui sont des acides de Bronsted. Pour faire face à ce problème, plusieurs recherches ont été élaborées pour trouver de nouveaux supports de faible acidité. L'exemple de charbon activé, biochar, graphène et le carbone en nanotubes qui ont été adaptés grâce à leur texture poreuse et sur lesquels il est possible de disperser la phase active. De plus, ils sont relativement inertes en absence de l'oxygène et mécaniquement résistants (Han et al., 2019 ; Roldugina et al., 2018).

1.5.3 Mécanismes réactionnels de l'hydrogénation

Comme déjà mentionnée, la biohuile se caractérise par une composition chimique mêlée (voir 1.3), ce qui nécessite des conditions opératoires poussées (pressions et températures élevées) pour l'hydrogéner. Plusieurs études ont été axées sur l'étude de phases de la biohuile séparément : une phase hydrosoluble dans l'eau et une phase non hydrosoluble dans l'eau. Cette stratégie était basée sur le fait que la lignine est très riche en carbone et peut être un précurseur de formation du coke et de la désactivation du catalyseur (Kadarwati et al., 2017 ; Xiong et al., 2018). Avec la séparation de phase et la concentration sur la phase aqueuse, l'hydrogénation peut être réalisée à une température aussi basse que 90 °C. La réaction d'hydrogénation va aboutir à la coupure soit de liaisons C-C produisant par la suite le dioxyde de carbone et le dihydrogène, soit une coupure de liaisons C-O produisant des alcanes comme le montre la figure 1.6. (Han et al., 2019 ; Hu et al., 2012).

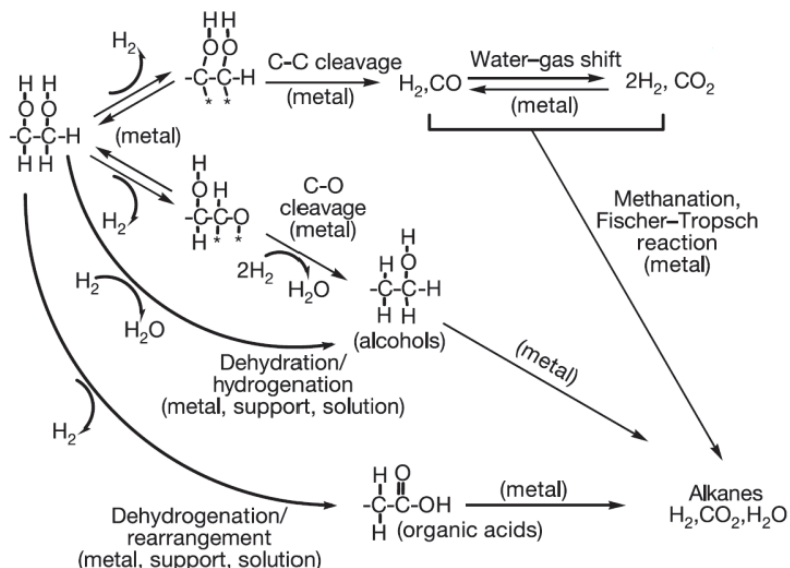


Figure 1.6 Réaction d'hydrogénation de la phase aqueuse (Davda et al., 2003)

Afin de bien comprendre le mécanisme réactionnel d'hydrogénation, des composés chimiques modèles ont été sélectionnés : acide carboxylique (acide acétique), composés furaniques (furane), composés phénoliques (phénol) et les sucres (D-glucose). La conversion de l'acide acétique est essentielle, car la propriété corrosive des biohuile leur est attribuée. L'acide acétique est d'abord converti en acétate par déshydrogénation ou en acétyle par déshydroxylation. Les acétyles se décomposent via clivage soit en CH_4 et CO soit en éthanol. Ce dernier se convertit en éthane, méthane ou acétate d'éthyle. Alors que les acétates se transforment par décarboxylation ou reformage en CH_4 ou CH_2 (Si et al., 2017 ; Wan et al., 2013).

Les composés furaniques présentent un grand intérêt vu leurs réactivités importantes et les nombreuses réactions parallèles en fonction de leur adsorption sur le catalyseur utilisé. La figure 1.7 présente le résumé de la réactivité de ces composés, spécifiquement, le furfural (Mariscal et al., 2016).

En raison de sa simplicité structurale, le phénol est aisément étudié comme composé modèle dans la réaction d'hydrogénation. Les composés phénoliques subissent deux

principales réactions. La première réaction est la désoxygénation directe DDO qui produit le benzène par le clivage de la liaison C-O. La deuxième réaction est l'hydrogénation HYD où il y a réduction de cycle aromatique en cyclohexanol. Les deux réactions conduisent à la formation de cyclohexane soit par hydrogénation du benzène ou la désoxygénation du cyclohexanol. Aussi, il est constaté une formation des composés bicycliques par l'alkylation et l'estérification (Han et al., 2019 ; Si et al., 2017).

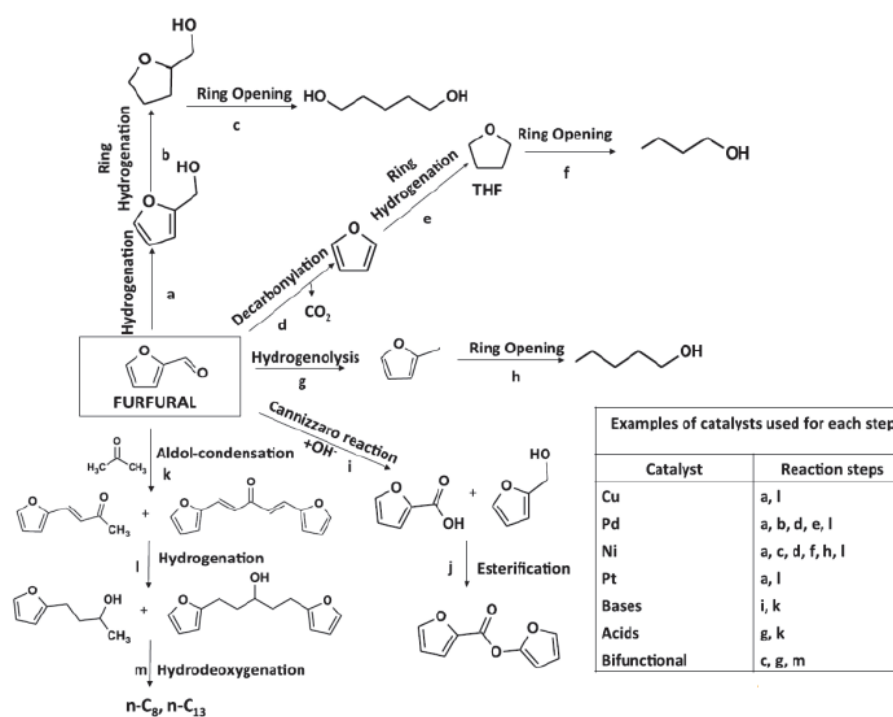


Figure 1.7 Hydrogénation du furfural en fonction des catalyseurs (Ozagac, 2016)

Les sucres aussi subissent des réactions d'hydrogénation. Parmi ces sucres, Wildschut et al. (2009) ont choisi le D-glucose et le D-cellobiose comme modèles. Au début, une réaction d'hydrogénation produisant des polyols et hydrocarbures gazeux comme le méthane et l'éthane. La deuxième étape est l'hydrogénolyse en donnant des alcools de sucres comme le glycérol et l'éthylène glycol (Han et al., 2019 ; Si et al., 2017).

CHAPITRE II - APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

1.6 Objectifs et hypothèses

L'objectif général de cette étude se divise en deux volets. Le premier volet est la valorisation/déconcentration des déchets du bois créosoté par le biais des traitements thermochimiques précisément la pyrolyse rapide, en produisant majoritairement une huile pyrolytique de haute valeur énergétique et de faible concentration en HAPs. Dans un deuxième volet, l'amélioration énergétique des huiles pyrolytiques produites par l'hydrotraitement catalytique dans un réacteur fermé et sous des conditions précises.

Les objectifs et les hypothèses spécifiques sont :

1. Optimiser le rendement de la biohuile en variant la température de la pyrolyse

H1 : Le rendement des huiles pyrolytiques augmente avec la température de la pyrolyse, puisque la température favorise la dégradation du bois.

2. Caractériser les huiles pyrolytiques par des analyses physico-chimiques.

H2 : La qualité des huiles dépend de la température de pyrolyse (les caractéristiques physico-chimiques) : la meilleure huile est obtenue avec une température supérieure ou égale à 500 °C,

3. Qualifier et quantifier les HAPs présents dans les produits pyrolytiques et déduire l'effet de ce procédé à déconcentrer les déchets du bois.

H3 : La teneur en HAPs dans la biohuile dépend de la température de la pyrolyse : la concentration en HAPs est inférieure à la concentration initiale du bois. Aussi, les huiles pyrolytiques sont moins concentrées à une température aux alentours de 400 °C.

4. Améliorer la qualité et la stabilité des huiles pyrolytiques par l'hydrogénation catalytique.

H4 : L'acidité (pourcentage en acide acétique), le pourcentage en composés oxygénés et la concentration en HAPs sont influencés par l'hydrogénation catalytique : une diminution notable favorisant la stabilité des huiles hydrogénées.

La figure 2.1 résume le cadre conceptionnel de ce projet.

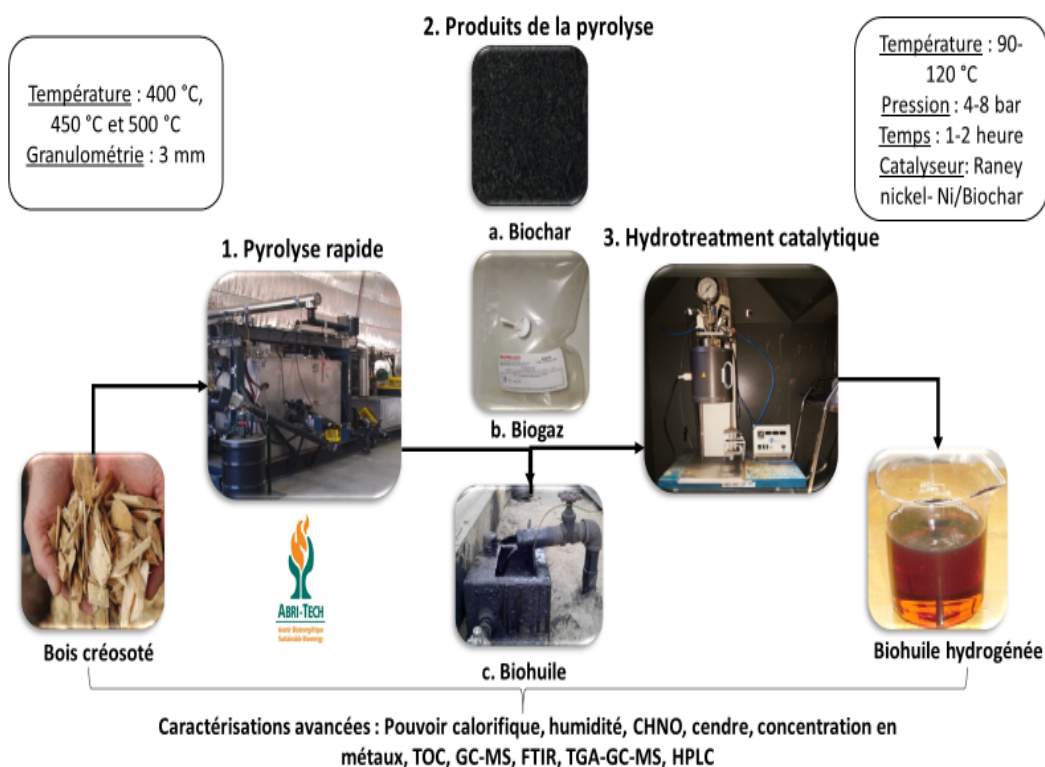


Figure 2.1 Cadre conceptuel

1.7 Matériels

1.7.1 Matière première

La matière première est sous forme des copeaux du bois traité par la créosote. Ce bois provient de l'industrie TRED'SI spécialisée dans la récupération du bois traité. Ces

copeaux sont formés à partir des tabliers d'un pont en Gaspésie utilisés durant 25 ans. C'est un mélange de deux essences : le sapin Douglas et le pin gris. Afin d'introduire la matière première dans le procédé de pyrolyse, il est nécessaire d'abord de broyer le bois à des granulométries désirées. Le broyage est fait par un broyeur à marteau Schutte Buffalo Hammer Mill, modèle 1320 S11-04-004 à des granulométries inférieures à 3 mm. Après le broyage, une étape de caractérisation est nécessaire.

Le bois non créosoté a été utilisé comme témoin. Il s'agit d'un mélange 50 :50 sapins de Douglas et le pin gris. Aussi, la créosote commerciale pure liquide d'une concentration de 50 mg/ml a été utilisée (CAS #8001-58-9) comme témoin positif.

1.7.2 Plan d'expérience

Après avoir fait une étude pour déterminer les paramètres influençant la pyrolyse rapide dans un réacteur à vis sans fin, le plan d'expérience est le suivant : (Ingram et al., 2007; Kim et al., 2014 ; Brassard et al., 2017 ; Campuzano et al., 2019)

- La température de pyrolyse : 400, 450 et 500 °C
- La granulométrie 3 mm

1.7.3 Traitement thermique : Procédé de la pyrolyse

La pyrolyse était réalisée à l'industrie ABRI-TECH, Inc. à Namur au Québec dans un réacteur à vis sans fin à l'échelle industrielle équipé d'un séchoir, un système d'alimentation, un réacteur à vis, trois condenseurs et des collecteurs de solides. Le schéma de procédé est présenté dans la figure 2.2. L'image réelle du réacteur est présentée dans la figure 2.3.

Après leur séchage à 110 °C pour 90 minutes, environ 400 kg du bois broyé à 3 mm sont alimentés, pour les trois températures, dans la trémie d'alimentation à un taux d'alimentation d'environ 40 kg/h.

Trois températures de réaction ont été testées soit à 400 °C, 450 °C ou 500 °C. Ces températures répondent à l'exigence de la littérature que la température de la pyrolyse rapide doit être entre 400 °C-600 °C (inférieur à la pyrolyse flash $T = 600$ °C et supérieur à la pyrolyse lente 400 °C). Le temps de séjour de solides est de l'ordre de 10 minutes.

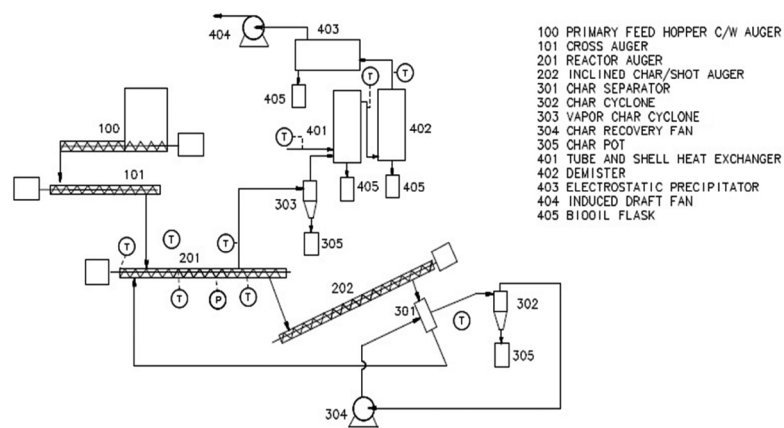


Figure 2.2 Schéma du procédé ABRI-TECH (Campuzano et al., 2019)

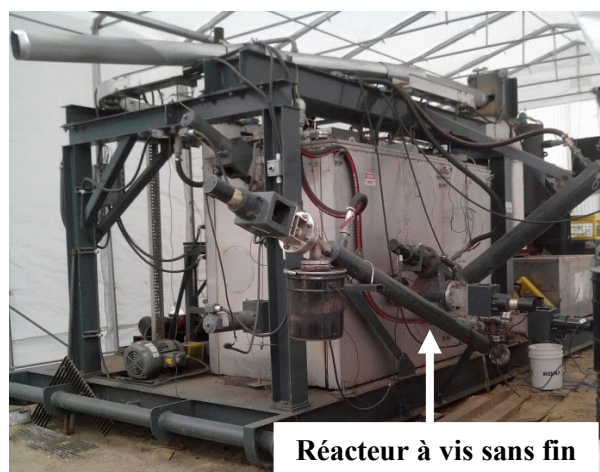


Figure 2.3 Procédé ABRI-TECH : réacteur à vis sans fin

La vapeur produite est par la suite condensée par trois condenseurs. La température des condenseurs est maintenue entre 16 °C et 40 °C. La pyrolyse produit trois fractions : le biochar, la biohuile et le biogaz (Figure 2.4) (Annexe 4).

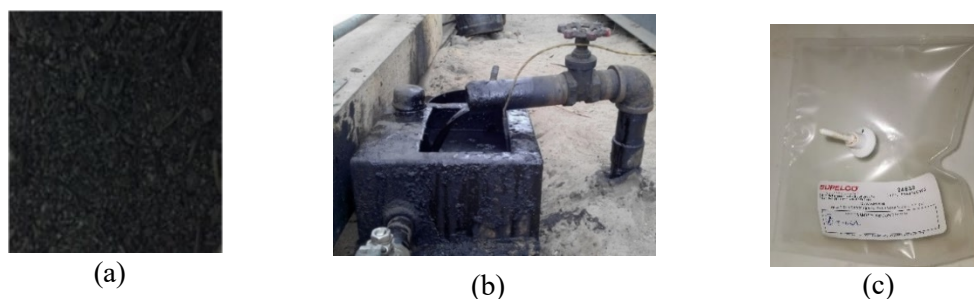


Figure 2.4 : Produits de la pyrolyse : a) biochar ; b) Biohuile ; c) Biogaz

Dans la suite du travail, on s'intéresse à la fraction huileuse du procédé.

1.7.4 Hydrotraitement catalytique : réacteur fermé

1.7.4.1 Plan d'expérience

Afin d'optimiser la réaction d'hydrogénation dans le réacteur, un plan d'expérience factoriel à 3 facteurs et 2 niveaux ont été choisis (Tableau 2.1). Le modèle mathématique s'écrit dans l'équation 2.1

$$Y_{ijk} = \mu + E_i + F_i + G_k + E_i * F_i + E_i * G_k + F_i * G_k + E_i * F_j * G_k + \varepsilon_{ijk} \quad (2.1)$$

Y_{ijk} est la réponse qui présente la teneur en carbone organique dans les huiles hydrogénées ; E_i est la température du réacteur ; F_i est la pression d'hydrogène saisie dans le réacteur ; G_k est le temps de la réaction d'hydrogénation ; $E_i * F_i$ est l'effet de l'interaction température et pression ; $E_i * G_k$ est l'effet de l'interaction température et temps de réaction ; $F_i * G_k$ est l'effet de l'interaction pression et temps ; $E_i * F_j * G_k$ est l'effet de l'interaction de 3 facteurs ; ε_{ijk} est l'erreur résiduelle.

Les résultats de cette étude ont été traités par une analyse de variance ANOVA à l'aide du logiciel IBM SSPS version 27. Dans cette analyse, il y a évaluation des facteurs et estimation des interactions qui présentent un effet significatif sur le modèle choisi. Le niveau de signification est fixé au seuil de 0,05. Le tableau 2.1 présente les 3 facteurs, le pas de variation et les niveaux de variation.

Tableau 2.1 Domaine expérimental

Facteur	Température (X1)	Pression (X2)	Temps de réaction (X3)
Contrôle	30	4	1
Niveau 1	90 °C	4 bar	1 h
Niveau 2	120 °C	8 bar	2 h

1.7.4.2 Réacteur

La réaction d'hydrotraitement est réalisée dans un réacteur fermé ou un autoclave Parr HP/HT PRESSURE REACTOR Parr 4524 (IL 61265, USA) utilisable dans des conditions de température et de pression inférieures à 350 °C et 138 bar, respectivement (figure 2.5). Le volume total du réacteur est de 2L, muni d'un système de mélangeage mécanique, un système de refroidissement à l'eau et une enveloppe de chauffage contrôlé électriquement par le contrôleur Parr 4848.



Figure 2.5 Réacteur Parr 4524

L'autoclave est aussi équipé d'un monomètre et un thermocouple. Au début de chaque réaction d'hydrogénation, un volume de 300 ml de la phase aqueuse des huiles pyrolytiques est saisi dans le récipient avec une masse de 4 g de catalyseur. Le système

est fermé après par les panneaux d'ajustement. Une purge de 3-4 fois avec le gaz d'argon est réalisée. Le gaz d'argon est ensuite remplacé par de l'hydrogène à la pression souhaitée. La température est fixée par le contrôleur de la température et le puits thermométrique est mis en place. Une agitation est mise en marche dès la période de la montée de la température. À la fin de la réaction d'hydrogénation, un échantillon de gaz est pris. Après que la purge de réacteur est faite, le refroidissement est enclenché et le puits thermométrique est démonté. Après refroidissement, le système est desserré et l'huile hydrogénée sera prête pour la suite des analyses.

1.7.4.3 Catalyseur

1. Catalyseur à base de biochar

La préparation de ce catalyseur a été réalisée en plusieurs étapes :

Préparation du biochar par la pyrolyse rapide des résidus de bois de bouleau blanc provient des scieries situées en Abitibi-Témiscamingue dans un four pilote de pyrolyse rapide (CarbonFX; Airex Énergie, Bécancour, QC); Activation physique du biochar par le CO₂ en utilisant un four prototype d'activation à échelle intermédiaire; Analyses préliminaires : Adsorption du nickel synthétique sur le biochar activé; Préparation du catalyseur.

Après avoir choisi les conditions optimales du biochar activé, une concentration de 2 000 ppm de nickel est adsorbée sur le biochar activé par le CO₂ pour une durée de 4 heures. Après adsorption, les biochars ont été filtrés, séchés et calcinés à 500 °C pendant 4 heures. Les biochars calcinés ont été par la suite réduits dans un réacteur fermé pour obtenir le Ni métallique actif pour l'hydrotraitement des huiles pyrolytiques.

2. Raney nickel

Le Raney nickel est un catalyseur d'hydrogénation bien connu. Il est préparé par alliage de nickel et d'aluminium. L'exposition du nickel sous forme de solide poreux finement

divisé se fait par le lessivage de l'aluminium avec un alcali. Le catalyseur utilisé dans la réaction d'hydrogénation est le Raney nickel préactivé obtenu de sigma Aldrich (cas :7440-02-0, Sigma Aldrich 221678) sous la forme d'une boue solvatée dans l'eau constituée de 89% de nickel.

1.8 Méthodes

Avant de réaliser la pyrolyse rapide, une caractérisation du bois créosoté doit être faite au début pour fixer les conditions de la pyrolyse. L'huile pyrolytique ou biohuile est le résultat majoritaire du procédé de la pyrolyse rapide. Cette huile est caractérisée par une couleur brun foncé et une vapeur irritante.

Elles sont très complexes chimiquement, de poids moléculaires d'oligomères allant de plusieurs centaines à 5000 g/mol ou plus. Elles sont composées d'un mélange complexe d'eau, de syringols, de vanilline, d'acide acétique, d'acide formique, de gaïacols, de sucres d'où la nécessité de la caractérisation de ces huiles (Mohan et al., 2006).

Cependant, l'utilisation du bois créosoté augmente la complexité de la biohuile. La caractérisation des huiles dans ce cas est nécessaire non seulement pour qualifier les huiles, mais aussi pour déterminer la teneur en HAPs et déduire l'efficacité de la pyrolyse rapide à produire des huiles valorisables.

1.8.1 Méthode de caractérisation du bois contaminé à la créosote

1.8.1.1 Analyses thermiques

i. Analyse thermogravimétrique TGA

La TGA ou l'analyse thermogravimétrique est une analyse thermique où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation imposée de la température. Avec une microbalance, la variation de la masse est mesurée en fonction de la température. La perte de masse peut être due à des réactions simples comme la déshydratation ou la décomposition de la matière organique. Mais cette méthode ne met pas en évidence

des phénomènes thermiques liés à ces variations de masse ou des phénomènes sans variation de masse, tels que la cristallisation. La TGA utilisée est « NETZSCH STA 449F5 Jupiter ». La masse initiale de l'échantillon solide est 12 mg. L'échantillon est chauffé de 35°C à 600 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min dans une atmosphère riche en hélium.

ii. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est l'énergie dégagée sous forme de chaleur lors de la combustion rapide et totale des huiles pyrolytiques par un excès d'oxygène et sous pression. Ce pouvoir est déterminé à partir de la variation de la température dans la bombe calorimétrique. L'appareil se compose de deux enceintes : un autoclave en inox (la bombe) et un seau contenant de l'eau où un thermomètre est immergé pour mesurer la chaleur dégagée. Cette méthode est basée sur la norme D 240 de « *l'American Society for Testing and Materials* » intitulée « Heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter ».

Avant de commencer l'analyse du pouvoir calorifique, une vérification de l'étalonnage est nécessaire à l'aide d'une pastille d'acide benzoïque (11339Btu/lb < PCI < 11407 Btu/lb). Pour mesurer le PCI, une pastille est préparée par la presse de 1 g du bois broyé. La pastille est ensuite placée dans un creuset métallique : un fil est mis en contact entre la pastille et les électrodes. L'ensemble est placé dans la bombe sous le dioxygène puis mis à feu. Après la combustion, l'appareil affiche la valeur du pouvoir calorifique.

1.8.1.2 Analyses physico-chimiques

i. Teneur en eau

La teneur en eau est déterminée par la MA.100-ST.1.1 : Détermination des solides totaux et des solides totaux volatiles : méthode gravimétrique élaborée par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec : une masse du bois est placée dans

un godet d'aluminium jetable. Le godet et le bois sont pesés (A) et mis ensuite dans une étuve à 104°C pendant 24 heures. Après refroidissement, l'échantillon sec et le godet sont pesés (B). Le pourcentage d'humidité est présenté dans l'équation 2.2.

$$H (\%) = \frac{A-B}{A-C} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec : A : poids du godet + échantillon humide (g)

B : poids du godet + échantillon sec (g)

C : poids du godet vide (g)

ii. Teneur en cendres

La teneur en cendres ou le pourcentage en cendres est la teneur en matière inorganique dans le bois. Ce pourcentage est déterminé par l'analyseur de cendres « Arizona Computrac Max5000XL ».

L'échantillon du bois sec subit une calcination à 600 °C pendant 30 minutes. Le taux de cendre est le rapport de la masse résidu après calcination par la masse initiale de l'échantillon.

iii. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de quantifier les concentrations en carbone, hydrogène, azote et soufre. Son principe est la combustion et l'oxydation de l'échantillon dans une atmosphère d'oxygène : une masse homogène du bois de 1,5 à 2,5 mg est placée dans une cupule d'étain. Cette cupule est purgée par un courant d'hélium puis fondue avec l'augmentation de la température jusqu'à 1021 °C. Une réaction d'oxydation est mise en place et une formation des gaz simples comme le dioxyde de carbone (CO₂), la vapeur d'eau (H₂O), le diazote (N₂) et le dioxyde de soufre (SO₂). Ces gaz sont acheminés à l'aide de l'hélium pour être séparés dans la colonne. La détection se fait par la lecture de la conductivité thermique des gaz et fournit selon la concentration des éléments chimiques un signal caractéristique. L'analyseur utilisé est de la marque Perkin Elmer, de la série II CHNS/O PE2400.

iv. Pourcentage en inorganiques : Spectrométrie d'émission atomique à plasma
Micro-onde (MP-AES)

MP-AES se compose d'un plasma micro-ondes induit qui est relié à un spectrophotomètre à émission atomique (AES). Il est utilisé pour la détermination simultanée de multi analyse d'éléments majeurs et mineurs. MP-AES emploie l'énergie des micro-ondes pour produire une décharge de plasma en utilisant l'azote. Après le nébuliseur, l'échantillon est introduit dans le plasma et les électrons de ce dernier seront excités et promus à des niveaux électroniques supérieurs. La lumière émise par ces électrons lors du retour à l'état fondamental est séparée en un spectre et l'intensité de chaque raie d'émission mesurée au niveau du détecteur.

Avant l'injection, une étape de digestion de l'échantillon est nécessaire : dans un bécher, 0,5 g de solide sec est mélangé avec 4 ml d'acide nitrique 20 % et 1 ml d'acide chlorhydrique 20 %. Le mélange est par la suite chauffé sur une plaque chauffante à 95 °C pendant toute une nuit jusqu'à ce que le contenu soit sec. Après refroidissement, le mélange est récupéré et filtré dans une fiole de 25 ml. Enfin, on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le mélange sera par la suite analysé par le MP-AES. Le protocole utilisé dans cette méthode dérive de la méthode MA.200-Mét.1.2 élaborée par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.

v. Teneur en matière volatile

La matière volatile est composée essentiellement de gaz, comme le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone, d'alcools (l'exemple du méthanol), d'aldéhydes, comme le furfural et le formaldéhyde, d'acides (acide acétique et formique), etc. La détermination de la teneur en matière volatile est faite selon la norme ASTM D 1762-84 : le bois est chauffé à 950°C pendant 6 minutes. Après son refroidissement dans un dessiccateur pendant une heure le bois est pesé. La teneur en matière volatile est calculée selon l'équation 2.3.

$$\text{Pourcentage en matière volatile} = \left[\frac{(A-B)}{A} \right] \times 100 \quad (2.3)$$

Avec : A : masse du bois sec à 105 °C

B : la masse du bois après chauffage à 950 °C.

vi. Chimie de surface par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier FTIR est une technique d'analyse simple, rapide et non destructive. Elle est basée sur les ondes infrarouges, précisément le moyen infrarouge de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹. Le principe de FTIR est l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons présentes dans une molécule. Cette absorption ne peut avoir lieu si la longueur d'onde est égale à l'énergie de vibrations des liaisons dans la molécule.

Les analyses de chimie de surface par spectroscopie infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge le « Shimadzu IR-Tracer, Kyoto Japon » avec un intervalle de longueur d'onde variant de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹, une sensibilité importante : le rapport S/N (signal/ bruit) égal à 60 000 :1 et un prisme à réflectance totale atténuée ATR en utilisant un cristal qui est dans ce cas le diamant. Une masse du bois est placée sur le prisme. En présence des rayons infrarouges, les molécules du bois absorbent à la longueur d'onde adéquate. Une fois toutes les données acquises, elles ont été traitées par le logiciel « LabSolutions ».

vii. Composition en organique : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS est la méthode d'analyse choisie pour quantifier les analytes et qualifier les traces de contamination organique volatiles comme les HAPs (figure 2.6). La GC-MS commence par la chromatographie en phase gazeuse « GC System Agilent technologies

7890B » où l'échantillon est vaporisé (phase gazeuse) et séparé à l'aide d'une colonne capillaire (phase stationnaire) non polaire. La séparation des molécules est basée sur la différence d'affinité et de polarité entre la phase stationnaire et la phase mobile gazeuse ainsi que l'équilibre de partage entre ces deux phases. Une fois les composants ayant quitté la GC, ils sont ionisés par la spectrométrie de masse MS, « MSD Agilent Technologies 5977A », et séparés en fonction de leurs différents rapports masse/charge (m/z).

Une extraction solide-liquide des HAPs est nécessaire avant de procéder à l'analyse GC-MS : une masse de 1 g du bois créosoté est placée dans un bécher avec 1 g de $MgSO_4$ pour absorber l'humidité. Une fois le bois sec, il est mis dans une cartouche pour extracteur Soxhlet avec ajout d'un étalon de récupération. Dans un ballon, on ajoute 200 ml de dichlorométhane et on place le montage de l'extracteur Soxhlet en chauffant environ 2 à 5 cycles/heure pendant 8 à 16 heures. Après refroidissement, on évapore le liquide par un évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur à 1 ml. Un étalon volumétrique est ajouté à l'extrait et l'ensemble est complété à 1 ml avec l'isooctane avant d'être injecté dans le GC-MS.

1.8.2 Méthodes de caractérisation des huiles pyrolytiques

1.8.2.1 Analyses microscopiques

Les huiles sont généralement en phase unique. De nombreuses raisons peuvent provoquer deux phases ou plus dans les huiles pendant la manutention ou le stockage et peuvent causer de graves problèmes. La raison principale est la composition chimique de la biomasse : teneur élevée en extractibles, en lignine ou en eau. Lors du stockage, il y a séparation de phases : une phase supérieure de faible densité composée essentiellement d'eau et une phase inférieure de forte densité riche en solides.

Pour vérifier l'homogénéité des huiles ainsi que la présence des particules du bois dans l'huile, une analyse microscopique est réalisée à l'aide du microscope confocal. Une

goutte d'huile est placée entre lame et lamelle et mise sous l'objectif. Des photos avec laser sont prises et par la suite traitées par le logiciel « Keyence Launcher ».

1.8.2.2 Analyses thermiques

i. Analyse thermogravimétrique TGA

Le principe de l'analyse thermogravimétrique est le même que pour le bois : mesure de la variation de la masse en fonction de l'augmentation de la température. (Voir 2.1.1.1). Autre que le suivi de la décomposition des huiles en fonction de la température, cette méthode permet de déterminer le pourcentage de cendre dans les huiles : à la fin de l'analyse thermogravimétrique, la masse se stabilise, il s'agit de la matière inorganique. C'est une mesure indirecte du pourcentage de cendre, puisque les huiles contiennent des HAPs donc, c'est plus sécuritaire d'utiliser cette méthode.

ii. Pouvoir calorifique

Pour les huiles, un volume de 1 ml est placé dans le creuset métallique. La combustion du fil en contact avec l'électrode permet la combustion d'huile. D'où la détermination du pouvoir calorifique. Si la combustion dans la bombe calorimétrique est irréalisable, l'ajout d'acide benzoïque est recommandé avec un pourcentage inférieur à 40 % de la masse totale.

1.8.2.3 Analyses macroscopiques

i. Analyse élémentaire

Le pourcentage du carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène des huiles pyrolytiques ont été réalisées à Innofibre par la machine Elementar, le modèle Vario Macro-Cube pour une masse de 40 mg. Pour la détermination de ces quatre éléments, l'échantillon tombe dans un four à 1150 °C rempli d'oxygène pour une combustion rapide et complète à deux débits : 100 ml/min pour 90 secondes et 10 ml/min pour 2 secondes.

Après combustion le carbone sera transformé en CO₂, l'azote en NO_x, l'hydrogène en H₂O et le soufre en SO₂. Ces gaz seront transportés vers le détecteur à l'aide d'un gaz porteur (Hélium). L'azote passera directement au détecteur alors que l'eau, le carbone et le SO₂ seront adsorbés sur 3 trappes différentes 240 °C pour CO₂, 150 °C pour H₂O et 100 °C/ 230 °C pour SO₂. La désorption se fera successivement par l'augmentation de température de chacune des trappes. La détection de ces gaz se fait à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique.

ii. Teneur en matière insoluble dans l'eau

La teneur en matière insoluble dans l'eau est extraite par l'eau. Un mélange de biohuile et d'eau (1 :10) est placé dans un ultrason pendant une heure. La lignine pyrolytique est condensée en formant une masse brune, par l'ajout de 50 ml de dichlorométhane. Le mélange est par la suite filtré par papier filtre Whatman. Les traces de la lignine dans l'erlenmeyer sont récupérées par l'ajout du dichlorométhane. Enfin, le récupérât est séché dans l'étuve à 40 °C pendant 24 heures pour éliminer les traces d'eau et de solvant. La masse obtenue est pesée (Oasmaa et Peacocke, 2010). Le pourcentage de la matière insoluble est calculé selon l'équation 2.4.

$$\% \text{ matière insoluble dans l'eau} = \frac{\text{masse de la matière insoluble dans l'eau}}{\text{masse d'eau dans la biohuile}} \quad (2.4)$$

iii. Masse volumique

La masse volumique est la mesure du rapport masse / volume. À partir de la masse volumique, il est possible de calculer la densité. Selon la norme ASTM D1475, il faut commencer par la mesure du volume du pycnomètre (équation 2.5).

$$V = \frac{(N-M)}{\rho} \text{ (g/ml)} \quad (2.5)$$

Avec N : masse du pycnomètre rempli d'eau (g)

M : masse du pycnomètre vide (g)

ρ : masse volumique d'eau à la température de mesure (g/ml)

La densité d'huile est alors calculée selon l'équation 2.6.

$$D_m = \frac{(W-E)}{V} \quad (\text{g/ml}) \quad (2.6)$$

W : masse du pycnomètre rempli d'huile (g)

M : masse du pycnomètre vide (g)

iv. Viscosité

La viscosité dynamique est la résistance du liquide à l'écoulement laminaire. Elle a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre Fungilab. Le viscosimètre rotatif est constitué d'un cylindre en rotation constante par un moteur dans une cuve contenant l'huile. La résistance de l'huile à l'écoulement provoque la torsion de la barre rotative qui sera par la suite traduite par la viscosité dynamique (cP or mPa·s). Une étape de calibration est nécessaire avant de mesurer la viscosité à l'aide de standards de référence certifiés selon la norme ISO 17025. Plusieurs tests ont été réalisés afin de fixer les paramètres de mesure des huiles jusqu'à obtenir un pourcentage de certitude optimale proche de 50 %. La tige choisie est la tige de l'adaptateur à basse viscosité LCP. Un volume de 16 ml est placé dans le dispositif. Après la stabilisation de la machine, la température, la viscosité et le pourcentage de certitude sont notés.

v. Teneur en eau

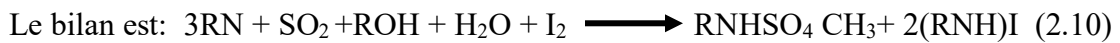
La présence d'eau dans les huiles pyrolytiques forme deux phases : une phase organique et une phase aqueuse. Cette dernière phase peut causer des émulsions, des corrosions et même des brûlures à cause de la forte concentration des acides dissous dans l'eau. Aussi, un fort pourcentage en humidité diminue le pouvoir calorifique, la densité et augmente le pH. Le pourcentage d'eau doit être alors déterminé pour ne pas influencer les propriétés des huiles ainsi que sa stabilité (Mohan et al., 2006). La méthode la plus utilisée est l'analyse par Karl Fisher (KF) selon la norme ASTM E 203-96. C'est une titration d'eau (0,2 g d'huile) par un titrant volumétrique KF (30 ml) composé d'un mélange (1 :3) de méthanol et de chloroforme. Cette méthode est basée

sur la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par la diode en présence d'eau (équation 2.7).



La réaction est réversible donc pour empêcher la réformation d'eau, l'ajout d'une base l'imidazole RN est recommandé pour consommer l'acide formé et donc obliger la réaction à se déplacer dans le sens direct (Bruttel et Schlink, 2003).

La réaction est alors :



Puis une titration est réalisée dans une burette automatique par le réactif titrant l'hydranal. Dans la cellule galvanique il y a 3 électrodes : deux en platines et une pour détecter le point final du dosage. L'excès de diode sera oxydé à l'anode et va générer par la suite un courant dans la solution. Cette variation du courant traduit la fin du dosage. L'équation 2.11 présente le calcul de la teneur en eau « m » dans l'huile (Bruttel et Schlink, 2003).

$$m = \frac{Q M}{F n} \quad (2.11)$$

Avec $Q = I t$: la charge électrique

M : masse molaire d'eau

F : constante de Faraday

n : nombre d'électrons

I : intensité du courant

t : temps de la réaction

vi. Teneur en cendre

La détermination de la teneur en cendre pour les huiles pyrolytiques nécessite d'abord un four avec une purge puisqu'il y aura une combustion de la créosote et dégagement des HAPs. Dans cette analyse, la norme utilisée est l'ASTM D482-03 : une masse de 20 g d'huile est placée dans le four à 800 °C pendant 8 heures. Le pourcentage de cendre est calculé selon l'équation 2.12.

$$\text{Cendre \%} = \frac{V}{W} \times 100 \quad (2.12)$$

Avec : V : masse de la cendre (g)

W : masse de l'échantillon (g)

vii. Stabilité

Pour le test de stabilité, il n'y a pas de méthode standard. Oasmaa et al. (1997) ont développé une méthode de comparaison des différentes huiles pyrolytiques : le suivi de la viscosité et la teneur en humidité de l'échantillon mis à 80 °C dans le four pendant 24 heures. Un calcul de rendement est réalisé afin de déterminer la stabilité des huiles.

1.8.2.4 Analyses moléculaires

- i. Pourcentage en inorganique, alcalins et alcalino-terreux : Spectrométrie d'émission atomique à plasma Micro-onde (MP-AES)

Le pourcentage en inorganique dans les huiles a été déterminé selon la norme ASTM D 5600 : 200 ml de la biohuile est placé dans le four à 550 °C pendant 24 heures. La cendre obtenue est par la suite traitée selon la méthode MA.200-Mét.1.2 en faisant la digestion acide des solides puis en injectant le mélange dans le MP-AES.

- ii. Groupe fonctionnel : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier : FT-IR

La FTIR utilisée est la même que celle pour le bois : le modèle est « Shimadzu IR-Tracer, Kyoto Japon » avec un intervalle de longueur d'onde variant de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹ et un prisme à réflectance totale atténuée ATR. Les données sont traitées par le

logiciel « LabSolutions ». Une goutte d'huile est mise entre lame et lamelle est placée sur le prisme ATR.

Pour chaque échantillon, une soustraction des pics observés en présence de la lame et lamelle vide est faite.

- iii. Composition en organique : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS

La GC-MS permet la quantification et la qualification des HAPs dans l'huile. Afin de réaliser la quantification des HAPS, une extraction doit être réalisée. (Kim et al., 2016) ont proposé l'extraction des HAPs par le dichlorométhane. Le principe de l'extraction est le suivant : les biohuiles obtenues de la pyrolyse rapide sont d'abord extraites avec le ballon d'extraction en ajoutant 50 ml de NaOH, 50 ml de dichlorométhane et 50 μ L d'étalon de recouvrement Chaysene D-12 (200 μ g/ml). Deux extractions sont faites avec l'agitation de l'ampoule à décanter et l'ajout de dichlorométhane. L'extrait obtenu est ensuite concentré par un évaporateur rotatif à une température inférieure à 30 °C, complété à 1 ml avec l'ajout d'un étalon volumétrique. La GC-MS utilisée est la même que pour le bois. La GC-MS commence par la chromatographie en phase gazeuse « GC System Agilent technologies 7890B » où l'échantillon est vaporisé (phase gazeuse) et séparé à l'aide d'une colonne capillaire (phase stationnaire) non polaire. Une fois les composants ayant quitté la GC, ils sont ionisés par la spectrométrie de masse MS, « MSD Agilent Technologies 5977A », et séparés en fonction de leurs différents rapports masse/charge (m/z).

1.8.3 ¹Méthodes de caractérisation des huiles pyrolytiques hydrogénées

Le caractère colloïde et la variété de groupements fonctionnels des huiles pyrolytiques imposent des conditions extrêmes pour l'hydrogéner l'exemple de la pression d'hydrogène (20 MPa) et la température élevée. Puisque la lignine pyrolytique présente

¹ * pourcentage en poids

un pourcentage élevé en carbone, ce dernier aura une influence sur la désactivation du catalyseur par le phénomène de cokage. Ce qui fait que les chercheurs se sont penchés sur la séparation de phase des huiles pyrolytiques et sur l'hydrogénation seulement de la phase aqueuse. Xiong et al. (2018) ont réalisé l'hydrogénation de la biohuile sur Raney Nickel à une température de 200 °C et une pression de 40 bar. Ce travail a montré un rendement de 30 % indiquant que l'hydrotraitement de la biohuile entière est difficile, sans oublier la forte production de coke qui limite l'hydrotraitement et désactive le catalyseur.

Oasmaa et al. (1997) ont suggéré plusieurs méthodes de séparation de phases en ajoutant de l'eau. Parmi elles, on a choisi le ratio huile : eau égale à 1:2. Le résultat de cette séparation de phase est une phase organique contenant les dérivés de la lignine et une phase aqueuse contenant des alcools, des acides et des espèces furaniques. Après l'ajout de l'eau, une agitation vigoureuse est réalisée pour 48 heures par un agitateur rotatif.

La phase aqueuse est composée essentiellement d'eau (20-30 %*), éther soluble (5-15 %*), éther insoluble (5-16 %*), alcools et acides (5-15 %*). Les acides carboxyliques (majoritairement l'acide acétique) sont connus par leur corrosivité pour les installations et les équipements de stockage. De plus, ils peuvent diminuer la stabilité des huiles pyrolytiques en catalysant la réaction de dégradation. Par conséquent, il est recommandé de réduire la teneur en acide dans les biohuiles.

Dans cette partie, on s'intéresse d'abord à l'optimisation des conditions opératoires (température, pression d'hydrogène et temps de réaction) d'hydrogénation de la phase aqueuse des huiles pyrolytiques non créosotées. Dans une deuxième étape, la caractérisation de produits d'hydrogénation par TOC, HPLC et GC-MS. Finalement, l'hydrogénation d'huile pyrolytique créosotée est appliquée et des caractérisations des huiles créosotées hydrogénées seront faites par TOC, HPLC et GC-MS.

1.8.3.1 Caractérisation du catalyseur : nickel adsorbé sur biochar BET

L'analyseur Micromeritics ASAP 2460 permet la mesure de la surface spécifique S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) et la porosité du biochar calciné en se référant à la méthode Brunauer-Emmett-Teller BET. Le principe de cette méthode est basé sur la détermination du volume nécessaire V_m à recouvrir une surface donnée par un gaz, exemple l'azote, pour une plage de pression relative (P/P_0) donnée. Le biochar doit être dégazéifié à 100 °C pendant 48 heures. Cette approche permet de tracer les isothermes d'adsorption N_2 afin de déduire la surface, le volume des micropores (0,7 nm à 2 nm), le volume poreux total et le volume des mésopores (2 nm à 50 nm).

1.8.3.2 Taux des carbones organiques TOC

L'analyse du carbone organique total est déterminée par une réaction de combustion dans un tube chauffé à 680 °C qui contient un catalyseur agissant comme oxydant (Pt). L'analyseur utilisé est de marque Shimadzu Total Organic Carbon modèle TOC-Vcph, étalonné par le biphtalate de potassium.

Le résultat de la combustion de la fraction carbonée est le gaz CO_2 qui est analysé par détection infrarouge par le logiciel de contrôle V-TOC. La concentration en carbone total est déterminée par comparaison à la courbe d'étalonnage. Par la suite, la fraction inorganique IC est déterminée par l'acidification (acide chlorhydrique 2N) de l'échantillon et le gaz CO_2 sera quantifié à la fin. Le taux en carbone organique est alors obtenu par la soustraction de la valeur de carbone total de la valeur de IC.

1.8.3.3 Chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC

L'acide acétique a été choisi comme modèle de la phase aqueuse pour être quantifié dans les huiles pyrolytiques afin de déterminer la variation de sa concentration en fonction de la température, la pression et le temps de la réaction d'hydrogénation.

D'abord, les huiles hydrogénées ont subi une dilution avant d'être injectées dans le HPLC. L'appareil utilisé est de marque Shimadzu munie d'un autoéchantillonneur SIL-20AC et d'un détecteur de réfractométrie RID-10A. Aussi, cet appareil est muni d'un dégazeur LC-20AD, un four CTO-20AC, un détecteur UV SPD-M20A et un contrôleur CBM-20A. la colonne utilisée est Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%), 300 x7.8 mm. Un étalon d'acide sulfurique 0,05 est utilisé. Les échantillons sont saisis dans des vials de 2 ml dans l'appareil. Le temps d'analyse est de 15 min, le débit isocratique de la pompe est de 0,8 ml/min, la température dans le four est 40 °C et le logiciel de traitement des résultats est LC Solution.

1.8.3.4 Composition en organique : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS

La détermination de la composition chimique ou précisément la concentration des HAPs est déterminée par la même méthode que pour les huiles créosotées (voir section 2.2.2.4).

1.8.3.5 Analyse thermogravimétrique TGA

L'appareil utilisé est la même pour le bois et les huiles pyrolytiques (voir 2.1.1.1). Cette analyse permet de suivre la stabilité des huiles hydrogénées en mesurant la propension à la formation de coke des biohuiles qui sera traduite en rendement potentiel en coke.

CHAPITRE III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractéristiques de la biomasse initiale

3.1.1 Stabilité thermique

Pour observer le comportement du bois créosoté face au changement de la température et sa dégradation thermique, une analyse thermogravimétrique est présentée dans la figure 3.1. Ce thermogramme présente plusieurs phases de perte de masse :

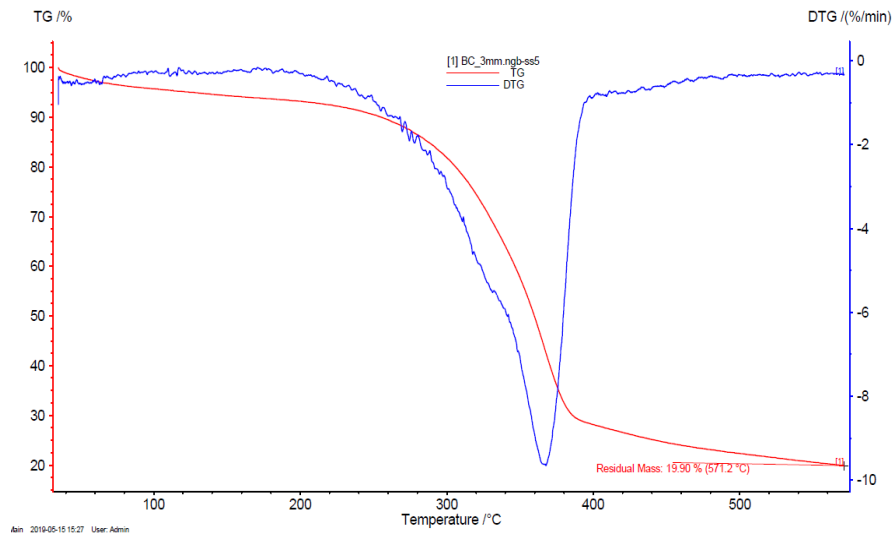


Figure 3.1 Courbe de dégradation massique TG (rouge) et dérivé de la courbe TG (DTG) (bleu) du bois créosoté

- De 30 °C à 110 °C : une perte de masse égale à 3,75% du bois. À cet intervalle, il y a le séchage du bois où une désorption d'eau présente à la surface et à l'intérieur du bois. À cette phase, l'humidité est déduite.
- Une deuxième phase de perte pour une température allant de 75 °C à 200 °C : Becker et al. (2001) ont démontré que la dégradation de la créosote commence

avec la phase de séchage du bois à partir de 75 °C. Donc, on peut assimiler à cette phase la décomposition de la créosote (2,5 % de la masse totale) en des composés de faible masse moléculaire.

- De 200 °C à 365 °C : La perte de masse atteint son maximum soit 73,75 % à 365 °C. Deux dégradations sont les causes de cette perte :
 - *Dégradation de la matrice du bois : essentiellement la cellulose (240-360 °C) et l'hémicellulose (220-315 °C) (Kim et al., 2016).
 - *Dégradation de la créosote : la créosote est formée des molécules aromatiques de 1 à 5 cycles de points d'ébullition allant de 218°C à 495°C et une pression de vapeur de $12,3 \text{ à } 10^{-6} \text{ Pa}$ à 25 °C (Kim et al., 2017). Même observation pour Janković et al. (2014), une dégradation de la créosote commerciale de 95 % à 290 °C.
- De 365 °C à 400 °C : dégradation de la lignine (250 °C-500 °C) et le restant de la créosote (Kim et al., 2016).
- De 400-600 °C : taux de perte de la masse diminue progressivement au-delà de 400 °C jusqu'à qu'elle soit constante pour un pourcentage égal à 19,90 %. Cette valeur correspond à la teneur en cendres ou les métaux présents dans le bois.

Il est nécessaire de faire l'analyse thermogravimétrique pour le bois créosoté afin de déduire les températures de dégradation, la présence et l'absence des composés organiques. Aussi, cette analyse permet de déterminer la température de la pyrolyse qui doit être au minimum égal à 400 °C où tous les produits organiques sont dégradés.

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le tableau 3.1 résume les propriétés physico-chimiques du bois créosoté et bois non créosoté.

Tableau 3.1 Propriétés physico-chimiques du bois non créosoté et du bois créosoté
(Écart-type entre parenthèses)

Propriétés	Bois non-créosoté	Bois créosoté
Propriétés physiques		
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/kg)	17,70 (1,11)	19,80 (1,97)
Teneur en humidité (%)	6,80 (0,05)	9,49 (0,13)
Proportion de cendres (%)	0,10 (0,06)	1,01 (0,06)
Analyse élémentaire (%)		
C	50	50,73 (0,15)
H	6	6,14 (0,24)
N	-	0,07 (0,04)
O ^a	44	42,27
Analyse des métaux (mg/kg)		
Al	7,9 (0,4)	15,4 (0,9)
Ca	563,3 (7,5)	467,6 (3,5)
Fe	297 (24)	742,7 (198,8)
K	151,3 (1,5)	20,6 (0,9)
Mg	78,9 (1,1)	34,2 (0, 7)
Na	19,8 (1,6)	462 (10)

$$a \%O=100-(\%C+\%H+\%N)$$

3.1.2.1 Pouvoir calorifique

D'après les résultats présentés dans le tableau 3.1, la créosote augmente de 12 % le pouvoir calorifique du bois : pour le bois non créosoté, l'ordre est de 17,96 ($\pm 0,11$) MJ/kg alors qu'il est de l'ordre de 19,80 ($\pm 0,19$) MJ/kg pour le bois créosoté. En effet, la créosote est un agent de préservation organique riche en hydrocarbure, donc l'ajout augmente l'énergie dégagée sous forme de chaleur lors de la combustion. Selon Meite et Bonnemains (2007), la créosote augmente le pouvoir calorifique de 15 % par rapport au bois non créosoté. Cet avantage permet de valoriser les déchets du bois créosoté via

des conversions thermochimiques comme la pyrolyse. Mais, la mise en place des mesures de sécurité est obligatoire pour diminuer le risque des HAPs sur l'environnement et la santé humaine en se référant aux normes et aux réglementations l'exemple de la norme CAN/CSA 080-F08 (Kim et al., 2017)

3.1.2.2 Teneur en eau

Selon Bridgwater (2012), l'humidité de la biomasse ne doit pas dépasser 10 % afin que la biomasse soit utilisée dans les procédés thermochimiques spécifiquement dans la pyrolyse rapide. Ce faible pourcentage en eau permet de minimiser le broyage du bois en petites particules pour améliorer la production des huiles et assurer la rapidité de la réaction de pyrolyse. L'humidité pour le bois non créosoté est 6,80 % alors que pour le bois traité elle est 9,49 % ($\pm 0,1$). Normalement, l'humidité pour le bois créosoté doit être inférieure à celle du bois normal puisque la préservation permet de couvrir les groupements hydroxyles qui se trouvent à la surface du bois, donc réduire son humidité. Ce pourcentage peut être faussé à cause de la présence de forte teneur en matières volatiles de l'ordre de 97,2 % ($\pm 1,3$). Ces matières se volatilisent à des températures inférieures à 105 °C donc, dans ce cas, le pourcentage d'humidité dépasse le pourcentage d'humidité réel. L'humidité peut-être aussi déterminée par l'analyse thermogravimétrique TGA présente dans le cas du bois créosoté 3,75 % (voir 3.1.1) (Jung et al., 2013).

3.1.2.3 Teneur en Cendre

La cendre est constituée des oxydes des métaux comme K_2O , MgO et CaO . La détermination de ce pourcentage par la calcination du bois jusqu'à 550 °C. La comparaison de la teneur en cendre du bois créosoté et le bois non créosoté dans le tableau 3.1 démontre que la présence de la créosote augmente la teneur en cendre (0,100 % \pm 0,052 pour le bois non créosoté et 1,006 % \pm 0,057 pour le bois créosoté). Or, en réalité, la créosote n'a pas d'effet sur le taux de cendre puisqu'elle est constituée

des hydrocarbures combustibles à 550 °C. La seule raison de cette forte teneur est que le bois créosoté est déjà utilisé comme pont (il s'agit d'une valorisation des déchets), donc il a eu beaucoup de contact avec les métaux et le sable ainsi le stockage, le transport et le traitement du bois influencent la teneur en cendres (Kim et al., 2016 ; 2017).

Cette forte teneur en cendre, peut affecter le procédé de la pyrolyse : (Mohan et al., 2006)

- Érosion et corrosion des équipements ;
- Problème de combustion et formation des étincelles et émission élevée de CO ;
- Blocage des équipements et formation des dépôts.

Mais en comparant le pourcentage trouvé par rapport aux autres essences, il reste inférieur à 2 % et acceptable pour le procédé de la pyrolyse du bois (Déglise, 1982).

3.1.2.4 Analyse élémentaire

Déglise (1982) suggère comme formule brute pour du bois non créosoté : $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$ qui correspond à la composition massique suivante : C : 50 % ; H : 6 % ; O : 44 %. Cette formule a été reprise par (Strehler, 2000) afin d'y intégrer la proportion en azote, la formule brute devient alors : $\text{C H}_{1,395}\text{O}_{0,645}\text{N}_{0,002}$.

Or la créosote est un produit organique riche en hydrocarbure, donc son ajout influence sur la composition élémentaire du bois. Les pourcentages de carbone, d'hydrogène, de nitrogène, de soufre et d'oxygène sont : C : 50,737 % $\pm 0,1578$; H : 6,147 % $\pm 0,249$; N : 0,07 % $\pm 0,047$; S : 0,846 % $\pm 0,122$ et O : 41,193 % $\pm 0,533$ soit la formule brute : $\text{C H}_{1,46}\text{N}_{0,0007}\text{S}_{0,006}\text{O}_{0,61}$. En comparant la formule brute trouvée à celle suggérée par Déglise, (1982), la créosote augmente le pourcentage en carbone et en hydrogène (hydrocarbure). En revanche, le pourcentage en oxygène diminue, ce qui provoque l'augmentation du pouvoir calorifique et l'intérêt à la valorisation du bois créosoté par la pyrolyse rapide.

3.1.2.5 Pourcentage en inorganique

Le calcium, le magnésium et le potassium présentent 80 % de la masse de la cendre (Kim, 2016 ; Rowell et al., 1997). Comme pour la cendre, la concentration des métaux dans le bois créosoté est plus importante. Cette augmentation n'est pas due à la présence de la créosote, puisqu'il s'agit d'un composé organique dépourvu des métaux, mais elle est due aux conditions dans lesquelles se trouvent le bois créosoté (stockage, transport et traitement de préservation) ainsi le fait qu'il est un déchet issu des tabliers d'un pont qui datent de 25 ans.

3.1.2.6 Chimie de surface

La spectroscopie infrarouge a été réalisée sur le bois non créosoté, le bois créosoté et la créosote pure. La figure 3.2 spectre d'absorption FTIR de ces échantillons dans un intervalle allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Les spectres du bois non créosoté et du bois créosoté montrent des pics similaires qui sont liés à la composition chimique du bois et précisément la lignine, l'hémicellulose et la cellulose. Un large pic à 3350 cm^{-1} correspond à l'étirement des groupements hydroxyles liés qui proviennent de l'eau, des alcools présents dans la lignine et des acides carboxyliques (Pandey et Theagarajan, 1997 ; Pandey et Pitman, 2003).

À 2904 cm^{-1} , un large pic est identifié pour le bois non créosoté. Ce nombre d'onde présente l'élongation des groupements méthylène et méthyl ($=\text{C-H}$ et C-H). Pour le bois créosoté, ce même pic se divise en deux : 2922 cm^{-1} et 2862 cm^{-1} qui traduisent la présence des groupements méthylène et méthyl des aliphatiques, ainsi que la liaison $=\text{C-H}$ des aromatiques (Bouafif et al., 2008).

La vibration de la liaison C=O est de l'ordre de 1732 cm^{-1} pour les deux bois. Cette liaison se trouve dans le groupement carbonyle de la lignine et dans le groupement acétyle des hémicelluloses (Pandey et Theagarajan, 1997 ; Pandey et Pitman, 2003).

La liaison C=C aromatique se trouve dans les deux types du bois par deux bandes : pour le bois non créosoté à $1\,502\text{ cm}^{-1}$ et $1\,604\text{ cm}^{-1}$ et à $1\,512\text{ cm}^{-1}$ et $1\,595\text{ cm}^{-1}$ pour le bois créosoté. Cette liaison est repérée principalement dans la structure de la lignine. En outre, elle caractérise les HAPs contenus dans la créosote. C'est pourquoi ce pic est bien identifié dans le bois créosoté (moyenne intensité) (Bouafif et al., 2008).

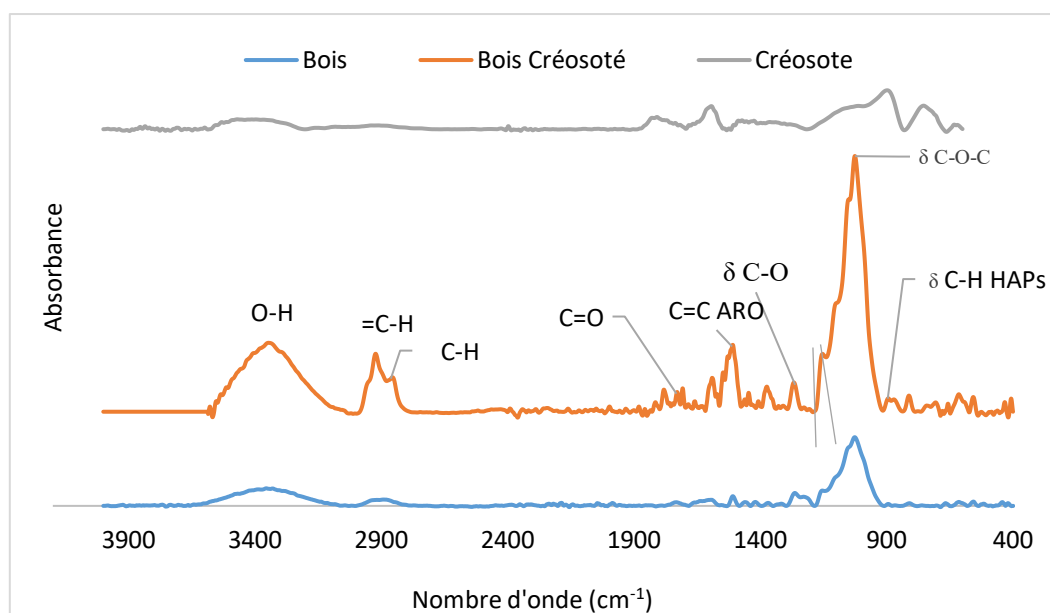


Figure 3.2 Spectres FTIR du bois (bleu), du bois créosoté (orangé) et de la créosote (gris)

Pour une longueur d'onde allant de 1600 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , ou la région des empreintes digitales, diverses déformations des liaisons chimiques sont observées (Bouafif et al., 2008):

- Déformation symétrique et asymétrique de groupements méthylène et méthyl : plusieurs pics autour de 1400 cm^{-1} : 1460 cm^{-1} , 1419 cm^{-1} , 1369 cm^{-1} pour le bois non créosoté et 1444 cm^{-1} et 1364 cm^{-1} pour le bois créosoté.
- Déformation de la liaison C-O liée à la présence de la lignine dans le bois à 1267 cm^{-1} pour les deux types du bois.

- Déformation de la liaison C-O-C liée à la présence d'hémicellulose et de la cellulose à 1155 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , 894 cm^{-1} pour le bois non créosoté et 1154 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} , 1025 et 895 cm^{-1} pour le bois créosoté.
- La différence entre les deux bois est observée dans les nombres d'onde $< 900\text{ cm}^{-1}$. En effet, de nombreux pics sont identifiés à une intensité moyenne pour le bois créosoté : 895 cm^{-1} , 869 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 741 cm^{-1} , 709 cm^{-1} . Ces nombres d'ondes correspondent à l'élongation de la liaison C-H des aromatiques. Or la créosote est composée de 85 % des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il devient donc évident que ces pics coïncident avec les HAPs comme le présente le tableau 3.2 (Nestler, 1974).

Tableau 3.2 Nombre d'onde des HAPs dans le bois créosoté

Nombre d'onde (cm^{-1})	Hydrocarbure aromatique polycyclique
895	Pyrène
869	Anthracène
778	Fluoranthène, phénanthrène
741	Carbazole
709	Pyrène

Autre que les pics caractéristiques des HAPs, la créosote montre d'autres bandes présentées dans le tableau 3.3. Selon DRT (2013), la créosote est composée des HAPs, d'alcools comme le créosole et le phénol et d'autres composés oxygénés, soufrés et azotés. Cette composition prouve les liaisons chimiques trouvées avec FTIR :

-Les HAPs : liaisons $=\text{C-H}$, $\text{C}=\text{C}$ et C-H aromatique

-Les alcools : liaisons O-H et C-OH

-Les cétones : $\text{C}=\text{O}$ provient du phénol et des composés oxygénés polycycliques.

Tableau 3.3 Principaux groupements fonctionnels dans la créosote

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment fonctionnel	Composé chimique
3408	O-H	Alcool
3082-2912	=C-H	Composés aromatiques
1809-1782	C=O	Cétone
1593-1475	C=C	Aromatique
1473-1425-1340	Déformation =C-H	Composés aromatiques
1012	C-OH	Alcool aromatique
898-754	C-H	Aromatique

3.1.2.7 Composition organique : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS

Pour l'analyse par GC-MS, il y a deux parties :

1. Une analyse complète de tous les composés présents dans le bois créosoté par l'intermédiaire de la TGA-GC-MS où les résultats de la combustion du bois par la TGA sont injectés toutes les 3 minutes dans la GC-MS. 54 composés sont identifiés (Figure 3.3) qui sont catégorisés en créosote : phénol, acide carboxylique, cétone, aldéhyde, éther, alcane alcool etc. Ces composés sont volatilisés à des températures spécifiques et pour des temps de rétentions bien déterminés. La créosote présente 30 % du pourcentage massique total du bois. Elle est le composé majoritaire. Selon la TGA-GC-MS, la créosote est composée principalement des HAPs (figure 3.4) qui sont principalement : l'anthracène 13,2 %, phénanthrène 5,6 % et la fluorène 3,8 %. Il s'agit d'une qualification des HAPs présents dans la créosote, d'où la nécessité de faire une quantification.
2. À la suite de l'extraction solide-liquide des HAPs du bois créosoté, une analyse quantitative est réalisée par la GC-MS. Cette méthode permet de déterminer les

concentrations des HAPs en ppm en ayant recours, dans le cas qui nous concerne, aux étalons comme celui du Chrysène D-12.

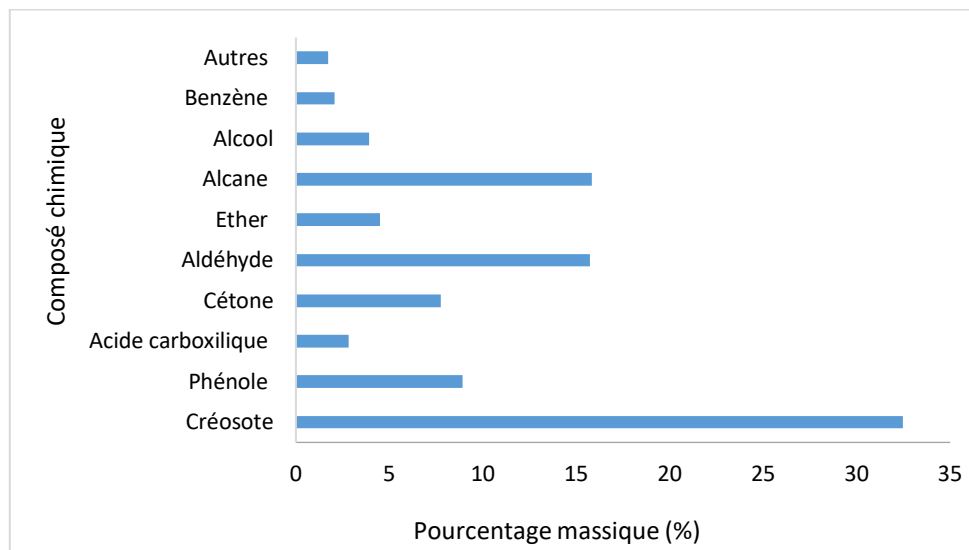


Figure 3.3 Pourcentages massiques des composés organiques présents dans le bois créosoté

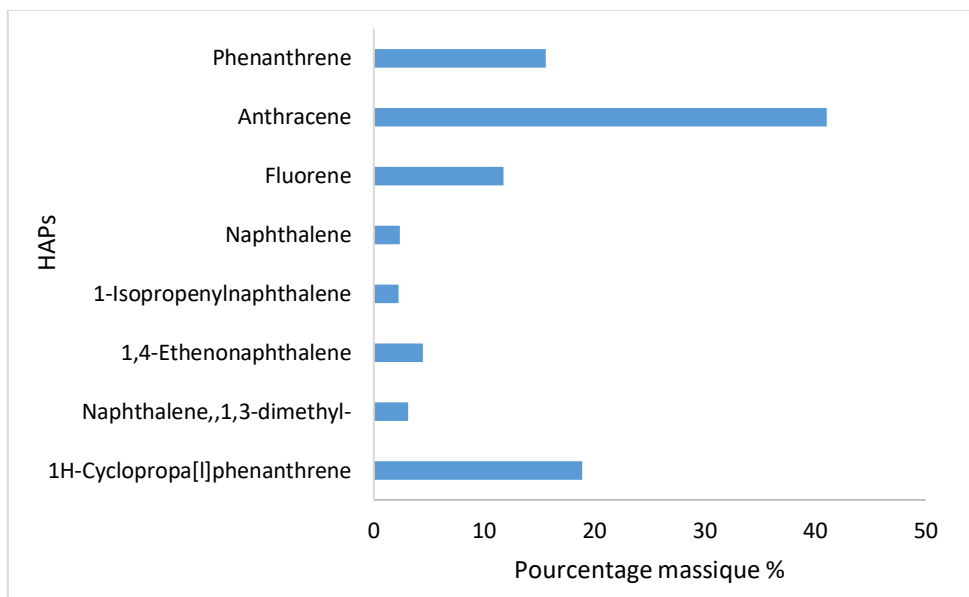


Figure 3.4 Principaux HAPs présents dans le bois créosoté

Les principaux HAPs présents dans la figure 3.5 sont les HAPs de 2-3 cycles comme le naphthalène 30,35 %, le phénanthrène 15,53 % et l'anthracène 11,46 %. Ces HAPs présentent une toxicité inférieure (ne sont pas classés) par rapport aux HAPs de 4-5 cycles. L'exemple du benzo(a)pyrène qui a un faible pourcentage massique mais une forte toxicité.

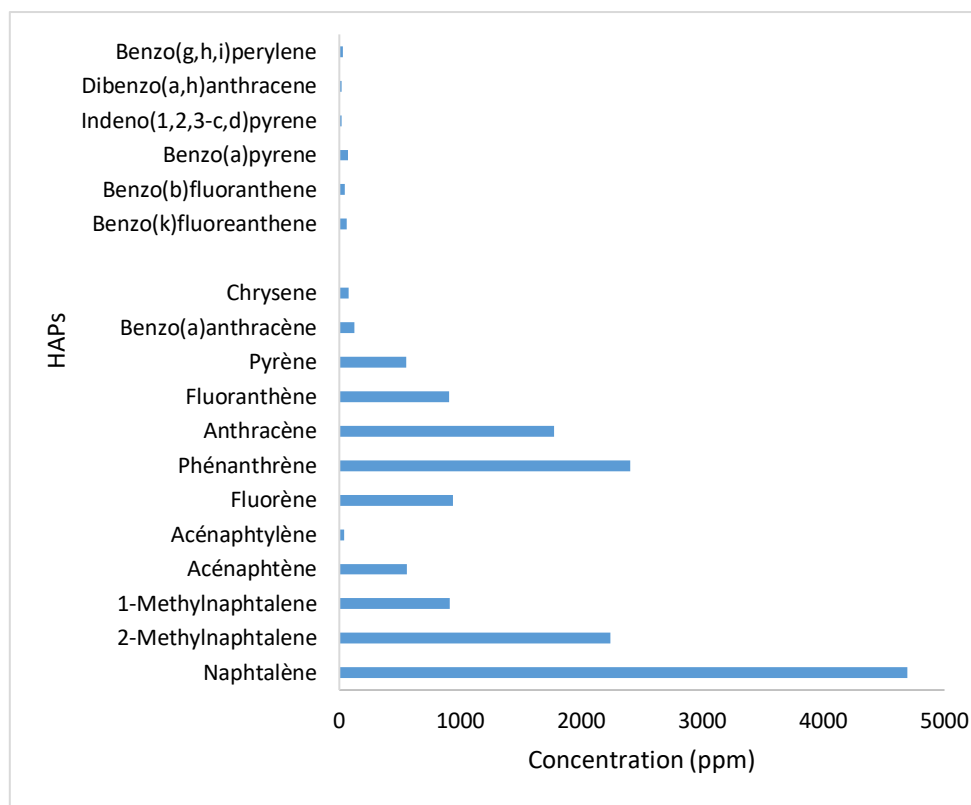


Figure 3.5 Concentrations des HAPs dans le bois créosoté par suite de l'extraction solide-liquide

Afin de déduire la toxicité du bois, les concentrations trouvées sont comparées aux concentrations seuil proposées par la norme (European Commission, 2001/90/CE) concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives de la mise sur le marché et l'emploi des substances dangereuses (créosote). On s'intéresse dans cette partie aux HAPs classés cancérigènes : (groupe

2A et groupe 2B) : le benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, indéno(1.2.3-cd)pyrène et le benzo(a)pyrène qui est le composé le plus cancérigène.

Il faut remarquer que les autres HAPs sont non classés cancérogènes, mais ils ont des concentrations inférieures à la directive de la commission Européenne (2001/90/CE) (annexe 1A2) : (European Commission, 2001/90/CE ; Gallegoa et al., 2008).

D'après la figure 3.6, il est évident que les concentrations des HAPs dans le bois dépassent les concentrations fixées par la directive de la commission Européenne (2001/90/CE) dont le benzo(a)pyrène qui est classé le plus cancérigène. Il est nécessaire alors de déconcentrer les déchets du bois créosoté avant de les rejeter dans l'environnement afin de réduire leurs effets néfastes.

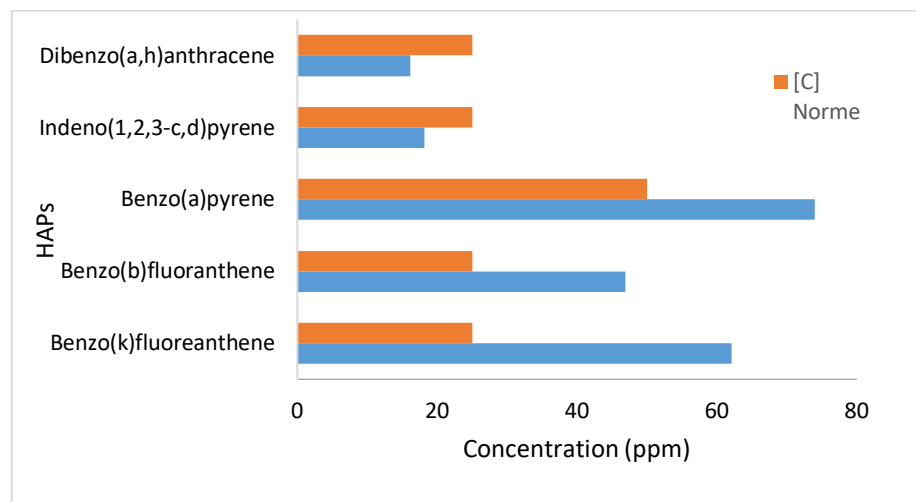


Figure 3.6 Comparaisons de concentrations des HAPs dans le bois créosoté (bleu) et la directive de la commission Européenne (orange) (Gallegoa et al., 2008)

3.2 Produits de la pyrolyse

Pour observer l'effet de la température de la pyrolyse, trois expériences ont été effectuées à trois températures différentes : 400 °C, 450 °C et 500 °C. La figure 3.7 montre le bilan massique des expériences.

Les rendements d'huile et du biochar ont été obtenus par pesée après pyrolyse. Le rendement de gaz a été calculé par différence. L'huile a le pourcentage massique le plus important par rapport aux autres produits de la pyrolyse (biogaz et biochar) ce qui confirme le choix de la pyrolyse rapide. À T=500 °C, la biohuile représente 85 % de la masse totale. Cependant à T=400 °C et T=450 °C, le rendement en huile est moindre, à cause de la décomposition incomplète de la biomasse à ces températures.

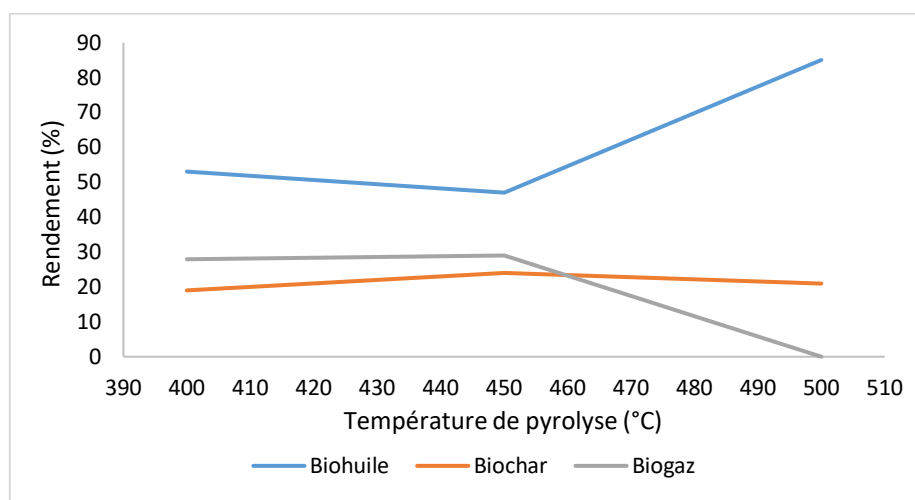


Figure 3.7 Rendement de la pyrolyse rapide en termes de biohuile, biochar et biogaz

La comparaison du biochar et du biogaz montre que le rendement des gaz (28,5 %) est plus important que le rendement du biochar (21,3 %). En effet, la formation des gaz est favorisée, d'une part, par le craquage secondaire du bois et d'autre part, par la volatilisation de la biomasse non convertie pendant la pyrolyse. Ces deux mécanismes augmentent avec la température de la pyrolyse. En revanche, le pourcentage massique

du biochar diminue avec l'augmentation de la température, puisqu'elle améliore la décomposition de la biomasse en huile. Ceci est bien prouvé dans le travail de Oueslati (2020) où la pyrolyse lente de bois créosoté a été appliquée. Ils ont observé que le rendement de biochar dépend de la température de pyrolyse. Un rendement de 55 % a été noté pour une température de 300 °C. Quoique seulement 30 % de biochar est produit à 500 °C. Cette variation est due premièrement à la dégradation complète des hémicelluloses à des faibles températures et deuxièmement à la déshydratation intramoléculaire de cellulose et la formation des liaisons carbone-carbone. Ces deux phénomènes favorisent la production majoritaire du biochar.

À T=500 °C, le rendement a dépassé 100 % et le pourcentage des gaz a été réduit à zéro malgré qu'il y ait eu production des biogaz (puisque'il est calculé par différence du rendement total par rapport aux huiles et aux biochars). Ce résultat est peut-être dû à la présence des restants des biochars dans le procédé, ce qui a augmenté le pourcentage massique du biochar et faussé le calcul du bilan massique.

Autre ceci, la présence des inorganiques comme le chlorure de sodium (NaCl), bicarbonate de potassium (KHCO₃) ou le chlorure d'aluminium (AlCl₃) peut influencer la teneur de biochar. En effet, dans l'analyse des métaux du bois créosoté on note un pourcentage massique élevé en métaux tels que le potassium (K) 151 ppm, le sodium (Na) 19,8 ppm et l'aluminium (Al) 7,9 ppm. Ces inorganiques s'oxydent lors de la pyrolyse et forment un charbon qui s'ajoute aux biochars produits et augmente le pourcentage massique total du biochar. Effectivement, l'ajout des métaux et un traitement de retardement de feu qui modifie la production des combustibles en augmentant le pourcentage massique du charbon, en réduisant la température de début de pyrolyse et en diminuant le volume des vapeurs volatiles (Rowell et al, 2012).

En conclusion, la température de 500 °C paraît être la meilleure température pour un rendement de 85 % en huiles pyrolytiques. Il reste à déterminer les caractéristiques de

ces huiles afin d'optimiser le choix de la température à une granulométrie égale à 3 mm pour un réacteur à vis sans fin.

3.3 Propriétés des huiles pyrolytiques

3.3.1 Structure microscopique des huiles pyrolytiques

L'hétérogénéité des huiles pyrolytiques à différentes températures de pyrolyse est introduite par l'observation microscopique optique à divers grossissements de l'objectif.

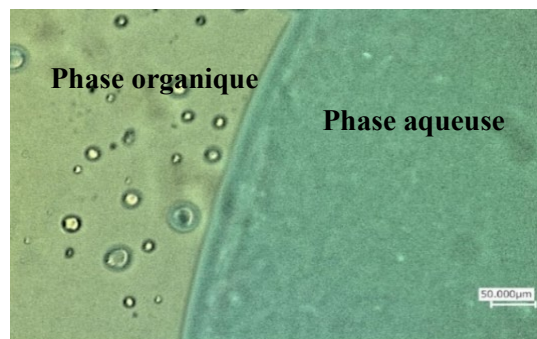


Figure 3.8 Observation microscopique des huiles pyrolytiques $\times 20$

Cette hétérogénéité est traduite par la présence de deux phases : une phase aqueuse et une phase organique. La limite entre ces deux phases est bien identifiée (figure 3.8), de plus il y a présence des gouttelettes d'eau dans la phase huileuse (Ingram et al., 2007). Cette eau conduit à une séparation de phase, une réduction de la densité, de la viscosité, de la stabilité, du pH, etc. (Mohan et al., 2006).

Outre l'eau, la figure 3.9 montre l'existence de particules fines du bois dans les biohuiles. Ces particules se trouvent séparées ou agglomérées avec des grandeurs différentes, mais de l'ordre de micromètres (de 1 à 100 μm) (Ingram et al., 2007). Lors de l'utilisation des huiles, ces particules peuvent causer des problèmes comme le blocage des équipements, l'érosion des conduites et la présence d'étincelles lors de la combustion.



Figure 3.9 Observation microscopique des particules fines dans la biohuile $\times 10$
 D'après ces observations, la différence des deux phases dans les huiles exige l'homogénéisation des biohuiles avant l'échantillonnage (par exemple le mélangeage de la biohuile avant l'échantillonnage) (Mohan et al., 2006).

3.3.2 Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique des huiles pyrolytiques pour la pyrolyse à 450°C est présentée dans la figure 3.10. On remarque 4 phases de perte de masse :

- De 30°C à $83,1^{\circ}\text{C}$: une perte de masse de l'ordre de 50 %. Cette perte est due à l'évaporation des composés thermiquement instables comme les composés volatils et l'eau qui se caractérisent par une énergie d'activation et une masse moléculaire faible. Cette grande teneur influence négativement les huiles en minimisant le pouvoir calorifique, la densité, la viscosité, la stabilité et en augmentant le pH.
- De $83,1^{\circ}\text{C}$ à 255°C : une réduction de 20 % de la masse d'huiles due au craquage des molécules de masse moléculaire moyenne et d'énergie de scission importante, l'exemple des dérivés des hémicelluloses.
- De 255°C à 290°C : dans cet intervalle de température, la perte de masse est de 11,25 %. À ces températures, il y a décomposition de la matière insoluble dans l'eau de masse moléculaire importante ou la lignine. Cette teneur a aussi été mesurée dans 3.3.3.2 qui est de l'ordre de 4,84 % à 450°C . Ceci montre que la dégradation à ces températures porte un autre type de décomposition autre que la lignine pyrolytique. Selon (US-EPA, 2008), la plupart des HAPs ont une

température d'ébullition entre 200 °C et 340 °C comme le naphthalène à 218 °C, le fluoranthène 295 °C, l'anthracène 340 °C. Donc on peut déduire que dans cette phase il y a une dégradation des HAPs présents dans l'huile pyrolytique (Kim et al., 2017).

- De 290 °C à 700 °C : la masse d'huile diminue progressivement et la matière organique se dégrade jusqu'elle soit constante à un pourcentage de 7,45 % qui correspond à la matière inorganique ou les métaux. Les métaux peuvent causer de grands problèmes lors de l'utilisation et le stockage des huiles comme l'érosion, la corrosion et la formation de scories par la fusion de minerais métallique (Mohan et al., 2006).

La comparaison du thermogramme 3.11 de l'huile pyrolytique issue du bois créosoté à celui de la biohuile issue du bois non créosoté montre, d'une part, que l'allure de la décomposition est similaire. Cependant, il y a un décalage des températures maximales de dégradation comme le montre le Tableau 3.4.

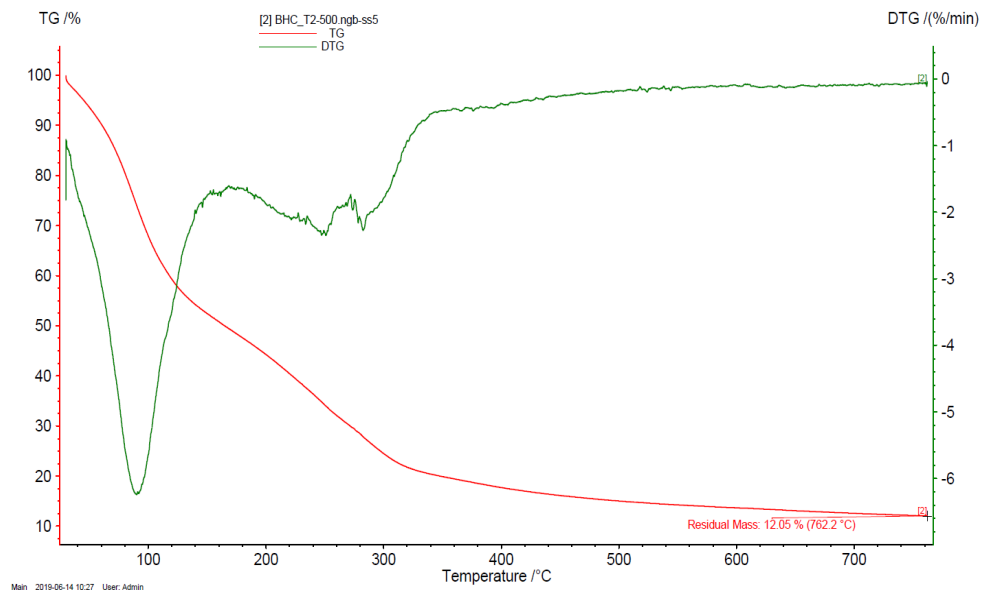


Figure 3.10 Courbe de dégradation massique TG (rouge) et dérivé de la courbe TG (DTG) (vert) de la biohuile produite à 450 °C

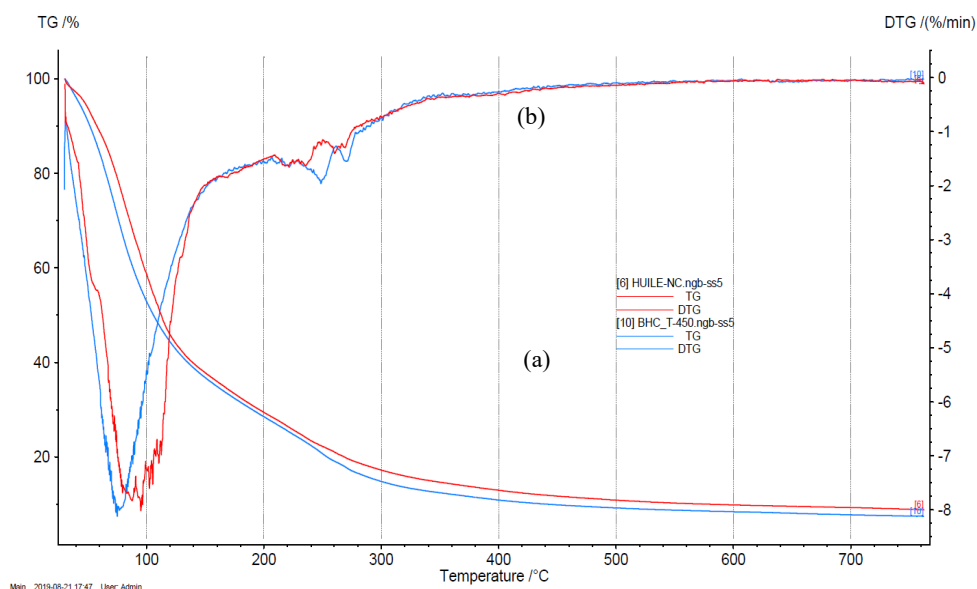


Figure 3.11 Courbe de dégradation massique TG (a) et dérivé de la courbe TG (b) pour la biohuile non créosotée (rouge) et la biohuile créosotée à 450 °C(bleu)

D'autre part, le pourcentage de la perte de masse dans la deuxième phase (de 255 °C à 290 °C) est plus important pour les huiles créosotées (10 % alors qu'il est 9 % pour l'huile non créosotée). Ces différences sont probablement dues à la présence des HAPs qui se dégradent à partir de 200 °C, donc ils vont augmenter la dégradation à cet intervalle et vont créer un décalage des températures maximales de dégradation.

Tableau 3.4 Températures maximales dans chaque phase

	30 – 255 °C	255 - 290 °C	290 -700 °C
Biohuile non créosotée	83,3 °C	230 °C	250 °C
Biohuile créosotée	75 °C	263 °C	270 °C

La comparaison de la dégradation des 3 biohuiles issues de différentes températures est présentée dans la figure 3.12. Dans la première phase les biohuiles présentent des

teneurs en eau et en matière volatiles différentes : 75 % à 400 °C, 71 % à 450 °C et 50% à 500 °C. Il est difficile de préciser la teneur en eau et l'influence de la température de pyrolyse sur l'humidité des huiles par cette méthode à cause de la présence de matières volatiles dans la biohuile. C'est pourquoi la méthode de Karl-Fisher est recommandée pour déterminer ce pourcentage.

Dans la deuxième phase : la température de pyrolyse améliore la décomposition des huiles : à une température de 400 °C, la décomposition atteint 9 % alors qu'à 500 °C la décomposition est à 15 %. Or, il s'est avéré que dans cet intervalle la lignine se décompose. Selon Garcia-Perez et al. (2008), la teneur en matière insoluble (la lignine) dans l'huile augmente avec la température de pyrolyse. Donc, plus la matière insoluble est présente, plus la perte de masse est élevée. De plus, les HAPs se dégradent dans ce même intervalle de température, ce qui accentue la perte de masse et augmente la dégradation des huiles.

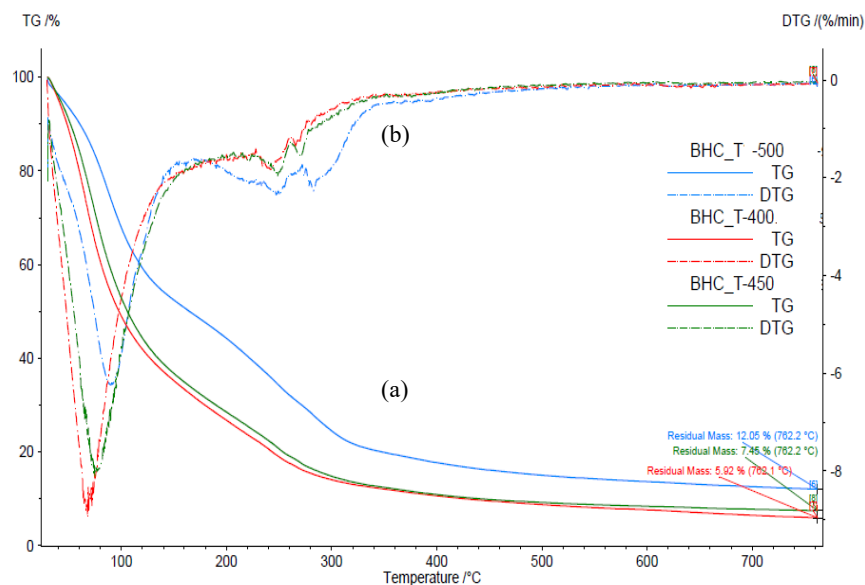


Figure 3.12 Courbe de dégradation massique TG (a) et dérivé de la courbe TG (b) pour la biohuile créosotée à 400 °C (rouge), 450 °C (vert) et 500 °C (bleu)

Dans la dernière phase, on peut déduire la teneur en cendres : 5,92 % à 400 °C; 7,43 % à 450 °C et 12,05 % à 500 °C : il est évident que ces teneurs sont influencées par l'augmentation de la température de pyrolyse (He et al., 2009). La détermination de cette teneur est réalisée dans la section 3.3.3.6.

3.3.3 Propriétés physico-chimiques

Le tableau 3.5 résume les propriétés physico-chimiques des huiles pyrolytiques produites à différentes températures.

3.3.3.1 Pouvoir calorifique

Les pouvoirs calorifiques des huiles pyrolytiques sont présentés dans le tableau 3.5. On a trouvé que le PCI augment en fonction de la température de la pyrolyse et passe de 9,27 MJ/kg à 400 °C à 25,58 MJ/kg à 500 °C. Dans la littérature, plusieurs valeurs du pouvoir calorifique ont été rapportées pour les huiles pyrolytiques. Mohan et al. (2006) proposent un intervalle de 16 MJ/kg à 19 MJ/kg pour une huile typique. Jung et al. (2013) ont trouvé un pouvoir calorifique égal à 39,1 MJ/kg pour la phase organique et 11,1 MJ/kg pour la phase aqueuse des huiles créosotées. Nos résultats montrent un pouvoir calorifique dans l'intervalle proposé par Jung et al. (2013) dont ils couvrent la totalité d'huile (phase organique et phase aqueuse). L'important est que ces valeurs sont toujours inférieures au pouvoir calorifique du fioul qui est de l'ordre de 40,00 MJ/kg. L'huile a quand même un pouvoir remarquable : elle peut alors être utilisée pour des fins énergétiques. L'effet de la température de pyrolyse est aussi observé. Selon Sipilä et al. (1998), le pouvoir calorifique augmente avec la teneur en matières insolubles dans l'eau. Or dans notre cas, la teneur de la lignine pyrolytique la plus importante est observée à T=500 °C : le pouvoir calorifique le plus élevé est obtenu alors à cette température.

3.3.3.2 Analyse élémentaire

Le pourcentage CHNO des huiles pyrolytiques créosotées montre un pourcentage élevé en carbone de l'ordre de 55,4 % à 400 °C par rapport à 48,5 % pour une huile pyrolytique non contaminée. Aussi, on note un pourcentage en oxygène faible de l'ordre de 36,67 % à 400 °C pour 42,5 % pour une huile pyrolytique non contaminée. Cette différence de pourcentage CHNO de la biohuile créosotée et non créosotée est essentiellement due à la présence de la créosote qui est un composé organique riche en carbone. Outre cela, le tableau 3.5 montre que la montée de la température de la pyrolyse augmente la teneur en carbone et réduit la teneur en hydrogène et en oxygène. Ces valeurs se dérivent de la dégradation du bois lors de la pyrolyse et sa perte en poids par la réduction d'eau et des composés volatils essentiellement la cellulose, l'hémicellulose, la lignine ainsi que la créosote (Oasmaa et al.,2015).

Le diagramme de Van Krevelen des rapports moléculaires H/C et O/C permet de mieux comprendre l'effet de la température de la pyrolyse sur la composition des huiles. La figure 3.13 illustre ce diagramme et démontre que les teneurs en hydrogène et en oxygène diminuent avec l'augmentation de la sévérité de la pyrolyse (la température). En effet, la montée de la température de pyrolyse réduit le rendement en matière organique dans la biohuile par le craquage secondaire des vapeurs et des matières volatiles. La fissuration de ces composés conduit à la production d'un volume plus élevé en gaz, ce qui laisse le liquide pyrolytique avec moins d'oxygène (Isahak et al., 2012). La comparaison des ratios des huiles pyrolytiques produites à différentes températures à celui de la biohuile typique suggère que la biohuile de 400 °C répond aux caractéristiques recherchées.

Les teneurs en CHNO vont directement influencer les caractéristiques physico-chimiques des biohuiles surtout le pouvoir calorifique qui va se comporter pareillement aux rapports moléculaires (Kim et al.,2016 ; 2017).

Tableau 3.5 Propriétés physico-chimiques des huiles pyrolytiques créosotées produites à 400, 450 et 500 °C

	PCI (MJ/kg)	Humidi té (%)	Insoluble (%)	Cendre (%)	Viscosité (cP)	pH	Masse volumique (g/cm ³)	Analyse élémentaire (%)						
								C	H	N	O ^a			
Biohuile 400 °C	9,27 (0,80)	47,22	3,53 (0,05)	0,41 (0,05)	5,71 (0)	2,8	1,12	55,4 (0,2)	7,28 (0,0)	0,39 (0,04)	36,67			
Biohuile 450 °C	11,74 (0,64)	47,62	4,84 (0,07)	0,42 (0,04)	5,46 (0,01)	2,7	1,14	64,41 (0,7)	6,96 (0,2)	0,43 (0,0)	28,13			
Biohuile 500 °C	2,55 (2165)	47,73	9,58 (0,14)	0,43 (0,01)	8,09 (0,07)	2,7	1,17	69,47 (0,6)	6,66 (0,1)	0,44 (0,0)	23,25			
Concentration (mg/kg)														
	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
Biohuile 400 °C	33,4	121	<0,6	<0,12	3,30	1,06	2095	55,8	10,3	15,9	63,1	2,82	<0,12	4,59
Biohuile 450 °C	26,1	201	<0,6	<0,12	5,08	3,42	1642	57,1	21,1	14,4	80,2	3,02	<0,12	5,38
Biohuile 500 °C	129	71,2	<0,6	<0,12	2,29	0,65	2187	39,45	8,54	11,0	31,7	2,15	0,02	6,30

a :par différence

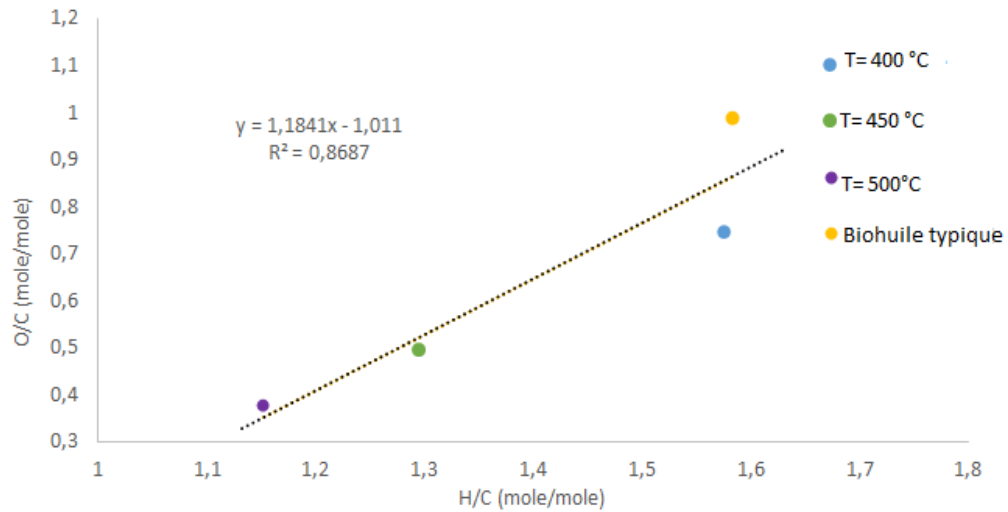


Figure 3.13 Diagramme de Van Krevelen des huiles pyrolytiques

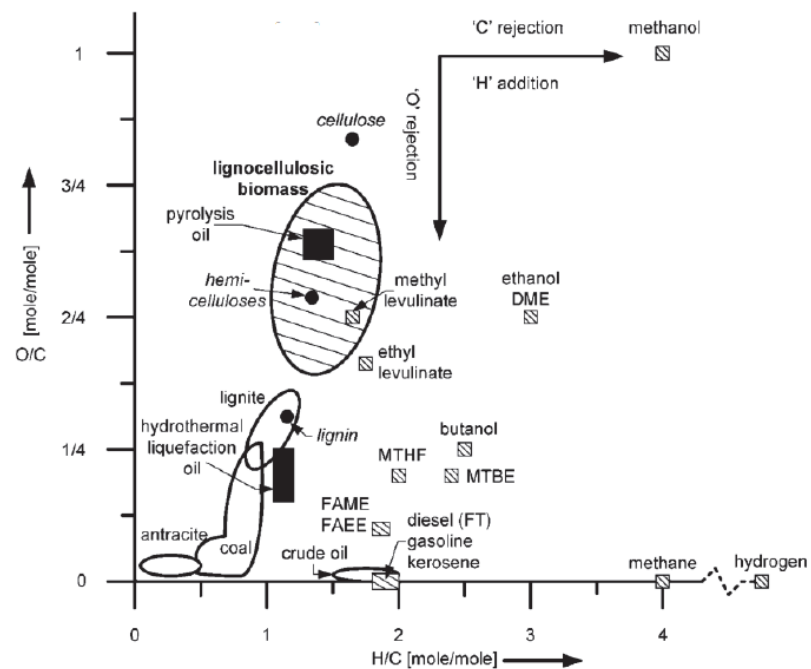


Figure 3.14 Diagramme Van krevelen de la biomasse lignocellulosique et les hydrocarbures (Kersten et al., 2007)

Enfin, l'insertion de ces rapports au diagramme de Van Krevelen associé à la biomasse lignocellulosique et les hydrocarbures (figure 3.14) montre que les huiles produites à 400 °C et 450 °C répondent aux critères des huiles pyrolytiques (Kersten et al., 2007).

3.3.3.3 Teneur en matières insolubles dans l'eau

La teneur en matières insolubles dans l'eau ou la lignine pyrolytique est déterminée en pesant sa masse à la suite d'une extraction en utilisant l'eau et le dichlorométhane. On a observé que le pourcentage en matières insolubles augmente avec la température de la pyrolyse (la plus importante est à 500 °C). Ceci peut être expliqué par le fait que la température favorise la formation de ces composés en augmentant leur vitesse de formation et leur volatilité (Garcia-Perez et al., 2008). Cette teneur va influencer la viscosité, la masse volumique et le pouvoir calorifique des huiles pyrolytiques.

3.3.3.4 Masse volumique

En général, la masse volumique de l'huile pyrolytique est égale à 1,2 g/cm³ (Oasmaa et Peacocke, 2010). Cette masse volumique dépend de la teneur en eau dans la biohuile. Pour les huiles créosotées, Kim et al. (2017) ont trouvé la même valeur (1,2 g/cm³) pour une température de pyrolyse égale à 500 °C et des températures de désorption différentes 250 °C, 280 °C et 300 °C.

La mesure de la masse volumique des huiles pyrolytiques a donné les résultats présentés dans le tableau 3.5. D'après ces résultats, on peut remarquer, d'une part, que la masse volumique est supérieure à la masse volumique des biohuiles typiques trouvée dans la littérature (1,2 g/cm³). Aussi, elle est supérieure à la masse volumique des huiles du carburant N°2 (0,876 g/cm³). Cela signifie que les huiles pyrolytiques contiennent 42 % de la teneur énergétique sur une base pondérale, mais 57,5 % de la teneur énergétique sur une base volumétrique. Il faut en tenir compte dans la conception des équipements comme les pompes ou les moteurs (Bridgwater, 2012). D'autre part, la masse volumique augmente avec la température de la pyrolyse. Cette augmentation est

due à la matière insoluble dans l'eau qui augmente à son tour avec la température : plus la concentration en lignine pyrolytique est grande, plus la masse volumique est importante. C'est pourquoi la masse volumique varie dans le même sens que la température (Kim et al., 2014).

Les huiles pyrolytiques se caractérisent par un pH acide. Cette acidité provient de la décomposition du bois en des composés oxygénés et en acides comme le phénol, l'hydroxy-acétaldéhyde et les acides formique et acétique (Abdel-Shafy et Mansour, 2016). La mesure du pH montre que ces huiles sont aussi acides (pH=2,7) et proches de l'acidité d'huile typique (pH=2,5) (Mohan et al., 2006). À ce pH, les huiles pyrolytiques sont corrosives pour l'acier et l'aluminium et la corrosivité augmente avec la température et la teneur en eau (Czernik et Bridgwater, 2004).

3.3.3.5 Viscosité

Pour cette analyse, le dispositif LCP n'était pas adéquat pour la détermination de la viscosité des huiles à cause de la présence des particules fines dans la biohuile, ainsi que son hétérogénéité. Une séparation de la phase visqueuse a été réalisée et la mesure de la viscosité de la partie aqueuse a été faite.

Les viscosités des biohuiles présentées dans le tableau 3.5 sont inférieures à celle de la littérature (de 35 à 1000 CP à 40 °C) pour deux raisons. Ceci à cause de la séparation de phase : ce test était réalisé sur une phase aqueuse non visqueuse. En outre, l'effet de la température de la pyrolyse sur la viscosité peut être déduit : la température agit positivement sur la viscosité (Azargohara et al., 2013). En effet, cela est dû à la forte teneur des constituants chimiques avec un poids moléculaire fort (ou les dérivés de la lignine pyrolytique) qui augmente avec la température ce qui rend l'huile plus visqueuse (Demirbas, 2007) : l'augmentation de la température de pyrolyse permet aux huiles d'être très visqueuses (Diebold et Czernik, 1997).

3.3.3.6 Teneur en eau

Comme déjà prouvée avec le microscope optique, l'huile contient de l'eau en quantités variables d'une huile à une autre. La méthode de Karl-Fisher semble être la meilleure pour déterminer la teneur en eau. Les pourcentages d'humidité sont proches avec un écart-type de $\pm 0,20$ (47,22 à 400 °C, 47,62 à 450 °C et 47,73 à 500 °C). Mais ils restent beaucoup plus élevés que le pourcentage d'humidité dans la biomasse initiale qui est de 9,49 %. Ceci montre que le procédé de pyrolyse génère une production d'eau par suite des réactions de déshydratation et de dégradation de la cellulose et des hémicelluloses (Kim et al., 2014).

En général, la teneur en eau dans les huiles typiques est de 30 % à 50 %. Autre que la biomasse initiale, cette teneur dépend des conditions opératoires de la pyrolyse comme le temps de séjour des solides et le temps de séjour des vapeurs. Les pourcentages trouvés sont bien placés dans cet intervalle d'humidité (Bridgwater, 2012).

La comparaison de la variation de la teneur en eau, d'une part, par rapport à la variation de la température de la pyrolyse, montre qu'il existe une relation positive entre ces deux paramètres : la teneur en eau augmente avec la température (He et al., 2009). D'autre part, les pourcentages trouvés avec cette méthode sont inférieurs à ceux trouvés par l'analyse thermogravimétrique : 75 % à 400 °C, 71 % à 450 °C et 50 % à 500 °C. Cette différence est due à la présence des matières volatiles dans les huiles, ce qui a augmenté le pourcentage de dégradation des huiles pyrolytiques de 30 °C à 100 °C avec la TGA (Oasmaa et Peacocke, 2010).

La présence d'eau a des effets à la fois positifs et négatifs sur les propriétés des biohuiles. Elle réduit la viscosité et la densité d'huile (la masse d'eau est plus faible à celle de la biohuile) ce qui mène à l'homogénéisation de la biohuile et l'amélioration de son écoulement. Mais l'eau diminue le pouvoir calorifique, en particulier le pouvoir calorifique inférieur et contribue à l'augmentation du délai d'allumage par rapport aux

carburants. Aussi, elle diminue la stabilité des huiles et peut causer une séparation de phases à cause de la présence des composés insolubles dans l'eau comme la lignine (Bridgwater, 2012).

3.3.3.7 Teneur en cendres

La teneur en cendres des huiles pyrolytiques est présentée dans le tableau 3.5. Les pourcentages des cendres (0,41 % à 400 °C, 0,42 % à 450 °C et 0,43 % à 500 °C) des biohuiles créosotées sont supérieurs à celui des huiles typiques (0-0,2 %). Ceci est peut-être dû à la forte concentration des métaux déjà présents dans la biomasse initiale puisqu'il s'agit d'un bois qui a déjà été utilisé. Mais ces teneurs restent inférieures à la teneur en cendres dans le bois (1,006 %) ce qui montre que les métaux sont déconcentrés dans le procédé de la pyrolyse dans les sous-produits (la biohuile et le biochar). En outre, l'influence de la température est observée : la teneur en cendres augmente avec la température de pyrolyse : la température favorise la formation des cendres (He et al., 2009).

3.3.3.8 Stabilité

L'instabilité des huiles provoque un problème lors de son utilisation, ce qui donne aux huiles « une date de péremption ». C'est à cause de l'augmentation de la viscosité au cours du temps par les réactions de polymérisation catalysée par d'inorganiques présents dans les huiles. Cette augmentation produit de molécules de poids moléculaire important et peut changer l'état physique des huiles en paraffine et en goudron (Czernik et al., 1994).

Pour le test de stabilité, il n'y a pas de méthode standard. Oasmaa et al. (1997) ont développé une méthode de comparaison de la viscosité avant et après sa mise dans le four à 80 °C pendant 24 heures. Néanmoins, il était difficile de déterminer la viscosité après la mise des huiles dans le four puisqu'elles se solidifient comme le montre la figure 3.15.



Figure 3.15 Huile pyrolytique après sa mise dans le four à 80°C

Il est évident alors que les huiles pyrolytiques sont instables. Autre que l'augmentation de la viscosité, l'instabilité des huiles provoque la diminution de la volatilité et la séparation des phases. Le vieillissement des huiles est dû aux réactions secondaires chimiques qui dépendent du temps, de l'oxygène, de la température. Les principales réactions sont (Diebold, 2000) :

- Formation des esters par la réaction des acides organiques avec les alcools et l'oléfine,
- Formation des oligomères par la réaction des aldéhydes et les protéines ou le soufre organique.
- La réaction des aldéhydes avec les composés phénoliques pour former les résines et l'eau, avec l'alcool pour former l'eau et les acétates et avec l'eau pour former les hydrates.

Afin de stabiliser les huiles, Diebold (2000) propose d'ajouter 10 % à 20 % d'alcools (par exemple du méthanol) afin de réduire la viscosité des biohuiles et augmenter la durée du stockage.

3.3.3.9 Pourcentage en inorganiques

Les inorganiques se présentent dans les huiles sous plusieurs formes : des contre-ions comme les carbonates, les oxalates, les silicates, les chlorures et les sulfates; liés à des acides organiques ou à des composés enzymatiques, ou sous forme de dépôt.

La caractérisation des métaux dans les biohuiles est importante puisqu'ils agissent comme catalyseurs dans la réaction de vieillissement des huiles pyrolytiques. De plus, ils provoquent des effets néfastes lors de la combustion des huiles comme le déclenchement des étincelles, des dégâts potentiels comme la corrosion, l'érosion et le bouchage des équipements en plus de l'augmentation de la viscosité des huiles (Diebold, 2000).

Les résultats d'analyse des métaux dans les huiles par MP-AES sont présentés dans le tableau 3.5. Les teneurs en métaux trouvées dans les huiles à différentes températures de pyrolyse montrent des concentrations très élevées par rapport à la littérature. Jung et al. (2013) ont trouvé des concentrations inférieures à 10 ppm pour le magnésium, le potassium, le calcium et le sodium pour les huiles pyrolytiques issues de la pyrolyse du bois créosoté. Cette différence n'est pas due à la créosote puisqu'il s'agit d'un agent de préservation organique, mais elle est due au mécanisme de la pyrolyse. En effet, lors de la pyrolyse, les métaux sont concentrés dans les particules de charbon qui se trouvent en suspension dans les huiles d'un diamètre inférieur à 2,5 μm (Diebold, 2000).

La comparaison de la teneur en inorganiques des huiles par rapport à celle du bois montre une augmentation de concentrations du fer et d'aluminium. Normalement, les concentrations doivent être inférieures à celle du bois à cause de la pyrolyse qui sert à diviser les concentrations initiales dans les produits : la biohuile, le biogaz et le biochar (le cas pour les autres métaux Ca, Mg, Na, etc.) (Jendoubi et al., 2011). Mais l'élévation de ces concentrations (Fe et Al) est traduite par la contamination des huiles pyrolytiques lors de la pyrolyse. L'aluminium passe de 15,4 ppm dans le bois créosoté à 129 ppm dans la biohuile. Pour le fer, en comparant la biomasse initiale et les huiles,

la concentration a augmenté de 3 fois. Ces hausses semblent provenir du contact des huiles avec les équipements de traitement et du stockage en fer et en acier galvanisé. Il est nécessaire alors d'utiliser des réactifs spéciaux et des récipients propres et inertes pour minimiser la contamination des huiles. En outre, comme action corrective, la diminution de la concentration en métaux pourrait être faite par une filtration par des cyclones et des filtrations à chaud/froid afin d'éliminer les particules de taille supérieure à 2 mm.

3.3.3.10 Chimie de surface

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est réalisée pour les huiles pyrolytiques de températures de pyrolyse 400 °C, 450 °C et 500 °C. La méthode ATR-FTIR montre dans la figure 3.16 différentes bandes d'absorption associées à des groupes fonctionnels présents dans la biohuile.

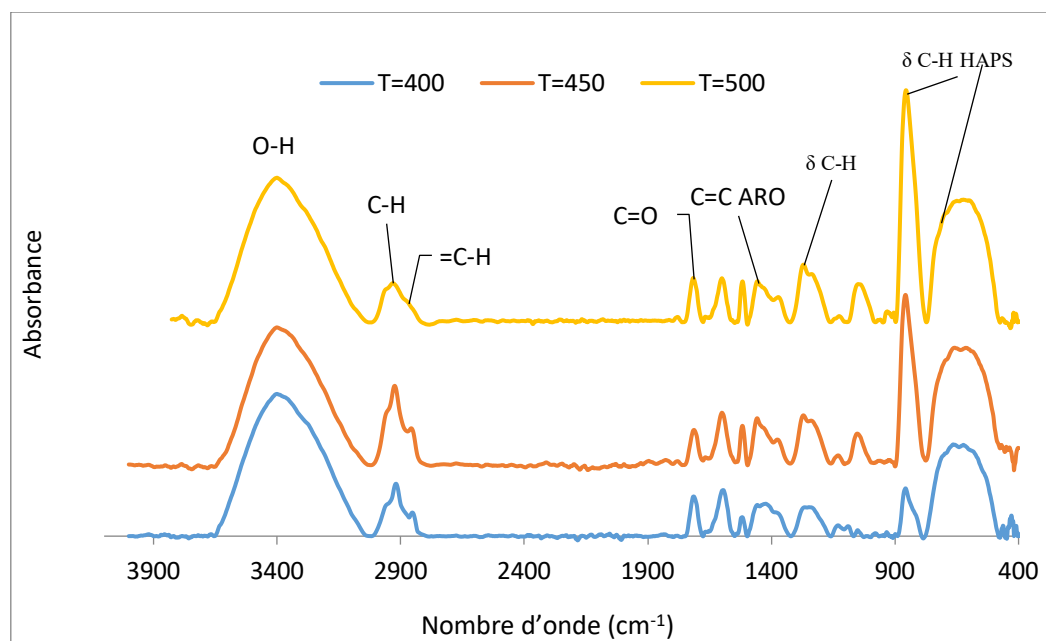


Figure 3.16 Spectre FTIR des huiles pyrolytiques produites à 400 °C (bleu), 450 °C (orange) et 500 °C (jaune)

Le spectre montre que les trois huiles pyrolytiques ont des groupes fonctionnels similaires où la différence est l'intensité relative des pics. Cette intensité augmente en fonction de la température, mais il est impossible d'affirmer que l'élévation de l'intensité est en relation avec la concentration puisque l'analyse FTIR est une analyse qualitative. Cependant, une analyse statistique ou quantitative peut être couplée à l'analyse FTIR pour déduire l'effet de la température de pyrolyse sur la concentration de composés chimiques dans les huiles.

L'analyse FTIR propose, d'une part, la présence des composés oxygénés dans la biohuile comme les groupements carboxyle et carbonyle formés au cours de la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose. D'autre part, elle montre des composés phénoliques et des groupements méthoxy qui résultent de la dégradation de la lignine (Diebold, 2000).

Ces fonctions se traduisent dans le spectre par (He et al., 2009) :

- Les vibrations de la liaison O-H à 3400 cm^{-1} et 3410 cm^{-1} . Cette liaison indique la présence d'eau et des alcools dans les huiles comme le phénol.
- Les pics d'absorbance 1710 cm^{-1} et 1604 cm^{-1} sont associés à la vibration de l'étirement C=O de la cétone, de l'aldéhyde, de l'ester et de l'acide carboxylique.
- La vibration de l'étirement C-O à 1228 cm^{-1} et 1045 cm^{-1} qui est lié aux alcools, les acides et les sucres.

Autre que les composés oxygénés, la biohuile est composée d'alcane et d'alcène qui sont formés lors de la pyrolyse du bois et son fractionnement en des produits pyrolytiques. Il y a aussi la présence des aromatiques provenant surtout des HAPs qui présentent 85% de la créosote. La présence de ces composés se traduit par :

- L'étirement C-H vibre en deux pics : 2910 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} . Ces vibrations traduisent la présence des liaisons C-H des composés aliphatiques ainsi que des =C-H des aromatiques (Bouafif et al., 2008).

- La vibration aux nombres d'ondes 1516 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} prouve la présence de la liaison C=C qui provient de groupes aromatiques et des alcènes présents dans les HAPs de la créosote (Kim et al., 2014).
- La déformation et l'élongation de la liaison C-H des alcènes et des alcanes se trouvent à 1423 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} et 1263 cm^{-1} (Das et al., 2004).
- Le pic 845 cm^{-1} et le large pic de 777 cm^{-1} à 555 cm^{-1} : qui traduisent la déformation de la liaison C-H présente dans les aromatiques indiquant la présence des esters, des cétones, des aliphatiques et des aromatiques. Or ces nombres d'ondes caractérisent surtout la déformation de la liaison C-H dans les HAPs (Nestler, 1974).

On peut alors conclure que les huiles comportent plusieurs composés oxygénés, aliphatiques et aromatiques, mais le plus important, le FTIR, a montré que les huiles contiennent des HAPs.

3.3.3.11 Composition en organiques : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS

La détermination de la composition chimique des huiles est réalisée par deux méthodes. La première méthode est la TGA-GC-MS : la TGA est analysée dans la partie 3.2.1. Chaque 3 minutes, les gaz émis par la combustion des huiles dans la TGA sont insérés dans la GC-MS où la composition chimique est analysée. Il s'agit d'une méthode semi-quantitative.

Les résultats présentés dans la figure 3.17 montrent que les huiles sont composées majoritairement d'acide acétique, de furfural et de phénol. L'acide acétique est le produit de la désacétylation de l'hémicellulose. Le furfural est un aldéhyde formé de la dégradation de la cellulose et l'hémicellulose. Enfin, la dégradation de la lignine donne majoritairement du phénol. On remarque aussi la présence des HAPs en concentration accrue avec la croissance de la température de la pyrolyse (ce qui était déduit dans

l'analyse FTIR). En effet, les HAPs existent au départ dans la biomasse initiale, précisément dans la créosote. Mais le flux ascendant de la température favorise une formation supplémentaire de ces composés. C'est pourquoi son pourcentage massique passe de 0,65 % à 400 °C; 2,99 % à 450 °C et 5,41 % à 500 °C (Jung et al., 2013).

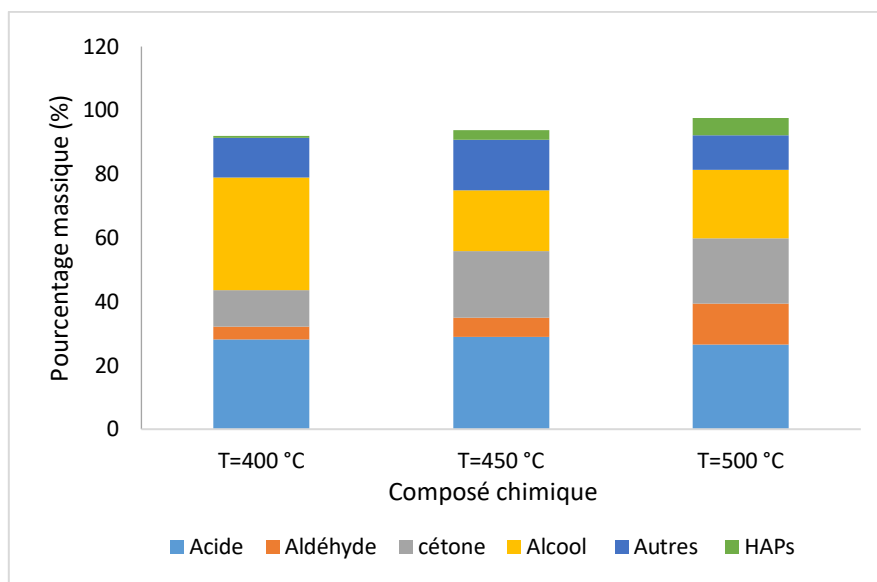


Figure 3.17 Composés chimiques présents dans les huiles pyrolytiques

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des HAPs. Le premier est le mécanisme HACA qui est une succession de deux réactions : activation par abstraction par le dihydrogène et addition d'une molécule d'acétylène sur le site radicalaire (Morf et al., 2002). Le deuxième mécanisme est la réaction de Diels-Alder par déshydrogénation des alcènes et des diènes à haute température qui forment par cyclisation des aromatiques polycycliques (Fairburn et al., 1990). La diminution du pourcentage des composés monoaromatiques suggère ce mécanisme. D'autres études ont montré que les HAPs peuvent être produits par la désoxygénation des alcools (Egsgaard et Larsen, 2000). Ce qui explique la diminution du pourcentage des alcools en fonction de la température de pyrolyse : 35,39 % à 400 °C et 21,47 % à 500 °C.

On peut alors déduire que la formation des HAPs est favorisée par l'augmentation de la température de pyrolyse.

Afin de qualifier et quantifier les HAPs, une deuxième méthode est suggérée : une extraction liquide-liquide a été réalisée et l'extrait est par la suite analysé par la GC-MS. Plusieurs HAPs existent : HAPs de 2-3 cycles comme le naphthalène, le phénanthrène, l'acénaphthylène et des HAPs de 4-5 cycles comme le benzo(a)pyrène.

La figure 3.18 montre que les concentrations des HAPs sont différentes, mais elles augmentent avec la température de la pyrolyse. La somme des HAPs est 222 250 ppm à 400 °C, 264 450 ppm à 450 °C et 293 250 ppm à 500 °C. Le composé majoritaire est le phénanthrène (à peu près 20% du pourcentage total des HAPs dans les trois températures) de concentrations 49 700 ppm à 400 °C, 57 750 ppm à 450 °C et 66 900 ppm à 500 °C. Cependant les composés à 4-5 cycles présentent des concentrations faibles, mais une forte toxicité comme le Benzo(a)pyrène 450 ppm à 400 °C, 500 ppm à 450 °C et 650 ppm à 500 °C.

La somme de concentrations en HAPs dans les huiles pyrolytiques dépasse celle dans le bois créosoté (15 462 ppm). Aussi, dans le travail de Oueslati (2020), le procédé de la pyrolyse lente à l'échelle pilote à 300 °C a produit des HAPs avec des concentrations plus grandes (4 814 ppm) que dans le bois créosoté (3 899 ppm). Notamment, les HAPs de 2-3 cycles sont les composants majoritaires, soit la fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène et le pyrène. Subséquemment, quel que soit le type de procédé de pyrolyse il y a toujours production des HAPs. Donc, autres que les HAPs qui se trouvent dans le bois créosoté, la pyrolyse du bois produit des HAPs pyrolytiques issus de la combustion du bois à la suite du mécanisme de pyrosynthèse (Kouzayha, 2011).

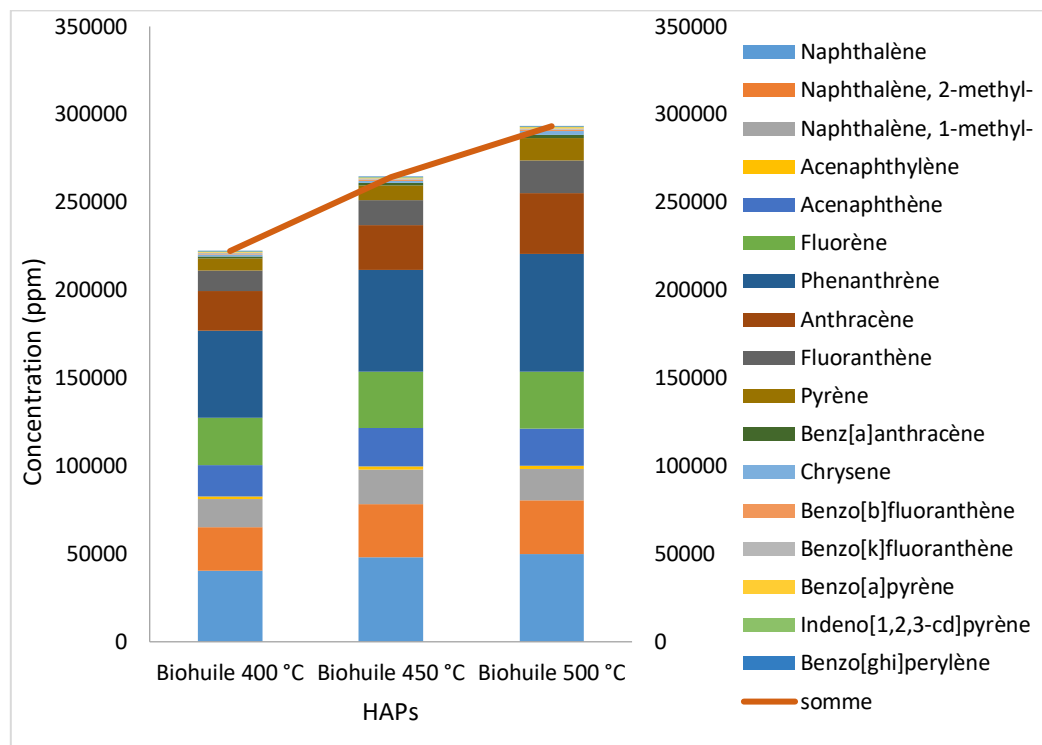


Figure 3.18 HAPs présents dans les huiles pyrolytiques produites à 400 °C, 450 °C et 500 °C

Afin de déduire la toxicité des huiles pyrolytiques, nous avons comparé les concentrations des HAPs observées avec la directive européenne 2001/90/CE qui régit l'utilisation et le transport des substances dangereuses. En effet, cette directive fixe une concentration de Benzo(a)pyrène inférieure à 0.005 % (<50 ppm) dans la composition de la créosote (Annexe 1A2) (Gallego et al., 2008). L'histogramme 3.19 montre que les trois biohuiles présentent des concentrations des HAPs inférieures aux concentrations fixées par la directive européenne 2001/90/CE. Plusieurs HAPs existent : HAPs de 2-3 cycles comme le naphthalène, le phénanthrène, l'acénaphthylène et des HAPs de 4-5 cycles comme le Benzo(a)pyrène. Mais afin de bien déduire l'effet de ces huiles, il faut comparer les concentrations des HAPs les plus cancérigènes même s'ils présentent un faible pourcentage massique du total des HAPs.

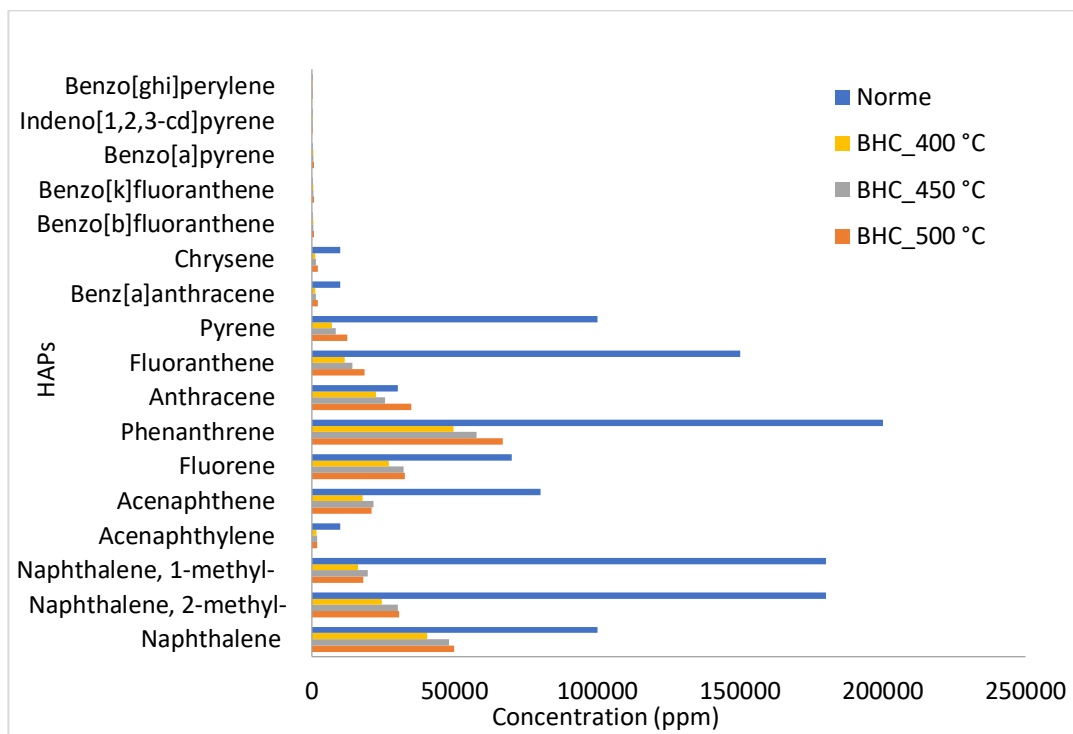


Figure 3.19 Concentrations des HAPs dans les huiles pyrolytiques à 400 °C (jaune), 450 °C (bleu) et 500 °C (orange) et les concentrations réglementées par les directives de la commission européenne (bleu)

Dans la figure 3.20, la comparaison des concentrations de Benzo(b)fluoranthène, de Benzo(k)fluoranthène, de Benzo(a)pyrène, d'Indeno(1.2.3-cd)pyrène et de Benzo(g.h.i)perylène montre que les huiles ont une forte teneur en HAPs toxiques qui dépassent les concentrations en HAPs fixées par la directive européenne 2001/90/CE : 9 fois plus élevées à 400 °C, 10 fois plus élevées à 450 °C, et 13 fois plus élevées à 500 °C. Ces concentrations dépassent même la teneur dans la biomasse initiale (bois créosoté). Donc ce procédé produit des HAPs (Sánchez et al., 2009). Cependant, la température de 400 °C produit le minimum des HAPs et les concentrations les plus proches de la directive.

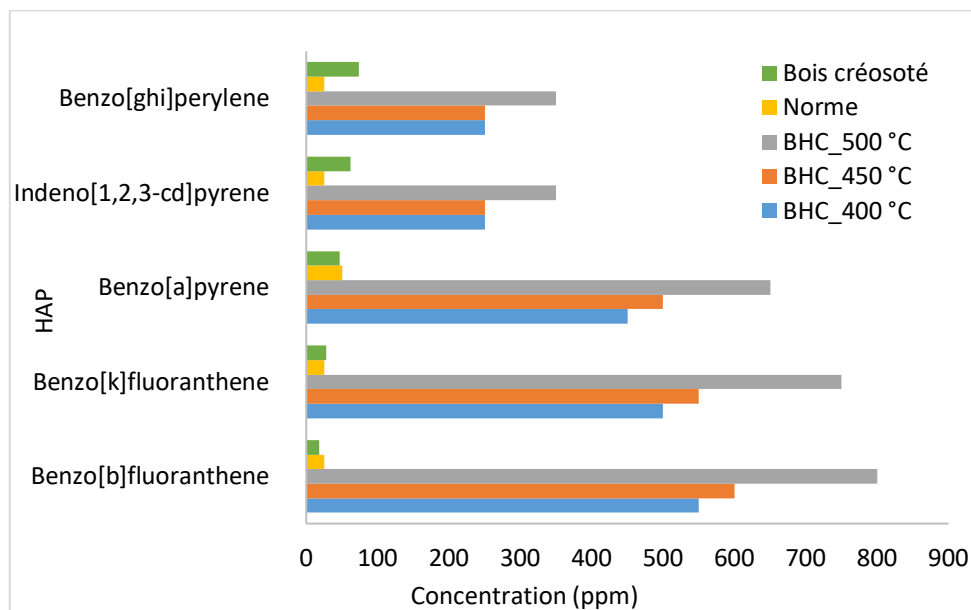


Figure 3.20 Comparaison des concentrations des HAPs les plus toxiques dans les biohuiles à 400 °C (bleu), 450 °C (orange) et 500 °C (gris), les concentrations réglementées par les directives (jaune), le bois créosoté (vert)

La comparaison des caractéristiques physico-chimiques de l'huile pyrolytique typique, le mazout léger et la biohuile créosotée produite à 400 °C (moins concentrée en HAPs) est présentée dans le tableau 3.6.

Le tableau 3.6 montre que les caractéristiques physico-chimiques de l'huile créosotée à 400 °C sont proches de l'huile typique. Cependant, il faut travailler sur le pouvoir calorifique, le pourcentage en oxygène et l'humidité pour s'approcher des caractéristiques physico-chimiques du mazout léger. Sans oublier la présence des HAPs qui pénalisent l'utilisation des huiles créosotées. D'où la nécessité de la réduction du pourcentage d'oxygène, l'acidité, l'humidité et surtout la concentration des HAPs.

La TGA-GC/MS des biogaz et la quantification/qualification des HAPs dans biochar ont été aussi réalisés (Annexe 4).

Tableau 3.6 Comparaison des propriétés physico-chimiques de la biohuile typique, la biohuile créosotée à 400 °C et le mazout léger

Propriétés	Biohuile créosotée 400 °C	Huile pyrolytique typique	Mazout léger
Humidité (%*)	47,22	15-30	0,1
Cendre (%*)	0,41	0,1-0,2	0,1
pH	2,8	2,5	-
Densité	1,12	1,1-1,3	0,89
C (%)	55,4	54-58	85
H (%)	7,28	5,5-7,0	11
N (%)	0,39	0-0,2	0,3
O (%)	36,67	35-40	1,0
Viscosité (cP)	5,71	15-35	3-7,5
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	9,27	16-19	40

* : pourcentage en poids

3.4 Caractérisation des huiles pyrolytiques hydrogénées

3.4.1 Analyse statistique : hydrogénation des huiles pyrolytiques non créosotées

L'objectif de l'analyse statistique est d'étudier les effets des variables du procédé d'hydrotraitement des huiles pyrolytiques, en occurrence la température, la pression et le temps. Vu la toxicité des huiles créosotées, on a choisi de travailler dans cette partie avec une biohuile non créosotée. L'huile choisie est issue de la pyrolyse de l'épinette à 450 °C à Abri-Tech inc. L'hydrogénation est réalisée en variant la température, la pression d'hydrogène et temps de la réaction. La réponse de ce plan statistique est le taux de carbone total ou TOC. Le résultat de la variation de ce taux en fonctions des conditions opératoires est dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 Pourcentage de conversion de taux de carbone total en fonction des conditions opératoires d'hydrogénation : température, pression et temps

Condition	Température (°C)	Pression (bar)	Temps (h)	% conversion
C1	90	4	1	4,489
C2	120	4	1	8,53
C3	90	8	1	5,789
C4	120	8	1	22,685
C5	90	4	2	-1,1516
C6	120	4	2	11,158
C7	90	8	2	-4,37
C8	120	8	2	17,249

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) sont présentés dans le tableau 3.8. Le plan d'expérience est un plan factoriel à 3 facteurs et 2 niveaux présenté par le modèle mathématique suivant :

$$Y_{ijk} = \mu + E_i + F_i + G_k + E_i * F_i + E_i * G_k + F_i * G_k + E_i * F_j * G_k + \varepsilon_{ijk} \quad (3.1)$$

Y_{ijk} est la réponse qui présente la teneur en carbone organique dans les huiles hydrogénées ; E_i est la température du réacteur ; F_i est la pression d'hydrogène saisie dans le réacteur ; G_k est le temps de la réaction d'hydrogénation ; $E_i * F_i$ est l'effet de l'interaction température et pression ; $E_i * G_k$ est l'effet de l'interaction température et temps de réaction ; $F_i * G_k$ est l'effet de l'interaction pression et temps ; $E_i * F_j * G_k$ est l'effet de l'interaction de 3 facteurs ; ε_{ijk} est l'erreur résiduelle.

L'ANOVA montre que seule la température a un effet significatif (valeur de $p < 0,01$) sur la concentration en carbone organique total et donc sur la réaction d'hydrogénation des huiles pyrolytiques. La pression d'hydrogène et le temps de la réaction n'ont pas

d'effet significatif sur la concentration en carbone organique (valeur de $p > 0,05$). Au niveau des interactions, on trouve que l'interaction température : pression est significative ($p = 0,036 < 0,05$). Donc, la pression devient significative pour notre modèle. Enfin, les autres interactions de niveau 2 et de niveau 3 se sont avérées non-significatives d'où leur élimination du modèle. Mais il est nécessaire de choisir les conditions optimales qui aboutissent aux minimums de taux de carbone total TOC. Soit le maximum de température 120 °C, le maximum de pression 8 bar et le minimum de temps, 1 heure. Ce choix est bien confirmé dans la figure 3.21 où le pourcentage de conversion du carbone organique total atteint 22 % dans ces conditions.

Tableau 3.8 Analyse de variance (ANOVA) des effets de la température, la pression et le temps sur le taux de carbone organique

Source	df	Carré moyen	F	Signification
Modèle corrigé	5	1068,5 x10 ⁶	9,9	0,000**
Constante	1	7 224,6 x10 ⁸	6680,4	0,000**
Température (T)	1	3 753,5 x10 ⁶	34,7	0,000**
Pression (P)	1	366,4 x10 ⁶	3,4	0,082n.s.
Temps (t)	1	379 x10 ⁶	3,5	0,078n.s.
T*P	1	555,4 x10 ⁶	5,1	0,036*
T*t	1	287,7 x10 ⁶	2,7	0,120n.s.
Erreur	18	108,1 x10 ⁶		
Total	24			

n.s. : non significatif, * : significatif à $\alpha = 0,05$; ** : significatif à $\alpha = 0,01$;

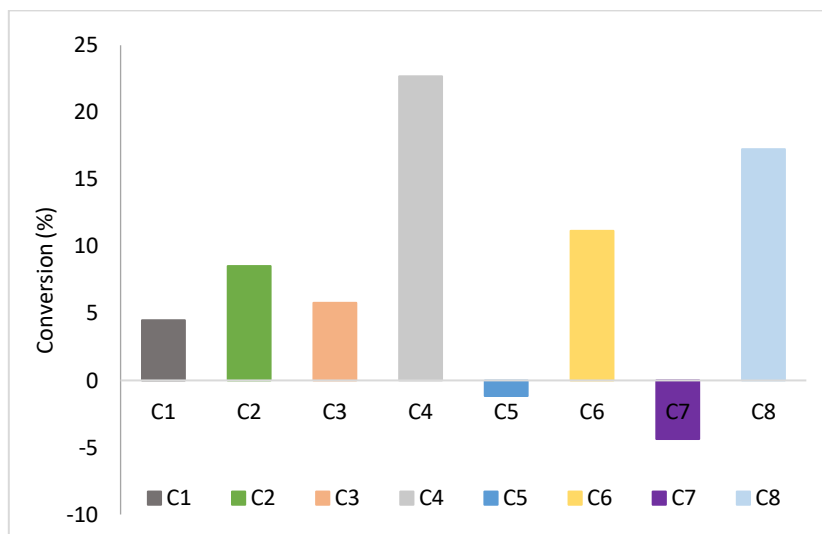


Figure 3.21 Taux de carbone organique TOC des huiles pyrolytiques après hydrogénation pour les différentes conditions « C »

Avec C1 : 90 °C, 4 bar et 1h ; C2 : 120 °C, 4 bar et 1h ; C3 : 90 °C, 8 bar et 1h ; C4 : 120 °C, 8 bar et 1h ; C5 : 90 °C, 4 bar et 2h ; C6 : 120 °C, 4 bar et 2h ; C7 : 90 °C, 8 bar et 2h ; C8 : 120 °C, 8 bar et 2h.

Selon la littérature, la température d'hydrogénation a un effet positif sur l'évolution de la réaction : plus la température est élevée, plus la conversion des espèces présentes dans la biohuile est marquée (Wan et al.,2013). Mais la température d'hydrogénation présente une limite de 125 °C. Au-delà de cette température, le phénomène de cokage est présent par le biais des réactions de polymérisation et de condensation qui peuvent désactiver le catalyseur et diminuer le taux de conversion. Idem, un temps de réaction court diminue la probabilité de formation du coke. Wan et al. (2013) ont fixé un temps de 1 heure comme étant une entente entre le maximum de conversion et le minimum de coke. Ce qui prouve le résultat trouvé dans notre cas où il y a formation des solides dans les huiles hydrogénées au temps égal à 2 heures. Ces solides (coke) limitent l'hydrogénation des huiles et par conséquent influencent le rendement. Ce phénomène est observé pour les conditions C5 et C7 où on note un pourcentage négatif de la

conversion de TOC. Cette observation signifie qu'il n'y avait pas consommation du carbone organique mais plutôt augmentation qui est déduit par la cokéfaction. Finalement, la pression d'hydrogène favorise l'hydrogénation des biohuiles. Mais le choix de la pression dépend de la capacité du réacteur. Dans notre cas on s'est limité à une pression de 8 bar (Sanna et al., 2015 ; Wan et al.,2013).

Pour mieux étudier l'hydrogénation, on a choisi l'acide acétique comme modèle de la phase premièrement car les acides carboxyliques, généralement, présentent 15% du pourcentage massique des huiles pyrolytiques et ces derniers ont un caractère corrosif qui limite l'utilisation des huiles pyrolytiques. Aussi, à cause de la simplicité de la réaction de dégradation des acides acétiques par hydrotraitement catalytique. Le suivi de la conversion de l'acide acétique a été réalisé par la chromatographie en phase liquide haute performance HPLC. Les résultats sont présentés dans la figure 3.22.

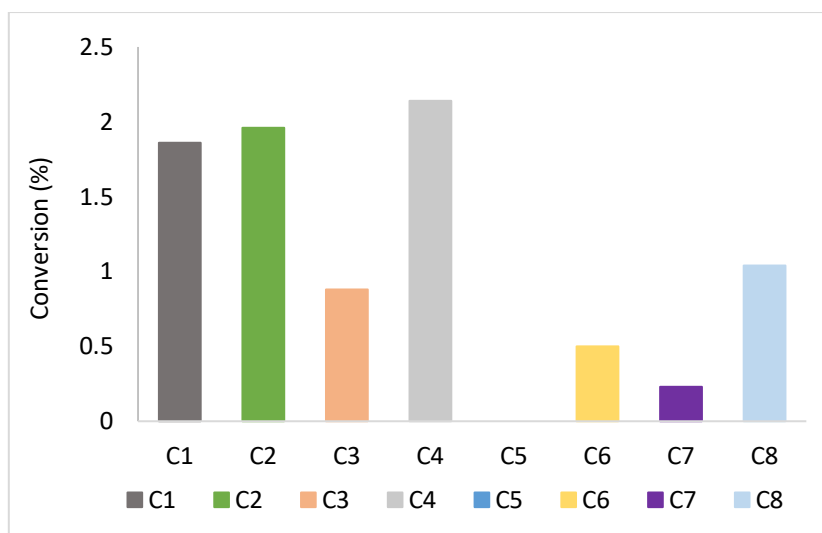


Figure 3.22 Conversions d'acide acétique des huiles pyrolytiques après hydrogénation pour les différentes conditions « C »

Avec C1 : 90 °C, 4 bar et 1h ; C2 : 120 °C, 4 bar et 1h ; C3 : 90 °C, 8 bar et 1h ; C4 : 120 °C, 8 bar et 1h ; C5 : 90 °C, 4 bar et 2h ; C6 : 120 °C, 4 bar et 2h ; C7 : 90 °C, 8 bar et 2h ; C8 : 120 °C, 8 bar et 2h.

De même, l'analyse HPLC de l'acide acétique présent dans les huiles a confirmé les résultats trouvés avec le carbone organique total où la 4^{ème} condition aboutit à la meilleure condition opératoire. Pour conclure, les conditions quasi-optimales choisies pour l'hydrogénation sont une température de 120 °C, une pression de 8 bar et un temps de réaction de 1 heure.

3.4.2 Hydrogénation de l'huile pyrolytique non créosotée avec Ni/biochar

La détermination de la surface spécifique du biochar activé est demandée avant de l'utiliser comme support catalytique. Les isothermes d'adsorption-désorption du biochar activé sont présentées dans la figure 3.23.

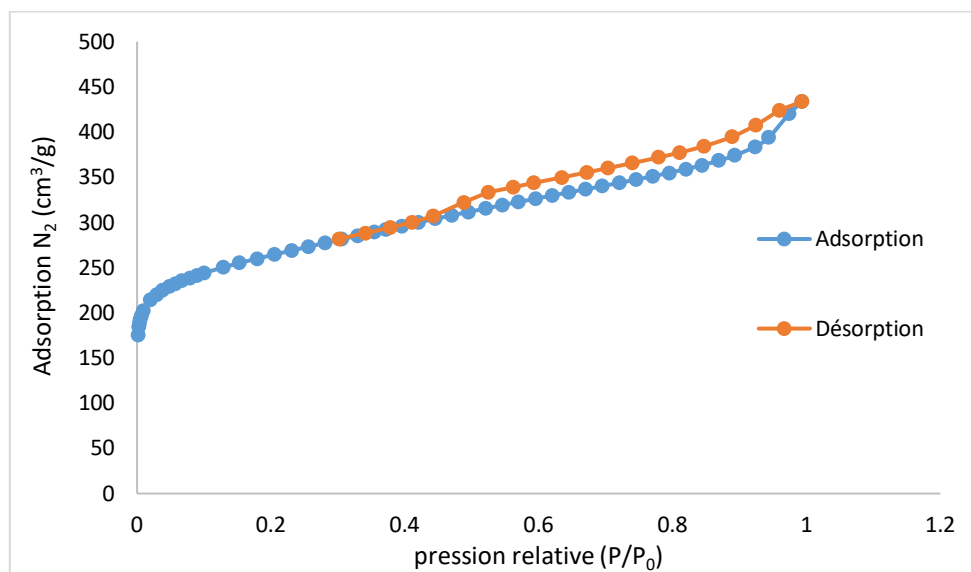


Figure 3.23 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour le charbon activé

Les isothermes d'adsorption illustrent deux types d'isothermes : isotherme de type II et isotherme de type IV (annexe 2). Cette combinaison est caractéristique des micros et mésopores. De plus, les branches d'adsorption et de désorption sont presque horizontales. En d'autres termes, la boucle d'hystérèse est de type H4. Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée IUPAC, on peut conclure que les pores

sont en forme de fente (Braghioli et al., 2018 ; Sing, 1985). En effet, l'activation physique du biochar augmente d'une part la surface spécifique pour former essentiellement des micropores, d'autre part, lors de la réaction de gazéification, les micropores sont élargis par l'effondrement des parois des pores d'où la formation des mésopores. Ces observations sont traduites par une surface spécifique égale à 975 m²/g, surface des micropores égale à 544 m²/g et une surface des mésopores égale à 431 m²/g. Ces résultats mettent en faveur l'utilisation du biochar activé comme support catalytique pour l'adsorption du nickel (Liu et al., 2019).

Après imprégnation du biochar par le nickel (voir 2.1.4.3), ce catalyseur a été utilisé pour une réaction d'hydrogénation à une température de 120 °C, une pression de 8 bar et pour un temps de réaction d'une heure. Ce catalyseur a montré une activité intéressante. En effet, le taux de carbone organique TOC a atteint 11,2 % qui est à la moitié du pourcentage trouvé pour le Raney nickel (22,6 %) à la même condition. Également, la concentration des HAPs diminue après hydrogénation comme le montre la figure 3.24. Cette dernière présente aussi le rendement du Ni/biochar par rapport au Raney Nickel. On observe que le rendement de conversion des HAPs par Ni/biochar varie de 3 % jusqu'à 79 % avec une moyenne de rendement de 25 %. Cependant, la moyenne de rendement de conversion du catalyseur commercial est de l'ordre de 42 %. Malgré la surface spécifique élevée du biochar, le catalyseur commercial est doublement plus efficace même si sa surface spécifique est d'environ 100 m²/g. Autre la surface spécifique, la concentration de nickel pour le catalyseur commercial est de l'ordre de 19 800 ppm pendant la concentration imprégnée sur le biochar est de 2000 ppm. Cette différence aussi est parmi les causes de la variation des résultats. Le nickel est alors le facteur essentiel à optimiser pour améliorer l'activité catalytique du Ni/biochar (concentration du nickel, temps d'adsorption, masse biochar).

Le biochar peut présenter une alternative catalytique pour l'hydrotraitement des huiles pyrolytiques. Cao et al. (2017) ont constaté que la biohuile, précisément les composés oxygénés et azotés, pourrait être convertie en hydrocarbure via l'hydrotraitement par

le catalyseur Ni/biochar. Ce qui prouve la réactivité et la sélectivité de ce catalyseur. De plus, la présence des inorganiques dans le biochar peut jouer un rôle important dans la catalyse (Liu et al., 2015). Cependant, la performance de ce catalyseur est encore limitée en termes de stabilité à cause de ses propriétés physico-chimiques (complexité de la surface et son hétérogénéité) et ses conditions de fonctionnalisation (conditions d'activation du support catalytique, type métaux déposés, type de réacteur utilisé pour activation, agitation, etc) qui varient significativement par rapport aux conditions opératoires. Il est crucial alors d'adapter des conditions rigoureuses à la production de ce catalyseur surtout qu'il peut présenter une solution non coûteuse, propre et respectueuse de l'environnement (Liu et al., 2019).

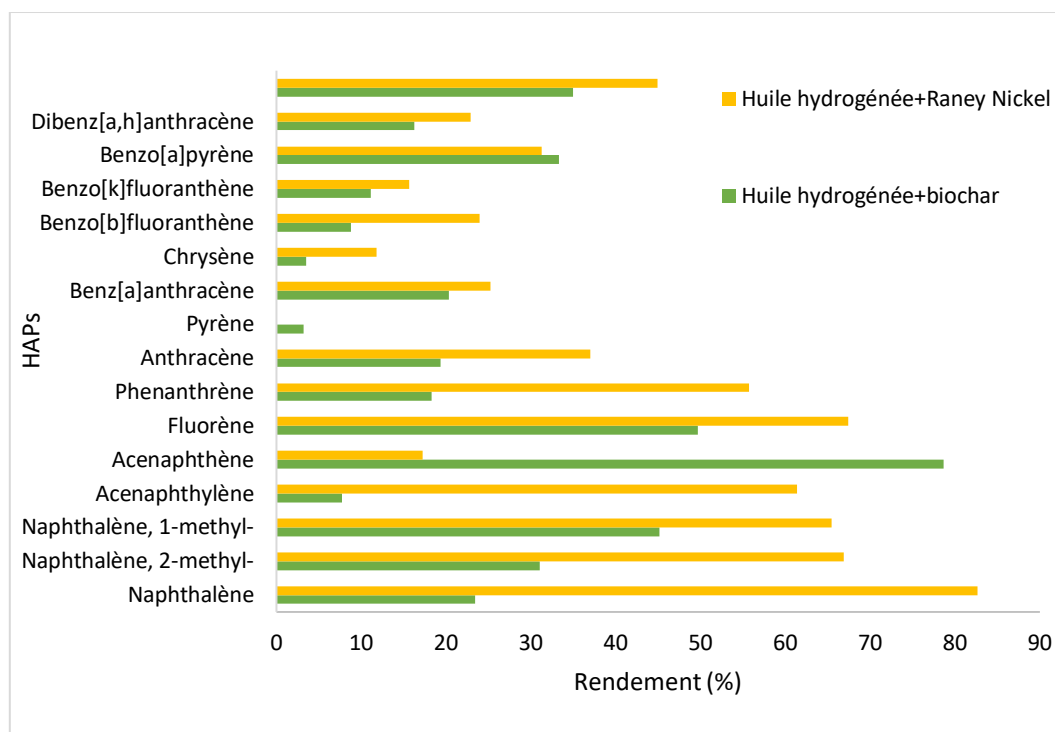


Figure 3.24 Rendements d'hydrogénation des HAPs en présence de Ni/biochar(vert) et en présence du Raney Nickel (jaune)

3.4.3 Hydrogénation de l'huile pyrolytique créosotée

La condition optimale fixée par le plan statistique a été appliquée pour la phase aqueuse de l'huile pyrolytique créosotée (déjà caractérisée dans la section 3.3). L'huile pyrolytique choisie est la biohuile produite à 400 °C, puisqu'elle est la moins concentrée en HAPs.

Le produit d'hydrogénation de la biohuile créosotée a été analysé par diverses méthodes afin de discuter l'effet de l'hydrotraitement sur sa composition chimique ainsi que sa stabilité.

3.4.3.1 Taux en carbone organique

Pour le taux en carbone organique, on a noté une diminution de 19,3 %. Cette variation correspond à la perte de carbone organique sous une forme solide et gazeuse (C1 à C4). Dans les mêmes conditions, pour l'huile non créosotée, le pourcentage de conversion du taux de carbone organique était de 22,7 %. Cette différence est due à la complexité des huiles pyrolytiques créosotées et à la présence des HAPs qui ralentissent la consommation du carbone organique. Cependant, ce pourcentage est comparable à celui rapporté par Vispute et Huber (2009) : un pourcentage de 15 % à 125 °C.

3.4.3.2 Acide acétique modèle de la phase aqueuse

La concentration d'acide acétique dans les biohuiles créosotées, comme modèle de la phase aqueuse, a été déterminée par HPLC. L'acide acétique a subi une diminution de concentration de l'ordre de 6,16 % à la suite de l'hydrogénation.

Le mécanisme proposé de l'hydrogénation de l'acide acétique est illustré à la figure 3.25. L'acide acétique se transforme soit en groupement acétyle (CH_3CO^*) par déshydrogénation (voie 2), soit en groupement acétate (CH_3COO^*) par déshydroxylation (voie 1).

L'acétyle se décompose par clivage de liaison C-C pour former le méthane (CH_4) et le monoxyde de carbone (CO) ou l'éthanol via l'acétaldéhyde. Dans un troisième niveau, l'éthanol pourrait produire l'éthane par hydrogénolyse/réformage ou produire l'acétate d'éthyle par estérification. Alors que l'acétate se transforme par réformage en hydrogène (H_2) ou par décarboxylation en méthane (CH_4) (Wan et al., 2013).

Quant au mécanisme de l'hydrogénation de l'acide acétique pour les huiles créosotées, l'analyse GC-MS a démontré la production des gaz de méthane et d'éthane. Outre cela, il y a production de l'acétaldéhyde. Ce dernier nous mène à conclure que l'hydrogénation de l'acide acétique dans la biohuile créosotée à $120\text{ }^\circ\text{C}$ est réalisée par l'intermédiaire des acétyles (deuxième voie). Le choix de cette voie mécanistique est prouvé par Wan et al. (2012) pour une hydrogénation à basse température ($150\text{ }^\circ\text{C}$).

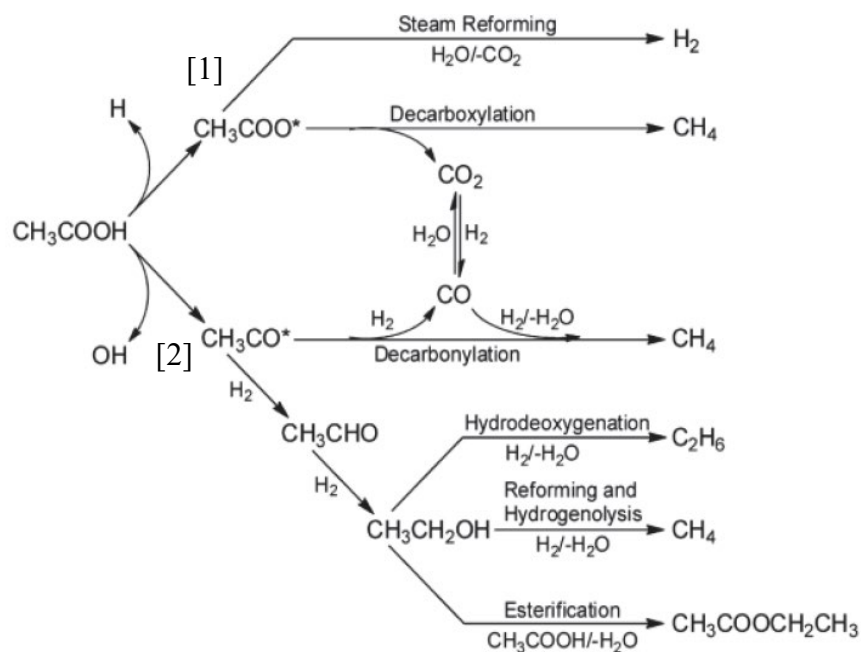


Figure 3.25 Mécanismes d'hydrogénation d'acide acétique (Wan et al., 2013)

3.4.3.3 Effet de l'hydrogénation sur la composition chimique

Autre l'acide acétique, l'hydrogénation influence la composition chimique des huiles pyrolytiques comme le montre la figure 3.26. Dans ces diagrammes on observe :

- Une diminution du pourcentage des acides carboxyliques de 34 %² initialement à 30 %* après hydrogénation. Selon Pritchard et al. (2015), les acides carboxyliques sont réduits en présence de dihydrogène en offrant une panoplie d'alcool. Cependant, cette transformation présente un défi en raison de la faible électrophilicité et la polarité des carbones carbonyles qui se traduit par un faible pourcentage de conversion par rapport aux autres composés. Mais cette faible variation influence le pH de la solution et on observe une montée de 2,63 %* avant hydrogénation à 3,07 %* après hydrogénation. Ce changement valorise l'hydrotraitement puisqu'on cherche à produire une huile de faible acidité afin de minimiser son effet corrosif lors du stockage et du transport.
- Un abaissement du pourcentage des aldéhydes, des cétones et des esters et l'hydrogénation des esters et des aldéhydes en mono-alcool et les cétones en diols. La diminution de la teneur en carbonyle améliore la stabilité des biohuiles (Bergem et al., 2017).
- Une augmentation du pourcentage massique des alcools malgré que les alcools sont des composés thermiquement stables et l'hydrogénation de ces composés en alcanes est faible. Ceci est dû à l'hydrotraitement des composés oxygénés (ester, cétone, aldéhyde, diol) et des acides carboxyliques en polyols et mono-alcools.

² * : pourcentage en poids

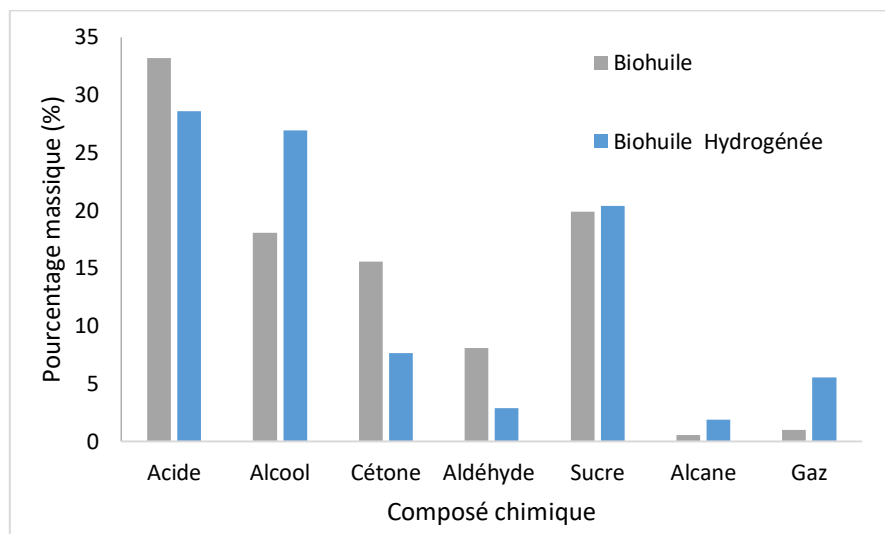


Figure 3.26 Pourcentage massique des composés chimiques dans la biohuiles créosotée avant (gris) et après hydrogénation (bleu)

Le tableau 3.9 présente les résultats détaillés de la composition chimique des biohuiles avant et après hydrogénation. On y trouve la variation des composés majoritaires dans la biohuile.

Le phénol montre une diminution de 33 %³ après hydrogénation (Tableau 3.9). Ce composé peut subir une série de réactions comprenant la déshydratation, l'hydrogénation du cycle aromatique et l'hydrogénation des oléfines pour former des hydrocarbures stables. Dans notre cas, il y a apparition de méthylcyclohexane avec un pourcentage de 1,45 %* dans l'huile créosotée hydrogénée.

Une hydrogénation complète de 5-Hydroxyméthylfurfural et de 2-Furanone-2,5-dihydro-3,5-diméthyl et une réduction de 42 %* du furfural sont observés. Bergem et al. (2017) ont aussi noté une conversion complète de ces composés avec un temps de réaction de 6 heures. Selon Sanna et al. (2015), ces composés sont à l'origine de la formation des polyols (diols), alcools et alcanes. Ceci est prouvé dans notre étude

³ Pourcentage en poids

puisqu'on aperçoit une production des polyols comme le 1,2-Benzenediol, 3-méthyl- (1,081 **%) et 1,2-Ethanediol, monoacétate (13,1 **%), des alcools comme 2-Butanol (2,13 **%) et des alcanes de C1 à C6 majoritairement le méthane (4,607 **%).

Tableau 3.9 Propriétés physico-chimiques des biohuiles créosotées avant et après hydrogénation

	Composé	Huile pyrolytique créosotée	Huile pyrolytique créosotée hydrogénée
Réactifs %*	Furfural	2,64	1,50
	2-Cyclopenten-1-one, 3-méthyl-	0,60	0,43
	Phénol	0,62	0,41
	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-diméthyl	0,53	0
	5-Hydroxyméthylfurfural	2,15	0
	Sucres	19,93	20,39
	Méthylcyclohexane	0	1,45
	Cyclohexanone,3-méthyl	0	1,25
	1,2-Ethanediol, monoacétate	10,22	13,11
	Cyclobutane-3, 4 dione,1,1-dihydro	0	0,17
	4-Isobutoxy-2-butanone	0	0,385
	1,2-Benzenediol, 3-méthyl-	0	1,02
	Produits %*	2-Butanol	0
3-Butyn-2-ol		0	0,68
1-Pentène, 4,4-diméthyl-		0	0,47
Acétaldéhyde		0	0,07
Éthane		0	0,68
Méthane		0	4,61
Dioxyde de carbone			
TOC (ppm)		164807	133040
pH		2,63	3,07
Acide acétique (HPLC ppm)		3387,3	3178,44

Les sucres portent une faible variation, presque constante : 19,9 % avant hydrogénation et 20,3 % après hydrogénation. Vispute et Huber (2009) ont observé le même phénomène pour le lévoglucosane comme modèle des sucres qui ont montré un faible taux d'hydrogénation à 125 °C dans la fraction aqueuse. Comme solution, ils ont suggéré de travailler à des températures plus hautes ou bien augmenter l'acidité du milieu pour favoriser l'hydrogénation des sucres.

La présence des inorganiques dans les huiles pyrolytiques influence la réactivité du catalyseur en le désactivant par la formation du coke sur sa surface. Cependant, Boscagli et al. (2017) montrent que les catalyseurs à base de nickel présentent une activité importante pour la production des cétones cycliques. À titre d'exemple, le cyclohexanone, 3-méthyl qui se trouve seulement dans l'huile créosotée hydrogénée avec un pourcentage massique de 1,25 %⁴.

Les huiles créosotées se caractérisent aussi par la présence des HAPs en grande teneur. Après hydrogénation, on trouve que les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPs ont aussi une diminution comme le montre la figure 3.27.

En général, la somme des concentrations des HAPs diminue de 96,2 % en passant de la concentration initiale 51 500 ppm à la concentration finale 1 961 ppm. Cette évolution est plus marquée pour les HAPs de 2-3 cycles (rendement moyen de 96 %) où on note un meilleur rendement pour le phénanthrène 98,8 % et la fluorène 98,3 %. Pour les HAPs de 4-5 cycles, le rendement est en moyenne de l'ordre de 67 %. Même observation pour l'hydrogénation des HAPs de l'huile de schiste : Chishti et Williams (1999) ont trouvé des diminutions de concentration de phénanthrène, fluorène, fluoranthène, pyrène, chrysène et 2-méthylphénanthrène. La seule différence est que dans leurs travaux, ils ont trouvé que la concentration des HAPs de 4-5 cycles diminue significativement par rapport aux concentrations des HAPs de 2-3 cycles qui

⁴ Pourcentage en poids

augmentent lors de l'hydrogénation. Ce phénomène était expliqué par le fait qu'il existe des réactions d'hydrodéoxygénation, d'hydrodésulfuration et d'hydrocraquage qui causent la formation des HAPs de 2-3 cycles. Dans notre cas, suite à l'hydrogénation, la concentration des HAPs diminue que ce soit pour les 4-5 cycles ou pour les 2-3 cycles avec un taux de conversion élevé. Ce qui est en accord avec les résultats prévus de l'hydrogénation des cycles aromatiques (Chishti et Williams, 1999).

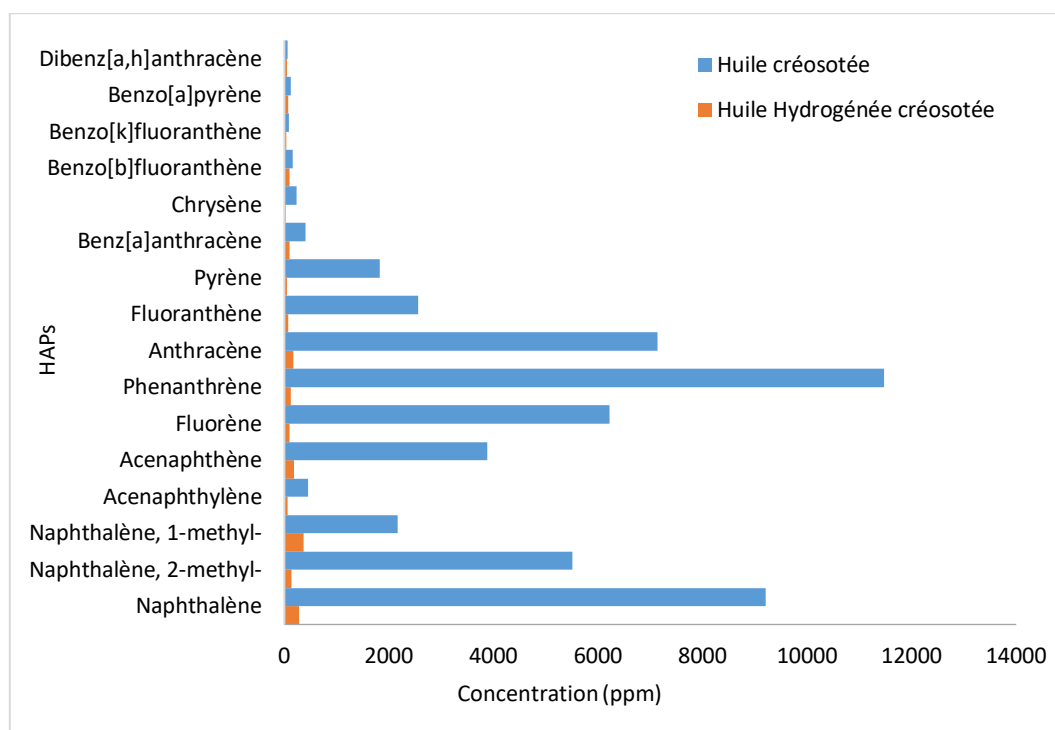


Figure 3.27 Concentration en HAPs pour les huiles créosotées avant hydrogénation (bleu) et après hydrogénation (orange)

La comparaison du taux de conversion des huiles créosotées aux huiles non créosotées est illustrée dans la figure 3.28. On remarque que le taux d'hydrogénation des HAPs des huiles créosotées (en moyenne 67 %) est plus marqué que les huiles non créosotées (en moyenne 41 %). Puisque la créosote est constituée essentiellement des HAPs, la concentration initiale des HAPs dans les biohuiles créosotées (51 500 ppm) est plus

importante que dans la biohuile non créosotée (2 705 ppm). Cette condition initiale influence directement le rendement de l'hydrogénation et on se rend compte que plus l'huile est concentrée en HAPs, plus ces derniers sont disponibles pour l'hydrogène et plus l'hydrotraitement est efficace.

Même chose pour le type des HAPs, la concentration en HAPs de 2-3 cycles est plus élevée dans les biohuiles, ce qui les rend plus disponibles donc plus hydrogénés.

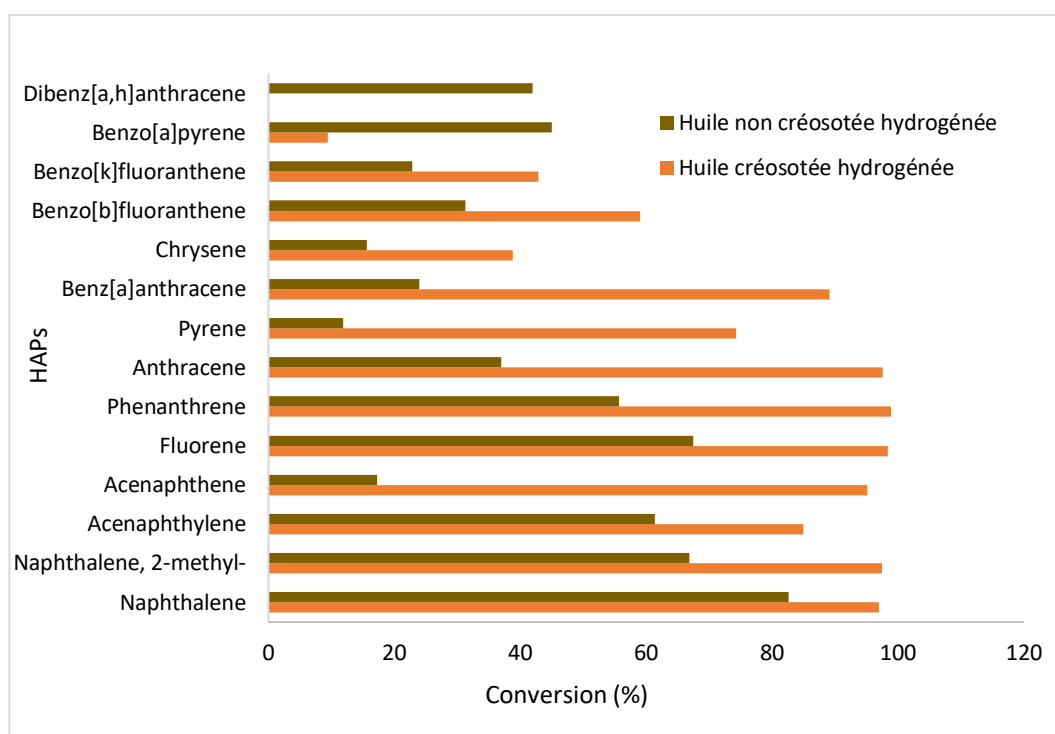


Figure 3.28 Pourcentages de conversion des HAPs après hydrogénation d'huile créosotée (orange) et huile non créosotée (marron)

Les principaux mécanismes d'hydrogénation des cycles aromatiques sont divisés en 4 types de réactions : réaction d'isomérisation, réaction d'hydrodésaromatization, réaction d'alkylation de liaison C-C de cycle benzynique et la chaîne alkyle avec élimination d'une chaîne alkyle et réaction d'hydrocraquage par la destruction de liaison C-C et la formation de nouvelles liaisons C-H.

Comme modèle des HAPs, l'hydrotraitement de méthylnaphtalène est présenté par ce schéma réactionnel (figure 3.29) suivant Karakhanov et al. (2018) :

Le produit de l'hydrotraitement des HAPs, comme le méthylnaphtalène, est des hydrocarbures légers. Ces mécanismes sont confirmés, dans notre cas, par la production des composés benzéniques (1,02 %*).

En résumé, les réactions et les mécanismes d'hydrotraitement dépendent de la structure, la fonctionnalité, la réactivité et la disponibilité des composés chimiques. Un tableau récapitulatif de ces réactions est présenté à l'annexe 3 (Han et al., 2019).

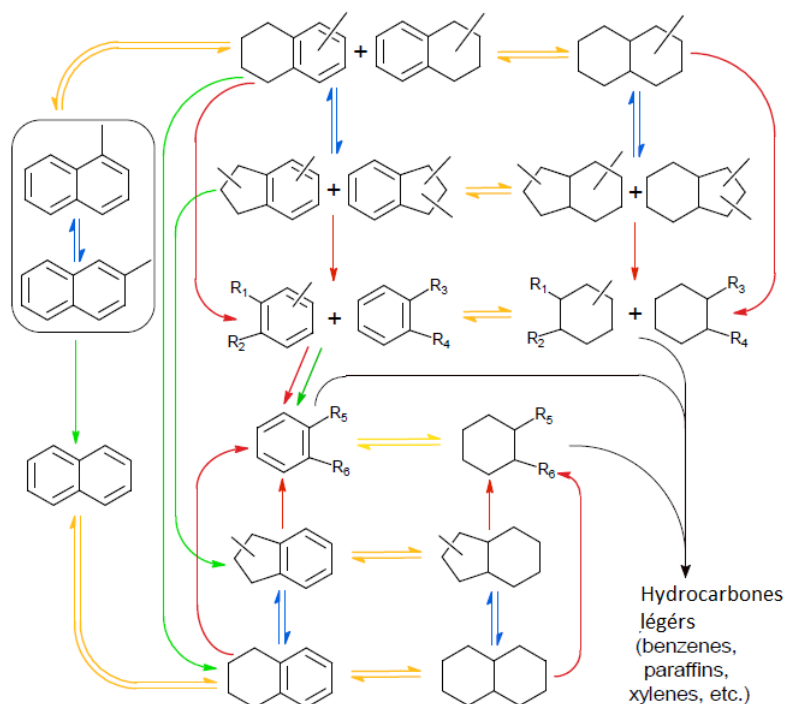


Figure 3.29 Mécanismes d'hydrogénation de méthylnaphtalène : Jaune : Hydrogénation, rouge : Hydrocraquage, bleu : Isomérisation, vert : désalkylation (Karakhanov et al., 2018)

3.4.3.4 Stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est la méthode choisie pour vérifier la stabilité thermique des huiles hydrogénées en se basant sur la volatilité des huiles et leur propension à former des solides (Gholizadeh et al., 2016).

La courbe TGA (figure 3.30) des huiles créosotées avant et après hydrogénation montre premièrement une variation de pourcentage de cendres, ou en d'autres termes le rendement potentiel en coke. Cette valeur traduit le pourcentage du coke qui pourrait se former en fonction de la température et du temps.

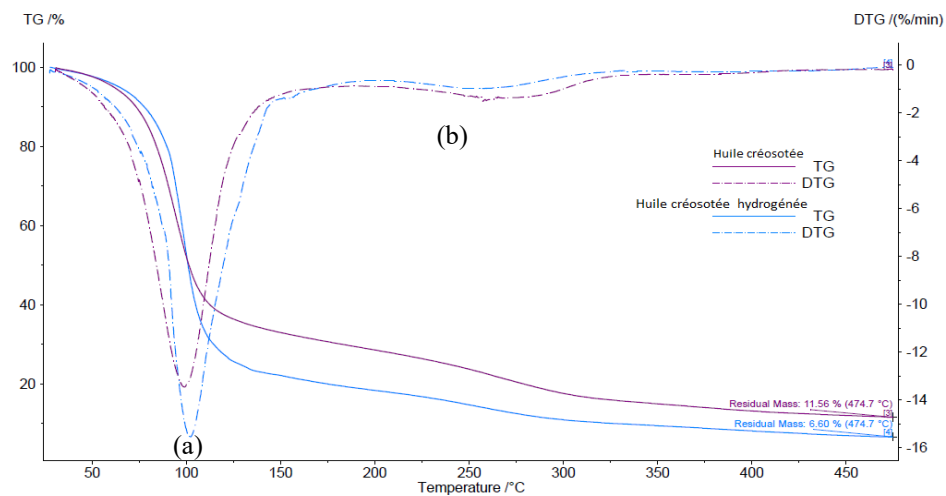


Figure 3.30 Courbe de dégradation massique TG (a) et dérivé de la courbe TG (b) pour l'huile créosotée (bleu) et l'huile créosotée hydrogénée (mauve)

À 500 °C, avant hydrogénation, le rendement du coke est de 11,56 %. Après hydrogénation, ce rendement diminue jusqu'à 6,6 %. Ce qui indique que 43 % des espèces lourdes de la phase aqueuse de la biohuile qui pouvaient former du coke sont décomposées ou polymérisées lors de l'hydrotraitement. Ce résultat est traduit par la diminution du taux de carbone organique dans les huiles hydrogénées (voir 3.4.3.1).

La courbe TGA peut aussi quantifier la composition chimique de la biohuile en se basant sur la température d'ébullition. La phase aqueuse est composée essentiellement d'eau et des composés organiques volatils avec des températures d'ébullition proches de 100 °C (comme l'acide acétique, les alcools et les esters). On observe à cette température une augmentation significative du pourcentage de dégradation : de 54,4 % à 81,7 % après hydrogénation. Ce qui implique la production d'eau et de matières volatiles comme l'alcool par hydrodéoxygénation des composés oxygénés (Li et al., 2014).

CONCLUSIONS

L'objectif général de notre étude était une double valorisation énergie-matière des déchets du bois créosoté en huile pyrolytique de haute valeur énergétique. Pour ce faire, ce mémoire se divise en deux parties. La première est la pyrolyse rapide du bois créosoté en produisant majoritairement la biohuile. Le principal écueil était la maîtrise de la stabilité des huiles pyrolytiques et la réduction de la concentration en HAPs. Sur la base de ces considérations, la deuxième partie visait l'amélioration de la stabilité et la sécurité sanitaire de la biohuile par l'hydrogénation catalytique.

Une étude préliminaire du bois créosoté nous a permis de fixer les conditions opératoires de la pyrolyse rapide. Le résultat de l'analyse thermogravimétrique a montré que la majorité des composés du bois sont dégradés à 400 °C. Ceci nous a amené à choisir trois différentes températures de pyrolyse pour étudier leurs effets sur les caractéristiques physico-chimiques des biohuiles. La pyrolyse rapide a produit le biochar, la biohuile et le biogaz dont l'huile pyrolytique est le produit majoritaire qui atteint son maximum de 85 % à 500 °C. Une stratégie analytique a été abordée afin de caractériser les huiles pyrolytiques produites à différentes températures : nous avons noté que le taux en matière insoluble augmente avec la température de la pyrolyse. Cette teneur a influencé la masse volumique (1,17 g/cm³), la viscosité (8,09 cP) et le pouvoir calorifique (25,58 MJ/kg) pour qu'ils atteignent leurs maximums à 500 °C. Même chose, la teneur en eau (47,73 %), la teneur en cendre (0,43 %) et les concentrations des inorganiques (2 489 ppm) sont à leur maximum à la même température (500 °C). En dernier lieu, l'efficacité du procédé de pyrolyse à déconcentrer les HAPs a été investiguée. Les résultats de la GC-MS ont montré que les biohuiles sont plus concentrées que la biomasse initiale. Au regard de ces résultats, le

procédé de pyrolyse rapide produit alors des HAPs. De plus, cette production augmente en fonction de la température de pyrolyse : 222 250 ppm à 400 °C, 264 450 ppm à 450 °C et 293 250 ppm à 500 °C dont le composé majoritaire est le phénanthrène (20% du pourcentage total des HAPs dans les trois températures). La pyrolyse rapide a abouti à la production de deux types de la biohuiles : une biohuile de haute valeur énergétique avec une forte concentration en HAPs (500 °C) et une autre de valeur énergétique réduite avec une faible concentration en HAPs (400 °C).

Afin d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques des biohuiles et diminuer la concentration en HAPs, une hydrogénation catalytique de la phase aqueuse de la biohuile de 400 °C a été appliquée dans un réacteur fermé. À cet égard, une étude poussée de la caractéristique des huiles hydrogénées a été opérée. Pour simplifier l'étude, l'acide acétique était choisi comme molécule modèle représentative de la phase aqueuse des biohuiles. Dans une première étape, l'optimisation des conditions opératoires du réacteur avec une huile non créosotée a démontré le meilleur rendement en taux de carbone organique TOC (22 %) et en conversion de l'acide acétique à 120 °C, 8 bar et 1 heure. Dans une deuxième étape, l'hydrotraitement de la biohuile créosotée aux conditions fixées a provoqué des changements de la composition organique de cette biohuile et surtout en concentration des HAPs. La biohuile créosotée hydrogénée a témoigné d'abord une diminution du pourcentage massique des acides carboxyliques (de 34 à 30 %) modélisés par la diminution de la concentration de l'acide acétique (rendement de 6,16 %). Aussi, un abaissement du pourcentage massique des aldéhydes, esters, cétones et phénols (diminution de 33 %) est observé. L'exemple de l'hydrogénation complète de 5-Hydroxymethylfurfural et de 2-Furanone-2,5-dihydro-3,5-dimethyl qui se transforment en polyols (augmentation de 34 %), en alcanes de C1 à C6 (augmentation de 71 %) et en gaz comme le méthane (augmentation de 82 %). Comme attendu, l'hydrogénation des HAPs a démontré des résultats notables : une chute drastique de la concentration totale des HAPs d'un pourcentage de 96,2 % imputable aux HAPs de 2-3 cycles et de 4-5 cycles avec des changements majeurs pour

le phénanthrène 98,8 % et le fluorène 98,3 %. Ces résultats prouvent l'efficacité de l'hydrogénation à atténuer l'effet cancérigène des huiles pyrolytiques.

La stabilité des biohuiles hydrogénées a été testée par analyse thermogravimétrique dont on a constaté que le rendement potentiel en coke diminue de 11,5 % à 6,6 %. Donc, le phénomène de cokage est plus maîtrisé et le risque de désactivation des catalyseurs est contrôlé.

Le type de catalyseur a été aussi étudié en utilisant du nickel adsorbé sur le biochar activé. Ce dernier a montré une efficacité d'environ 50 % moindre que le catalyseur commercial où la concentration en HAPs après l'hydrogénation avec biochar est deux fois plus grande que celle avec le Raney Nickel. Ceci démontre que la performance de Ni/biochar est encore limitée à cause de ses propriétés physico-chimiques et ses conditions de fonctionnalisation. Il est crucial alors d'adapter des conditions rigoureuses à la production de ce catalyseur surtout qu'il peut présenter une solution non coûteuse, propre et respectueuse de l'environnement.

En conclusion, le produit de l'hydrogénation est une huile pyrolytique hydrogénée avec des concentrations en composés oxygénés moindres, un pourcentage en alcool et en alcane augmenté et une concentration en HAPs réduite.

À l'issue de ce mémoire, les perspectives de ce sujet en vue de continuité de recherches sont :

- Le prétraitement des huiles pyrolytiques avant pyrolyse/hydrogénation pour l'élimination des solides qui peuvent minimiser le rendement de la pyrolyse et désactiver le catalyseur à l'hydrotraitement.
- L'amélioration du rendement de l'hydrogénation en utilisant le processus d'hydrogénation en deux étapes ou l'hydrogénation in situ. Aussi, ces processus permettent de réduire le coût d'opération en minimisant la consommation d'hydrogène.
- L'optimisation des conditions d'adsorption du nickel sur le biochar et l'amélioration du rendement d'hydrogénation du catalyseur Ni/biochar.

- L'utilisation des méthodes technologiques modernes pour la compréhension des mécanismes de pyrolyse et d'hydroconversion pour l'amélioration du rendement et l'industrialisation de ces méthodes à grande échelle.

Ce projet présente une alternative pour gérer les déchets du bois créosoté. L'objectif de ce travail s'aligne avec l'engagement du développement durable et l'économie circulaire adoptés par les gouvernements canadiens provincial et fédéral : une croissance économique rentable dans une perspective à long terme qui intègre le fonctionnement de la société et les contraintes liées à l'environnement.

RÉFÉRENCES

- Abdel-Shafy, H. I., et Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*, 25(1), 107-123.
- Aboulkas, A., Makayssi, T., Bilali, L., Nadifiyine, M., et Benchanaa, M. (2012). Co-pyrolysis of oil shale and High density polyethylene: Structural characterization of the oil. *Fuel processing technology*, 96, 203-208.
- Adjaye, J. D., et Bakhshi, N. (1995). Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways. *Biomass and Bioenergy*, 8(3), 131-149.
- Azargohara, R. L., Jacobsona, K. E., Powellb, E., et Dalai, A. K. (2013). Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 330–340.
- Becker, L., Matuschek, G., Lenoir, D., et Kettrup, A. (2001). Thermal degradation of wood treated with creosote. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57(1), 15-36.
- Benzennou, S. (2018). *Amélioration de la qualité des huiles issues de la pyrolyse-microondes des déchets ménagers*. Thèse de doctorat. École Polytechnique de Montréal, Canada, 134p. En ligne : https://publications.polymtl.ca/2990/1/2018_SoumayaBenzennou.pdf. Consulté le 15 Septembre 2019.
- Bergem, H., Xu, R., Brown, R. C., et Huber, G. W. (2017). Low temperature aqueous phase hydrogenation of the light oxygenate fraction of bio-oil over supported ruthenium catalysts. *Green Chemistry*, 19(14): 3252-3262.

- Bhattacharya, P., Steele, P. H., Barbary, E., Mitchell, B., Ingram, L., et Pittman Jr, C. U. (2009). Wood/plastic copyrolysis in an auger reactor: Chemical and physical analysis of the products. *Fuel*, 88(87), 1251-1260.
- Billaud, J., Valin, S., Peyrot, M., et Salvador, S. (2016). Influence of H₂O, CO₂ and O₂ addition on biomass gasification in entrained flow reactor conditions: Experiments and modelling. *Fuel*, 166, 166-178.
- Boscagli, C., Raffelt, K., et Grunwaldt, J.D. (2017). Reactivity of platform molecules in pyrolysis oil and in water during hydrotreatment over nickel and ruthenium catalysts. *Biomass and Bioenergy*, 106, 63-73.
- Bosong, L., Wei, L., Qi, Z., Wang, T., et Ma, L. (2014). Pyrolysis and catalytic upgrading of pine wood in a combination of auger reactor and fixed bed. *Fuel*, 129, 161-167.
- Bouafif, H., Koubaa, A., Perré, P., Cloutier, A., et Riedl, B. (2008). Analysis of Among-Species Variability in Wood Fiber Surface Using DRIFTS and XPS: Effects on Esterification Efficiency. *Journal of Wood Chemistry*, 28(24), 296-315.
- Bowyer, J. L., Shmulsky, R et Haygreen, J. G. (2005). *Le bois et ses usages*. 4ième édition. Montréal, Canada, CCDMD, 528p.
- Braghiroli, F. L., Bouafif, H., Hamza, N., Bouslimi, B., Neculita, C. M., et Koubaa, A. (2018). The influence of pilot-scale pyro-gasification and activation conditions on porosity development in activated biochars. *Biomass and bioenergy*, 118, 105-114.
- Brassard, P., Godbout, S., et Raghavan, V. (2017). Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems engineering*, 161, 180-192.

- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 68-94.
- Broust, F. (2003). *Le cyclone: un réacteur multifonctionnel: application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse*. Thèse de doctorat. Université de Vandoeuvre-les-Nancy, Nancy, France, 210p.
- Brown, J. N. (2009). *Development of a lab-scale auger reactor for biomass fast pyrolysis and process optimization using response surface methodology*. Thèse de doctorat. Université de Iowa State, Ames, États-Unis, 261p. En ligne <https://lib.dr.iastate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1969&context=etd>. Consulté le 01 Juillet 2019.
- Brudermann, G. E. (1999). *Recommandations pour la conception et l'exploitation d'installations de préservation du bois*, préparé pour Environnement Canada par Frido consulting. Monographie, Cat. N o. Cat. no. En40-578 E. Ontario, Ottawa, 239p.
- Bruttel, P., et Schlink, R. (2003). *Water determination by Karl Fischer titration*. Metrohm monograph, 8(5003), 2003-09. En ligne <https://docplayer.net/48393322-Monograph-water-determination-by-karl-fischer-titration-peter-bruttel-regina-schlink.html>. Consulté le 11 Août 2021.
- Bull, T. E., et Turner, J. A. (1999). Biomass in the energy picture. *Science*, 285(5431), 1209-1209.
- Campuzano, F., Brown, R. C., et Martínez, J. D. (2019). Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 102, 372-409.
- Cao, X., Sun, S., et Sun, R. (2017). Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: a review. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7 (77), 48793-48805.

- Conseil Canadian du Bois (CCB). (2017). Durabilité du bois traité. Site internet. En ligne <https://cwc.ca/fr/pourquoi-construire-en-bois/durabilite/durabilite-par-le-bois-traite/>. Consulté le 2 novembre 2020.
- Cerniglia, C. E. (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Current opinion in biotechnology*, 4(3), 331-338.
- Chang, B. V., Shiung, C. L., et Yuan, S. Y. (2002). Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *Chemosphere*, 48, 717-724.
- Chen, S., Miao, C., et Luo, Y. (2018). Study of catalytic hydrodeoxygenation performance of Ni catalysts: Effects of prepared method. *Renewable Energy*, 115, 1109-1117.
- Chishti, H., et Williams, P. (1999). Aromatic and hetero-aromatic compositional changes during catalytic hydrotreatment of shale oil. *Fuel*, 78(15), 1805-1815.
- Chum, H. L., Black, S. K., Diebold, J. P., et Kreibich, R. E. (1993). *Phenolic compounds containing/neutral fractions extract and products derived therefrom from fractionated fast-pyrolysis oils*. DOE Patents (No. US 5223601). Midwest Research Institute, Kansas City, United States.
- 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. Centre scientifique et technique Service Environnement et Procédés, France, 403p. En ligne <https://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-58609-FR.pdf>. Consulté le 01 Avril 2021.
- Consortium de valorisation thématique- Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l’Energie (CVT-ANCRE). (2017). *Production et usages des biohuiles : état des lieux et perspectives*. Rapport final : étude stratégique. France, 64p. En ligne <https://www.allianceenergie.fr/wp->

content/uploads/2018/11/Biohuiles-synth%C3%A8se-finale_2017.pdf.

Consulté le 16 juillet 2020.

- Czernik, S., et Bridgwater, A. V. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, 18, 590-598.
- Czernik, S., Johnson, D. K., et Black, S. (1994). Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass and Bioenergy*, 7(1-6), 187-192.
- Dahnoun, N. (2013). *Evaluation du taux de contamination par HAP de la faune aux alentours d'un centre à risques: Port de Ghazaouet*. Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen. Tlemcen, Algérie, 111p. En ligne http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/5150/1/Evaluation_du_taux_de_contamination_par_HAP_de_la_faune_aux_alentours_d_un_centre_a_risques.pdf. Consulté le 01 Août 2019.
- Das, P., Sreelatha, T., et Ganesh, A. (2004). Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. *Biomass Bioenergy*, 27 (23), 265–275.
- Davda, R., Shabaker, J., Huber, G., Cortright, R. D., et Dumesic, J. A. (2003). Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(1), 13-26.
- De Miguel Mercader, F., Groeneveld, M., Kersten, S., Way, N. W. J., Schaverien, C. J., et Hogendoorn, J. A. (2010). Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1-2), 57-66.
- Déglise, X. (1982). Les conversions thermochimiques du bois. *Revue Forestière Française*. AgroParisTech, Nancy, France, 34p. DOI :<https://doi.org/10.4267/2042/21577>. Consulté le 02 Juillet 2019.

- Demirbas, A. (2007). The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 88, 591–597.
- Diebold, J. P. (2000). *A review of chemical and physical mechanism of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils*. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Rapport subconstructeur, Lakewood, Colorado, 59p. En ligne <https://www.nrel.gov/docs/fy00osti/27613.pdf>. Consulté le 01 Décembre 2019.
- Diebold, J. P., et Czernik, S. (1997). Additives to lower and stabilize the viscosity of pyrolysis oils during storage. *Energy & Fuels*, 11(5), 1081-1091.
- Dongil, A., Ghampson, I., García, R., Fierro, J. L. G., et Escalona, N. (2016). Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/carbon catalysts: effect of the support and Ni loading. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6(4), 2611-2623.
- Document de recommandations techniques (DRT). (2013). Recommandations pour la conception et l'exploitation des installations de préservation du bois. *Environnement et ressources naturelles Canada* (mise à jour : le 28-07-2017). En ligne http://publications.gc.ca/collections/collection_2014/ec/En4-237-2014-fra.pdf. ISBN 978-0-660-21618-8. Consulté le 01 Octobre 2020.
- Egsgaard, H., et Larsen, E. (2000). *Thermal transformation of light tarspecific routes to aromatic aldehydes and PAH*. Proceedings. 1st world conference on biomass for energy and industry. Sevilla, Spain, 1468-1471.
- Elkasabi, Y., Mullen, C. A., Pighinelli, A. L., et Boateng, A. A. (2014). Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts. *Fuel Processing Technology*, 123, 11-18.
- Elliot, D. C. (1994). Water, alkali and char in flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, 7(6), 179-185.

Elliott, D., et Baker, E. (1986). *Catalytic hydrotreating of biomass liquefaction products to produce hydrocarbon fuels*. Technical report for the United States Department of Energy. Springfield, Virginia, 86p. En ligne <https://www.osti.gov/servlets/purl/6912635>. Consulté le 01 mai 2020.

Elliott, D. C., Neuenschwander, G. G., et Hart, T. R. (2013). Hydroprocessing bio-oil and products separation for coke production. *American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(4), 389-392.

Environnement et changement climatique Canada (ECCC). (2021). *Rapport d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques du Canada 1990-2019*. Édition 2021, Gatineau, Canada, 108p. ISSN : 2562-4911. En ligne http://publications.gc.ca/collections/collection_2021/eccc/En81-30-2019-fra.pdf. Consulté le 19 avril 2021.

European Commission. (2001/90/CE). *Regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (creosote)*, 3, 283-41. En ligne <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/01cb8363-ca66-41e1-a40d-6e0c1266de54>. Consulté le 15 octobre 2019.

Fairburn, J., Behie, L., et Svrcek, W. (1990). UltrapYROLYSIS of nhexadecane in a novel micro-reactor. *Fuel*, 69, 1537–1545.

Felton, C. C., et DeGroot, R. C. (1996). The recycling potential of preservative-treated woods. *Forest Product*, 46(47-48), 37-46.

Flotron, V., Delteil, C., Bermond, A., et Camel, V. (2003). Remediation of matrices contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons: Use of Fenton's reagent. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 23(4), 353-376.

- Gallegoa, E., Rocaa, F.J., Peralesa, 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.
- Garcia-Perez, M., Wang, S., Shen, J., Rhodes, M., Lee, W. J., et Li, C. Z. (2008). Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast pyrolysis of mallee woody biomass. *Energy & Fuels*, 22(3), 2022-2032.
- Gholizadeh, M., Gunawan, R., Hu, X., de Miguel Mercader, F., Westerhof, R., Chaitwat, W., et Li, C. Z. (2016). Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor. *Fuel Processing Technology*, 148, 175-183.
- Gonze, E., Fourel, L., Gonthier, Y., Boldo, P., et Bernis, A. (1999). Wastewater pretreatment with ultrasonic irradiation to reduce toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 3(2), 93-100.
- Gmar, M. (2019). *Étude du comportement thermochimique du bois traité à l'arséniate de cuivre chromaté*. Mémoire de maîtrise. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Québec, Canada, 123p.
- Goyal, B. H., Sea, D., et Saxena, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources : a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(2), 504-517.
- Han, Y., Gholizadeh, M., Tran, C.-C., Kaliaguine, S., Li, C. Z., Olarte, M., et Garcia-Perez, Ml. (2019). Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review. *Fuel Processing Technology*, 195, 106140.
- He, R., Ye, P., English, B., et Satrio, J. A. (2009). Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties. *Bioresource Technology*, 100, 5305-5311.

- Holliger, C., et Zehnder, A. J. (1996). Anaerobic biodegradation of hydrocarbons. *Current opinion in Biotechnology*, 7, 326-330.
- Hosokai, S., Hayashi, J.-I., Shimada, T., Kobayashi, Y., Kuramoto, K., Li, C. Z., et Chiba, T. (2005). Spontaneous generation of tar decomposition promoter in a biomass steam reformer. *Chemical engineering research and design*, 83(9), 1093-1102.
- Hu, X., Wu, L., Wang, Y., Mourant, D., Lievens, C., Gunawan, R., et Li, C. Z. (2012). Mediating acid-catalyzed conversion of levoglucosan into platform chemicals with various solvents. *Green chemistry*, 14(11), 3087-3098.
- IEA. (2019). *Agence internationale de l'énergie*. World energy outlook 2019. Flagship report. En ligne <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>. Consulté le 16 avril 2021.
- Ingram, L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Kelly, J. M., Cantrell et Pittman Jr, C. U. (2008). Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy & Fuels*, 22(21), 614-625.
- Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W., Yarmo, M. A., et Hin, T. Y. Y. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(8), 5910-5923.
- Jahromi, H., et Agblevor, F. A. (2018). Hydrodeoxygenation of pinyon-juniper catalytic pyrolysis oil using red mud-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 236, 1-12.
- 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.

- Jendoubi, N. (2011). *Mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés de pyrolyse rapide de la biomasse: Impacts de la variabilité des ressources lignocellulosiques sur la qualité des biohuiles*. Thèse de doctorat. Université de Lorraine, France, 328p.
- Jendoubi, N., Broust, F., Commandre, J. M., Mauviel, G., Sardin, M., et Lede, J. (2011). Inorganics distribution in bio oils and char produced by biomass fast pyrolysis: The key role of aerosols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, 59–67.
- Jung, S.-H., 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.
- Kadarwati, S., Hu, X., Gunawan, R., Westerhof, R., Gholizadeh, M., Hasan, M. M., et Li, C. Z. (2017). Coke formation during the hydrotreatment of bio-oil using NiMo and CoMo catalysts. *Fuel processing technology*, 155, 261-268.
- Kamdem, D., Pizzi, A., et Jermannaud, A. (2002). Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 60(1), 1-6.
- Karakhanov, E., Maximov, A., Kardasheva, Y., Vinnikova, M., et Kulikov, L. (2018). Hydrotreating of Light Cycle Oil over Supported on Porous Aromatic Framework Catalysts. *Catalysts*, 8(9), 397.
- Kersten, S. R., van Swaaij, W. P., Lefferts, L., et Seshan, K. (2007). *Options for catalysis in the thermochemical conversion of biomass into fuels* Dans Centi, G., et van Santen, R. A., Wiley-VCH Verlag, *Catalysis for renewables: From feedstock to energy production*, 26p.
- Killian, M. (2008). *Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des composés aromatiques polycycliques d'intérêt troposphérique*. Thèse de doctorat.

- Université Bordeaux I, France, 266p. En ligne <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00424794/document>. Consulté le 11 Août 2021.
- Kim, G., Seo, J., Choi, J. W., Jae, J., Ha, J. M., Suh, D. J., Lee, K. L., Jeon, J. K., Kim, J. K., et Kim, J. K. (2018). Two-step continuous upgrading of sawdust pyrolysis oil to deoxygenated hydrocarbons using hydrotreating and hydrodeoxygenating catalysts. *Catalysis Today*, 303, 130-135.
- 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., et 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. *American Chemical Society Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(10), 9485-9493.
- Kim, P., Weaver, S., Noh, K., et Labbé, N. (2014). Characteristics of bio-oils produced by an intermediate semipilot scale pyrolysis auger reactor equipped with multistage condensers. *Energy and fuel*, 28, 6966-6973.
- 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, France. 211p. En ligne <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00786974/document>. Consulté le 11 Août 2021.

- Lebow, S. T. (2010). *Wood preservation*. Wood handbook: wood as an engineering material: chapter 15. Centennial ed. General technical report FPL; GTR-190. Madison, United states, Centennial, 508p.
- Li, X., Gunawan, R., Wang, Y., Y., Chaiwat, W., Hu, X., Gholizadeh, M., Mourant, D., Bromly, J., et Li, C. Z. (2014). Upgrading of bio-oil into advanced biofuels and chemicals. Part III. Changes in aromatic structure and coke forming propensity during the catalytic hydrotreatment of a fast pyrolysis bio-oil with Pd/C catalyst. *Fuel*, 116, 642-649.
- Liang, S., Han, Y., Wei, L., et McDonald, A. G. (2015). Production and characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of potato peel wastes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 5(3), 237-246.
- Liu, Q., Xiong, Z., Syed-Hassan, S. S. A., Deng, Z., Zhao, X., Su, S., Xiang, J., Wang, Y., et Hu, S.. (2019). Effect of the pre-reforming by Fe/bio-char catalyst on a two-stage catalytic steam reforming of bio-oil. *Fuel*, 239, 282-289.
- Liu, W.-J., Jiang, H., et Yu, H.-Q. (2015). Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material. *Chemical reviews* 115(22), 12251-12285.
- Loi canadienne sur la protection de l'environnement Santé (LCPE). (1999). Caractère officiel de codification (mise à jour le 18-07-2021), 287p. En ligne <https://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/C-15.31.pdf>. Consulté le 16 avril 2021.
- Mariscal, R., Maireles-Torres, P., Ojeda, M., Sádaba, I., et Granados, M. L. (2016). Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. *Energy & environmental science*, 9(4), 1144-1189.
- McGrath, T. E., Chan, W. G., et Hajaliogol, M. R. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 66(62), 51-70.

- Meite, K., et Bonnemains, J. (2007). *Robin des Bois Association de protection de l'Homme et de l'Environnement Le cas des traverses de chemin de fer traitées aux créosotes*. Association de protection de l'Homme et de l'Environnement. Paris, France, 55p. En ligne http://www.robindesbois.org/wp-content/uploads/2015/09/dossier-traverses-2007_robin-des-bois.pdf. Consulté en 01 Décembre 2020.
- Milne, T., Agblevor, F., Davis, M., Deutch, S., et Johnson, D. (1997). *Developments in thermochemical biomass conversion : A review of the chemical composition of fast-pyrolysis oils from biomass*. Springer Science+Business Media B.V. 1997, Dordrecht, Pays-Bas, 409-424.
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC). (2021). *Répertoire des terrains contaminés*. Site internet. Révisé en 1 mars 2021. En ligne <https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/terrains-contamines/recherche.asp>. Consulté en 01 Mars 2021.
- Ministre de la santé. (2015). *Le benzo [a] pyrène dans l'eau potable*. Le Document de consultation publique. Révisé en 2015. Document de consultation publique, 53p. En ligne https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/consult/_2015/bap/consult-fra.pdf. Consulté en 01 Janvier 2020.
- Mochizuki, T., Chen, S.-Y., Toba, M., et Yoshimura, Y. (2014). Deoxygenation of guaiacol and woody tar over reduced catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 237-243.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., et Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20, 848-889.

- Morf, P., Hasler, P., et Nussbaumer, T. (2002). Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81(7), 843-853.
- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. A., et Jensen, A. D. (2013). Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil. *American Chemical Society Catalysis*, 3(8), 1774-1785.
- Mostafa, P. M. (2013). *Bio-oil from Wheat Straw and Hydrogen from Aqueous Phase of Bio-oil*. Thèse de doctorat. University de Calgary, Alberta, Canada, 106p. En ligne https://prism.ucalgary.ca/bitstream/handle/11023/783/ucalgary_2013_Pourala_mdari%20Meibod_Mostafa.pdf?sequence=2&isAllowed=y. Consulté le 11 Août 2021.
- Mouras, S., Labat, G et Deroubaix, G.,. (1996). *Déchets de bois et adjuvants dans les industries de la transformation du bois : problématique et examen des solutions*. Actes du 4ème colloque des sciences et industries du bois. Nancy, France, 551-558.
- Nations-Unies. (1998). *Protocole de Kyoto la convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques*. Kyoto, Japon, 23p. En ligne <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpfrench.pdf>. Consulté 01 Décembre 2020.
- Nestler, F. H. M. (1974). *The characterization of wood-preserving creosote by physical and chemical methods of analysis*. Department of Agriculture Forest Service research paper, Madiszon, Wisconsin, 34p.
- Nonier, M., Vivas, N., De Gaulejac, N. V., Absalon, C., Soulié, P., et Fouquet, E. (2006). Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus* sp. wood: application to structural elucidation of macromolecules and aromatic

- profiles of different species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(2), 181-193.
- Nørskov, J. K., Bligaard, T., Hvolbæk, B., Abild-Pedersen, F., Chorkendorff, I., et Christensen, C. H. (2008). The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. *Chemical Society Reviews*, 37(10), 2163-2171.
- Nowakowska, M., Frassoldati, A., Grant, S., et Glaude, P. A. (2014). Detailed kinetic study of anisole pyrolysis and oxidation to understand tar formation during biomass combustion and gasification. *Combustion and Flame*, 161(6), 1474-1488.
- Oasmaa, A., Leppämäki, E., Koponen, P., Levander, J., et Tapola, E. (1997). *Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids: application of standard fuel oil analyses-A guide*. VTT Publications: Finland, 46p. En ligne <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/publications/1997/P306.pdf>. Consulté le 01 Mai 2020.
- Oasmaa, A., et Peacocke, C. (2010). *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids -A guide*. VTT Publications: Finland, 79p. En ligne <https://www.vttresearch.com/sites/default/files/pdf/publications/2010/P731.pdf>. Consulté le 01 Mai 2020.
- Oasmaa, A., Van De Beld, B., Saari, P., Elliott, D. C., et Solantausta, Y. (2015). Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*, 29(4), 2471-2484.
- Ohmae, K., Minato, K., et Norimoto, M. (2002). The analysis of dimensional changes due to chemical treatments and water soaking for hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) wood. *Holzforschung*, 56(1), 98-102.
- Oueslati, A. (2020). *Pyrolyse lente du bois créosoté comme approche écologique de décontamination*. Mémoire de maîtrise. Université du Québec en Abitibi-

Témiscamingue, Québec, Canada, 152p. En ligne <https://depositum.uqat.ca/id/eprint/1239/1/D%C3%A9pot%20final-M%C3%A9moirede%20maitrise-Abir%20Oueslati-2020%2008%20Version%20finale.pdf>. Consulté le 01 Avril 2021.

- Ozagac, M. (2016). *Étude mécanistique de l'hydroconversion catalytique de biohuiles de pyrolyse*. Thèse de doctorat. Université de Lyon, France, 330p.
- Palma, C. F. (2013). Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. *Applied Energy*, *111*, 129-141.
- Pandey, K. K., et Pitman, A. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration and Biodegradation*, *52* (3), 151-160.
- Pandey, K. K., et Theagarajan, K. S. (1997). Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz als Roh-und Werkstoff*.: *55*(56), 383–390.
- Papari, S., Hawboldt, K., et Helleur, R. (2017). Production and characterization of pyrolysis oil from sawmill residues in an auger reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *56*(8), 1920-1925.
- Pindoria, R., Megaritis, A., Herod, A., et Kandiyoti, R. (1998). A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics. *Fuel*, *77*(15), 1715-1726.
- Pritchard, J., Filonenko, G. A., van Putten, R., Hensen, E. J., et Pidko, E. A. (2015). Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions. *Chemical Society Reviews*, *44*(11), 3808-3833.

- Pucher, H., Schwaiger, N., Feiner, R., Ellmaier, L., Pucher, P., Chernev, B. S., et Siebenhofer, M. (2015). Biofuels from liquid phase pyrolysis oil: a two-step hydrodeoxygenation (HDO) process. *Green chemistry*, 17(2), 1291-1298.
- Puy, N., Murillo, R., Navarro, M. V., López, J. M., Rieradevall, J., Fowler, G., Aranguren, I., García, T., Bartrolí, J., et Mastral, A. M. (2011). Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Management*, 31 (36), 1339-1349.
- Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère RAA. (2019). *Loi sur la qualité de l'environnement*. Site internet. En ligne <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/ShowDoc/cr/Q-2,%20r.%204.1>. Consulté en 01 Décembre 2020.
- Rao, V., Tooly, L., et Drukenbrod, J. (2008). *National Emissions Inventory: Review, Analysis and Highlights*. Emission Inventory and Analysis Group Air Quality Assessment Division. , North Carolina, United States, 78p.
- 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.
- Ravelet, c., Krivobok, S., Sage, L., et Steiman, R. (2000). Biodegradation of pyrene by sediment fungi. *Chemosphere*, 2040(2005), 2557-2563.
- RECYC-QUÉBEC. (2013). *Bilan de la gestion des matières résiduelles au Québec 2010-2011*, 24p. Révisé en mai 2013. En ligne <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/bilan-gmr-2010-2011.pdf>. Consulté le 13 février 2021.
- RECYC-QUÉBEC. (2018). *Bilan de la gestion des matières résiduelles au Québec 2018*. En ligne <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/haut-de-page/salle-de->

[presse/archives-presse/2019-recyc-quebec-diffuse-les-premiers-resultats-du-bilan-2018-de-la-gestion-des-matieres-residuelles](https://www.recyq-quebec.ca/presses/archives-presses/2019-recyc-quebec-diffuse-les-premiers-resultats-du-bilan-2018-de-la-gestion-des-matieres-residuelles). Consulté le 04 février 2021.

RECYC-QUÉBEC. (2020). *Plan d'action 2019-2024 de la politique québécoise de gestion des matières résiduelles*, 21p. En ligne <https://www.recyq-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/plan-action-2019-2024-pqgmr.pdf>. Consulté le 18 novembre 2020.

Règlement sur l'enfouissement et l'incinération de matières résiduelles (c. Q-2, r. 19)
REIMR. (2012). *Guide d'application du Direction des matières résiduelles et des lieux contaminés. Service des matières résiduelles*, 495p. En ligne <https://www.environnement.gouv.qc.ca/matieres/reglement/Guide-application-REIMR.pdf>. Consulté le 01 Février 2020.

Richardson, B. A. (2002). *Wood preservation*. London, England, E & FN Spon, 226.

Rogers, J., et Brammer, J. (2012). Estimation of the production cost of fast pyrolysis bio-oil. *Biomass and Bioenergy*, 36, 208-217.

Roldugina, E., Naranov, E., Maximov, A., et Karakhanov, E. A. (2018). Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 553, 24-35.

Rollin, C et Quiot, F. (2005). *Hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Guide méthodologique. Acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transfert dans les sols et les eaux souterraines. Inéris pour le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable. Rapport d'étude, 99p.
En ligne https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/66244-DESP-R01_.pdf. Consulté en 01 Août 2021.

- Routray, K., Barnett, K. J., et Huber, G. W. (2017). Hydrodeoxygenation of pyrolysis oils. *Energy Technology*, 5(1), 80-93.
- Rowell, R. M., Pettersen, R., Tshabalala, M. A. (2012). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites: Cell Wall Chemistry*. London, CRC Press, 669p.
- Rowell, R. M., Rowell, J. K., et Yong, R. A. (1997). Paper and composites from agrobased resources. London, CRC Press, 403p.
- Saffar, T., Bouafif, H., Braghiroli, F. L., Magdouli, S., Langlois, A., et Koubaa, A. (2019). Production of Bio-based Polyol from Oxypropylated Pyrolytic Lignin for Rigid Polyurethane Foam Application. *Waste and Biomass Valorization*, 1-17.
- Salicis, F., Krivobok, S., Jack, M., et Benoit-Guyod, J. L. (1999). Biodegradation of fluoranthene by soil fungi. *Chemosphere*, 38(13), 3031-3039.
- Sánchez, M. E., Menéndez, J. A., Dominguez, A., Pis, J. J., Martínez, O., Calvo, L. F., et Bernad, P. L. (2009). Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and bioenergy*, 33(6-7), 3333-3940.
- Sangnikul, P., Phanpa, C., Xiao, R., Zhang, H., Reubroycharoen, P., Kuchonthara, P., et Hinchiranan, N. (2019). Role of copper-or cerium-promoters on NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil. *Applied Catalysis A: General*, 574, 151-160.
- Sanna, A., Vispute, T. P., et Huber, G. W. (2015). Hydrodeoxygenation of the aqueous fraction of bio-oil with Ru/C and Pt/C catalysts. *Applied catalysis B: environmental*, 165, 446-456.

- Schmitt, C. C., Raffelt, K., Zimina, A., Krause, B., Otto, T., Rapp, M., et Dahmen, N. (2018). Hydrotreatment of fast pyrolysis bio-oil fractions over nickel-based catalyst. *Topics in Catalysis*, 61(15-17), 1769-1782.
- Shafizadeh, F. (1968). Pyrolysis and combustion of cellulosic materials. *Advances in carbohydrate chemistry*, 23, 419-474.
- Shen, D., Xiao, R., Gu, S., et Luo, K. (2011). The pyrolytic behavior of cellulose in lingocellulosic biomass: a review. *Royal Society of Chemistry Advances*, 1(9), 1641-1660.
- Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Wang, S. R., et Fang, M. X. (2010). The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. *Bioresource technology*, 101(15), 6136-6146.
- Si, Z., Zhang, X., Wang, C., Ma, L., et Dong, R. (2017). An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds. *Catalysts*, 7(6), 169.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Sipilä, K., Kuoppala, E., Fagernäs, L., et Oasmaa, A. (1998). Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy*, 14(2), 103-113.
- Sirijanusorn, S., Sriprateep, K., et Pattiya, A. (2013). Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit. *Bioresource technology*, 139, 343-348.
- Solar, J., DeMarco, I., Caballero, B. M., Lopez-Uriónabarrenechea, A., Rodríguez, N., Agirre, I., et Adrados, A. (2016). Influence of temperature and residence time

- in the pyrolysis of woody biomass waste in a continuous screw reactor. *Biomass and Bioenergy*, 95, 416-423.
- Strehler, A. (2000). Technologies of wood combustion. *Ecological engineering*, 16, 25-40.
- Tingyu, Z., Shouyu, Z., Jiejie, H., et Yang, W. (2000). Effect of calcium oxide on pyrolysis of coal in a fluidized bed. *Fuel Processing Technology*, 64(1-3), 271-284.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- National Emissions Inventory US-EPA. (2008). *Environmental protection agency office of air quality planning and standards air quality assessment division emissions inventory and analysis*. Analysis and Highlights. U.S: Review North carolina, United States. En ligne <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018/06/documents/2008report.pdf>. Consulté le 01 Octobre 2019.
- Van Agteren, M. H., Keuning, S., et Oosterhaven, J. (1998). *Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds*. Vol(2). Dordrecht, Pays Bas, Springer Science & Business Media, 483p.
- Veses, A., Aznar, M., López, J., Callén, M. S., Murillo, R., et García, T. (2015). Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. *Fuel*, 141, 17-22.
- Villeneuve, P. (2006). *Optimisation du procédé de traitement du bois au borate par diffusion*. Centre Collégial de Transfert de Technologie en foresterie. Rapport Final du programme d'aide à la recherche technologique, Sainte-Foy, Québec,

47p . En ligne http://cerfo.qc.ca/wp-content/uploads/2020/01/Rapport_final_CERFO_2006-14.pdf. Consulté en 01 Mars 2019.

- Vispute, T. P., et Huber, G. W. (2009). Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chemistry*, 11(9), 1433-1445.
- Wan, H., Chaudhari, R. V., et Subramaniam, B. (2012). Catalytic hydroprocessing of p-cresol: metal, solvent and mass-transfer effects. *Topics in Catalysis*, 55(3-4), 129-139.
- Wan, H., Chaudhari, R. V., et Subramaniam, B. (2013). Aqueous phase hydrogenation of acetic acid and its promotional effect on p-cresol hydrodeoxygenation. *Energy & fuels*, 27(1) 487-493.
- Wan, M. T. (1994). Utility Right-of-Way Contaminants: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Environmental Quality*, 23(6), 1297-1304.
- Wildschut, J. (2009). *Pyrolysis oil upgrading to transportation fuels by catalytic hydrotreatment*. Thèse de doctorat. Université de Groningen. 190p. En ligne <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.473.5250&rep=rep1&type=pdf>. Consulté le 01 Mai 2020.
- Wildschut, J., Arentz, J., Rasrendra, C., Venderbosch, R. H., et Heeres, H. J. (2009). Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil: model studies on reaction pathways for the carbohydrate fraction. *Environmental Progress & Sustainable Energy. American Institute of Chemical Engineers*, 28(3), 450-460.
- Xiong, Z., Wang, Y., Syed-Hassan, S. S. A., Hu, X., Han, H., Su, S., Xu, K., Guo, J., Berthold, E.E.S., Hu, S., et Xiang, J. (2018). Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 163, 420-427.

- Xing, D., Magdouli, S., Zhang, J., et Koubaa, A. (2020). Microbial remediation for the removal of inorganic contaminants from treated wood: Recent trends and challenges. *Chemosphere*, 127429.
- Xu, Y., Zhang, L., Chang, J., Zhang, X., Ma, L., Wang, T., et Zhang, Q. (2016). One step hydrogenation–esterification of model compounds and bio-oil to alcohols and esters over Raney Ni catalysts. *Energy conversion and management*, 108, 78-84.
- Zhang, J., Koubaa, A., Xing, D., Wang, H., Wang, Y., Liu, W., et Wang, Q. (2020). Conversion of lignocellulose into biochar and furfural through boron complexation and esterification reactions. *Bioresource Technology*, 312, 123586.

ANNEXES

Annexe 1 : Exigences réglementaire et normatives des HP

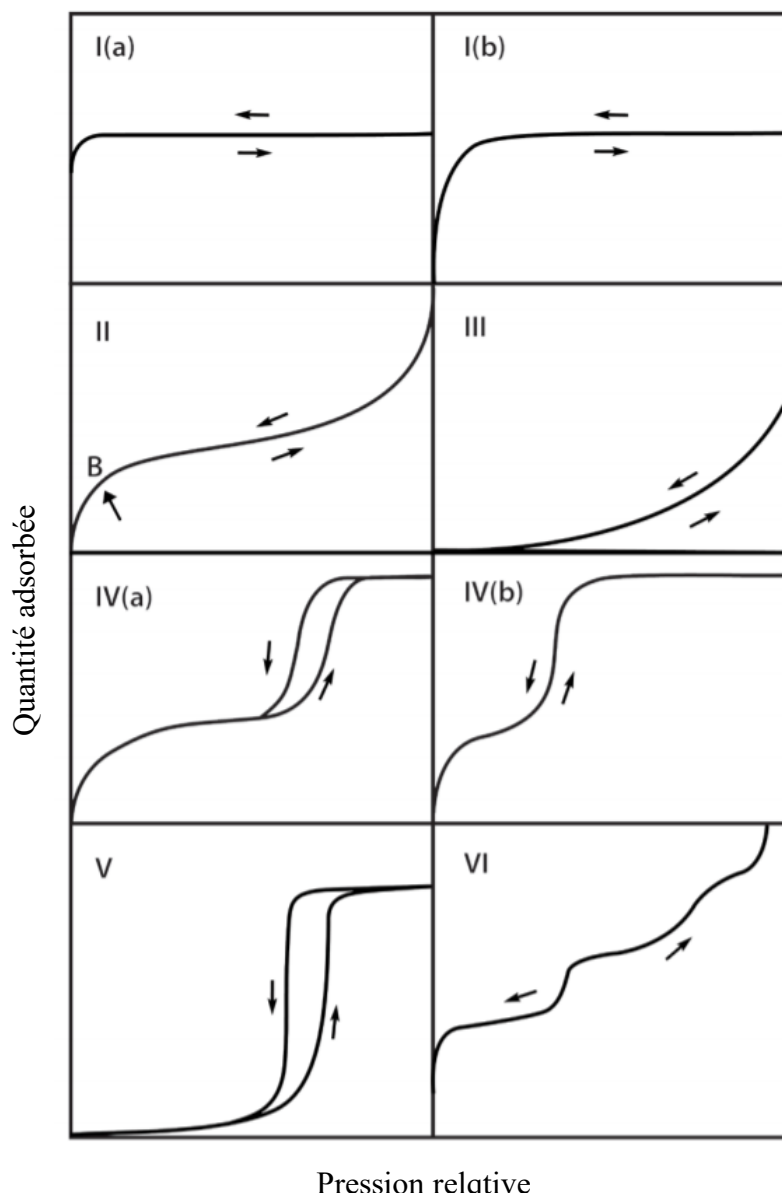
Tableau A1 : Exigence de la norme ASTM D7544 concernant les propriétés physico-chimiques des huiles pyrolytiques

Teneur en eau (%)	pH	Teneur en solide (%)	PCS (MJ/kg)	Viscosité cinématique (mm ² /s)	Densité à 20°C (g/ml)	Soufre (%)	Cendres (%)	Point éclair (°C)
≤ 30	-	≤2,5	≤15	≤ 125	1,1-1,3	≤0,05	≤0,25	≤45

Tableau A2 : Directive européenne 2001/90/CE : Composés majeurs dans la créosote (Gallegoa et al.,2008)




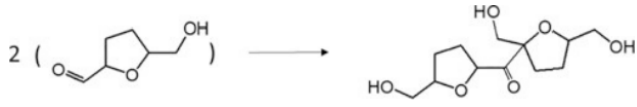
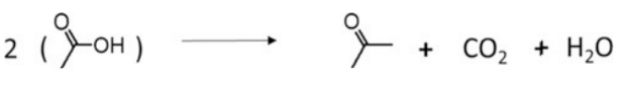
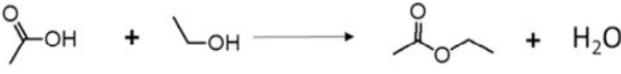
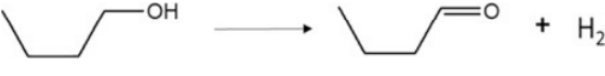




Composé	CAS numéro	Pourcentage (%)
Naphthalene	91-20-3	<1-10
1/2 Methylnaphthalene	90-12-0/91-57-6	2-18
Indene	95-13-6	<1
Fluorene	86-73-7	1-7
Acenaphthylene	208-96-8	<1
Acenaphthene	83-32-9	1-8
Phenanthrene	85-01-8	5-20
Anthracene	120-12-7	<1-3
Fluoranthene	206-44-0	4-15
Pyrene	129-00-0	2-10
Benzo[a]anthracene	56-55-3	<0.1
Chrysene	218-01-9	<0.1
Benzo[a]pyrene	50-32-8	<0.005
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	<0.025
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	<0.025
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	<0.025
Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3	<0.025
Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	<0.025

Annexe 2 : Classification des isothermes de physisorption (Thommes et al., 2015)



Annexe 3: Réactions d'hydrogénation des divers composés chimique (Han et al.,2019)

N°	Réaction	Exemple représentatif
1	Méthylation	
2	Désoxygénation	
3	Hydrogénation des aromatique	
4	Déshydratation	
5	Hydrogénation des alcènes	
6	Condensation du phénol	
7	Rétroaldolisation	
8	Décarboxylation	
9	Décarbonylation	
10	Hydrogénolyse de la lignine	
11	Hydrogénolyse du lactone	

N°	Réaction	Exemple représentatif
12	Hydrogénation d'acide carboxylique	
13	Hydrogénation des aldéhyde	
14	Hydrogénation des alcools	
15	Condensation	
16	Décarboxylation cétonique	
17	Estérification	
18	Déshydrogénation	
19	Hydrogénolyse Successive	
20	Condensation Diels-Alder	
21	Hydrogénolyse des cycles aromatiques	
22	Acylation	

Annexe 4: HAPs présents dans les biogaz

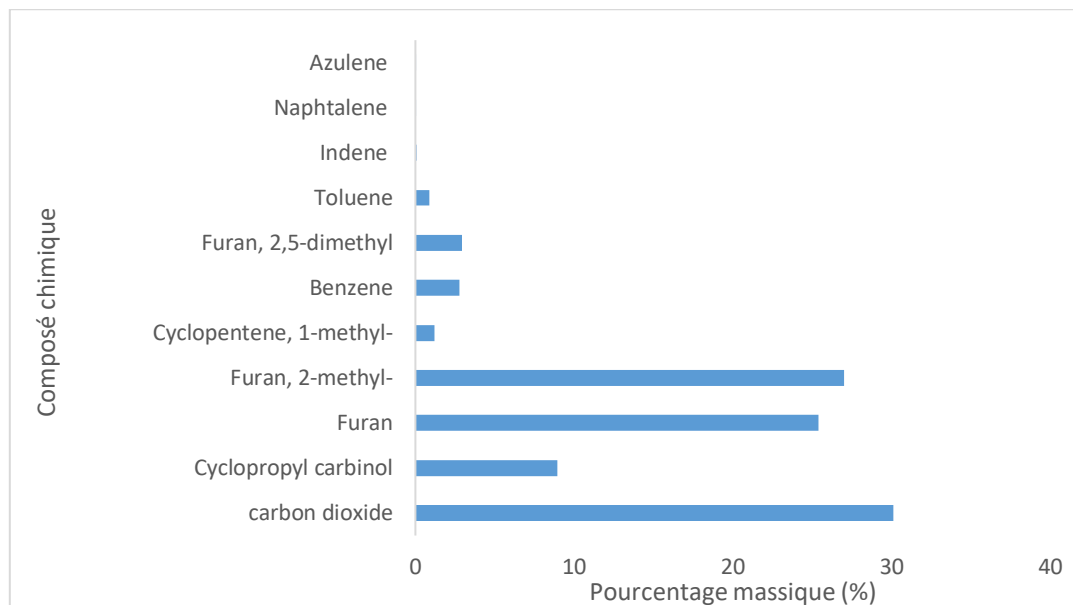


Figure B1. Concentration en HAPs pour les biogaz de 400 °C

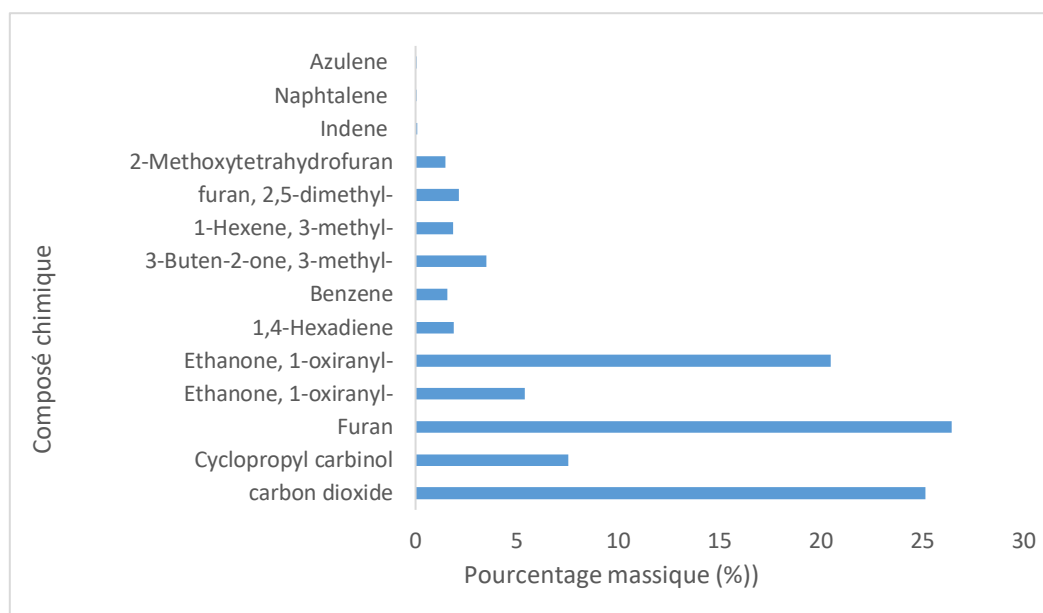


Figure B2. Concentration en HAPs pour les biogaz de 450 °C

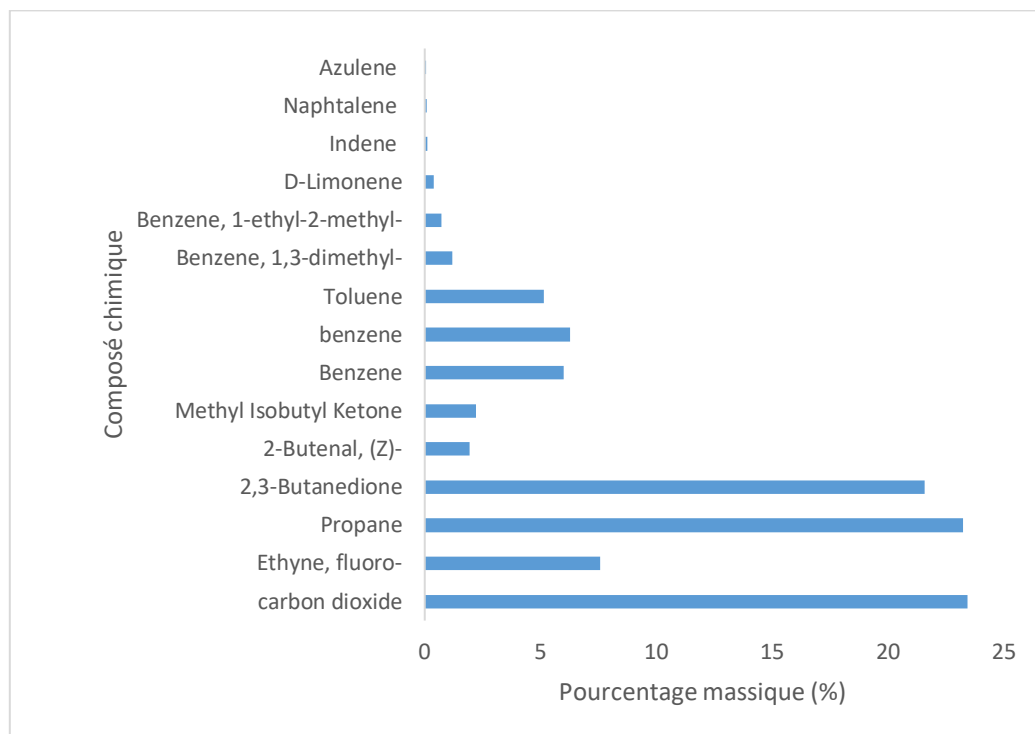


Figure B3. Concentration en HAPs pour les biogaz de 500 °C

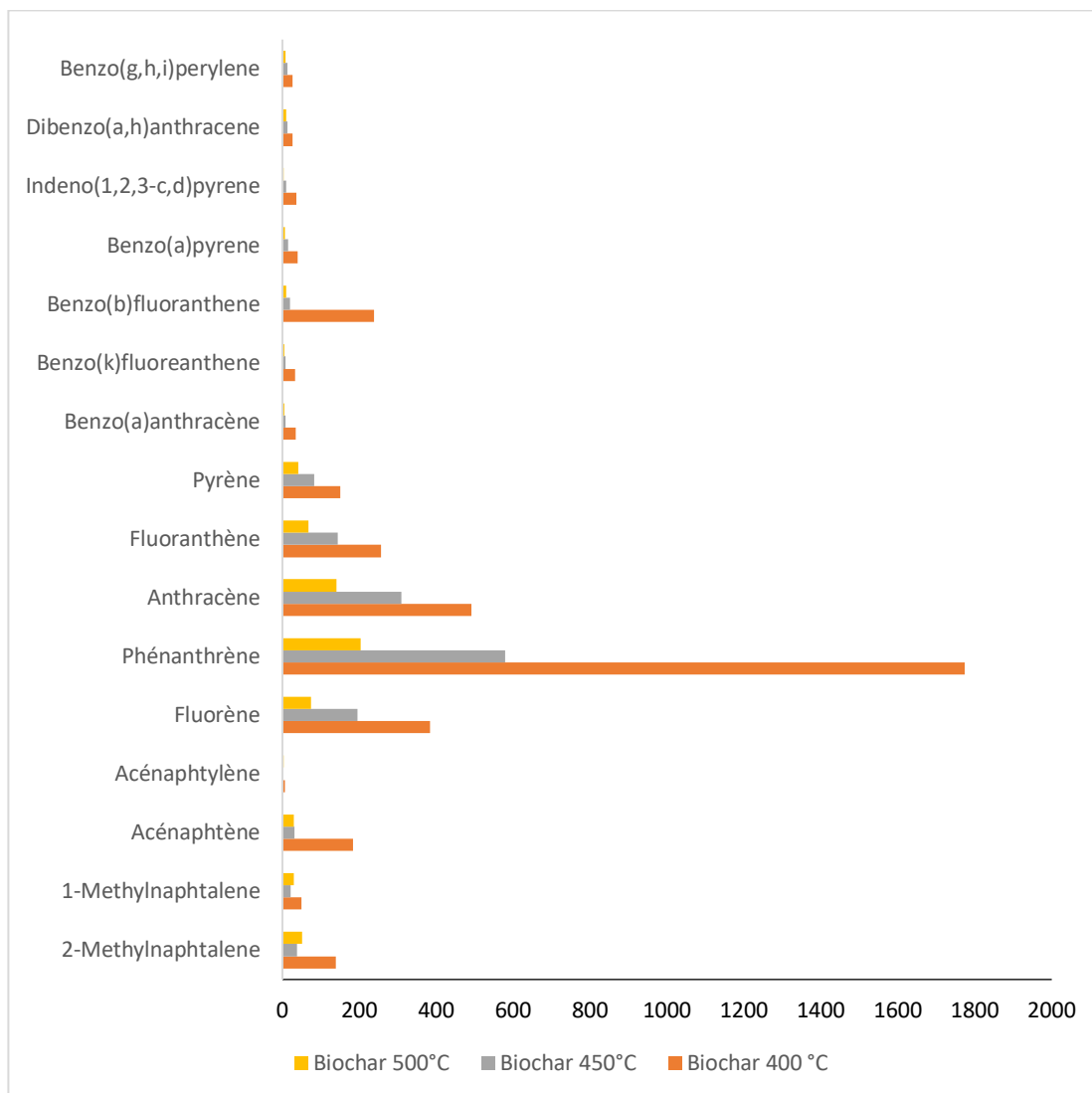


Figure B4. Concentration en HAPs pour les biochar de 400-450-500 °C