



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.

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

OPTIMISATION DES PARAMÈTRES DE GRANULATION ET DES
PROPRIÉTÉS DES GRANULES FERTILISANTS À BASE DE FUMIER DE
POULET ET DE RÉSIDUS DE L'INDUSTRIE FORESTIÈRE

Mémoire présenté
comme exigence partielle
de la maîtrise en ingénierie

Par
Yassine Trigui

Août 2024

REMERCIEMENTS

Ce projet a été mené au sein du Laboratoire de Biomatériaux de l'Université du Québec en Abitibi Témiscamingue (UQAT) à la Sarre sous la direction de, M. Ahmed Koubaa et la codirection de Mme Flavia Braghiroli et M. Jamel Mars.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur, monsieur Ahmed Koubaa, pour ses conseils prodigieux, sa disponibilité ainsi que son soutien le long du parcours de cette maîtrise. Je lui suis reconnaissant de m'avoir donné la chance d'entreprendre ce projet de recherche.

Je remercie sincèrement mes co-directeurs, Madame Flavia Braghiroli et Monsieur Jamel Mars, pour leurs encouragements et leurs conseils judicieux.

J'exprime également ma gratitude à William Belhadeb, technicien du Laboratoire de Biomatériaux de l'UQAT, pour avoir mis à ma disposition les moyens techniques nécessaires à la réalisation de ce projet dans de bonnes circonstances.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude à ma famille et tous mes collègues qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre pendant la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	II
TABLE DES MATIÈRES.....	III
LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	IX
RÉSUMÉ	X
INTRODUCTION	1
1. REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
1.1 Les boues papetières	4
1.1.1 Généralité.....	4
1.1.2 Les boues primaires	4
1.1.3 Les boues secondaires.....	5
1.1.4 Les boues mixtes.....	7
1.1.5 Les boues de désencrage	7
1.2 Les cendres de bois	9
1.2.1 Généralité.....	9
1.2.2 Caractéristiques des cendres de bois	9
1.2.3 Teneurs en oligo-éléments des cendres de bois.....	11
1.3 Le fumier de poulet.....	12
1.3.1 Généralité.....	12
1.3.2 Propriétés physicochimiques du fumier de poulet	13
1.4 Le biochar	13
1.4.1 Généralité.....	13
1.4.2 Effets du biochar sur la croissance des plantes et la productivité des cultures.....	16
1.5 Granulation.....	17
1.5.1 Généralité.....	17
1.5.2 Granulation par l'application d'un rouleau sur une filière	18
1.5.3 Aspect macroscopique de la cohésion durant la granulation	20
1.5.1 Granulation et possibilités de valorisation en granules fertilisants.....	21

1.6	Les paramètres de granulation	21
1.6.1	Le débit d'alimentation	22
1.6.2	La granulométrie.....	22
1.6.3	Humidité du mélange.....	23
1.6.4	Géométrie des canaux de la filière.....	23
1.6.5	Température de la filière	25
1.6.6	Puissance de granulation	25
1.6.7	Vitesse de rotation des rouleaux.....	26
1.6.8	Pression ou force de compaction.....	26
1.6.9	Entrefer.....	27
1.6.10	Empreinte des rouleaux.....	27
1.7	Critères et restrictions d'utilisation des résidus	28
1.8	Les normes de qualité des granules	29
1.8.1	Pouvoir fertilisant	29
1.8.2	Durabilité	30
1.8.3	Résistance en compression diamétrale	30
1.8.4	Densité en vrac ou masse volumique apparente des granules	31
2.	APPROCHES MÉTHODOLOGIQUES.....	32
2.1	Objectifs et hypothèses	32
2.2	Aspect original et innovateur du projet.....	33
2.3	Méthodologie générale	34
2.4	Matériels.....	35
2.4.1	Matières premières	35
2.4.2	Préparation des matières premières	35
2.4.3	Fabrication des granules fertilisants.....	36
2.5	Plan d'expérimentation	39
2.5.1	Définition des facteurs-réponses.....	39
2.5.2	Dispositifs expérimentaux.....	40
2.6	Méthode de caractérisation des propriétés des résidus et des granules ..	43
2.6.1	Caractérisation des propriétés des matières résiduelles	43
2.6.2	Caractérisation des propriétés des granules	46

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	50
3.1 Chimie de surface et stabilité thermique des résidus et des granules.....	50
3.1.1 Chimie de surface.....	50
3.1.2 Stabilité thermique.....	52
3.2 Caractérisation chimique des matières premières utilisées	55
3.3 Effets des facteurs étudiés sur les propriétés des granules	57
3.3.1 Effet de la teneur en humidité	57
3.3.2 Effet de la vitesse de rotation de la matrice	60
3.3.3 Effet du ratio de compression	62
3.4 Optimisation des paramètres de granulation	64
3.4.1 Modélisation des réponses et analyses statistiques des résultats.....	64
3.4.2 Paramètres optimaux retenus pour la granulation.....	66
3.5 Propriétés des granules fertilisants.....	66
3.5.1 Caractérisation physico-chimique des granules.....	66
3.5.2 Évaluation du pouvoir fertilisant après l'étape de granulation.....	70
3.5.3 Effet de l'ajout de l'agent liant sur les propriétés mécaniques des granules	73
3.6 Comparaison avec les granules commerciales organiques	74
CONCLUSIONS	76
LISTE DE RÉFÉRENCES	78

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Production du biochar par le procédé de pyrolyse (adapté de Laurin-Lanctôt, 2015).....	14
Figure 1.2 Représentation des différents types de liaisons de cohésion entre les particules (Pietsch, 2008).....	18
Figure 1.3 Formation de granules par accumulation successive de couches de biomasse à l'intérieur de la filière (adapté de Stelte <i>et al.</i> , 2012)	19
Figure 1.4 Phénomènes et mécanismes de cohésion sous l'action de la pression (Tumuluru <i>et al.</i> , 2011).....	20
Figure 1.5 Différents profils de canal proposés par le fabricant de filières Ferotec (Ploteau, 2015)	24
Figure 1.6 Rouleau à surface dentée disponible au laboratoire de biomatériaux de la Sarre.....	27
Figure 2.1 Broyeur à couteaux RETSCH du laboratoire biomatériaux à la Sarre	35
Figure 2.2 La granuleuse GEMCO avec ses différentes composantes (Belhadef, 2016).....	36
Figure 2.3 Vue de l'interface de conduite sur l'écran de l'ordinateur de la granuleuse.....	37
Figure 2.4 Aspect des granules avec deux diamètres de canaux différents (photo de gauche d = 3 mm et photo de droite d = 6 mm).....	38
Figure 2.5 Les facteurs et les réponses des essais de granulation	40
Figure 2.6 Appareil d'analyse thermogravimétrique (TA instrument, modèle Q50)...	45
Figure 2.7 Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'UQAT (Shimadzu IR Tracer-100, kyoto, Japon).....	46
Figure 2.8 Chambre environnementale LABOCON avec une plage de température de 10 à 85°C et une plage d'humidité de 20% à 98% RH.	48
Figure 2.9 Mesure de la déformation sous compression diamétrale	49
Figure 3.1 Spectre FTIR des résidus utilisés pour la granulation.....	51
Figure 3.2 Courbes thermogravimétriques (DTG) des résidus utilisés pour la granulation.....	53

Figure 3.3 Courbes thermogravimétriques (DTG et TGA) des granules séchés à différentes températures.....	54
Figure 3.4 Comparaison des teneurs en contaminants des résidus avec les limites établies par le MDDELCC	57
Figure 3.5 Effet de l'humidité sur la force de compression diamétrale et durabilité ...	58
Figure 3.6 Effet de l'humidité sur la densité et la teneur d'humidité en équilibre des granules	59
Figure 3.7 Effet de la vitesse de rotation de la filière sur la force de compression diamétrale et durabilité	61
Figure 3.8 Effet de la vitesse de rotation de la filière sur l'hydrophobicité et densité des granules.....	62
Figure 3.9 Effet du ratio de compression sur la force de compression diamétrale et la durabilité	63
Figure 3.10 Effet du ratio de compression sur l'hydrophobicité et la densité des granules.....	64
Figure 3.11 Comparaison entre les résultats de Marouani (2020) et la présente étude en termes de teneur en azote des granules fabriqués.....	67
Figure 3.12 Comparaison entre les résultats de Marouani (2020) et la présente étude en termes de ratio C/N des granules fabriqués.....	67
Figure 3.13 Teneurs en azotes après granulation	70
Figure 3.14 teneurs en phosphores des granules après granulation.....	71
Figure 3.15 teneurs en potassium des granules après granulation.....	71
Figure 3.16 Ratio C/N après granulation des différentes formulations de granules...	72
Figure 3.17 durabilité des granules obtenus en fonction de la teneur en boues mixtes.....	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Propriétés des différents types de boues papetières suivant différentes sources	6
Tableau 1.2 Propriétés des boues mixtes fraîches (Bipfubusa et al., 2006)	8
Tableau 1.3 Caractéristiques agronomiques des cendres de bois et de la chaux agricole valorisées en agriculture sur base humide (Hébert et Breton, 2008).....	10
Tableau 1.4 Teneurs en métaux lourds des cendres de bois et de la chaux agricole épandues au Québec en mg/kg sur base sèche (Hébert et Breton, 2008)	11
Tableau 1.5 Catégories et classes d'application des MRF (Marouani, 2020)	28
Tableau 2.1 Les paramètres de granulation (adapté de Belhadeb, (2016))	39
Tableau 2.2 Expériences à facteurs uniques	41
Tableau 2.3 Matrice d'expériences du plan Box-Behnken	42
Tableau 2.4 Matrice d'expérience du plan de mélange	43
Tableau 2.5 Paramètres mesurés et méthodes de caractérisation	44
Tableau 3.1 Caractérisation chimiques des matières résiduelles utilisées	56
Tableau 3.2 Résultats des analyses de la variance (ANOVA) et les valeurs de F pour les propriétés physico-chimiques des granules	65
Tableau 3.3 Relation entre les facteurs et les réponses.....	65
Tableau 3.4 Paramètres opératoires optimisés.....	66
Tableau 3.5 Propriétés physico-chimiques des granules obtenus après granulation.....	68
Tableau 3.6 Teneurs en éléments indésirables des granules en comparaison avec les limites du Bureau de normalisation du Québec (BNQ)	69
Tableau 3.7 Analyse de la variance de l'effet des boues mixtes sur le pouvoir fertilisant et propriétés mécaniques des granules	74
Tableau 3.8 Comparaisons des propriétés entre les granules expérimentaux et les granules commerciaux du producteur les œufs d'or	74

LISTE DES ABRÉVIATIONS

MRF : Matières résiduelles fertilisantes

ANOVA : Analyses de variance

BDD : Boues de désencrages

MS : Masse sèche

SS : Solide sèche

CV : Coefficient de variation

MDDEP : Ministère du développement durable de l'environnement et des parcs

MDDLCC : Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques.

PN : Pouvoir neutralisant

Tm : Tonnes métriques

BNQ : Bureau de normalisation du Québec

MSV : Matière sèche volatile

COT : Carbone organique totale

CEAEQ : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

ECM : Equilibrium moisture content

ECC ou CCE : Calcium carbonate équivalent

GES : Gaz à effet de serre

BNQ : Bureau de normalisation du Québec

RÉSUMÉ

Les résidus agricoles et forestiers, tels que les biosolides papetiers, les cendres de bois et les écorces, sont utilisés en agriculture depuis de nombreuses décennies. Cette utilisation résulte principalement de la grande quantité de déchets générés par les industries, ainsi que des coûts élevés associés à leur enfouissement. Les matières résiduelles fertilisantes (MRF) sont employées comme amendements organiques ou inorganiques, et comme sources d'éléments fertilisants. Elles visent à améliorer la fertilité du sol, augmenter son taux d'aération, renforcer sa capacité de rétention d'eau et stimuler son activité biologique. Cependant, l'application des MRF peut entraîner des impacts négatifs sur l'environnement en raison de la présence de contaminants chimiques nocifs. C'est pourquoi des critères environnementaux ont été établis pour garantir une utilisation sécuritaire de ces résidus. Dans ce contexte, ce projet vise à optimiser les paramètres de granulation et les propriétés des granules fertilisants à base de fumier de poulet et des résidus de l'industrie forestière, notamment les boues mixtes, les cendres de bois et le biochar. Ce projet a été divisé en trois étapes. Durant la première étape, les matières résiduelles ont été caractérisées en termes de contaminants chimiques afin de garantir leur conformité aux critères environnementaux du Québec. Dans la seconde étape, des expériences à facteur unique suivies d'un plan d'expérience de type Box-Behnken ont été menées pour identifier les paramètres optimaux de granulation. Ces paramètres incluent la teneur en humidité du mélange à granuler, le ratio de compression (rapport longueur/diamètre des canaux de la filière, L/D), et la fréquence de rotation de la filière. Les résultats ont révélé que la teneur optimale en humidité du mélange à granuler était de 14%, le ratio L/D de 6, et la fréquence de rotation de 54 Hz. Dans la troisième étape, un plan d'expérience pour mélanges a été établi, variant la teneur de chaque MRF afin d'évaluer le pouvoir fertilisant des granules, ainsi que l'influence de la composition du mélange sur leurs propriétés. Les analyses ont montré que les granules obtenus présentent un pouvoir fertilisant optimum de 2,34% d'azote, 3,34% de phosphore et 3,26% de potassium, ce qui permet d'améliorer significativement la qualité des sols et d'augmenter le rendement des cultures. De plus, l'ajout de boues mixtes comme agent liant a permis d'améliorer toutes les propriétés des granules.

Mots-clés: Matières résiduelles fertilisantes, granulation, pouvoir fertilisant, optimisation des paramètres, éléments nutritifs, contaminants chimiques, critères environnementaux.

INTRODUCTION

Chaque année, le Québec génère 5,8 millions de tonnes de matières résiduelles dont environ 60% sont constituées de matières organiques, englobant les résidus alimentaires et verts, le papier, le carton, le bois ainsi que les biosolides municipales. En plus de cela, il y a 646 000 tonnes de biosolides papetiers générées chaque année. En raison de la grande quantité de ces matières, les sites d'enfouissement se remplissent rapidement, ce qui rend de plus en plus difficile la recherche de sites appropriés pour les éliminer (Recyc-Québec, 2018).

Sur le plan environnemental, l'enfouissement des résidus peut entraîner une saturation en nutriments dans le sol provoquant des perturbations dans l'écosystème et favorisant la prolifération des bactéries et d'algues nuisibles. De plus, selon l'inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre de l'année 2017, le secteur d'élimination des matières résiduelles se classe au cinquième rang parmi les principaux émetteurs de gaz à effet de serre au Québec, et l'enfouissement des matières organiques représente la principale source de ces émissions (Recyc-Québec, 2018).

Dans le but de réduire la quantité de déchets enfouis, le recyclage des matières résiduelles fertilisantes (MRF) se présente comme une piste de valorisation prometteuse pour l'atteinte des objectifs de la Politique québécoise de gestion des matières résiduelles (Hébert, 2015). Le terme MRF regroupe les biosolides municipaux, les biosolides mixtes papetiers, les résidus agroalimentaires, les cendres, les composts, les amendements calcimagnésiens et les résidus de désencrage (Marouani, 2020). En 2014, environ 1,4 million de tonnes de MRF ont été directement épandues sur les sols ou utilisées comme litières agricoles (Hébert, 2015). Le recyclage des matières résiduelles fertilisantes présente plusieurs avantages pour l'environnement, l'agriculture, la société et l'économie. D'un point de vue environnemental, ce processus contribue à la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) puisqu'il diminue l'utilisation des engrais chimiques de synthèse (Dazogbo *et al.*, 2023). Les agriculteurs qui choisissent cette pratique fournissent ainsi une contribution environnementale inestimable à leurs communautés, en évitant

l'utilisation de fertilisants chimiques, souvent issus de combustibles fossiles. D'un point de vue agronomique, le recyclage des MRF permet d'introduire de la matière organique dans les sols, ce qui entraîne une amélioration de leur fertilité, de leur aération, de leur capacité de rétention en eau, ainsi qu'une stimulation de l'activité biologique. Ces améliorations concordent avec les objectifs du Plan d'agriculture durable du Québec (Greffard, 2017), notamment en favorisant le stockage du carbone dans les sols et en réduisant la nécessité d'utiliser des fertilisants azotés synthétiques. Cela contribue non seulement à la santé des sols, mais aussi pour une agriculture durable.

D'un point de vue socio-économique, cette approche offre une solution pour atténuer les effets de la hausse des prix des engrais synthétiques. Tandis que pour les collectivités, le recyclage des MRF représente une option économiquement avantageuse, avec des coûts généralement de 3 à 5 fois inférieurs à ceux de l'enfouissement de ces déchets (Hébert, 2015). Comme toute activité humaine, le recyclage des MRF peut entraîner des impacts négatifs sur la qualité de l'environnement en particulier en termes de contamination chimique (Marouani, 2020). C'est pourquoi le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques du Québec (MDDLCC) a établi des critères de qualité environnementale spécifiques pour ces résidus en fonction de leur composition (Hébert, 2015). Ces critères visent à déterminer les taux d'application appropriés pour chaque type de MRF en fonction de leurs contaminants chimiques.

Il existe plusieurs formes de recyclage des MRF : l'épandage sylvicole et agricole en vrac, le compostage, l'encapsulation et la granulation (Hébert, 2015). La nature et la composition des MRF doit être mis en considération lors du choix de la forme de recyclage. Lors de l'épandage en vrac des MRF, divers problèmes peuvent se manifester tout au long de leur stockage, de leur transport et de leur manipulation. C'est pourquoi les techniques d'encapsulation et de granulation sont nécessaires pour simplifier le processus d'épandage agricole et sylvicole de ces résidus. La granulation peut atténuer les impacts environnementaux de l'engrais compost en améliorant ses propriétés physico-chimiques, sa durée de conservation, la libération lente de

nutriments, l'élimination des pathogènes, la stockabilité, la transportabilité et la manutention (Chew *et al.*, 2018 ; Sarlaki *et al.*, 2021).

Le processus de granulation des MRF a été largement utilisé pour densifier l'engrais composté obtenu à partir de déchets alimentaires (Chew *et al.*, 2018), de fumier animal (Brunerová *et al.*, 2020 ; Ronga *et al.*, 2020), de déchets solides municipaux (Hettiarachchi *et al.*, 2019), de biochar (Shin *et al.*, 2020), et de digestat de biogaz (Petrova *et al.*, 2021 ; Valentinuzzi *et al.*, 2020). Toutefois, la formation de granules fertilisants à base de MRF présente un défi, car il existe très peu d'informations sur les paramètres de granulation de ces résidus. Par conséquent, des efforts de recherche sont nécessaires pour mettre au point un procédé de granulation permettant d'obtenir des granules de haute qualité.

L'objectif général de cette étude est de valoriser des résidus forestiers et agricoles pour la production de biofertilisants. Plus spécifiquement, cette étude vise à optimiser : 1) les paramètres de granulation tout en évaluant l'impact de chaque facteur sur les propriétés mécaniques des granules; 2) les propriétés des granules notamment le pouvoir fertilisant.

1. REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Les boues papetières

1.1.1 Généralité

L'industrie papetière utilise plusieurs procédés pour produire de la pâte à papier comme le procédé mécanique qui utilise de l'énergie pour briser les liens des fibres de bois, principalement la lignine. Tandis que le procédé chimique utilise les produits chimiques et de la chaleur. Ces méthodes ont un impact sur la qualité du papier ainsi que sur la composition de certains résidus, comme les boues papetières. Ces derniers constituent une catégorie importante de matières résiduelles fertilisantes. Les boues papetières ou les biosolides sont définis comme des résidus solides récupérés des eaux de traitement lors de la fabrication ou du désencrage du papier (Hébert, 2015). Les différents types de boues papetières sont les suivants : les boues primaires, secondaires, mixtes et de désencrages (Camberato *et al.*, 2006). Les boues primaires sont les résidus récupérés généralement dans le décanteur de traitement primaire des eaux usées. Les boues secondaires sont des résidus solides qui résultent d'un traitement biologique au cours duquel les micro-organismes transforment les résidus en eau et en dioxyde de carbone par consommation d'oxygène. Les boues primaires et secondaires mélangées ensemble sont désignées sous le terme de "boues mixtes". Il existe encore des déchets, appelés les boues de désencrage (BDD), générés par l'élimination des encres des fibres de papier recyclé. (Aissa, 2015).

1.1.2 Les boues primaires

Les boues primaires sont principalement composées de matière organique, notamment de matières cellulosiques ou de fibres de bois (Soucy, 2015). La cellulose, qui est la principale composante de la fibre de bois, est constituée de chaînes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, tandis que la lignine est constituée de polymères phénoliques qui lient les fibres de bois ensemble (CANMET, 2005). Les boues primaires sont des résidus riches en matière organique et pauvres en azote, ce qui explique le ratio carbone/azote (C/N) très élevé (Tableau 1.1). En raison de leur composition, ces résidus peuvent être considérés comme des matières premières

potentielles pour la production de biocarburants, de produits chimiques et de matériaux composites (Pervaiz et Sain, 2015).

1.1.3 Les boues secondaires

Les boues secondaires sont des résidus obtenus après le traitement biologique des eaux usées à l'aide de micro-organismes, qui réduisent la charge en matière organique dissoute, la demande chimique en oxygène et la demande biochimique en oxygène (CANMET, 2005 ; Pokhrel et Viraraghavan, 2004). Contrairement aux boues primaires, elles contiennent moins de fibres cellulosiques résiduelles et de matériaux inorganiques, car ces derniers ont été éliminés lors du processus de clarification primaire (CANMET, 2005). Pour maintenir l'activité microbienne, de l'azote, du phosphore et du potassium doivent être ajoutés, ce qui explique le faible ratio C/N et la teneur élevée en phosphore (Tableau 1.1). Le traitement aérobique est le plus couramment utilisé pour produire les boues secondaires, où des bactéries décomposent et éliminent les substances organiques dans des bassins ou des réservoirs (Pokhrel et Viraraghavan, 2004 ; Thompson *et al.*, 2001).

Les effluents d'eau résultant du traitement secondaire ne nécessitent aucun traitement supplémentaire et peuvent être rejetés directement dans l'environnement (CANMET, 2005). En général, les boues primaires et secondaires sont combinées, puis déshydratées par un processus mécanique avant d'être éliminées ou recyclées (Mahmood et Elliott, 2006).

Tableau 1.1 Propriétés des différents types de boues papetières suivant différentes sources

Type de boues	Matière sèche (%)	Teneur en cendres (%SS ¹)	Azote (% MS ²)	Phosphore (% MS)	Potassium (%MS)	Ratio C/N	pH
Boues primaires	15 - 57	10 - 15	0,045-0,28	0,01- 0,06	0,02 - 0,09	111 - 943	5 - 11
Boues secondaires	1 - 47	10 - 20	1,1 - 7,7	0,25 - 2,8	0,078 - 0,7	8 - 50	6 - 8,5
Boues mixtes	19 - 60	20	0,7 - 3,6	0,22 - 0,74	0,03 - 0,33	13 - 31	3,8 - 8,1
Boues de désencrage	32 - 63	40 - 60	0,15 - 1	0 - 0,16	0 - 0,2	34 - 344	7,2 - 9,2
Références	(Aitken <i>et al.</i> , 2006) (Navaee-Ardeh <i>et al.</i> , 2006)	(CANMET, 2005 ; Gavrilescu, 2008)	(Chantigny <i>et al.</i> , 2013) (Mahmood et Elliott, 2006)	(Gagnon et Ziadi, 2012) (Gagnon <i>et al.</i> , 2012) (Gea <i>et al.</i> , 2005)	(Charbonneau <i>et al.</i> , 2001) (Legendre <i>et al.</i> , 2004) (N'Dayegamiye, 2009)	(Aitken <i>et al.</i> , 2006) (Gea <i>et al.</i> , 2005) (Allahdadi <i>et al.</i> , 2004)	(Charbonneau <i>et al.</i> , 2001) (Elliott et Mahmood, 2007)

¹ Solide sèche² Matière sèche

1.1.4 Les boues mixtes

Les boues mixtes sont obtenues par le mélange de boues primaires et secondaires, dans des proportions variables. Leur composition chimique dépend des procédés employés ainsi que des ratios de boues primaires et secondaires utilisés (Vance, 2000). La teneur en matière organique de ces résidus est élevée et leur teneur en azote est faible (Tableau 1.1). Selon Bipfubusa et al. (2006), des boues mixtes de différentes saisons de l'année ont été analysées afin de déterminer leurs caractéristiques physico-chimiques. Les résultats ont montré que ces résidus présentent des teneurs réduites en phosphore et en potassium, mais une forte concentration en calcium et en magnésium. De même, les niveaux de métaux lourds dans ces boues sont généralement faibles (Tableau 1.2). En effet, les métaux lourds représentent un risque pour la santé des plantes et des animaux lorsqu'ils sont présents à concentration élevée. Ces éléments peuvent être présents dans les boues issues des usines de pâte et papier, soit en raison de l'ajout de produits chimiques durant la fabrication de la pâte, soit en raison de leur origine dans le bois lui-même (Adil zerhouni, 2010).

1.1.5 Les boues de désencrage

Les résidus de désencrage issus de la transformation de matières premières lignocellulosiques sont riches en cellulose, hémicelluloses et lignine à haute teneur en carbone. Bien que ces déchets soient principalement composés de fibres courtes non réutilisables, ils sont indispensables pour la production de nouveau papier recyclé. Les boues de désencrage (BDD) contiennent également des acides gras et des composés organochlorés provenant des produits chimiques ajoutés lors du processus de désencrage. En outre, elles renferment des acides résiniques, des métaux, des sels d'additifs et des composés phénoliques venant de la lignine (Kechaou, 2019). Quels que soient la source des matières premières et le procédé de mise en pâte utilisé, les BDD présentent des caractéristiques communes. Elles se distinguent notamment par un pH quasi neutre et un ratio C/N élevé (Tableau 1.1).

Tableau 1.2 Propriétés des boues mixtes fraîches (Bipfubusa et al., 2006)

Propriété	Périodes d'application		
	Printemps 2000	Automne 2000	Automne 2001
Matière sèche (%)	37	28	36
pH	7,45	7,4	6,07
Matière organique (%)	68,7	66,8	67
N total (%)	0,81	1,13	0,586
C/N	42	30	57
P (g/kg)	0,78	1,15	1,03
K (g/kg)	0,55	0,65	0,55
Ca (g/kg)	29,2	30,8	34
Mg (g/kg)	0,76	0,71	0,91
B (mg/kg)	-	7	2,8
Cu (mg/kg)	130	154	177
Fe (mg/kg)	1320	1001	1106
Mn (mg/kg)	84	93	88
Zn (mg/kg)	98	-	124
Mo (mg/kg)	-	5	4,5
Na (mg/kg)	415	405	621
Ni (mg/kg)	15	10	5,1
Cd (mg/kg)	0,3	1	0,5
Cr (mg/kg)	23	12	11,5
Co (mg/kg)	1,6	1	3,2
Pb (mg/kg)	9,3	6	7

1.2 Les cendres de bois

1.2.1 Généralité

Au Québec, les cendres de bois étaient couramment utilisées pour la fertilisation des sols, mais cette pratique a progressivement diminué au début du 20^e siècle avec l'arrivée de produits alternatifs tels que la chaux agricole et le nitrate de potassium. Cependant, avec l'essor de la valorisation énergétique des résidus de l'industrie du bois, cette ressource est de nouveau abondante dans la région (Hébert et Breton, 2008). Les cendres de bois sont reconnues pour leur capacité à améliorer la fertilité des sols en fournissant des nutriments essentiels aux plantes tout en réduisant leur acidité. Elles sont produites lors de la combustion de la biomasse forestière et pourraient être utilisées comme fertilisant agricole et sylvicole. L'épandage des cendres présente de nombreux avantages, notamment la réduction des résidus produits, l'augmentation de la productivité des plantations et la valorisation des volumes de bois récoltés (Kebli *et al.*, 2017). De plus, l'utilisation de ces résidus comme fertilisant pourrait contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre dans l'agriculture en remplaçant les engrais synthétiques ayant une empreinte en carbone plus élevée (Koubaa et Migneault, 2013). Cependant, la qualité des cendres varie en fonction de divers facteurs tels que le type de bois brûlé, la quantité d'eau utilisée et le mode de combustion (Kebli *et al.*, 2017), ce qui rend nécessaire la caractérisation des contaminants chimiques de ces résidus afin de vérifier s'ils respectent les critères environnementaux qui seront détaillés dans le paragraphe intitulé "Critères et restrictions d'utilisation des résidus", qui sera détaillé après.

1.2.2 Caractéristiques des cendres de bois

Le tableau 1.3 présente une comparaison entre les caractéristiques agronomiques des cendres de bois valorisées au Québec et celles de la chaux agricole. Le pouvoir neutralisant (PN) des cendres, exprimé en pourcentage d'Équivalent en carbonate de calcium (ÉCC), s'élève en moyenne à 49% ÉCC sur base humide, ce qui représente la moitié de la valeur de la chaux commerciale (Hébert et Breton, 2008). La présence d'hydroxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de potassium (KOH) et de magnésium

(Mg/(OH)₂) sont les principales causes du PN des cendres. Le PN est calculé par la formule suivante (MDDEP, 2008):

$$\text{PN estimé (\% ÉCC)} = (\% \text{ Ca} \times 2,5) + (\% \text{ K} \times 1,2) + (\% \text{ Mg} \times 4,2) \quad (1.1)$$

La teneur en calcium des cendres est moins élevée que celle des chaux. En revanche, le teneur en phosphore et la teneur en potassium des cendres sont plus élevées que celles des chaux, selon tableau 1.3. En effet, les cendres obtenues à partir de particules de bois et de biosolides papetiers ont des teneurs en potassium et en phosphore moins élevées que celles issues des branches ou d'écorces contenant de l'aubier, ces teneurs peuvent varier aussi selon l'essence utilisée (Hébert et Breton, 2008). De plus, la teneur en magnésium dans les cendres de bois est également intéressante, ce qui augmente significativement la disponibilité du magnésium dans le sol (Kebli *et al.*, 2017). Enfin, il convient de noter que les cendres ne sont pas une source significative d'azote, car cet élément est perdu sous forme gazeuse lors de la combustion (Kebli *et al.*, 2017).

Tableau 1.3 Caractéristiques agronomiques des cendres de bois et de la chaux agricole valorisées en agriculture sur base humide (Hébert et Breton, 2008)

Paramètre	Cendres		Chaux agricole certifiée BNQ	
	Moyenne	CV ³ %	Moyenne	CV%
Matière sèche (%)	75	27	99	-
PN (%)	49	65	94	5
pH	12,6	5	9,1	5
Matière organique (%)	12	61	-	-
Ca (kg/Tm)	160	50	318	18
P₂O₅ (kg/Tm)	10	70	0,7	121
K₂O (kg/Tm)	22	61	0,4	77
Mg (kg/Tm)	12	51	35	105
S (kg/Tm)	22	-	-	-

³ Coefficient de variation

1.2.3 Teneurs en oligo-éléments des cendres de bois

La combustion du bois est un processus qui concentre naturellement les oligo-éléments présents dans les arbres, tels que le manganèse, le fer et le zinc, parmi d'autres, lesquels se retrouvent en quantités significatives dans les cendres résultantes. Cependant, une accumulation excessive de ces oligo-éléments peut potentiellement entraîner une phytotoxicité. Le tableau 1.4 montre les niveaux moyens des principaux oligo-éléments analysés dans les cendres de bois, avec des coefficients de variation (CV) indiquant les variations de ces concentrations. Par exemple, le manganèse (Mn) présente une moyenne de 8160 mg/kg avec un coefficient de variation de 50%, tandis que le zinc (Zn) affiche une moyenne de 924 mg/kg avec un coefficient de variation de 76%. Ces données mettent en lumière l'importance de surveiller et de contrôler étroitement les concentrations d'oligo-éléments dans les cendres de bois afin de minimiser les risques pour l'environnement.

Tableau 1.4 Teneurs en métaux lourds des cendres de bois et de la chaux agricole épandues au Québec en mg/kg sur base sèche (Hébert et Breton, 2008)

Paramètres analysés	Cendres		Chaux agricole	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
As	2	65	4	124
B	135	60	<10	-
Co	10	46	2	88
Cr	40	91	4	125
Cu	74	63	12	365
Fe	8490	38	3950	80
Mn	8160	50	862	214
Mo	< 5	-	1	174
Na	4500	52	92	63
Ni	47	176	3	71
Se	< 1	-	<0,7	-
Zn	924	76	39	325
Cd	6	76	<0,25	-
Hg	<0,1	-	0,07	57
Pb	<22	-	3	92

Les concentrations d'oligo-éléments dans les cendres de bois tendent à être plus élevées que dans la chaux agricole en raison du processus de combustion du bois. La combustion du bois concentre naturellement les oligo-éléments présents dans les arbres. En revanche, la chaux agricole est généralement produite à partir de sources minérales comme les roches calcaires, qui ont une composition chimique moins riche en oligo-éléments que le bois. Ainsi, les cendres de bois sont intrinsèquement plus riches en oligo-éléments en raison de leur origine biologique et du processus de combustion (Hébert et Breton, 2008).

1.3 *Le fumier de poulet*

1.3.1 Généralité

Le fumier de poulet est un fertilisant organique de qualité supérieure pour les cultures en raison de sa richesse en éléments nutritifs essentiels. Il est composé d'un mélange de déjections et de litière (seydoux *et al.*, 2006). Cependant, pour assurer une utilisation adéquate en tant qu'engrais organique, il peut être nécessaire de traiter le fumier de poulet brut (Vandecasteele *et al.*, 2014). En effet, en raison de sa composition variable, ce dernier est difficile à répandre de manière homogène. De plus, l'utilisation du fumier de volaille brut en tant qu'engrais organique est limitée en raison de son faible rapport carbone/phosphore et azote/phosphore, ainsi que du risque de pertes en azote et phosphore (Preusch *et al.*, 2002). Différentes alternatives ont été explorées pour résoudre ce problème, notamment la granulation de la litière de volaille (Toor et Haggard, 2009), le compostage du fumier (Jindo *et al.*, 2012 ; Leconte *et al.*, 2011) ou encore la production de biochar à partir de fumier de poulet (Hass *et al.*, 2012). L'application d'additifs est une autre option pour modifier les propriétés du fumier de poulet pour réduire le lessivage des nutriments (Mishra *et al.*, 2012). Mažeika *et al.* (2021) ont montré que l'engrais granulé à base de fumier de poulet augmente significativement le rendement des plantes de colza, de 23,1 % à 28,4 %, par rapport aux engrais minéraux.

1.3.2 Propriétés physicochimiques du fumier de poulet

Le fumier de poulet est une source importante de nutriments pour les plantes, contenant des éléments tels que l'azote, le phosphore, le potassium, le calcium, le magnésium et le soufre. Cependant, la qualité du fumier peut varier considérablement en fonction de divers facteurs tels que l'alimentation et l'âge des poulets, ainsi que les pratiques de gestion du fumier (Ravindran *et al.*, 2017). Différentes études ont montré la variation du contenu en carbone et en azote du fumier de poulet, avec des taux différents: Ogunwande *et al.* 2008 ont rapporté une teneur en carbone total de 26,5% et une teneur en azote total de 2,3%, tandis que Koutcheiko *et al.* 2007 ont rapporté un C total de 37,5% et un N total de 4,29%.

Un ratio C/N inférieur à 15 dans le fumier est considéré comme idéal pour une application directe au sol, car cela favorise la libération rapide d'azote dans le sol pour les plantes. Cependant, si le rapport C/N est supérieur à cette valeur, le fumier peut provoquer une immobilisation de l'azote, entraînant une diminution de la disponibilité de cet élément pour les plantes (Bernal *et al.*, 2009). Pour maximiser la valeur de cet amendement du sol et minimiser les pertes potentielles, il est important de mettre en place des pratiques de gestion efficaces. Ces pratiques comprennent la collecte et le stockage appropriés du fumier, la régulation de l'humidité et de la température, ainsi que la mise en place de procédures pour minimiser les émissions de gaz à effet de serre et réduire les risques de contamination environnementale. En outre, l'application appropriée du fumier sur le sol est également importante pour garantir une utilisation efficace des nutriments et éviter la pollution de l'environnement (Loehr, 1974).

1.4 Le biochar

1.4.1 Généralité

Le biochar est le produit de la décomposition thermique de matériaux riches en carbone tels que le bois tendre ou différents sous-produits agricoles et forestier (Wang *et Wang*, 2019). Il est utilisé pour augmenter la fertilité du sol (El-Naggar *et al.*, 2019) et maintenir la productivité des cultures (Kloss *et al.*, 2014). En plus d'accroître la disponibilité des éléments nutritifs et de réduire leur lessivage (Yao *et al.*, 2012), le biochar stimule l'activité microbienne et la rétention d'eau dans le sol (Sun *et Lu*,

2014 ; Wang *et al.*, 2013), contribue à la réduction des émissions de gaz à effet de serre (Weber et Quicker, 2018), et contrôle la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité des contaminants (Ahmad *et al.*, 2014). Il se distingue par sa teneur élevée en carbone, sa grande capacité d'échange cationique, sa surface spécifique étendue et sa structure stable (Rizwan *et al.*, 2016).

La pyrolyse du biochar est un processus de décomposition thermo-chimique de matières organiques (biomasse) dans un environnement à faible teneur en oxygène ou en l'absence d'oxygène, à des températures généralement comprises entre 300 °C et 800 °C (Figure 1.1). Ce processus transforme la biomasse en biochar, caractérisé par sa richesse en carbone et sa porosité, et génère également de la bio-huile ainsi que du syngaz, un ensemble de gaz principalement constitué de dioxyde de carbone, d'hydrogène et de monoxyde d'azote (Jin *et al.*, 2016).

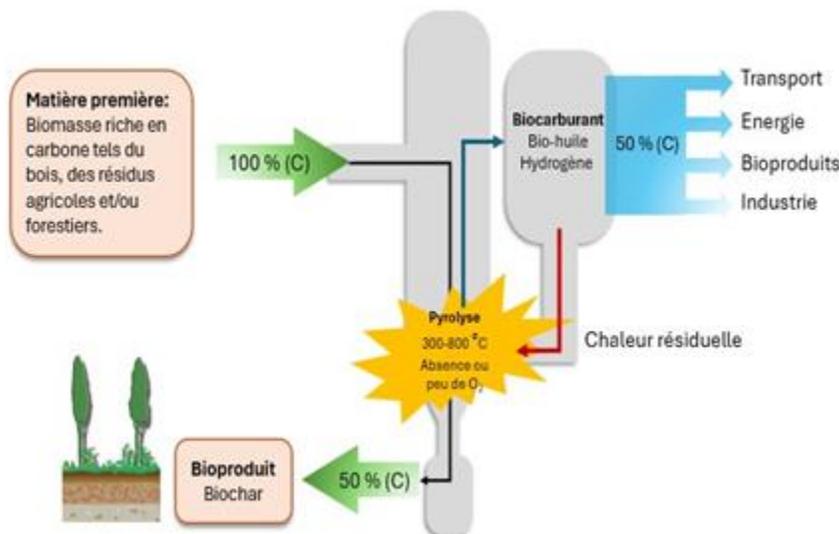


Figure 1.1 Production du biochar par le procédé de pyrolyse (adapté de Laurin-Lanctôt, 2015)

Le biochar a la capacité d'améliorer la croissance des plantes en agissant sur les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques du sol. Il peut augmenter la densité apparente, la capacité de rétention d'eau, ainsi que la perméabilité du sol (Sun et Lu, 2014), tout en régulant la salinité, la rétention et la disponibilité des nutriments

et le pH (Abel *et al.*, 2013). De plus, il peut favoriser la diversité et fournir un environnement propice pour les communautés microbiennes du sol (Abujabhah *et al.*, 2016 ; Lehmann *et al.*, 2011). Le biochar est un choix idéal pour une utilisation à long terme en agriculture et en environnement, avec un temps de résidence pouvant aller de plusieurs centaines à plusieurs milliers d'années (Fang *et al.*, 2014 ; Whitman et Lehmann, 2009).

Selon Lehmann *et al.* (2009), le biochar possède une grande surface, ce qui affecte ses interactions avec d'autres substances en solution dans le sol. Sa structure hautement poreuse est due à la perte de matières volatiles pendant sa production (Karhu *et al.*, 2011). Cette porosité améliore à la fois le mouvement de l'eau dans le sol et les caractéristiques de rétention d'eau (Lim *et al.*, 2016 ; Novak *et al.*, 2012). Les particules de biochar plus petites que les grains de sable sur lesquels elles sont appliquées ralentissent généralement les taux d'infiltration (Liu *et al.*, 2017). Toutefois, ces mêmes particules contribuent à augmenter la capacité de rétention d'eau, ce qui peut augmenter l'humidité disponible pour les sols sableux à grains grossiers et à faible teneur en matière organique (Liu *et al.*, 2012). Des recherches menées en Chine ont montré que l'utilisation de biochar a permis d'accroître la rétention d'eau et de réduire l'infiltration et l'évaporation des sols arides et sablonneux (Wang *et al.*, 2017 ; Xiao *et al.*, 2016).

Le biochar peut provoquer des changements dans les propriétés chimiques du sol, tels que l'augmentation du pH, de l'efficacité de l'utilisation des nutriments et de la teneur en nutriments (Biederman et Harpole, 2013 ; Lehmann et Joseph, 2009). Bien que ces effets soient bénéfiques pour réduire les besoins en chaux et augmenter la production agricole dans les sols infertiles (Liu *et al.*, 2012), ils peuvent poser des défis sur son utilisation dans les sols arides. De plus, le biochar peut également améliorer la disponibilité du potassium et du phosphore (Asai *et al.*, 2009 ; Jeffery *et al.*, 2011). Komkiene et Baltrenaite (2016), ont montré que l'application du biochar peut réduire la disponibilité des métaux lourds du sol et de l'eau ainsi les polluants organiques tels que les dioxines et les pesticides grâce à sa grande surface spécifique et sa capacité d'adsorption élevée.

Le biochar peut avoir un effet bénéfique sur la diversité et l'activité des communautés microbiennes du sol (Lehmann *et al.*, 2011 ; Zheng *et al.*, 2013). Les propriétés physiques et chimiques du biochar, telles que sa structure poreuse, sa capacité d'échange de cations élevée et sa grande capacité d'adsorption, peuvent fournir un habitat adéquat pour les micro-organismes. Les espaces poreux dans le biochar peuvent protéger les microbes de la prédation et de la dessiccation et peuvent également contenir des nutriments minéraux qui favorisent leur croissance (Weber et Quicker, 2018). L'utilisation du biochar à des doses élevées peut entraîner un changement dans la composition microbienne du sol, favorisant les bactéries par rapport aux champignons (Gomez *et al.*, 2014). Des études ont montré que l'ajout de biochar peut également augmenter la biomasse microbienne et les activités enzymatiques dans le sol (Zhang *et al.*, 2018). Ce changement peut être attribué à l'augmentation du pH et à l'apport de carbone organique labile dans le sol.

1.4.2 Effets du biochar sur la croissance des plantes et la productivité des cultures

Diverses espèces végétales ont montré des avantages significatifs en termes de croissance à la suite de l'application du biochar dans des environnements variés (Lehmann *et al.*, 2009). Crane-Droesch *et al.* (2013), ont prédit des effets positifs sur le rendement des cultures dans une grande partie de l'Afrique subsaharienne, de certaines parties de l'Amérique du Sud, de l'Asie du Sud-Est et du sud-est de l'Amérique du Nord. L'amélioration de l'agrégation du sol, l'augmentation de la rétention des nutriments et la capacité de rétention d'eau du sol sont les principales raisons de l'augmentation du rendement des cultures dans ces sols très altérés et pauvres en nutriments. Yamato *et al.* (2006), ont signalé que l'application de biochar dans des conditions fertilisées a conduit à une augmentation des rendements de maïs, de niébé et d'arachide, en raison de l'amélioration du pH du sol, de la capacité d'échange cationique et de la disponibilité des nutriments. Les effets du biochar sur l'amélioration de la productivité des plantes varient considérablement (Liu *et al.*, 2013) et sont influencés par divers facteurs tels que le climat, les propriétés du sol, les espèces végétales cultivées et les conditions expérimentales (Wang *et al.*, 2012). Ces

réponses divergentes peuvent également être attribuées aux matières premières et aux processus de pyrolyse utilisés pour produire le biochar, ainsi qu'aux interactions entre les composants biotiques et abiotiques du sol et le biochar lorsqu'il est appliqué (Sohi *et al.*, 2009). Les cultures en pots ont tendance à montrer des réponses positives plus fréquentes que les cultures en champ. Les sols acides ont tendance à montrer des réponses plus prononcées que les sols neutres, tandis que les sols sablonneux ont tendance à montrer des réponses plus fortes que les sols limoneux et argileux (Crane-Droesch *et al.*, 2013 ; Jeffery *et al.*, 2011).

1.5 Granulation

1.5.1 Généralité

La granulation est une méthode de densification qui permet de réduire le volume et de compacter la biomasse, facilitant le stockage, le transport et l'usage du matériau. Elle assure une structure de produit final plus homogène et aborde également les problèmes liés à la faible densité de biomasse (Arous, 2019 ; Stelte *et al.*, 2012). Le procédé de granulation passe par trois étapes essentielles : le prétraitement des matières premières, qui implique des opérations telles que le broyage, le mélange, le tamisage et l'humidification. Ce processus permet d'obtenir la taille et la consistance souhaitées pour les granules. La deuxième étape est la granulation qui transforme les matières premières prétraitées en granules à l'aide d'une granuleuse avec des paramètres contrôlés et prédéterminés. Plusieurs interactions et connexions entre les particules se sont produites lors de cette étape, affectant la qualité des granules. Enfin, il y a l'étape de finition, où les granules sont soumis à des opérations de séchage, de tamisage et de polissage (Arous, 2019).

La compaction implique généralement deux catégories de paramètres qui sont souvent interconnectées. La première catégorie concerne la formulation, comprenant les propriétés physico-chimiques des composants du mélange (viscosité, tension superficielle, etc.), les propriétés thermodynamiques (température, pression locale, etc.), et les paramètres géométriques ou stériques. La deuxième catégorie regroupe les paramètres opératoires qui favorisent la cohésion (Hill, 2009). La figure 1.2

représente les différentes sources qui contribuent à la formation de la cohésion entre les particules.

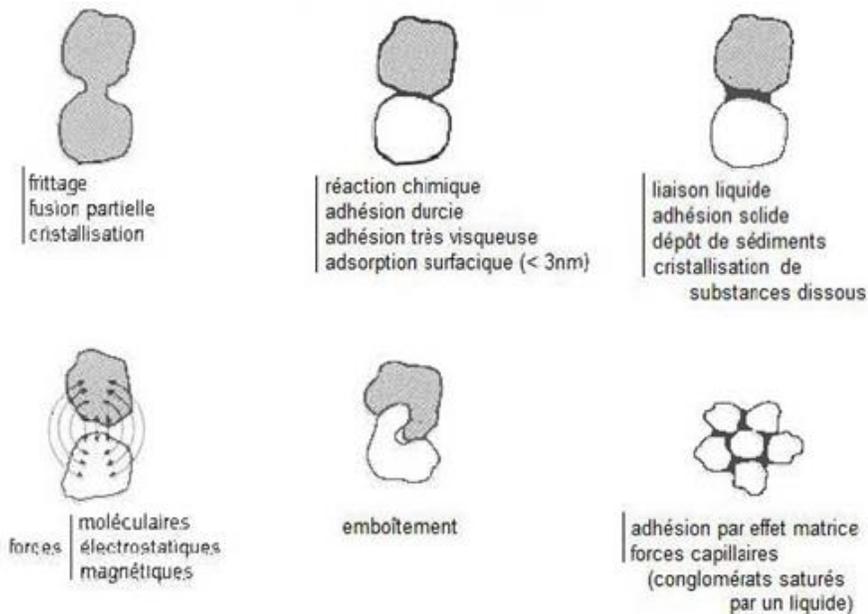


Figure 1.2 Représentation des différents types de liaisons de cohésion entre les particules (Pietsch, 2008)

En général, il existe peu de connaissances pratiques sur la granulation de la biomasse forestière à l'aide d'une granuleuse de laboratoire similaire à celles utilisées dans l'industrie. Les quelques articles scientifiques qui abordent la granulation de la biomasse et ses conditions opératoires, ainsi que les caractéristiques de l'équipement (telles que la géométrie de la filière), ne sont pas toujours très explicites.

1.5.2 Granulation par l'application d'un rouleau sur une filière

Le procédé de granulation repose principalement sur le compactage réalisé par le passage d'un rouleau sur des canaux de compression qui sont perforés dans un bloc d'acier appelé filière (Figure 1.3). Le produit, qu'il soit déplacé par gravité ou par un système de convoyage tel qu'un guide ou une vis, forme une couche temporaire de matériau en vrac sur la filière. Le rouleau roule sur cette couche et serre de plus en plus fermement le produit à mesure de sa rotation, le dirigeant ainsi vers l'entrée des

canaux de compression. Les particules du produit s'assemblent étroitement les unes aux autres et l'air est évacué. Cette phase initiale, où le rouleau s'approche du canal, est désignée comme la phase de compression (Stelte *et al.*, 2011).

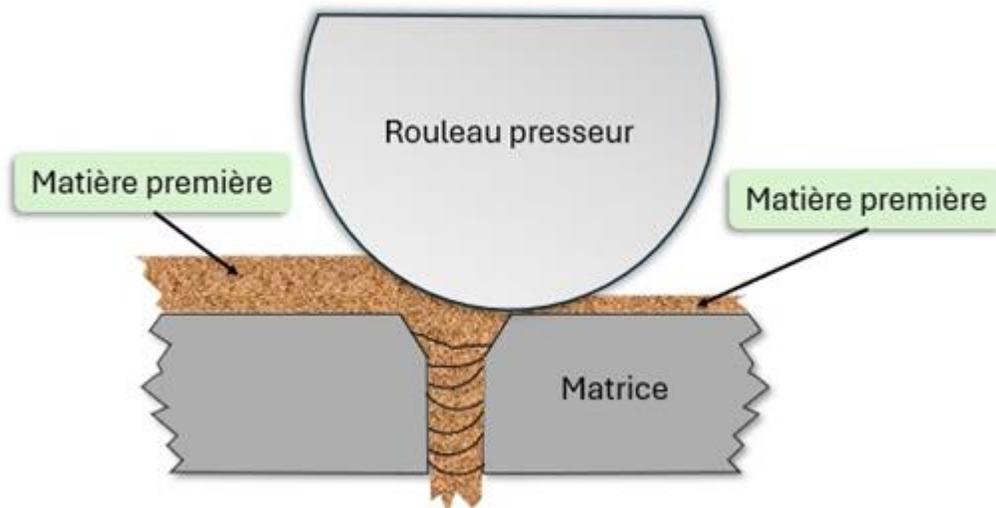


Figure 1.3 Formation de granules par accumulation successive de couches de biomasse à l'intérieur de la filière (adapté de Stelte *et al.*, 2012)

Lorsque le rouleau passe au-dessus du canal, une couche cylindrique de mélange se forme et se combine étroitement avec la couche précédemment poussée. À un certain moment, le compactage devient suffisamment intense pour pousser légèrement le mélange déjà pincé à l'entrée du canal, ce qui correspond à la phase d'extrusion. À un certain stade, la pression exercée par le rouleau lors du passage à travers le manteau de produit dépasse la résistance de friction de la paroi du canal et les contraintes de déformation du mélange. Les différentes couches successives emprisonnées dans le canal, à la suite des passages répétés du rouleau, sont poussées vers l'autre extrémité de la filière qui est libre (Stelte *et al.*, 2012). Ces couches successives, collées ensemble par l'effet combiné de la chaleur et des contraintes mécaniques, forment un granule.

1.5.3 Aspect macroscopique de la cohésion durant la granulation

Selon Mani et al. 2003, le processus de densification couche des particules se déroule en trois étapes principales. Tout d'abord, elles s'assemblent pour former une compacte grâce à un enchevêtrement mécanique. Ensuite, ces particules se lient étroitement les unes aux autres par des déformations élastiques et plastiques, se soudant par des liaisons moléculaires. Enfin, sous l'effet de la pression, le volume des particules soudées diminue, augmentant ainsi la densité du matériau. Une fois libérées, les particules ne peuvent plus se réarranger en raison du manque d'espace libre, améliorant ainsi la qualité du granule. La figure 1.4 détaille le processus de densification.

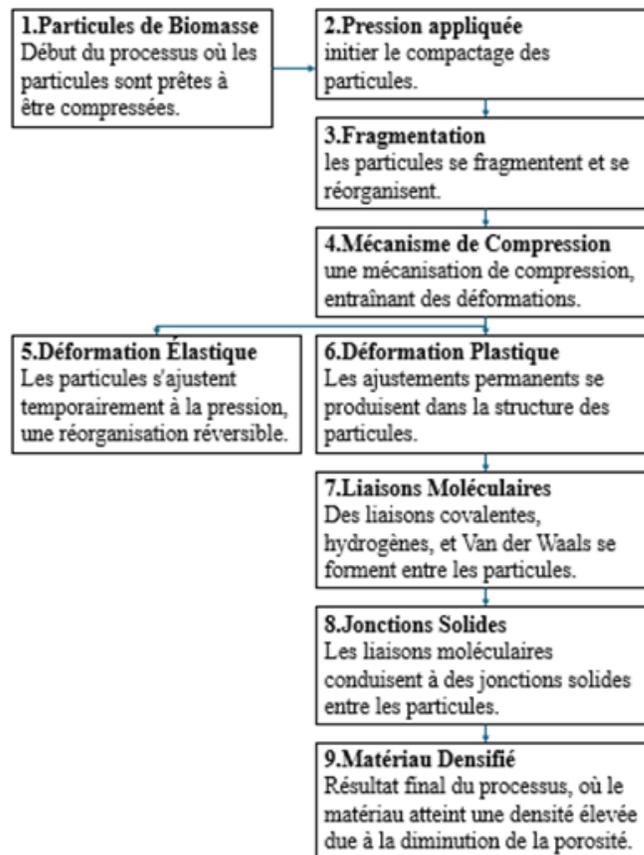


Figure 1.4 Phénomènes et mécanismes de cohésion sous l'action de la pression (Tumuluru *et al.*, 2011)

1.5.1 Granulation et possibilités de valorisation en granules fertilisants

La granulation des matières résiduelles fertilisantes (MRF) présente de nombreux avantages. Tout d'abord, elle favorise une fertilisation localisée, ce qui limite le lessivage des nitrates grâce à une libération d'azote lente dans le sol, favorisant ainsi l'adsorption de l'azote sous forme ammoniacale par les sites d'échange (Alemi *et al.*, 2010). De plus, la granulation améliore qualitativement et quantitativement les rendements des cultures telles que le maïs et le blé dur (Ali-Akbari *et al.*, 2011). Enfin, elle contribue à la réduction des émissions d'odeurs et facilite le stockage, l'entreposage et la manipulation des MRF (Hébert, 2015).

Des études ont clairement démontré que les engrais granulés sont plus efficaces et libèrent l'azote lentement dans le sol par rapport aux engrais conventionnels. En effet, l'engrais est correctement placé et compacté en granules, cela peut augmenter son efficacité et réduire la lixiviation ainsi que les pertes d'azote, comme observé dans le cas du fumier mélangé et granulé avec de l'urée (Alemi *et al.*, 2010). Cependant, l'épandage de certains fertilisants organiques, même sous forme de granules, peut entraîner des émissions élevées de N_2O par rapport aux engrais classiques (Wei *et al.*, 2014). Ces résultats soulignent l'importance des matières organiques présentes dans les granules fertilisants, en plus du processus de granulation lui-même, dans l'atténuation ou l'aggravation des émissions de gaz à effet de serre (GES). Chantigny *et al.*, (2013) ont démontré que l'application de biosolides issus de l'industrie papetière réduisait les émissions de N_2O par rapport aux engrais minéraux.

1.6 Les paramètres de granulation

De nombreuses variables qui affecte le processus de granulation telles que le débit d'alimentation, la granulométrie du matériau, l'humidité de la matière première, la géométrie de la filière, la température, la puissance, la vitesse de rotation filière/rouleau, la pression de compaction, l'entrefer rouleau-filière, et l'empreinte des rouleaux (Pradhan *et al.*, 2021).

1.6.1 Le débit d'alimentation

Lors du processus de densification, l'optimisation de la hauteur de la couche de mélange peut être réalisée en ajustant le débit d'alimentation approprié. Belhadeb (2016) a utilisé un mélange de bouleau blanc et de graines de canola pour améliorer à la fois les propriétés mécaniques et le pouvoir calorifique des granules. Pour cela, il a sélectionné deux gammes de débits d'alimentation, soit 10-15 kg/h et 20-25 kg/h, dans le cadre de son plan expérimental. Il a observé que des débits d'alimentation plus faibles produisaient des granules plus longs avec un taux de fines réduit. Cependant, il est généralement difficile de contrôler le débit du mélange vers l'entrée de la granuleuse.

1.6.2 La granulométrie

La densification de la biomasse est fortement influencée par la distribution de la taille des particules. Shaw (2008), a observé une augmentation de la densité des granules avec la diminution de la taille des particules. Cependant, les conclusions de Bergström et al. (2008) ont démontré une faible corrélation entre la granulométrie et des paramètres tels que la densité des granules, la densité en vrac et la teneur en humidité. Les petites particules favorisent une augmentation de la surface spécifique, facilitant ainsi la conduction de la chaleur et améliorant la liaison chimique entre les différentes couches des granules. Par contre, les particules de grande taille ont tendance à occuper une proportion importante de la surface des granules, ce qui peut entraîner leur rupture (Tumuluru *et al.*, 2011). Cependant, la présence de fines particules diminue la durabilité des granules et entraîne des difficultés de manipulation lors du processus de granulation (Oberberger et Thek, 2004). Ainsi, l'utilisation de particules de plus grande taille favorise la formation de granules plus longs et une meilleure cohésion entre les particules. Il est également recommandé d'opter pour un mélange de différentes tailles de particules afin de réduire la porosité des granules, comme suggéré par Stelte et al. (2012), qui recommandent de limiter la quantité de fines à 10 à 20%. En effet, les petites particules ont tendance à sécher excessivement pendant la granulation, ce qui rend l'adhésion plus difficile (Li et Liu, 2000).

1.6.3 Humidité du mélange

L'humidité est un facteur essentiel qui impacte considérablement le processus de granulation. La présence d'eau dans le mélange agit en tant que plastifiant, ce qui entraîne une plus grande souplesse du matériau ainsi qu'une réduction du frottement dans les canaux de la matrice. Il existe une plage optimale d'humidité qui garantit la production de granules de qualité supérieure. Les granules les plus stables sont généralement obtenus lorsque la teneur en humidité de la matière première se situe entre 5 et 15 %, cependant, la granulation devient plus complexe lorsque l'humidité dépasse les 20 % (Stelte *et al.*, 2011).

Cochran (2016) a analysé l'effet de différents teneurs en humidité (15 %, 17,5 % et 20 %) sur les propriétés des granules de sciure de pin. Les résultats ont montré que des granules de qualité ont été obtenus avec un taux d'humidité d'environ 17,5 %. La présence d'une certaine quantité d'eau est cruciale pour développer les forces interfaciales et les pressions capillaires durant la granulation. Ces résultats soulignent l'importance d'une certaine quantité d'eau pour favoriser le développement des forces interfaciales et des pressions capillaires durant le processus de granulation (Tumuluru *et al.*, 2011). En général, les liaisons hydrogènes représentent les principaux types d'interactions présentes dans les granules de bois. Cette observation s'explique par la capacité des groupements O-H des fibres de bois à former des liaisons hydrogènes avec l'eau. Une faible teneur en humidité limite le nombre de molécules d'eau impliquées dans le processus de densification, entraînant ainsi une réduction de la force de liaison entre les particules (Nielsen *et al.*, 2009). Cependant, une humidité élevée favorise l'accès de l'eau aux liaisons hydrogènes, ce qui peut compromettre la durabilité des granules (Samuelsson *et al.*, 2012).

1.6.4 Géométrie des canaux de la filière

La forme des canaux joue un rôle essentiel dans le compactage des couches de poudre. La figure 1.6 présente une variété de profils de canaux utilisés dans le processus de granulation. Généralement, les filières sont caractérisées en fonction des propriétés du produit à compacter, par la longueur (L), ainsi que du diamètre des canaux (d). Ces caractéristiques sont exprimées par le rapport entre la longueur du

canal et le diamètre du canal ($r = L/d$), également appelé taux de compaction ou taux de compression. Afin de prévenir la rupture de la filière, un contre-perçage est effectué à la sortie, garantissant ainsi une épaisseur suffisante. De plus, Les caractéristiques géométriques appropriées de la filière doivent être bien déterminées pour chaque produit utilisé, afin de garantir une granulation optimale.

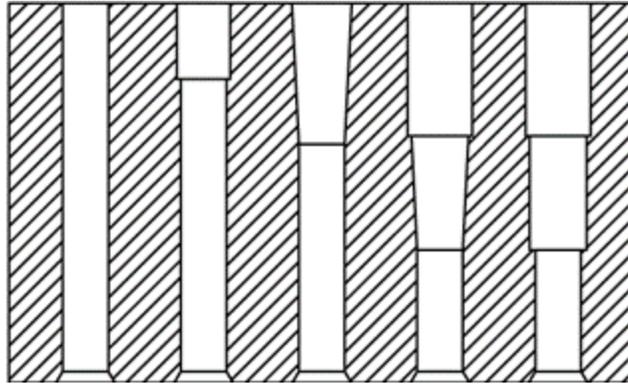


Figure 1.5 Différents profils de canal proposés par le fabricant de filières Ferotec (Ploteau, 2015)

La longueur de compression doit être suffisamment grande pour fournir une contre-pression permettant un compactage approprié et un temps de séjour adéquat dans le canal. Ce temps de séjour, d'une durée de quelques secondes, est essentiel pour favoriser le développement de cohésions entre les différentes couches et à l'intérieur de chaque couche (Holm et al., 2011). Les fortes frictions générées lors du processus de granulation sont responsables de l'échauffement de la filière, favorisant ainsi la "fusion" de la lignine de bois. En effet, sous l'action de la température, la lignine se liquéfie et enveloppe les entrelacements de particules tout au long de son parcours dans le canal. Ce phénomène ne prend place qu'à des températures élevées entre 180 et 200 °C. À la sortie de la filière, la lignine se refroidit et solidifie, assurant l'adhésion des autres constituants des particules. L'étape de refroidissement qui suit la granulation est nécessaire, car elle permet au granule de durcir suffisamment pour être tamisée et manipulée efficacement. Le passage des rouleaux à une cadence élevée crée la friction nécessaire dans le canal de la granuleuse.

1.6.5 Température de la filière

La température de la filière joue un rôle important dans la durabilité et la densité volumique des granules. Afin de déterminer une température seuil d'alimentation, il faut connaître les températures de transition vitreuse de chaque MRF en fonction de l'humidité. Lorsque la température vitreuse est atteinte, cela entraîne des changements dans les propriétés mécaniques et la structure chimique, tels qu'une diminution rapide de la viscosité ou du module d'élasticité. Ces changements peuvent être détectés à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (Hettiarachchi *et al.*, 2010). Généralement, ces modifications soudaines des propriétés provoquent une diminution de la force des liaisons inter et intramoléculaires des composés présents tels que l'hémicellulose et les extractibles. Placet *et al.* (2008) ont étudié le comportement mécanique de différentes essences de bois dans des conditions humides jusqu'à 135°C. Ils ont observé une réduction de la rigidité du matériau dans la plage de température située entre 80°C et 90°C. De plus, Tumuluru *et al.* (2011) ont démontré que l'augmentation de la température de la filière de 60 à 104°C entraîne une amélioration de la durabilité des granules d'alfalfa, de 30 à 35%.

1.6.6 Puissance de granulation

La puissance requise est évaluée en fonction du rapport entre la masse de granules produite par heure et la puissance du moteur installé. Ce critère est donc exprimé sous la forme de densité de puissance consommée, en kg/kWh.

Le fabricant italien La Meccanica Di Reffo fournit les spécifications de puissance pour une granuleuse de type annulaire utilisée pour granuler des matériaux tels que la sciure de bois, les pailles et les fertilisants avec un diamètre de 6 mm. La puissance est indiquée en fonction de la surface de pressage, qui représente la surface totale balayée sur la filière par les rouleaux. Pour une granuleuse ayant une capacité de 900-1300 kg/h, la puissance recommandée est d'environ 12-13 kW/dm², avec une vitesse linéaire de 4,5-5 m/s et 2 rouleaux. Quant à la granuleuse ayant une capacité de 80-120 kg/h, la puissance requise est de 6,8 kW/dm² avec une vitesse linéaire de 2,3 m/s et 2 rouleaux. Cependant, Mediavilla *et al.* (2012) ont suggéré de calculer une surface spécifique de granulation (S_p) en utilisant la relation suivante :

$$S_p = \frac{N \times S_0}{P} \quad (1.2)$$

Avec :

S_p : la surface spécifique de granulation, en cm^2/kW .

N : le nombre de trous ou de canaux.

S_0 : la section de passage du canal, calculé à partir du diamètre du canal en cm^2 .

P : la puissance du moteur, en kW.

1.6.7 Vitesse de rotation des rouleaux

Les fabricants de granuleuses recommandent de produire les granules à une vitesse élevée pour garantir une haute qualité de ces derniers. La maximisation de la vitesse de rotation des rouleaux favorise la création d'une fine couche compacte et augmente le débit de production. De plus, il suggère qu'une vitesse linéaire idéale d'environ 10 m/s convient aux granules de 3 mm à 6 mm. Cependant, des vitesses trop basses entraînent une couche compacte trop épaisse, ce qui génère des pics de puissance électrique au moteur. Tumuluru (2014), a étudié la granulation de tiges de maïs à différentes vitesses. À haute vitesse, il a observé une augmentation de la durabilité et de la densité des granules, ainsi qu'une réduction de leur teneur en humidité.

1.6.8 Pression ou force de compaction

L'application d'une forte pression et d'une haute température favorise la transition vitreuse des composants du mélange, ce qui est essentiel pour la formation de liaisons solides entre les particules et pour repousser les cavités sous l'effet de la pression. Selon Stelte et al. (2012), les propriétés mécaniques et la densité du matériau s'améliorent progressivement jusqu'à atteindre une pression seuil. À ce stade, la densité du mélange comprimé se rapproche de celle des parois cellulaires de ses constituants. Au-delà de ce seuil de pression, l'augmentation de densité devient négligeable. Ainsi, l'application d'une pression supplémentaire au-delà de ce seuil conduit à une augmentation de la température du mélange, ce qui renforce la cohésion entre les particules et améliore les propriétés des granules obtenues.

1.6.9 Entrefer

Le réglage de l'entrefer entre le rouleau et la filière doit être soigneusement adapté en fonction de l'humidité du mélange (Schmitt et Kaltschmitt, 2012). Un mélange trop humide devient excessivement malléable, entraînant le labourage et la perte d'adhérence du rouleau. En revanche, un mélange trop sec présente une mauvaise fluidité et peut entraîner le blocage des canaux de la filière. Larsson et Rudolfsson (2012) soulignent l'importance de prendre des précautions lors du réglage de l'entrefer, en tenant compte des effets de la température et de la dilatation des jeux de roulement, qui se produisent après le serrage et sous charge. Il faut noter que la majorité de la force de pressage est transférée aux roulements et aux axes.

1.6.10 Empreinte des rouleaux

Les rouleaux utilisés dans les processus de compression présentent diverses caractéristiques pour s'adapter aux différents types de matériaux. Les rouleaux à surface dentée offrent une adhérence efficace avec les mélanges mous et peu abrasifs, avec des rainures pouvant être droites ou obliques. En revanche, les rouleaux à surfaces percées de trous, tels que ceux en forme de nid d'abeille, sont moins fréquemment utilisés en raison de leur adhérence inférieure par rapport aux premiers. Pour leur part, les rouleaux rugueux sont dotés d'un revêtement de particules en carbone de tungstène, ce qui leur confère une résistance à l'usure supérieure et une adhérence allant de moyenne à bonne.



Figure 1.6 Rouleau à surface dentée disponible au laboratoire de biomatériaux de la Sarre

1.7 Critères et restrictions d'utilisation des résidus

Afin d'être considéré comme une matière résiduelle fertilisante (MRF), un résidu doit posséder des propriétés favorables à la fertilisation des sols. De plus, pour que la MRF soit recyclable, il doit également satisfaire à des critères de qualité environnementale. Chaque MRF est donc classifiée en fonction de sa teneur en contaminants chimiques (catégories C), sa teneur en agents pathogènes (catégories P), ses caractéristiques d'odeurs (catégories O) et la présence de corps étrangers (catégories E). Cette classification est connue sous le nom de classification C-P-O-E (Tableau 1.5).

Plus l'indice C-P-O-E (1, 2 ou 3) est élevé, plus les exigences d'utilisation des MRF deviennent strictes. Ainsi, une MRF classée C1-P1-O1-E1 ne présente aucun risque significatif en termes de contaminants chimiques, d'agents pathogènes, d'odeurs et de corps étrangers. Par conséquent, les contraintes liées à son épandage sont minimales. À l'inverse, une MRF classée C2-P2-O3-E2 impose de nombreuses restrictions d'utilisation afin d'assurer que son recyclage n'affecte pas négativement la qualité environnementale (Hébert, 2015).

Tableau 1.5 Catégories et classes d'application des MRF (Marouani, 2020)

Catégories	Classe	Groupes
Teneur en contaminants chimiques (Catégories C)	C1, C2	Les métaux lourds, les dioxines et les furannes et les pesticides.
Agents pathogènes (Catégories P)	P1, P2	P1 : Absence E. colli
Caractéristiques d'odeurs (Catégories O)	O1, O2, O3	O1 : Peu d'odeur
Teneur en corps étrangers (Catégories E)	E1, E2	Particules >2mm

1.8 Les normes de qualité des granules

1.8.1 Pouvoir fertilisant

Hébert (2015) a établi des normes concernant la gestion et l'épandage des MRF, telles que la norme BNQ 0419-090 pour les amendements calcimagnésiens et la norme BNQ 0419-200 pour les composts. De plus, il a défini un indice de valorisation multiple qui permet d'évaluer rapidement si un résidu possède une valeur agricole minimale en tant qu'engrais. Cet indicateur est calculé en se basant sur les caractéristiques spécifiques du résidu telles que la teneur en matière sèche, teneur en matière organique, pourcentage de P_2O_5 , pourcentage de K_2O , et le pouvoir neutralisant.

L'utilisation de résidus alcalins tels que les cendres et les résidus papetiers présente un moyen efficace pour augmenter l'alcalinité du sol dans les forêts d'érables sans entraîner une augmentation des émissions de gaz à effet de serre (Royer-Tardif *et al.*, 2019). En effet, les cendres issues de la combustion du bois présentent des concentrations plus élevées de phosphore et de potassium par rapport aux boues papetières. Les boues biologiques et mixtes sont riches en azote. Donc il est intéressant de les combiner ensemble. Dans une étude similaire, Koubaa et Migneault (2013) ont développé des granules en utilisant des cendres issues de la combustion de biomasse forestière mélangés avec un liant biodégradable, soit les boues secondaires. Après la caractérisation physico-chimique des granules, ils ont conclu que les concentrations en éléments nutritifs des granules étaient légèrement inférieures aux valeurs cibles, tandis que les niveaux de contaminants chimiques tels que les métaux lourds étaient très faibles.

L'utilisation des boues mixtes permet d'améliorer l'adhérence des granules tout en augmentant la teneur en azote, ce qui renforce leur potentiel fertilisant. Cependant, avec l'utilisation du biochar qui contient une quantité importante en carbone, il est essentiel de s'assurer que la matière fertilisante ne crée pas de carences ou d'immobilisation de certains nutriments lorsqu'elle est incorporée dans le sol. Il est recommandé de maintenir un rapport C/N inférieur à 30 (Rato Nunes *et al.*, 2008).

1.8.2 Durabilité

Le test de durabilité vise à évaluer la dégradation des granules causée par l'abrasion entre elles et contre les parois lors de leur transport. L'appareil utilisé pour mesurer cette durabilité par abrasion est connu sous le nom "durabilimètre". Plusieurs méthodes sont disponibles, dont les principales sont les suivantes : La méthode de Holmen, qui est une méthode adaptée pour reproduire l'effet d'abrasion observé dans les convoyeurs pneumatiques utilisés en Europe (Kaliyan et Vance Morey, 2009). Le durabilimètre Holmen fonctionne en fluidisant les granules à l'aide d'air comprimé dans un tube pendant une période variant de 30 secondes à 2 minutes. De plus, la méthode de Pfost, a été développée pour évaluer la qualité des granules en les soumettant à un brassage mécanique pendant 10 minutes dans un caisson rectangulaire rotatif. Ce test est considéré le plus populaire pour évaluer la qualité des granules, en particulier celles destinées à l'alimentation du bétail (Kaliyan et Vance Morey, 2009). Le caisson est spécifié avec des dimensions particulières et possède un déflecteur à l'intérieur. Deux choix de dimensions intérieures sont disponibles : celles proposées par le PFI (305 x 305 x 140 mm) et celles de la norme ISO 17831 (300 ± 3 x 300 ± 3 x $125\pm 1,3$ mm). Enfin, le Ligno-tester est un durabilimètre pneumatique qui fournit une mesure rapide (30 secondes) avec seulement 100 grammes de granules. Son utilisation est obligatoire conformément aux réglementations en vigueur en Autriche.

1.8.3 Résistance en compression diamétrale

La résistance à la compression correspond à la force maximale appliquée sur un granule avant qu'il ne se fissure. Cette mesure n'est pas réglementée par des normes spécifiques. On parle de compression diamétrale lorsque la charge est appliquée uniquement sur la face longitudinale du granule. Il existe des équipements conçus pour mesurer la résistance à la compression des granules ou des comprimés : Les testeurs du fabricant de granuleuses Kahl-Amandus utilisent un gros poinçon à bout arrondi pour écraser un granule logé dans une forme en V. La force appliquée est reliée à un ressort comprimé manuellement ou par un moteur électrique. Ces testeurs sont disponibles en versions portatives ou de laboratoire pour une plus grande précision. Ils sont principalement utilisés pour le contrôle de qualité en usine de

granulation. Le testeur de l'équipementier pharmaceutique Schleuniger fonctionne comme un étau, comprimant simplement le comprimé entre deux mâchoires à surface plane et lisse. Le testeur portatif Stokes, similaire au testeur Kahl, est spécifiquement adapté aux comprimés pharmaceutiques. Envisager l'utilisation d'un banc mécanique est possible pour déterminer les propriétés de résistance à la compression. Les normes ASTM D695 ou ISO604, qui définissent les propriétés de résistance à la compression des plastiques, peuvent servir de référence. Ces mesures peuvent fournir des indications sur la qualité de cohésion des particules obtenues dans le granule (Pietsch, 2008).

1.8.4 Densité en vrac ou masse volumique apparente des granules

La densité en vrac est déterminée en remplissant complètement un récipient de forme et de volume spécifique. Selon la méthode ASTM (E 873), le contenant utilisé est un cube d'un pied de côté. Pour la méthode européenne (EN 15103), le récipient est de forme cylindrique et présente un volume de 5 litres ou de 50 litres avec un rapport hauteur/diamètre compris entre 1,25 et 1,5. Le tassement du contenu est effectué en lâchant le récipient à plusieurs reprises depuis une hauteur spécifique : trois fois à 15 cm (6 pouces) selon la méthode ASTM et de même pour la méthode européenne. Une autre alternative en Amérique du Nord, proposée par l'association PFI, consiste à utiliser un contenant de 7,1 litres (1/4 pied cube) avec un tassement répète 25 fois en le lâchant depuis une hauteur de 2,5 cm (1 pouce).

2. APPROCHES MÉTHODOLOGIQUES

2.1 Objectifs et hypothèses

L'objectif principal de cette étude est d'optimiser les paramètres de granulation et améliorer les propriétés physiques et chimiques des granules fertilisants, en exploitant comme matières premières des résidus de l'industrie forestière, tels que les cendres de bois, le biochar, les boues mixtes, ainsi que des déchets agricoles tels que le fumier de poulet.

Pour parvenir à l'objectif principal, il est essentiel de fixer des objectifs spécifiques, indispensables et déterminants.

- Définir les plages de variation des paramètres de la granulation de fumier de poulet et des résidus de l'industrie forestière, ainsi que le paramètre optimal pour chaque résidu.
- Caractériser les résidus destinés à la granulation pour vérifier leur conformité aux normes environnementales et aux critères de qualité définis par le MDDELCC, en évaluant notamment leur composition et leur adéquation comme matières résiduelles fertilisantes.
- Analyser les propriétés mécaniques, telles que la durabilité et la densité des granules produits, afin de garantir leur qualité lors du transport et de la manutention.
- Évaluer l'influence de différentes quantités d'agent liant sur les propriétés mécaniques des granules, afin d'optimiser leur qualité.

Les hypothèses sur lesquelles se base cette étude sont :

- Il existe une plage spécifique de paramètres de granulation pour chaque type de résidu qui optimise l'efficacité de la granulation, en termes de qualité des granules.
- Les résidus pourraient présenter des concentrations élevées d'éléments métalliques, surpassant ainsi les limites fixées par les réglementations environnementales, du fait de la contamination par des substances chimiques dangereuses. En effectuant une analyse physico-chimique des résidus, il sera possible de vérifier leur adéquation avec les normes environnementales actuelles.

- Les granules ayant une densité et une durabilité optimales subiront moins de dommages et de pertes pendant le transport et la manutention.
- L'ajustement des proportions d'agent liant dans la formulation des granules aura un impact sur leurs propriétés mécaniques, permettant une optimisation de la durabilité et de la force de compression diamétrale des granules.

2.2 Aspect original et innovateur du projet

Ce projet de recherche s'inscrit dans l'initiative de l'engagement des industries dans le développement durable et l'innovation tout en respectant les normes environnementales. Les aspects originaux et innovateurs de cette étude sont les suivants :

- La production d'un biofertilisant à partir de divers résidus issus de l'industrie forestière, sans ajout des additifs chimiques, marque une innovation dans le cadre de l'économie circulaire. Cette démarche de revalorisation aligne parfaitement avec les directives du plan de gestion des déchets du Québec, illustrant une gestion responsable des ressources naturelles et des déchets industriels.
- Cette recherche identifie les conditions idéales pour les paramètres du processus de granulation, utilisant un mélange composé de fumier de poulet, cendres de bois, boues mixtes et biochar. Elle vise également à déterminer les ratios précis entre ces résidus, garantissant la production de granules de haute qualité.
- Cette recherche s'inscrit dans une démarche initiative tournée vers la durabilité et l'innovation, en proposant une solution concrète aux défis environnementaux actuels, en particulier la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) et la lutte contre les changements climatiques. En réutilisant efficacement les résidus de l'industrie forestière et les déchets pour la production de biofertilisants, non seulement elle diminue la nécessité de méthodes de disposition polluantes, mais elle contribue également à réduire la dépendance vis-à-vis des engrais chimiques, gros émetteurs de CO₂ lors de leur fabrication.
- L'incorporation de biochar dans les biofertilisants apporte une amélioration notable de la structure et de la fertilité du sol, et agit simultanément comme un réservoir de carbone durable.

2.3 Méthodologie générale

Le projet de recherche déploie une démarche méthodologique minutieuse pour définir et optimiser les paramètres de granulation en utilisant des résidus de fumier de poulet et de l'industrie forestière. Cette étude a été initiée par l'identification des plages optimales de variation pour les paramètres clés qui sont l'humidité, le ratio de compression, et la vitesse de rotation de la filière. Pour ce faire, une série de 13 expériences est mise en œuvre. Chaque paramètre est isolément varié, tout en maintenant les autres constants, pour une compréhension approfondie de leur impact individuel sur la granulation. Ensuite, afin d'identifier la valeur optimale de chaque paramètre, le plan d'expérience Box-Behnken a été appliquée menant ainsi 15 expériences supplémentaires.

Pour assurer la conformité avec les normes environnementales et les critères de qualité définis par le MDDELCC, les résidus destinés à la granulation ont été caractérisés en analysant leurs compositions en contaminants chimiques. Il sera judicieux de mentionner que cette étude se limite seulement sur la composition chimique en métaux lourds. Après avoir caractérisé les résidus, un plan d'optimisation de mélange envisage 9 compositions différentes a été déterminé en fonction des proportions des matières premières en se basant sur leurs teneurs en éléments nutritifs tels que l'azote, le potassium, et le phosphore. En outre, une analyse des propriétés physiques des granules produits, telles que la durabilité (essais de compression), l'hydrophobicité (évaluation au sein d'une chambre climatique LABOCON), et la densité (conformément à la norme ASTM E873), a été faite dans le but d'assurer leur qualité lors du transport et de la manutention. Finalement, une évaluation de l'impact de l'ajout de différentes quantités d'agent liant qui est la boue mixte sur les propriétés mécaniques des granules a été conçue pour optimiser leur qualité et performance. Cette étape du projet repose sur une analyse statistique en utilisant le logiciel Minitab en effectuant trois mesures pour déterminer chaque propriété.

2.4 Matériels

2.4.1 Matières premières

Quatre types de matières résiduelles fertilisantes ont été utilisées: les cendres de bois, les boues mixtes, le fumier de poulet et le biochar. Ces MRF ont été sélectionnées pour leur propriété et leur disponibilité, provenant respectivement des fermes et d'industries locales québécoises. Les cendres de bois utilisées ont été aimablement fournies par le producteur de panneaux de bois West Fraser à La Sarre, sous formes de cendres mélangées avec des copeaux de bois. Les boues mixtes ont été fournies par l'usine Kruger Wagayamack située à Trois-Rivières. Le fumier de poulet utilisé provient de la ferme Les Œufs d'Or située à Val-d'Or. Enfin, le biochar a été fourni par le Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI) à Rouyn-Noranda. Il a été obtenu par la pyrolyse de résidus de panneaux à base de bois.

2.4.2 Préparation des matières premières

Pour la préparation des matières premières, chaque type de résidu a été broyé à l'aide du broyeur à couteaux RETSCH (Allemagne), disponible dans le laboratoire de biomatériaux et en utilisant différentes grilles de passage afin d'obtenir la taille de particules souhaitée (Figure 2.1).



Figure 2.1 Broyeur à couteaux RETSCH du laboratoire biomatériaux à la Sarre

Une fois broyées, les résidus ont été séchées à l'aide d'une étuve. L'humidité a été mesurée par un analyseur d'humidité METTLER TOLEDO HB43-S pour garantir la teneur en humidité désirée pour chaque mélange avant granulation.

2.4.3 Fabrication des granules fertilisants

Les granules fertilisants ont été élaborés à l'aide de la granuleuse GEMCO, du laboratoire de biomatériaux à la Sarre. Cette machine a été conçue et mise en place par Belhadeh dans le cadre de son projet de maîtrise (Belhadeh, 2016). Elle est principalement composée d'un moteur de 5,5 kW qui fait tourner la filière grâce à un système d'engrenages. Le dispositif d'alimentation, composé d'une trémie et d'un convoyeur, achemine le mélange à granuler vers la zone de granulation. La chambre de granulation est constituée d'un chariot contenant l'axe de la filière ainsi que les rouleaux (Figure 2.2).

La machine est également équipée de capteurs de température et de vitesse qui sont connectés à un automate programmable pour la collecte et le traitement des données. Cet automate est relié à un ordinateur permettant de visualiser toutes les valeurs des paramètres de granulation. L'interface affichée sur l'écran de l'ordinateur est présentée dans la figure 2.3.



Figure 2.2 La granuleuse GEMCO avec ses différentes composantes

Il s'agit de l'interface de surveillance d'une granuleuse GEMCO de 5.5 kW, capable de produire 1.2 kg/min de granules. En plus, une représentation schématique montre les différents composants de la granuleuse : la trémie pour l'entrée des matériaux, le moteur, le système d'engrenages qui entraîne la filière, la chambre de granulation avec l'axe de la filière et les rouleaux. Il y a également des indicateurs pour la température, la vibration de la languette, la fréquence, etc.

L'ensemble de l'interface est disposé de manière à donner un aperçu rapide de l'état et des paramètres de fonctionnement de la granuleuse, permettant à l'opérateur la surveillance et l'ajustement des opérations en temps réel.

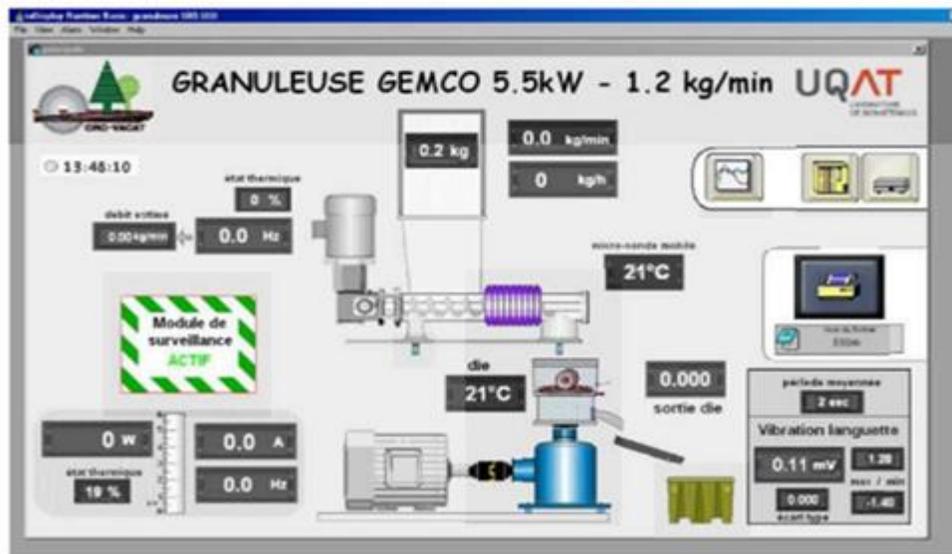


Figure 2.3 Vue de l'interface de conduite sur l'écran de l'ordinateur de la granuleuse

Des essais préliminaires en utilisant un mélange de 3 kg constitué de 70% de fumier de poulet, 10% de boues mixtes, 10% de cendres de bois et 10% de biochar ont été élaborés. Ces essais visent à identifier le diamètre de la filière adéquat qui permettra une production des granules de bonne qualité. Au cours de ces essais, deux filières ayant des diamètres de canaux différents ont été utilisées. La première a un diamètre de canaux de 3 mm et une longueur de 20 mm, tandis que la deuxième a un diamètre de 6 mm et une longueur de 36 mm. Les deux filières ont un ratio de compression qui est égal à 6. Les résultats préliminaires indiquent que les granules obtenus par la

filrière de diamètre de canaux plus étroits sont de qualité inférieure et présentent des fissures diamétrales notables. La cause semble être un manque de force de friction générée par les canaux étroits et la moindre longueur de compression. En revanche, l'emploi de la filière avec un diamètre de 6 mm a mené à la production de granules mieux formés et plus compacts, présentant une couleur plus sombre et une structure uniforme, comme on peut le voir dans la Figure 2.4. Ce choix de dimensions des filières permettrait d'investiguer l'influence de la longueur de la filière tout en maintenant un diamètre des canaux fixe soit d'une valeur de 6 mm. Les paramètres de granulation sont illustrés dans le tableau 2.1.



Figure 2.4 Aspect des granules avec deux diamètres de canaux différents (photo de gauche $d = 3$ mm et photo de droite $d = 6$ mm).

Le but des plans expérimentaux proposés est de déterminer les conditions de production permettant d'obtenir des granules répondant aux critères suivants :

- Avoir une durabilité et des propriétés mécaniques maximales afin de minimiser la dégradation en fines durant le transport et la manutention,
- Avoir une masse volumique suffisamment élevée pour garantir un coût avantageux en termes de transport et de pouvoir fertilisant, tout en réduisant la teneur en humidité,

- Réduire la perte de teneur en éléments fertilisants après la granulation pour obtenir un engrais de qualité supérieure.

Les paramètres d'expérimentation suivis durant les essais de granulation sont illustrés dans la figure 2.5

Tableau 2.1 Les paramètres de granulation (adapté de Belhadef, (2016))

Paramètres	Valeurs
Granulométrie du matériau	≥ 2 mm
Débit d'alimentation	20- 25 kg/h
Entrefer rouleau/filière	0 mm
Température dans les canaux	90 °C
Vitesse de rotation de la filière	5,6 tr/s
Puissance moteur	5,5 kW
Pression appliquée à l'entrée du canal	21 - 45 kN/cm ²

2.5 Plan d'expérimentation

2.5.1 Définition des facteurs-réponses

Selon les essais préliminaires, nous avons choisi de faire varier les paramètres d'entrée suivants :

- Le taux d'humidité du mélange avant granulation en pourcentage massique (%_{mass}) sur une base humide,
- La vitesse de rotation de la matrice en tr/s ou en Hz,
- Ratio de compression Longueur/Diamètre de la filière (L/D),
- La teneur de chaque résidu broyé en %_{mass} base humide.

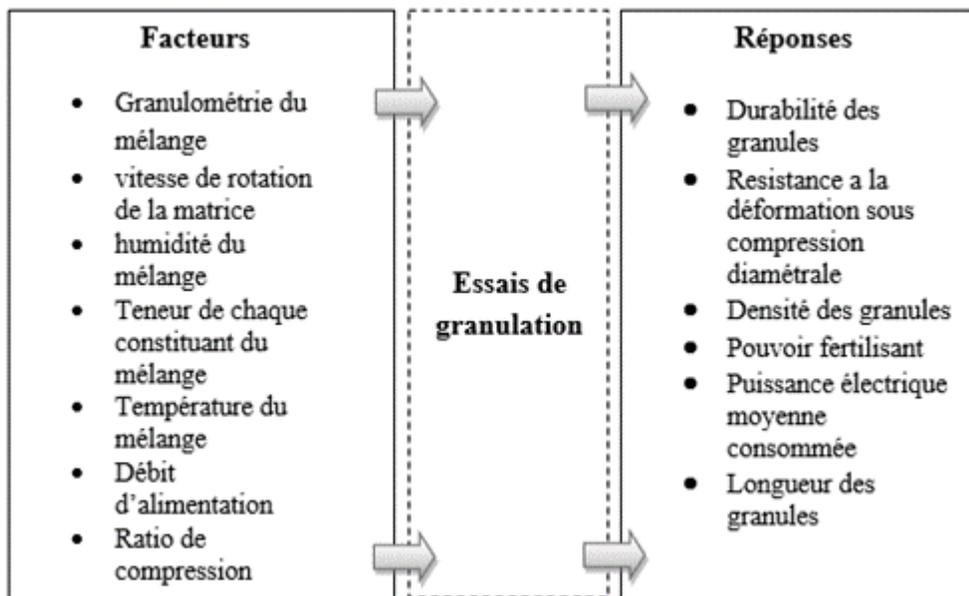


Figure 2.5 Les facteurs et les réponses des essais de granulation

En raison de la quantité limitée de résidus disponibles ou en raison des contraintes techniques, les variables ci-dessous sont maintenues constantes :

- Une distribution granulométrique,
- Une température du mélange,
- Un débit d'alimentation,
- Un entrefer d'une valeur nulle.

2.5.2 Dispositifs expérimentaux

Le processus expérimental a été subdivisé en trois parties qui seront détaillés dans les trois paragraphes suivants :

❖ Expérience à facteur unique

Trois paramètres ont été sélectionnés à savoir la teneur en humidité du mélange, la vitesse de rotation de la matrice et le ratio de compression, en tant que facteurs uniques d'expérimentation. Chacune de ces variables a été testé de manière isolée afin d'analyser son impact sur la durabilité, la résistance à la compression diamétrale, la densité et l'hydrophobicité des granules produits et pour définir des plages

optimales de ces paramètres. Pour l'humidité, les tests ont été réalisés à des niveaux de 10, 12.5, 15, 17.5 et 20%, la vitesse de compression a été testée avec des fréquences de 30, 40, 50, 60 et 70 Hz et le ratio de compression L/D a été testé à 3, 6 et 8. Les paramètres de granulation de base sont une teneur en humidité de 15%, une vitesse de compression de 50 Hz et un ratio de compression égal à 6. La composition du mélange employées pour ces expériences est la même utilisé dans les essais préliminaires (70% fumier de poulet, 10% cendres, 10% biochar, 10% boues mixtes). Le tableau 2.2 résume les conditions opératoires des expériences à facteurs uniques.

Tableau 2.2 Expériences à facteurs uniques

Facteur testé	Conditions opératoires		
	Humidité (%)	Vitesse de rotation (Hz)	Ratio de compression (L/D)
Humidité	10, 12,5, 15, 17,5, 20	50	6
Vitesse de rotation	15	30, 40, 50, 60, 70	6
Ratio de compression	15	50	3, 6, 8

❖ Plan Box-Behnken

Un plan d'optimisation de type Box Behnken a été choisie afin d'étudier les facteurs susceptibles d'influencer les propriétés mécaniques des granules produits basée sur les résultats des expériences à facteur unique. L'humidité (X1), la vitesse de rotation de la matrice (X2) et le ratio de compression (X3) ont été identifiés comme variables d'entrée. Les niveaux de ces facteurs sont illustrés dans le tableau 2.3. La durabilité (Y1), la résistance à la compression diamétrale (Y2), la densité (Y3), et l'ECM (Y4) ont été sélectionnées comme variables de sorties ou de réponse.

Ce plan expérimental conçu pour la méthodologie de surface de réponse est considéré plus efficace et plus puissant que d'autres plans tels le plan factoriel complet à 3 niveaux, car il vise à déterminer un meilleur réglage des facteurs avec un nombre

minimal d'essais, grâce à son modèle intégrant des termes au carré, des produits de deux facteurs et des termes linéaires. La matrice d'expérience a été élaborée à l'aide du logiciel MiniTab Statistical Software (MiniTab Inc.). Les combinaisons d'expériences à réaliser pour établir les conditions optimales sont présentées dans le tableau 2.3.

❖ Plan d'optimisation pour mélange

La deuxième partie a été réalisée selon un plan de mélange à trois facteurs. Ces facteurs sont la teneur en fumier de poulet, la teneur en boues mixtes, et la teneur en cendres de bois et de biochar mélangés ensemble. La matrice d'expérience est présentée dans le tableau 2.4 : Les granules ont été fabriqués en utilisant les paramètres de granulation qui ont été optimisés précédemment.

Tableau 2.3 Matrice d'expériences du plan Box-Behnken

N ° Expérience	Humidité (%)	Vitesse de rotation (Hz)	Ratio de compression
1	12,5	40	6
2	17,5	40	6
3	12,5	60	6
4	17,5	60	6
5	12,5	50	3
6	17,5	50	3
7	12,5	50	8
8	17,5	50	8
9	15,0	40	3
10	15,0	60	3
11	15,0	40	8
12	15,0	60	8
13	15,0	50	6
14	15,0	50	6
15	15,0	50	6

Tableau 2.4 Matrice d'expérience du plan de mélange à trois facteurs

Mélange	Composition sur base humide		
	Fumier	Boues mixtes	Cendres
M1	0,5	0,3	0,2
M2	0,5	0,2	0,3
M3	0,7	0,1	0,2
M4	0,6	0,1	0,3
M5	0,58	0,17	0,25
M6	0,54	0,24	0,22
M7	0,54	0,19	0,27
M8	0,64	0,14	0,22
M9	0,58	0,14	0,28

2.6 Méthode de caractérisation des propriétés des résidus et des granules

2.6.1 Caractérisation des propriétés des matières résiduelles

❖ Caractérisations physicochimiques

Les propriétés des matières résiduelles utilisées (fumier de poulet, boues mixtes, cendres de bois et biochar) qu'ont été caractérisés sont : la teneur en matière sèche, la teneur en matière organique, le pourcentage de P_2O_5 , le pourcentage de K_2O , la teneur en métaux extractibles et le pouvoir neutralisant. L'importance de ces analyses de caractérisation réside tout d'abord dans la conformité de ces résidus aux normes québécoises pour être qualifiés comme Matières Résiduelles Fertilisantes et dans le calcul des doses d'épandage appropriées. En deuxième lieu, elles permettent d'évaluer le pouvoir fertilisant de chaque MRF avant et après la granulation. Ces analyses ont été réalisées au sein du laboratoire GREB (Groupe de Recherche en Environnement et Biotechnologie) du Cégep de Rivière-du-Loup. La matière sèche (MS) et la matière sèche volatile (MSV) ont été déterminées à l'aide de la méthode gravimétrique, permettant ensuite de calculer la matière sèche volatile humide (MSV humide) puis le carbone organique total (COT) selon les deux équations suivantes :

$$\text{MSV humide (\%)} = \frac{MS \times MSV}{100} \quad (2.1)$$

$$\text{COT (\%)} = \frac{10 \times 1000 \times \text{MSV humide}}{2} \quad (2.2)$$

Ensuite, une digestion de la matière organique a été réalisée afin d'analyser toutes les composantes présentes dans l'échantillon par spectrophotométrie, en utilisant les méthodes Hach. La teneur en azote totale a été évaluée en utilisant la méthode de Kjeldahl, qui consiste à additionner les teneurs en nitrate, nitrite et azote total Kjeldahl (NTK) comme le montre la formule suivante :

$$N_{\text{tot}} = \text{nitrate} + \text{nitrite} + \text{NTK} \quad (2.3)$$

L'analyse des teneurs en phosphore (P) et en potassium (K), ainsi que l'analyse des métaux, ont été réalisées par spectrophotométrie au plasma. Le pouvoir neutralisant (PN), qui exprime la capacité d'un produit à neutraliser, est exprimé en pourcentage d'équivalent en carbonate de calcium (ÉCC). L'analyse a été faite en se basant sur la méthode de référence du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Les méthodes de caractérisation utilisées sont précisées au tableau 2.5.

Tableau 2.5 Paramètres mesurés et méthodes de caractérisation

Propriétés	Méthodes
Matière sèche/ matière sèche volatile	Méthode gravimétrique no. Ma.100-s.t.1.1 (CEAEQ, 2017)
Carbone organique total COT (mg/L)	Équation 2.2 (Hébert, 2015)
Azote ammoniacal N-NH ₄ (mg/L)	Méthode Hach - 8038
Nitrate N-NO ₃ (mg/L)	Méthode Hach -10206
Nitrite N-NO ₂ (mg/L)	Méthode Hach-8153
Métaux extractibles	Spectrométrie à plasma, MA.200-Mét.1.2. (CEAEQ, 2010)
P ₂ O ₅ et K ₂ O	Spectrométrie à plasma
Alcalinité totale (mg/l CaCO ₃)	Méthode titrimétrique automatisée, MA.315 – Alc-Aci 1.0. (CEAEQ, 2016)

❖ Propriétés thermiques

L'analyse des propriétés de dégradation thermique a été réalisée à l'aide de l'analyseur thermogravimétrique TGA, modèle Q50 de TA Instruments, NewCastle, États-Unis, installé dans le laboratoire des biomatériaux de l'UQAT (Figure 2.6). Cet appareil permet de mesurer la perte de masse en fonction de la température et/ou du temps. Un échantillon pesant environ 15 ± 3 mg est chauffé dans une plage de températures allant de 30 à 800°C, avec un taux de montée en température de 10°C/min. Pour éviter toute réaction entre le matériau et l'atmosphère, un gaz inerte est utilisé dans le four.



Figure 2.6 Appareil d'analyse thermogravimétrique (TA instrument, modèle Q50)

❖ Chimie de surface

L'analyse de la chimie de surface des MRF a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec un accessoire ATR (montage de réflexion totale atténuée) (Figure 2.7). Ce dispositif permet de caractériser différents types d'échantillons, indépendamment de leur état physique. La méthode repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet d'identifier les groupements moléculaires présents en mesurant l'absorption du rayonnement lorsque l'énergie du faisceau correspond à la vibration des molécules, ce qui entraîne une diminution de l'intensité du rayonnement réfléchi ou transmis. En se référant à la littérature, les molécules peuvent être identifiées à partir de leurs bandes d'absorption. L'intensité transmise est ensuite convertie en un spectre FTIR de la surface, affiché

sur un ordinateur. Les spectres sont enregistrés dans la plage de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et 64 scans.



Figure 2.7 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier de l'UQAT (Shimadzu IR Tracer-100, Kyoto, Japon)

2.6.2 Caractérisation des propriétés des granules

❖ Pouvoir fertilisant

Pour optimiser le pouvoir fertilisant des granules, des analyses ont été effectuées concernant leur teneur en azote, en phosphore et en potassium. De plus, le rapport C/N a été évalué pour déterminer la proportion de carbone par rapport à l'azote présente dans les granules. Un rapport C/N élevé entraîne une décomposition plus lente de la matière organique, tandis qu'un rapport C/N trop faible peut provoquer une immobilisation de l'azote. Ces essais de caractérisation ont été réalisés dans le laboratoire GREB en utilisant la même méthodologie d'analyse que celle appliquée aux matières premières.

❖ Durabilité des granules

La méthode Pfast (caisson tournant) décrite dans la norme ISO 17831 est utilisée pour évaluer la durabilité des granules fertilisants. Environ 500 g ($M_{\text{introduite}}$) de granules tamisés à 3 mm sont introduits dans le caisson (Figure 2.7). Le caisson doit tourner à une vitesse de 50 ± 2 tr/min et effectuer 500 rotations. Une fois les rotations terminées,

le contenu du caisson est récupéré, tamisé à nouveau, puis pesé ($M_{\text{récupéré}}$). La différence de masse entre les granules récupérés et la masse initiale correspond à la masse de fines produites par abrasion.

L'équation 2.4 permet de calculer l'indice ou le pourcentage de durabilité des granules (PDI- Pellet Durability Index) :

$$PDI(\%) = 100 \times \frac{M_{\text{récupéré}}}{(M_{\text{introduite}})} \quad (2.4)$$

❖ Hydrophobicité des granules

L'hydrophobicité est une propriété physique qui décrit la capacité d'un matériau ou d'une substance à repousser ou à résister à l'eau. Les matériaux présentant cette caractéristique ont une tendance naturelle à repousser l'eau. Cette propriété est exprimée par sa teneur en humidité à l'équilibre (Equilibrium Moisture Content ECM). Plus l'ECM est faible, meilleure est l'hydrophobicité des granules.

La mesure de l'ECM se fait à l'aide de la chambre climatique LABOCON, Inde, située au Laboratoire de Chimie, microscopie et rhéologie des matériaux à l'UQAT (Figure 2.8), où les granules sont placés dans un environnement contrôlé avec une humidité relative comprise entre 82 et 84 %, à une température de 24 à 25 °C (Yu *et al.*, 2021) Les paramètres de conditionnement des granules avant les tests de mesure de la teneur en humidité à l'équilibre (ECM) sont cruciaux pour garantir la précision et la reproductibilité des résultats. Les granules sont conditionnés à une température constante de 24-25 °C et une humidité relative intermédiaire de 50-60 % pendant 24 à 48 heures. Le calcul de l'ECM s'effectue selon l'équation 2.5 :

$$ECM = \frac{M - M_i}{M} \times 100 \quad (2.5)$$

M_i : Masse initiale des granules
 M : Masse finale des granules



Figure 2.8 Chambre environnementale LABOCON avec une plage de température de 10 à 85°C et une plage d'humidité de 20% à 98% RH.

❖ Test de compression diamétrale

Le banc d'essai de compression modèle BT1-FR100THW (2009) de Zwick/Roell (Allemagne) est disponible au Laboratoire de Caractérisation du bois et des biomatériaux à l'UQAT. Il est équipé de deux plateaux de compression, comme indiqué dans la figure 2.9. Le capteur de force monté peut mesurer jusqu'à 100 kN avec une résolution de 1 N. La traverse offre une précision de déplacement d'environ 1 μm . Les données de force et de déplacement sont enregistrées à l'aide du logiciel TestXpert II de Zwick/Roell, qui permet de visualiser les courbes contraintes-déformations, d'effectuer des analyses graphiques, ainsi que de réaliser des statistiques descriptives.

Selon l'étude de Belhade (2016), les paramètres du test de compression à déterminer sont les suivants :

- Le mode de compression à choisir : soit à vitesse constante (déplacement des disques de compression en mm/s) soit en contrôlant la force appliquée (déplacement des disques tout en maintenant une augmentation linéaire de la force spécifiée en N/s).
- La valeur de la vitesse de déplacement ou l'augmentation de la force à considérer pour obtenir des mesures représentatives et fiables.

Les paramètres opératoires retenus sont une vitesse de charge contrôlée à 75 N/s après une approche lente des disques de compression (la charge contrôlée est

déclenchée après avoir atteint une résistance mesurée de 5 N au capteur). Les mesures sont effectuées par groupe de 5 granules de 20 mm pour des raisons de rapidité et de précision du capteur, qui a été étalonné et validé pour des forces allant de 1000 N à 100 kN. Pour estimer la résistance à la déformation élastique, nous effectuons un calcul simple de la pente linéaire de la courbe entre les positions 200 μm et 500 μm , correspondant à une déformation élastique de 0,3 mm. Le résultat de l'essai est obtenu en prenant la moyenne des pentes calculées à partir de 3 à 4 essais.

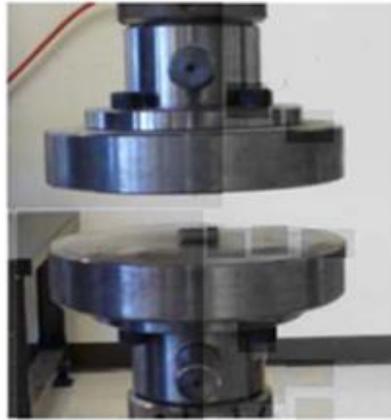


Figure 2.9 Mesure de la déformation sous compression diamétrale

3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Chimie de surface et stabilité thermique des résidus et des granules

3.1.1 Chimie de surface

La Figure 3.1 présente les spectres d'absorption FTIR du biochar, des boues mixtes, du fumier de poulet et des cendres de bois. Le spectre du biochar (courbe a) révèle plusieurs pics caractéristiques, indiquant la présence de différents groupes fonctionnels. Le pic observé à $2\,542\text{ cm}^{-1}$ correspond à une bande aliphatique d'étirement C–H. Le pic à $2\,156\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux liaisons triples d'alcyne ($\text{C}\equiv\text{C}$). À $1\,735\text{ cm}^{-1}$, un pic significatif est détecté, typique des groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$), souvent liés à des acides carboxyliques. Le pic à $1\,658\text{ cm}^{-1}$ indique la présence de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, associées à des composés aromatiques. La bande située entre 929 cm^{-1} et 771 cm^{-1} correspond aux déformations hors du plan C–H. Enfin, le pic à 659 cm^{-1} est lié à des vibrations de liaison métal-oxygène (M–O). Ces résultats confirment la présence de groupes $-\text{COOH}$ sur la surface du biochar. Une partie des groupes $-\text{COOH}$ provient du groupe fonctionnel initial des résidus de biomasse eux-mêmes, et une autre partie est générée sur la surface du biochar en raison de la décomposition des macromolécules organiques contenant de l'oxygène à haute température. Le spectre FTIR des boues mixtes révèle une richesse en groupes fonctionnels. Le pic à $3\,359\text{ cm}^{-1}$ indique la présence de groupes hydroxyles (OH). Les pics à $2\,920\text{ cm}^{-1}$ et $1\,435\text{ cm}^{-1}$ montrent la présence de chaînes aliphatiques C–H. Les bandes à $1\,197\text{ cm}^{-1}$, $1\,103\text{ cm}^{-1}$ et $1\,033\text{ cm}^{-1}$, attribuées aux étirements des groupes C–O, indiquent la présence de polysaccharides. Enfin, les pics à 702 cm^{-1} et 551 cm^{-1} peuvent être associés à des structures aromatiques ou minérales, fournissant un aperçu des caractéristiques complexes des boues mixtes (El Ouaquodi *et al.*, 2014). Pour les cendres de bois (courbe c), le spectre présente plusieurs pics caractéristiques. Le pic à $3\,348\text{ cm}^{-1}$ indique la présence de groupes hydroxyles associés à des liaisons O–H. Le pic à $2\,920\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux vibrations d'étirement C–H des chaînes aliphatiques. Le pic à $1\,610\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation $\text{C}=\text{O}$, suggérant la présence de composés carbonylés. Le pic à $1\,244\text{ cm}^{-1}$ est associé aux vibrations d'étirement C–O, des composés polysaccharidiques. Enfin,

le pic à 559 cm^{-1} pourrait indiquer des vibrations des composés minéraux (Eliche-Quesada *et al.*, 2017). Concernant le fumier de poulet, son spectre de la courbe d montre un pic à 3325 cm^{-1} qui révèle la présence de groupes hydroxyles, liés à des composés organiques. Le pic à 2908 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement C-H des hydrocarbures aliphatiques. Le pic à 1639 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation C=O, indiquant la présence de carbonyles ou de composés aromatiques. Les pics à 1408 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} sont liés respectivement aux vibrations de déformation C-H et d'étirement C-O, suggérant la présence de polysaccharides. Les bandes à 871 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 705 cm^{-1} , et 536 cm^{-1} indiquent la présence de composés minéraux (Marouani, 2020).

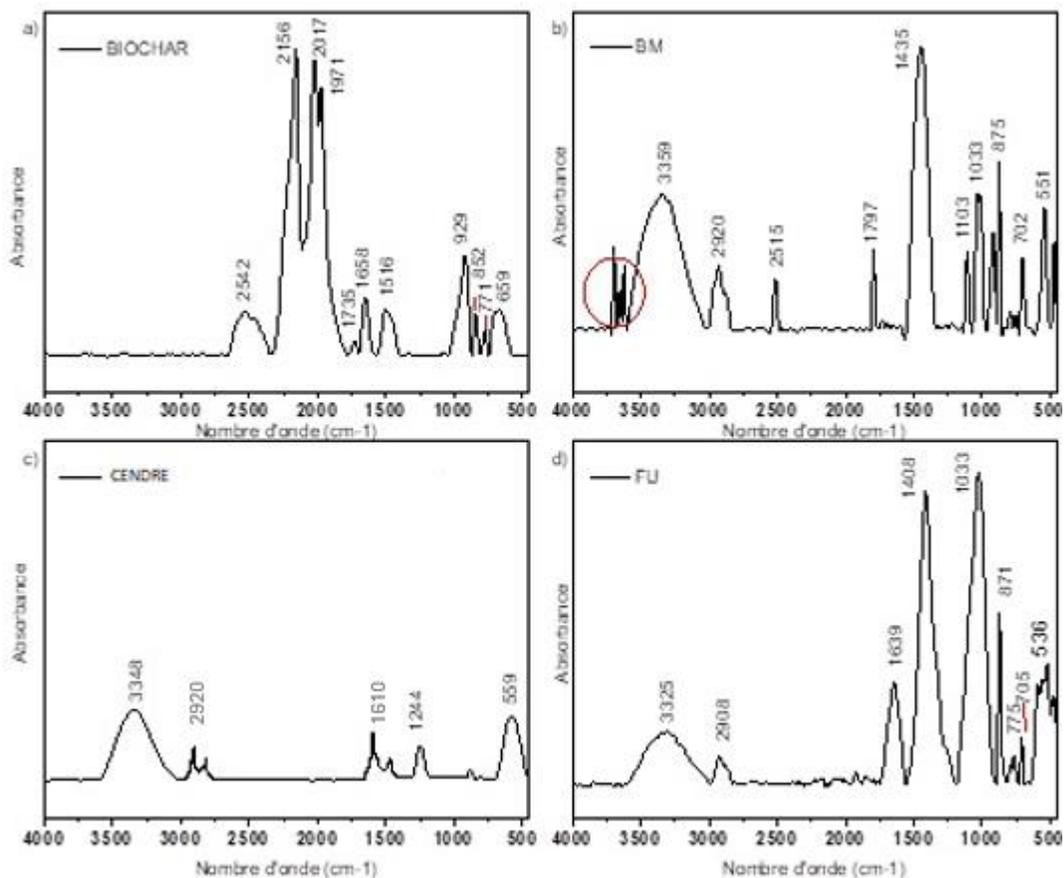


Figure 3.1 Spectre FTIR des résidus utilisés pour la granulation

3.1.2 Stabilité thermique

La figure 3.2 présente les courbes thermogravimétriques (DTG) des résidus utilisés pour la granulation, notamment les boues mixtes (courbe a), le biochar (courbe b), le fumier de poulet (courbe c) et les cendres de bois (courbe d).

Pour les boues mixtes (courbe a), quatre régions ont été observées autour de 20–40 °C, 40–343 °C, 343–514 °C, et 514–600 °C. La première région est due à la perte d'eau, tandis que les deuxième et troisième région sont attribuées à la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose. La quatrième région est due à l'oxydation de la lignine.

Concernant le fumier de poulet (courbe c), cinq régions ont été identifiées autour de 25–160 °C, 160–326 °C, 326–412 °C, 412–475 °C et 475–600 °C. Les première et deuxième régions sont attribuées à la perte d'eau (Shamsuddin *et al.*, 2014). Selon la littérature, l'hémicellulose commence à se décomposer dans une plage de température comprise entre 220 et 330 °C, tandis que la cellulose se décompose entre 300 et 400 °C. En revanche, la décomposition thermique de la lignine s'étend sur une large plage de températures (150–900 °C). Ainsi, les troisième et quatrième régions sont principalement dues à la décomposition thermique de l'hémicellulose/cellulose et à la décomposition des protéines, de l'amidon et des parois cellulaires microbiennes (Qiao *et al.*, 2019). Par ailleurs, la quatrième région est due à l'oxydation de la lignine. La dernière région a été attribuée à la décomposition des sels inorganiques, oxalates, carbonates, sulfures, chlorates et sulfates, en plus de la combustion du charbon (Tibola *et al.*, 2020).

La courbe DTG du biochar (courbe b) présente deux régions : une première région entre 30 et 322 °C, due à une petite quantité d'eau qui a été perdue, et une deuxième correspondant à la phase principale de décomposition du CaCO₃ et d'autres macromolécules à longues chaînes. De petites molécules gazeuses, telles que le CO₂, se sont échappées, entraînant une grande perte de masse du biochar, les résidus étant principalement constitués de carbone fixe et de cendres (Zhang *et al.*, 2018).

Concernant les cendres de bois (courbe d), la courbe montre une région de température entre 30 et 200 °C, due à une légère perte de masse causée par l'eau adsorbée à la surface des particules. À 350 °C, il y a une perte de masse à cause des composés volatils (Fernandes *et al.*, 2016). Entre 200 et 600 °C, la perte de masse est expliquée par la libération de matière organique et d'éléments non brûlés, tels que le carbone résiduel, ainsi que par l'élimination de l'eau structurale (Modolo *et al.*, 2015).

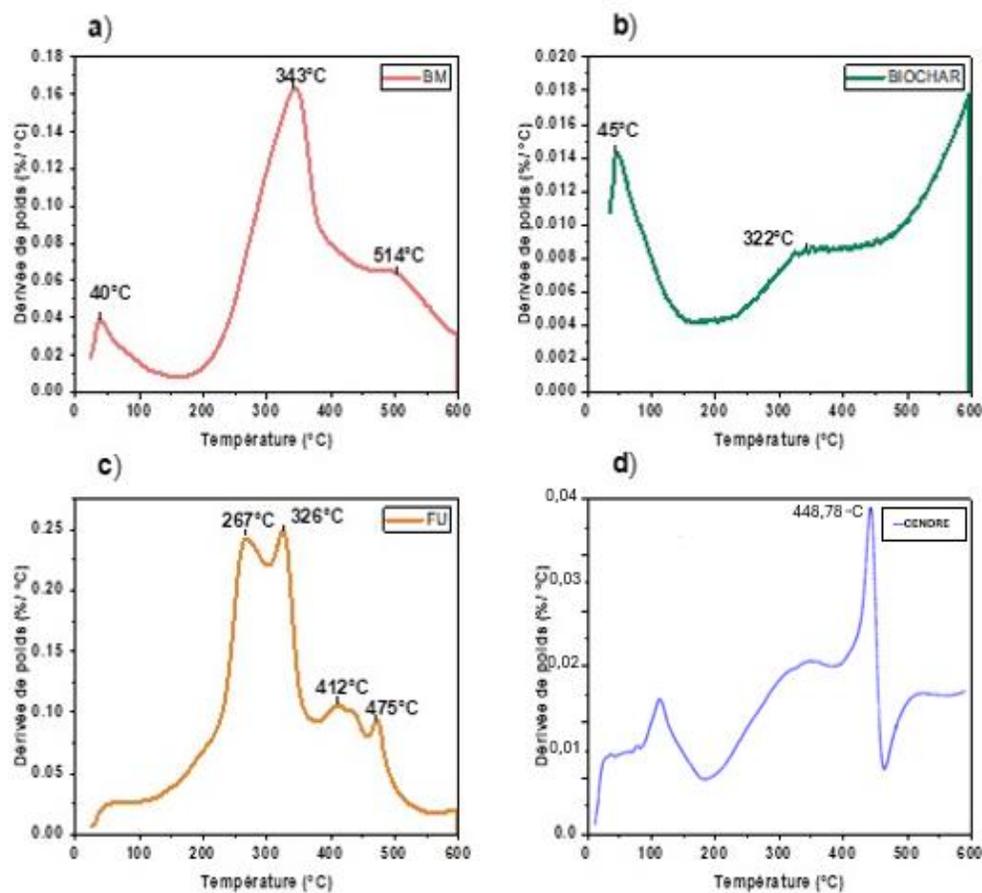


Figure 3.2 Courbes thermogravimétriques (DTG) des résidus utilisés pour la granulation

La figure 3.3 présente les courbes thermogravimétriques (DTG et TGA) d'un même mélange de granules séchés à trois températures différentes, à savoir 25 °C, 65 °C et 85 °C. Les résultats montrent que la perte de masse est plus faible pour les échantillons séchés à une température plus élevée (85 °C) par rapport à ceux séchés à des températures plus basses (65 °C et 25 °C). Cette observation indique que les granules séchés à 85 °C possèdent une meilleure stabilité thermique. Cela peut être attribué à une évaporation plus complète de l'eau résiduelle à des températures plus élevées, ainsi qu'à une consolidation accrue des particules. Ces processus diminuent la quantité de matière volatile pouvant se décomposer ou s'évaporer ultérieurement. À une température de séchage plus élevée, l'augmentation de la fluidité des particules facilite leur pénétration dans les pores du biochar (Yu *et al.*, 2021). Cette imprégnation plus uniforme et profonde contribue à une réduction de la perte de masse en limitant l'évaporation des composés volatils et la décomposition thermique des composants internes. En effet, la meilleure intégration des composants, tels que le fumier de poulet, les boues mixtes ou les cendres de bois, dans les pores du biochar crée une structure plus compacte et stable.

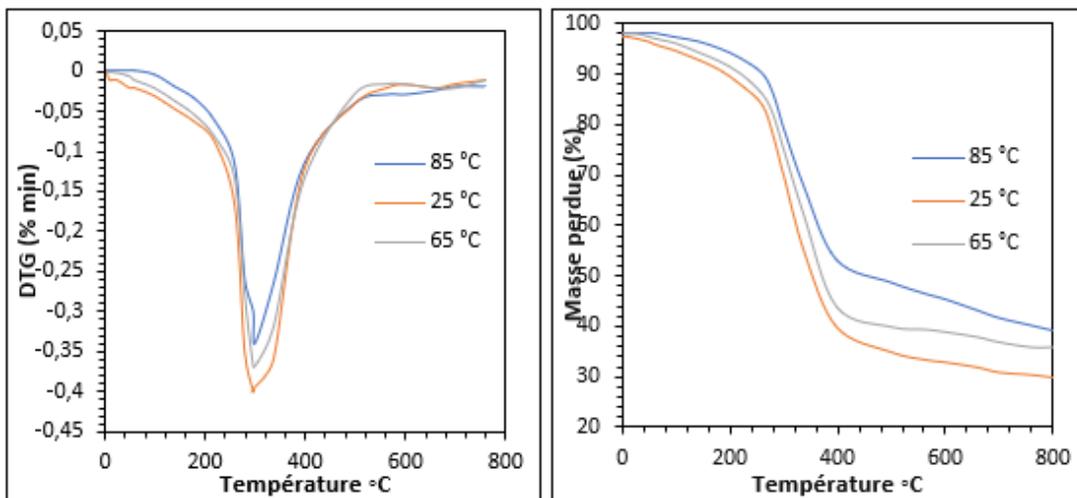


Figure 3.3 Courbes thermogravimétriques (DTG et TGA) des granules séchés à différentes températures

3.2 Caractérisation chimique des matières premières utilisées

Le tableau 3.1 présente les résultats d'analyse des éléments nutritifs et des éléments traces métalliques des MRF dans cette étude. L'objectif de ces analyses est de vérifier si les résidus contiennent les nutriments nécessaires à la production de granules avec un bon pouvoir fertilisant et de s'assurer que ces résidus sont conformes aux critères établis par le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques du Québec (MDDELCC) en termes de teneurs en contaminants chimiques.

Les analyses des éléments nutritifs montrent que le fumier de poulet se distingue par une riche teneur en azote (2,99%), en phosphore (2,23%) et en potassium (3,52%), ce qui le rend idéal comme composant principal d'un mélange de granulation grâce à son potentiel fertilisant élevé, ainsi par son ratio C/N faible (8,93) qui favorise une minéralisation rapide. Les boues mixtes, bien qu'ayant une teneur plus faible en azote (1,16%), phosphore (0,26%) et potassium (0,12%), pourraient être utilisées comme agent liant entre les particules durant la granulation (Koubaa et Migneault, 2013). Les cendres de bois apportent un complément significatif en potassium (3,18%), malgré leur faible teneur en azote (0,22%) et un ratio C/N extrêmement élevé (52,59), ce qui concorde avec les études de Koubaa et Migneault. (2013). Cette même étude confirme que les teneurs en nutriments des cendres de bois sont légèrement inférieures aux valeurs cibles établies par le guide (RecAsh, 2006), impliquant la nécessité d'ajouter d'autres matières résiduelles fertilisantes (MRF) pour renforcer la fertilité des cendres de bois. Enfin, le biochar à base de panneaux en bois reconstitué, avec une teneur élevée en azote (2,77%) et un ratio C/N modéré (15,81), présente une bonne source d'azote pour le sol et les plantes et pourrait améliorer la rétention des nutriments et la structure du sol (Hachicha *et al.*, 2023).

Tableau 3.1 Caractérisation chimiques des matières résiduelles utilisées

	Fumier de poulet	Boues mixtes	Cendres de bois	Biochar	Teneurs limites	
Propriétés					C1	C2
pH	7,96 ± 0,01	8,06 ± 0,21	10,18±0,17	8,50 ± 0,10		
COT (%)	26,71	19,38	11,57	43,81		
N total (%)	2,99 ± 0,00	1,16 ± 0,00	0,22 ± 0,02	2,77 ± 0,05		
C/N	8,93± 0,00	16,7 ± 0,00	52,59±0,00	15,81±0,00		
Phosphore (%)	2,23 ± 0,09	0,26 ± 0,01	0,66 ± 0,01	-		
Potassium (%)	3,52 ± 0,50	0,12 ± 0,00	3,18 ± 0,43	0,36 ± 0,00		
Magnésium (%)	0,67 ± 0,02	0,20 ± 0,00	3,18 ± 0,43	0,33 ± 0,00		
Calcium (%)	11,7 ± 0,4	18,2 ± 1,1	13,4 ± 0,8	1,2 ± 0,0		
Fer (%)	0,09 ± 0,00	0,20 ± 0,00	1,40 ± 0,03	0,30 ± 0,00		
Manganèse (%)	0,057	0,09	0,17	0,052		
Cuivre (mg/kg)	0,015	0,001	0,004	0,002	400	1000
Cadmium (mg/kg)	-	6,77 ± 0,06	-	-	3	10
Cobalt (mg/kg)	1,50 ± 0,06	-	11,26±0,28	-	34	150
Chrome (mg/kg)	1,61 ±0,03	13,70±0,18	69,36±1,38	39,70±0,13	210	1000
Nickel (mg/kg)	4,19 ± 0,04	5,16 ± 0,08	10,62±0,65	60,74±0,37	62	180
Molybdène (mg/kg)	10,4 ± 0,2	7,8 ± 0,0	-	18,1 ± 0,2	10	20
Zinc (mg/kg)	507,7 ± 1,8	121,9 ± 8,4	610,8±11,2	285,5±26,4	700	1850

Les courbes présentées dans la figure 3.4 comparent les teneurs en contaminants chimiques des matières résiduelles utilisées dans cette étude avec les critères environnementaux établis par le MDDELCC (Hébert, 2015). La comparaison est limitée à la catégorie 1, la moins stricte, car les teneurs en contaminants chimiques des résidus sont très faibles par rapport à la catégorie C2 (Tableau 3.1), la plus stricte. Les résultats indiquent que les teneurs en contaminants chimiques des résidus se situent en dessous de la limite C1, à l'exception de la teneur en molybdène dans le fumier de poulet et le biochar, qui dépasse légèrement cette limite mais demeure considérablement faible par rapport à la limite C2. On en déduit que ces MRF peuvent

être employés comme amendements pour le sol et les plantes sans aucun risque de contamination.

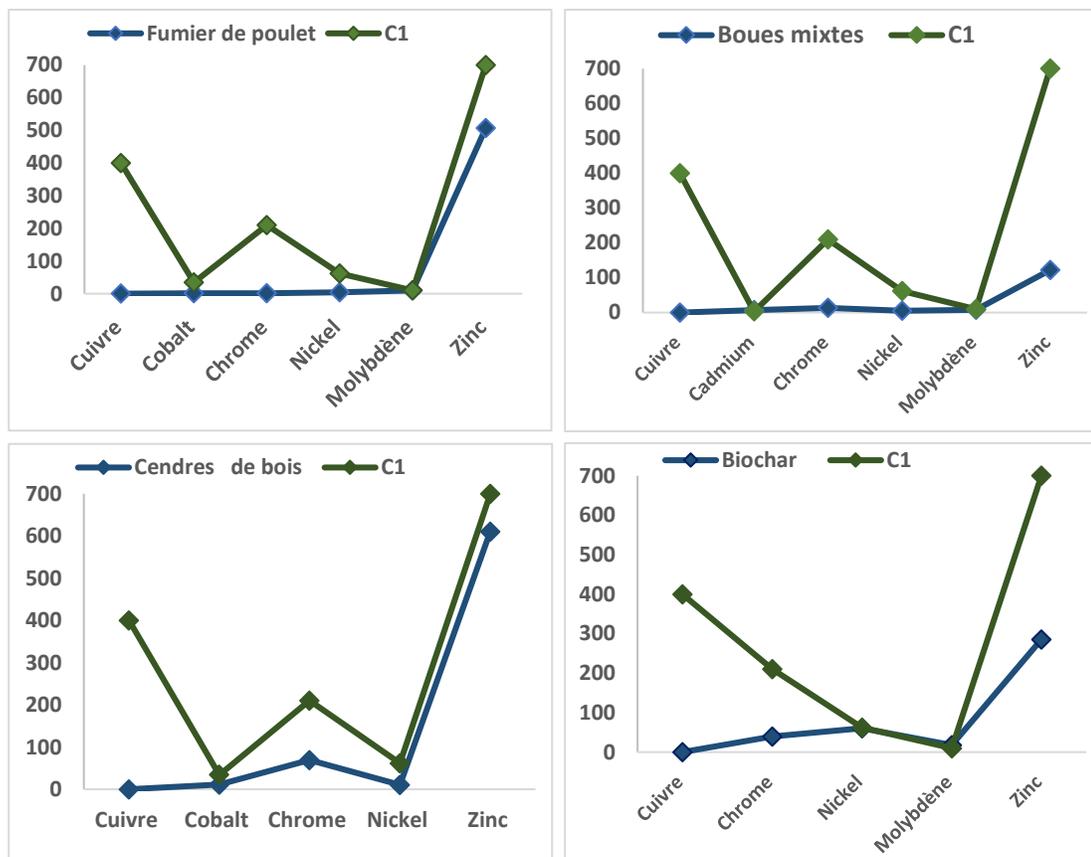


Figure 3.4 Comparaison des teneurs en contaminants des résidus avec les limites établies par le MDDELCC

3.3 Effets des facteurs étudiés sur les propriétés des granules

3.3.1 Effet de la teneur en humidité

La teneur en humidité du mélange à granuler est considérée comme l'un des facteurs les plus importants influençant la qualité des granules. La surface de contact pourrait être augmentée en augmentant la teneur en eau de la matière première, ce qui transforme l'eau en un liant avec des liaisons hydrogène qui peuvent améliorer son agrégation (Samuelsson *et al.*, 2012). La figure 3.5 met en évidence une tendance significative : la durabilité, la résistance à la compression diamétrale, la densité et l'hydrophobicité augmentent dans la plage d'humidité allant de 10 à 15%. Cependant,

dans la fourchette de 15 à 20%, ces caractéristiques montrent une diminution. Les meilleures propriétés sont obtenues avec une humidité de 15%.

Pendant le processus de granulation, la surface des granules était lisse et uniforme lorsque la teneur en eau se situait entre 12,5 et 17,5 %. La résistance à la compression diamétrale des granules a augmenté lorsque la teneur en humidité est passée de 10 à 15 % (Figure 3.5). Ce phénomène pourrait être attribué au remplissage de l'espace entre les particules par l'eau, ce qui a engendré une surface de liaison plus grande. Cette expansion de la surface de liaison a favorisé une meilleure adhérence et compaction des particules (Huang *et al.*, 2017). Cependant, une fois que la teneur en humidité dépasse les 15%, il y a formation d'une couche épaisse générée par les molécules d'eau qui n'a pas pu être absorbée à la surface des particules. Cette couche entrave la compaction des particules et par conséquent diminue la résistance à la compression diamétrale des granules.

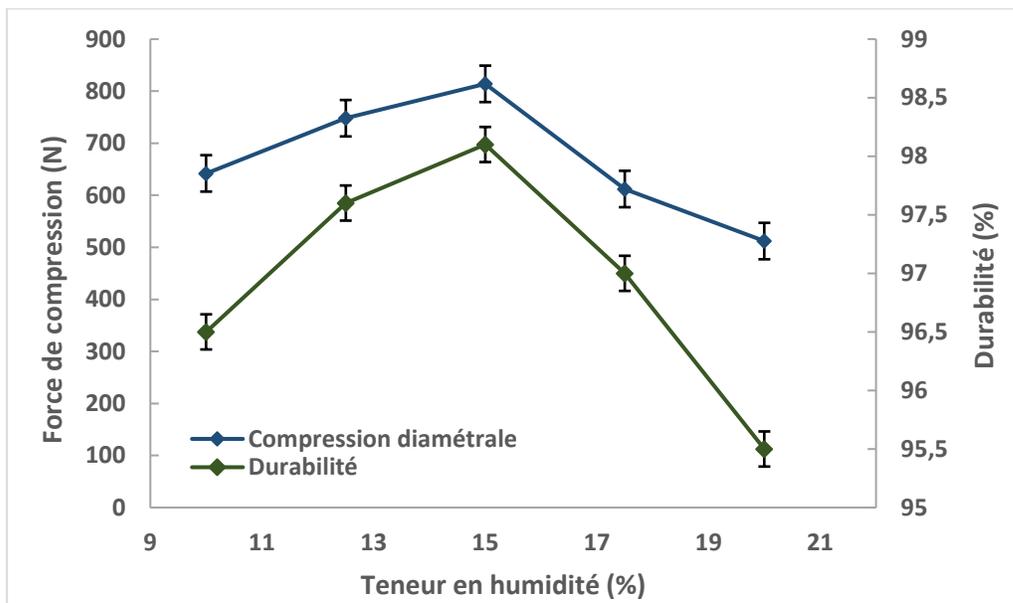


Figure 3.5 Effet de l'humidité sur la force de compression diamétrale et durabilité

Une teneur en humidité appropriée est essentielle pour assurer une bonne granulation. Si le matériau est trop sec, il peut ne pas s'agglomérer correctement, conduisant à la désintégration des granules. Cependant, si le matériau est trop humide, les granules peuvent être trop mous et se dégradent. Il est notable que pour

les deux courbes présentées, la force de compression ainsi que la durabilité augmente avec l'augmentation de la teneur en humidité jusqu'à présenter un pic en une teneur en humidité de 15%. Cette augmentation progressive de la durabilité pourrait être associée aux liaisons favorisées par les forces de Van der Waals entre les particules (Agar *et al.*, 2018). Pour des valeurs au-delà de 15%, la durabilité diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en humidité. Cette diminution peut s'expliquer par l'excès d'eau utilisé pour remplir les vides dans le mélange, agissant comme un tampon et empêchant la compression des particules.

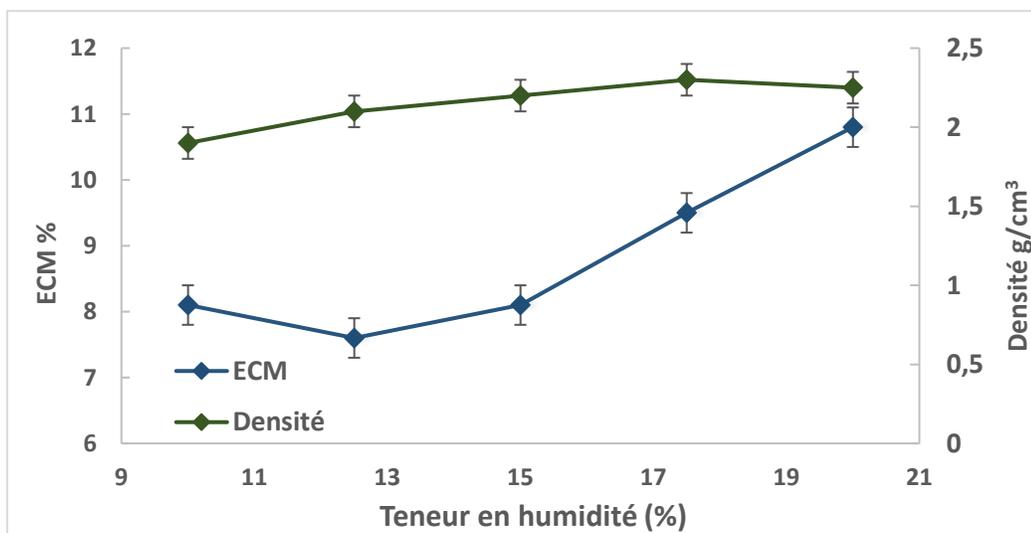


Figure 3.6 Effet de l'humidité sur la densité et la teneur d'humidité en équilibre des granules

La figure 3.6 montre l'évolution de l'ECM et de la densité des granules en fonction de la teneur en humidité du mélange. Le pic d'hydrophobicité est atteint lorsque l'ECM est minimal pour une teneur en humidité de mélange égal à 12,5%. À cette teneur spécifique, les granules atteignent leur hydrophobicité la plus élevée, reflétant leur tendance maximale à repousser l'eau. Concernant la densité, elle affiche une tendance croissante en augmentant la teneur en humidité du mélange, jusqu'à un certain point où elle commence à se stabiliser. Cela suggère que l'eau agit initialement pour combler les espaces entre les particules, ce qui augmente la masse par unité de volume. Cependant, au-delà d'environ 17% d'humidité, la densité des granules ne

semble plus subir de changements significatifs, indiquant une saturation des espaces interstitiels par l'eau. Cependant, pour avoir des granules de bonne qualité, il faut que l'humidité soit relativement minimale pour ne pas former des couches d'eau autour des particules diminuant ainsi leur durabilité. En conséquence, une plage d'humidité entre 12,5 et 17,5% a été sélectionnée pour l'optimisation.

3.3.2 Effet de la vitesse de rotation de la matrice

La figure 3.7 présente l'évolution de la force à la compression et la durabilité en fonction de la vitesse de rotation de la matrice.

La courbe présentant la force de compression augmente en augmentant la vitesse de rotation jusqu'au point optimal qui est égal à 50 Hz. Au-delà de ce pic, la force de compression commence à décroître légèrement avec l'augmentation de la vitesse. La force de compression a fluctué entre 556 N et 814 N. De même, pour la courbe qui présente la durabilité en fonction de la vitesse de rotation de la matrice, il est remarquable que la durabilité augmente proportionnellement à la force de compression jusqu'à atteindre un point maximal pour une fréquence de rotation égale à 50 Hz, ensuite, celle-ci commence à se diminuer. La durabilité s'est située dans une fourchette de 93,8 à 98,1%.

L'augmentation de la force de compression et de la durabilité peut s'expliquer par le fait qu'à une vitesse de rotation optimale de la matrice, une compaction plus efficace des particules a été obtenue. En revanche, la diminution peut être attribuée au démoulage des granules, où la couche superficielle de ces derniers avait tendance à se desserrer ou à se détacher à des vitesses de compression faibles ou trop élevées (Maurya *et al.*, 2020). La figure 3.8 montre la variation de l'ECM et la densité des granules en fonction de la vitesse de rotation de la filière.

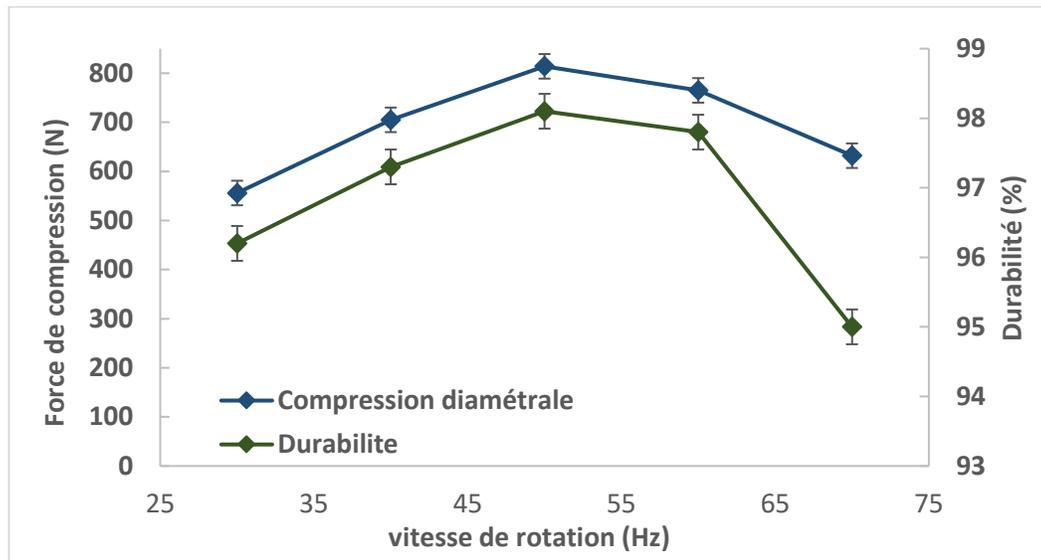


Figure 3.7 Effet de la vitesse de rotation de la filière sur la force de compression diamétrale et durabilité

À une fréquence de rotation de 50 Hz, l'ECM a atteint son niveau le plus bas, indiquant que l'hydrophobicité était maximale à ce niveau de compression. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'augmentation de la densification des particules résultant de l'augmentation de la vitesse de rotation. En effet, lorsque la vitesse de rotation de la filière atteint un certain seuil, il est possible que les particules soient comprimées plus fortement, réduisant les espaces inter particulaires où l'eau pourrait s'accumuler. Cependant, d'après la figure 3.8 l'augmentation de la vitesse de rotation de la filière provoque l'augmentation de la ECM ce qui peut induire une chaleur qui permettent une plus grande absorption d'humidité, ou que les granules n'ont pas assez de temps pour sécher complètement surtout à des vitesses plus élevées.

Concernant la densité des granules, celle-ci a présenté aussi une augmentation suivie d'une légère diminution avec l'augmentation de la vitesse de rotation de la filière. Cette augmentation peut être expliquée par la compression plus étroite des particules les unes contre les autres. Cependant, la diminution de la densité est due au fait que les particules peuvent être éjectées de la matrice de granulation à des vitesses de rotation élevées.

En conclusion, la plage de vitesse de rotation de la filière optimale se situe entre 40 et 60 Hz. En fait, dans cette plage, la densité des granules a atteint 2.2 g/cm^3 , ce qui est une valeur acceptable et montre la bonne compaction. En choisissant cette fourchette de variation il est possible de maximiser la compacité des granules tout en conservant leur résistance à l'humidité.

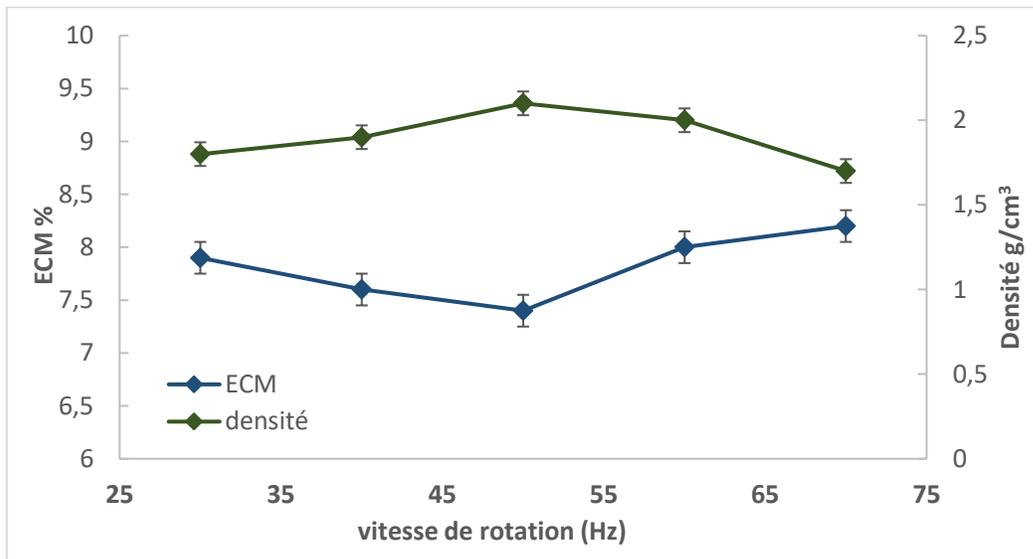


Figure 3.8 Effet de la fréquence de rotation de la filière sur l'hydrophobicité et densité des granules.

3.3.3 Effet du ratio de compression

La figure 3.9 montre l'effet du ratio de compression (L/D) sur la force de compression et la durabilité des granules fabriqués. L'analyse de cette figure se portera sur l'influence de la longueur de la filière étant donné que le diamètre est fixe et égale à 6mm.

La courbe de la force de compression montre une augmentation initiale suivie d'une diminution légère en présentant une stabilisation. Cela peut être traduit par le fait qu'à une longueur de filière optimale, il sera possible de maximiser la compaction des particules des granules.

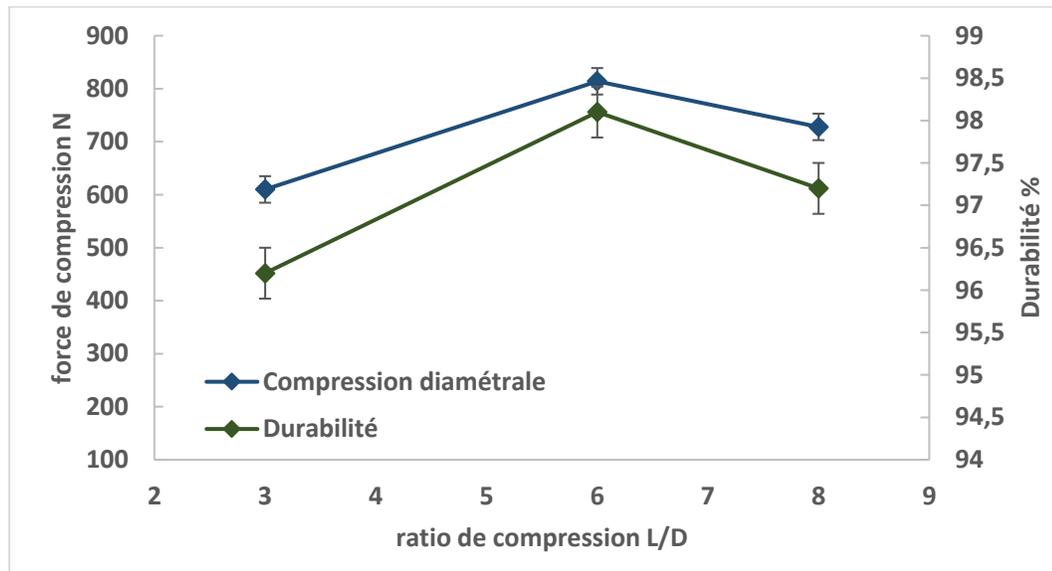


Figure 3.9 Effet du ratio de compression sur la force de compression diamétrale et la durabilité

Des études antérieures ont confirmé que les propriétés mécaniques des granules ont généralement tendance à diminuer lorsque le ratio L/D devient très élevé (Du *et al.*, 2019). Ces paramètres ont atteint leur maximum lorsque L/D était égal à 6.

Puisque le diamètre de la filière était fixé à 6 mm, la variation du ratio L/D dépend de la longueur L. Une faible longueur du canal entraîne un temps de séjour limité des particules, ce qui ne favorise pas une contre-pression suffisante pour un compactage adéquat dans le canal, nécessaire au développement de la cohésion entre les couches et dans les couches elles-mêmes (Holm *et al.*, 2011). En revanche, une longueur plus importante du canal de la filière provoque la déshumidification des granules en raison du temps de séjour prolongé dans la filière. En conclusion, la plage optimale du rapport de compression se situe entre 3 et 8.

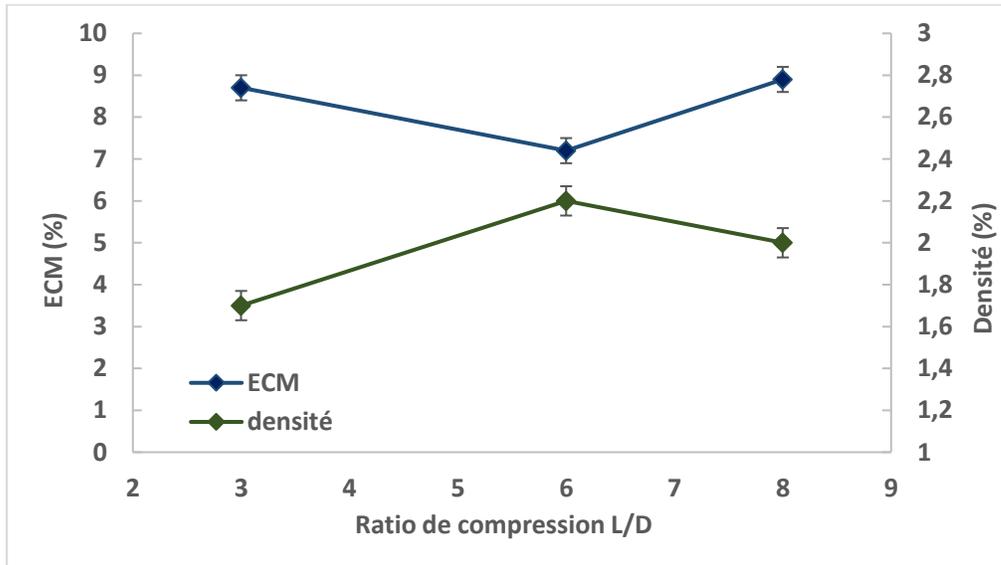


Figure 3.10 Effet du ratio de compression sur l'hydrophobicité et la densité des granules

3.4 Optimisation des paramètres de granulation

3.4.1 Modélisation des réponses et analyses statistiques des résultats

Le tableau 3.2 récapitule les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) relative à l'optimisation des paramètres de granulation. Il présente les valeurs de F associées aux propriétés physico-chimiques des granules. Ces résultats résument l'effet de l'humidité (X_1), de la vitesse de rotation (X_2) et du ratio de compression (X_3), ainsi que de leurs interactions, sur la durabilité (Y_1), la force de compression diamétrale (Y_2), la densité (Y_3), et l'ECM (Y_4).

Les effets de la teneur en humidité, du ratio de compression et de la vitesse de rotation de la filière sont statistiquement significatifs sur toutes les réponses. Selon les valeurs de p, la teneur en humidité du mélange à granuler et le ratio de compression L/D ont plus d'influence sur les propriétés des granules par rapport à la vitesse de rotation de la filière qui a le moins d'influence sur les réponses. L'interaction entre l'humidité et le ratio de compression est statistiquement significatif, ce qui indique que le choix du ratio de compression dépend de l'humidité du mélange à granuler.

Tableau 3.2 Résultats des analyses de la variance (ANOVA) et les valeurs de F pour les propriétés physico-chimiques des granules

Variables indépendantes	Propriétés physico-chimiques des granules			
	Durabilité	Force de compression	Densité apparente	ECM
Humidité (X ₁)	68,96 ^{***4}	87,35 ^{***}	72,60 ^{***}	41,42 ^{**5}
Vitesse de rotation (X ₂)	5,39 [*]	4,44 [*]	21,60 ^{**}	6,17 [*]
Ratio de compression (X ₃)	41,72 ^{***}	93,82 ^{***}	264,60 ^{***}	250,97 ^{***}
(X ₁) x (X ₃)	15,32 ^{**}	5,12 [*]	6,24 [*]	9,09 ^{*6}
R- carré	0,96	0,93	0,94	0,92

Le modèle quadratique est validé pour tous les paramètres puisque R- carré > 0,90. Les équations polynomiales quadratiques montrant la relation entre les valeurs de réponses et les facteurs expérimentaux significatifs (termes avec une valeur p ≤ 0,05) sont présentes dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Relation entre les facteurs et les réponses

Réponses	Équations
Durabilité (Y1)	$Y1 = 51,08 + 3,294 X_1 + 0,7 X_2 + 1,18 X_3 - 0,13 X_1^2 - 0,007 X_2^2 - 0,24 X_3^2 + 0,12 X_1 X_3$
Force de compression (Y2)	$Y2 = -1674 + 125,5 X_1 + 28,52 X_2 + 347,43 X_3 - 4,6 X_1^2 - 0,27 X_2^2 - 32,88 X_3^2 + 0,02 X_1 X_3$
Densité (Y3)	$Y3 = -4,74 + 0,765 X_1 - 0,046 X_2 + 0,31 X_3 - 0,02 X_1^2 + 0,0005 X_2^2 - 0,02 X_3^2 + 0,0001 X_1 X_3$
ECM (Y4)	$Y4 = 41,35 - 2,231 X_1 - 0,22 X_2 - 4,4 X_3 + 0,07 X_1^2 + 0,002 X_2^2 + 0,28 X_3^2 + 0,06 X_1 X_3$

4 *** significative à P < 0,0001

5 ** significative à P < 0,01

6 * significative à P < 0,05.

3.4.2 Paramètres optimaux retenus pour la granulation

En se basant sur les résultats d'analyse du plan Box-Behnken, les paramètres de granulation optimaux sont présentés dans le tableau ci-dessous. Ces valeurs sont associées à une durabilité maximale, une résistance à la compression maximale, une densité maximale et un ECM minimal (hydrophobicité maximale).

Tableau 3.4 Paramètres opératoires optimisés

Humidité	Vitesse de compression	Ratio de compression
14 %	54 Hz	6

3.5 Propriétés des granules fertilisants

3.5.1 Caractérisation physico-chimique des granules

Le tableau 3.6 présente les résultats de l'analyse physicochimique des granules, notamment leur potentiel fertilisant (N, P₂O₅, K₂O et C/N), leurs éléments nutritifs (Mg, Ca, Mn, Fe). Les résultats montrent que les dix formulations de granules ont un pouvoir neutralisant variant entre 27,52 et 34,3, ce qui en fait de bons agents pour neutraliser l'acidité du sol (Barriga *et al.*, 2010). Les teneurs en azote, potassium et phosphore obtenues assurent une bonne fertilisation de sol ainsi qu'une meilleure croissance des plantes. En effet, la teneur en azote a atteint une valeur maximale de 2,36% dans le mélange (M8). Cette augmentation est principalement due à l'apport significatif d'azote provenant du fumier de poulet et du biochar, deux composants riches en ce nutriment. Le ratio C/N, quant à lui, varie de 10,5 % (M1) à 20,8 % (M3) ce qui favorise une minéralisation modérée du sol.

Dans le même contexte, Marouani (2020) a développé des granules à base de boues de désencrage, de boues mixtes, de cendres de bois et de fumier de poulet. Une comparaison entre ses résultats et ceux obtenus dans cette étude est illustrée dans les figures 3.11 et 3.12.

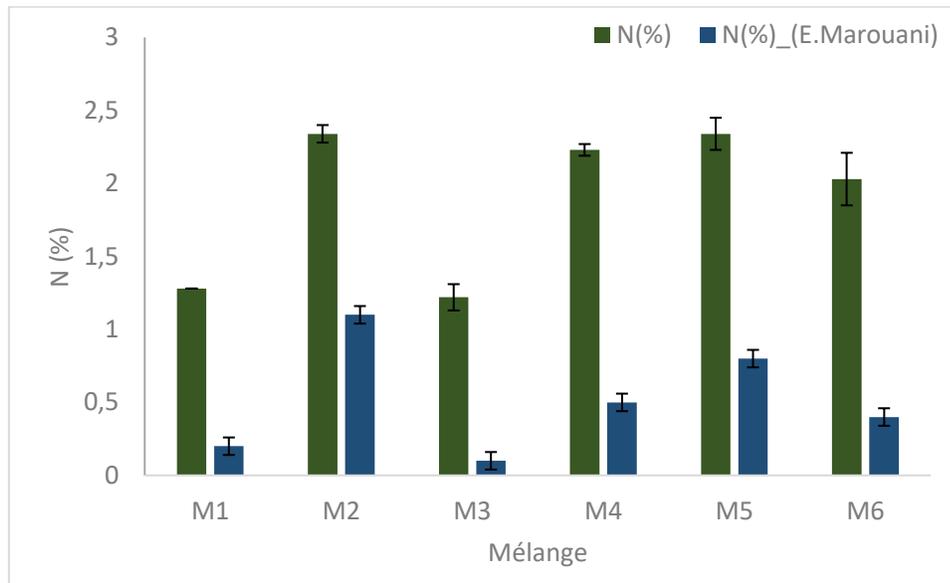


Figure 3.11 Comparaison entre les résultats de Marouani (2020) et la présente étude en termes de teneur en azote des granules fabriqués

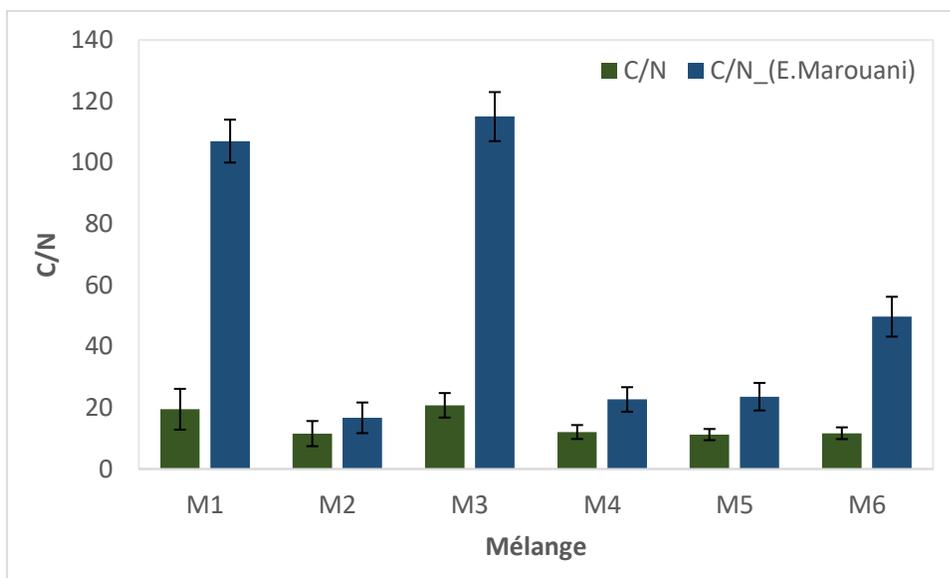


Figure 3.12 Comparaison entre les résultats de Marouani (2020) et la présente étude en termes de ratio C/N des granules fabriqués

Les granules élaborés dans l'étude de Marouani (2020) présentent une teneur en azote plus faible et un ratio C/N plus fort que ceux obtenus dans la présente étude. Cette différence peut être expliquée par l'ajout de biochar dans les formulations de granules. En effet, le biochar utilisé dans l'étude de Hachicha et al. (2023), dérivé de panneaux de bois, présente une teneur élevée en azote et en carbone organique total, justifiant ainsi cette différence. De plus, les variations peuvent également résulter des différences entre les essences de boues mixtes, de cendres et de fumier de poulet utilisés.

Le tableau 3.5 résume les résultats de l'analyse des oligo-éléments et des contaminants stricts des granules obtenus après granulation, ainsi que les limites établies par le Bureau de normalisation du Québec (BNQ 0419-090), qui couvre les amendements calciques ou magnésiens. Tous les mélanges de granules présentent des teneurs en éléments indésirables inférieures aux limites définies dans le guide de gestion des MRF établi par le ministère du Développement durable et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec (MDDLCC). Ces granules peuvent donc être utilisées en tant que MRF (Hébert, 2015).

Tableau 3.5 Teneurs en éléments indésirables des granules en comparaison avec les limites du Bureau de normalisation du Québec (BNQ)

Élément	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	Teneurs limites	
										C1	C2
B (mg/kg)	20,07 ±0,29	23,56± 0,38	26,78± 0,15	26,42± 0,17	23,83 ±0,67	24,69 ±0,27	23,80 ±0,29	24,78 ±1,10	25,20 ±0,31	-	-
Cu (mg/kg)	84,35 ±1,69	87,95± 0,52	114,6± 1,1	99,42± 0,30	97,57 ±1,53	93,79 ±0,66	92,97 ±0,25	101,8 ±3,64	98,76 ±0,33	400	100 0
Cd (mg/kg)	0,25 ±0,00	0,30 ±0,00	0,29 ±0,00	0,29 ±0,00	0,54 ±0,00	0,87 ±0,05	0,48 ±0,00	0,59 ±0,00	0,67 ±0,00	3	10
Co (mg/kg)	2,30 ±0,12	1,97 ±0,00	2,11 ±0,03	2,77 ±0,13	2,66 ±0,07	3,18 ±0,11	2,68 ±0,06	2,51 ±0,01	2,32 ±0,03	34	150
Cr (mg/kg)	25,76 ±0,42	25,21± 0,15	19,41 ±0,06	23,16± 0,66	25,10 ±1,41	23,82 ±0,16	30,97 ±0,43	20,76 ±0,31	22,1 ±0,24	210	100 0
Ni (mg/kg)	5,42 ±1,23	12,20± 0,12	6,38 ±0,11	15,47± 0,05	10,70 ±0,75	0,07 ±0,00	2,29 ±0,05	-	-	62	180
Mo (mg/kg)	10,10 ±0,21	9,81 ±0,13	8,54 ±0,03	6,16 ±0,17	4,06 ±1,11	3,14 ±0,16	2,94 ±0,19	3,94 ±0,05	8,53 ±0,06	10	20
Zn (mg/kg)	394,9 ±28,9	521,5± 69,1	504,8 ±19,7	460,1± 35,1	443,9 ± 7,6	453,6 ±24,3	429,0 ± 8,9	469,8 ±15,6	442,3 ±11,4	700	185 0

Tableau 3.6 Propriétés physico-chimiques des granules obtenus après granulation

Mélange	Propriétés physico-chimiques												
	pH	COT(%)	NO3(mg/kg)	NH4(mg/kg)	N(%)	C/N	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O(%)	Mg(%)	Fe(%)	Ca(%)	Mn(%)	PN(%ECC)
M1	8,63±	24,96±	537,78±	1403,38±	1,28±	12,50±	2,81 ±	2,47 ±	0,72±	0,41±	10,96±	0,08±	30,34±
	0,00	0,4	14,50	0,00	0,06	2,66	0,07	0,26	0,08	0,00	0,32	0,00	3,83
M2	9,35±	27,05±	570,58±	1173,76±	2,34±	11,55±	3,13 ±	2,33	0,63 ±	0,40±	10,27±	0,07±	28,64±
	0,03	0,37	6,64	53,90	0,09	1,11	0,12	±0,09	0,02	0,00	0,12	0,00	0,41
M3	9,30±	25,36±	699,99±	1822,85±	1,22±	13,78±	4,02 ±	3,32 ±	0,69 ±	0,3±	10,43±	0,07±	29,42±
	0,01	0,16	5,55	27,21	0,04	2	0,08	0,29	0,06	0,00	0,60	0,00	1,8
M4	9,29±	26,93±	591,01±	1572,09±	2,23±	12,07±	3,27 ±	3,30 ±	0,70 ±	0,35±	9,60 ±	0,07±	27,52±
	0,01	0,25	8,16	15,74	0,11	2,27	0,10	0,14	0,07	0,00	0,76	0,00	2,28
M5	9,32±	26,28±	603,38±	1886,45±	2,34±	11,23±	3,34 ±	3,26 ±	0,62 ±	0,36±	9,7 ±	0,075±	29,31±
	0,04	0,33	9,33	15,86	0,18	1,83	0,13	0,45	0,00	0,00	1,17	0,005	3,18
M6	9,48±	23,73±	567,29±	1756,19±	2,03±	11,68±	3,13 ±	2,98 ±	0,65 ±	0,39±	11,82±	0,08±	34,3±
	0,01	0,25	5,03	15,68	0,13	1,92	0,23	0,32	0,02	0,00	0,22	0,00	0,72
M7	9,31±	26,08±	532,89±	1605,56±	2,17±	12,01±	2,92 ±	2,50 ±	0,58 ±	0,38±	10,72±	0,077±	32,54±
	0,01	0,21	7,97	15,36	0,13	1,61	0,12	0,16	0,02	0,00	0,04	0,001	0,47
M8	9,33±	24,81±	662,55±	1998,61±	2,36±	10,51±	3,36 ±	2,87 ±	0,83 ±	0,37±	9,58±	0,077±	30,72±
	0,02	0,39	4,02	31,05	0,06	1,5	0,05	0,05	0,02	0,00	0,89	0,001	2,44
M9	9,37±	26,97±	793,44±	1796,70±	2,26±	11,93±	2,43 ±	2,75 ±	0,75 ±	0,39±	9,72±	0,078±	30,69±
	0,01	1,64	55,07	31,75	0,12	2,66	0,06	0,04	0,07	0,00	0,44	0,003	1,84

3.5.2 Évaluation du pouvoir fertilisant après l'étape de granulation

Les figures 3.13, 3.14 et 3.15 représentent respectivement les teneurs en azote (N) en phosphore (P_2O_5) et en potassium (K_2O) avant et après le processus de granulation. Ces figures montrent que le pouvoir fertilisant des granules NPK diminue après l'étape de granulation. En effet, La granulation implique souvent l'exposition à des températures élevées qui peuvent entraîner la volatilisation de l'azote sous forme d'ammoniac, surtout présent dans le fumier de poulet et le biochar (Puga *et al.*, 2020). La perte en phosphore peut être expliquée par la possibilité de réaction de ce dernier avec d'autres nutriments sous l'effet de chaleur. Par exemple, le phosphore peut se lier au calcium ou au magnésium pour former des phosphates qui ne sont pas facilement assimilables par les plantes. De même pour le potassium qui peut réagir avec pour former des silicates ou d'autres minéraux moins solubles, réduisant ainsi la disponibilité du potassium.

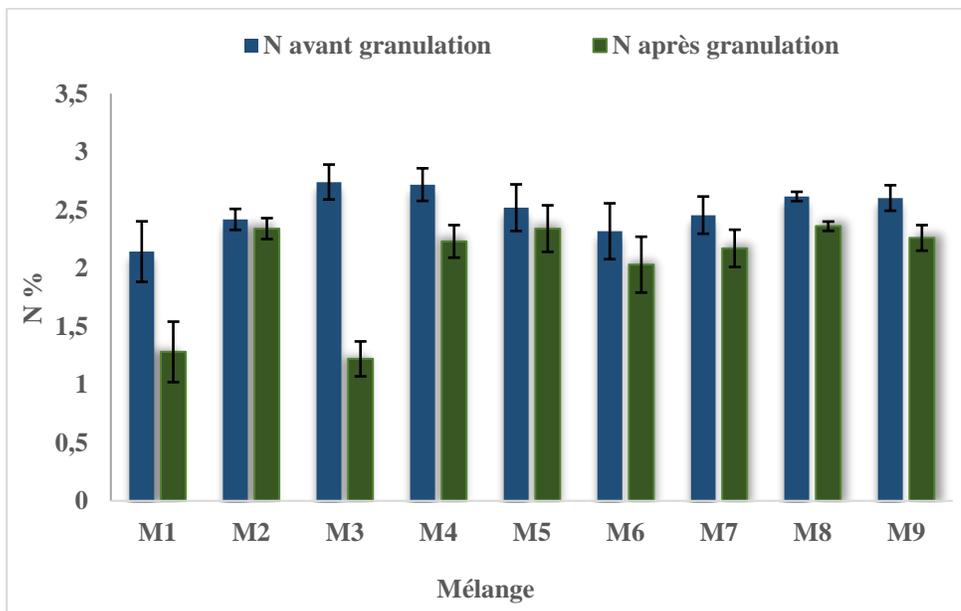


Figure 3.13 Teneurs en azotes des granules après granulation

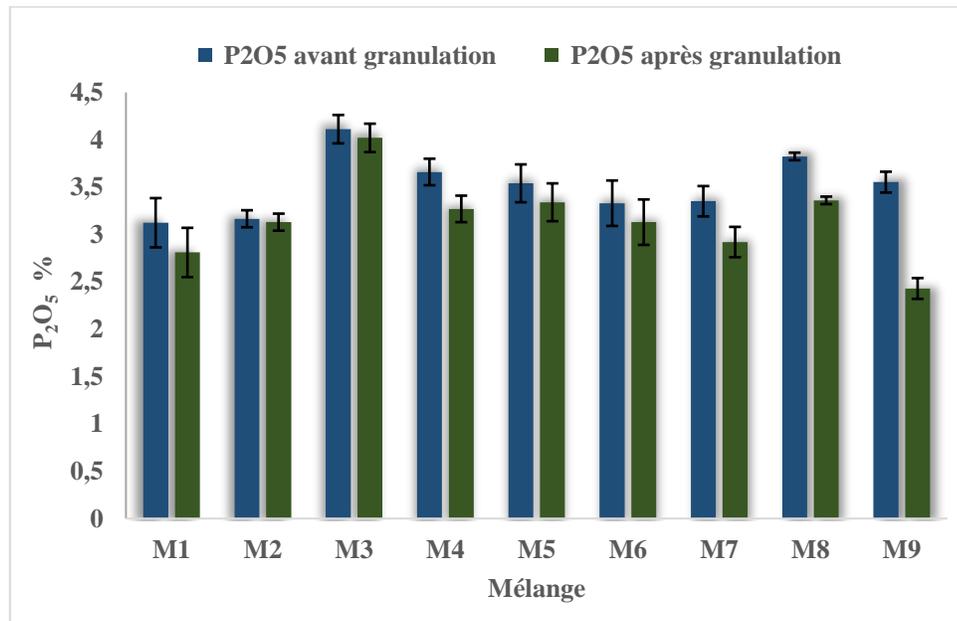


Figure 3.14 Teneurs en phosphores des granules après granulation

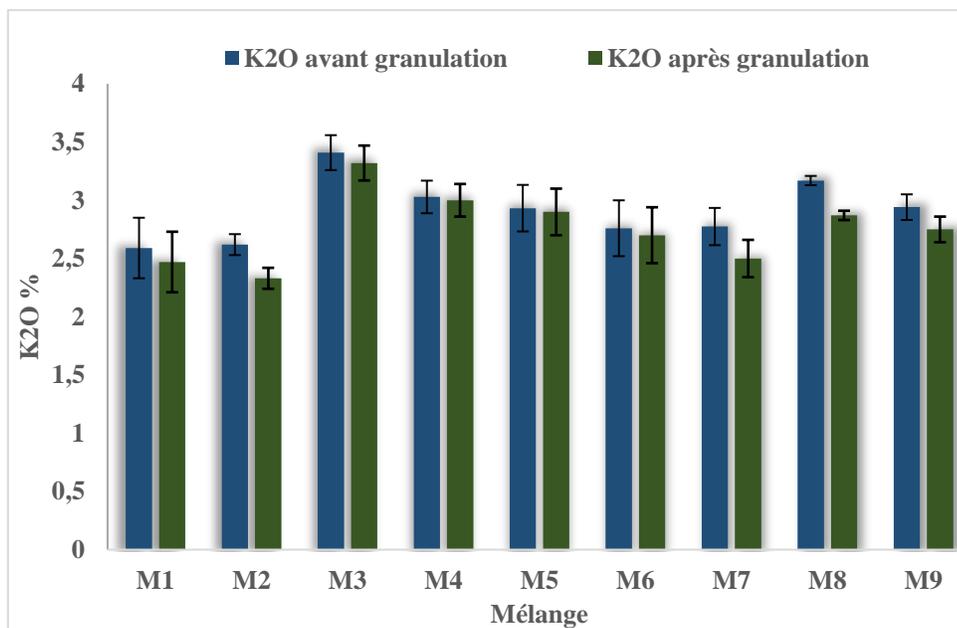


Figure 3.15 Teneurs en potassium des granules après granulation

L'augmentation du ratio C/N peut être expliquée par la diminution de la teneur en azote durant le processus de granulation et par l'augmentation du carbone organique total, grâce à l'apport significatif de carbone issu des cendres de bois et du biochar. D'après la courbe de la figure 3.16, le ratio C/N augmente après l'étape de granulation, atteignant un maximum de 21, ce qui constitue un ratio modéré. Ce niveau ne provoque pas de blocage d'azote, étant donné que le ratio critique est estimé entre 20 et 30 (Rato Nunes *et al.*, 2008). L'augmentation du ratio C/N après la granulation offre plusieurs avantages : elle permet de réduire la lixiviation de l'azote (Alemi *et al.*, 2010), améliore la structure du sol en favorisant l'activité microbienne qui décompose la matière organique, et contribue également à la séquestration du carbone, ce qui aide à atténuer les changements climatiques (Marouani, 2020).

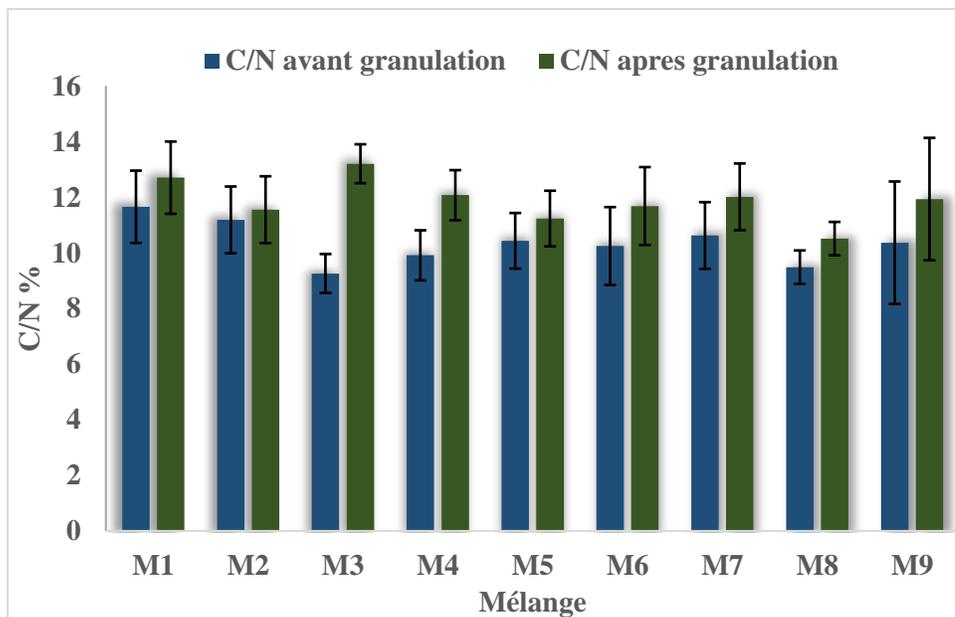


Figure 3.16 Ratio C/N avant et après granulation des différentes formulations de granules

3.5.3 Effet de l'ajout de l'agent liant sur les propriétés mécaniques des granules

La figure 3.17 illustre la durabilité des granulés obtenus en fonction de la teneur en boues mixtes. L'analyse de cette courbe montre que l'utilisation des boues mixtes dans la formulation de granules comme agent liant augmente la durabilité des granules. La durabilité s'accroît avec 10 à 20 % de boues mixtes et demeure stable à partir de 20 %. Les résultats montrent également que la durabilité ne diminue pas de manière significative entre 7 jours et 28 jours, ce qui garantit la durabilité et la manutention des granulés durant le transport.

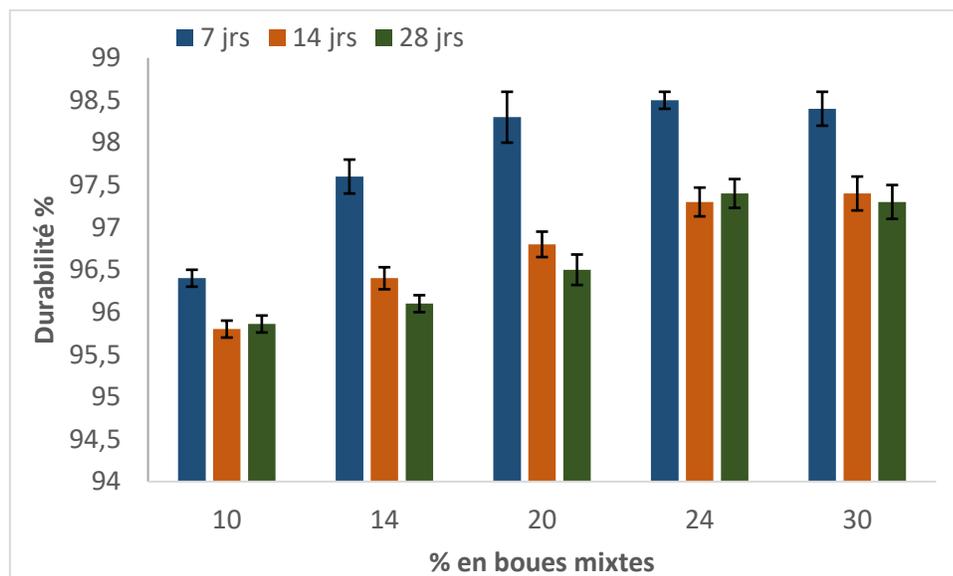


Figure 3.17 Durabilité des granules obtenus en fonction de la teneur en boues mixtes

Les résultats des analyses de variance concernant l'effet de l'ajout des boues mixtes sur les propriétés mécaniques des granules sont résumés dans le Tableau 3.7. Cet agent liant présente un effet significatif sur la durabilité, la force de compression diamétrale et la densité des granules. La validité du modèle est confirmée par un coefficient de corrélation (R-carré) supérieur à 0,90.

Tableau 3.7 Analyse de la variance de l'effet des boues mixtes sur le pouvoir fertilisant et propriétés mécaniques des granules

Facteur	Pouvoir fertilisant et propriétés mécaniques des granules		
	Force de compression	Durabilité	densité
Teneur en boues mixtes	14,35 ^{**7}	10,11 ^{**}	11,12 ^{**}
R- carré	0,95	0,94	0,94

3.6 Comparaison avec les granules commerciales organiques

En regroupant les principales propriétés physico-chimiques des granules dans le tableau 3.8, la composition optimale du mélange est d'environ 58 % de fumier de poulet, 17 % de boues mixtes, 15 % de biochar et 10 % de cendres de bois. Ces résultats ont été obtenus en utilisant les facteurs optimaux évalués dans le cadre du premier plan expérimental, comprenant une teneur en humidité de 14 %, un rapport de compression égal à 6 et une vitesse de rotation de la filière égale à 54 Hz. Ces paramètres ont été choisis pour une production à l'échelle industrielle.

Tableau 3.8 Comparaisons des propriétés entre les granules expérimentaux et les granules commerciaux du producteur les œufs d'or

Élément / propriété	Granules expérimentaux %	Granules commerciaux %
Azote totale (N)	2,34	1,87
Phosphore (P ₂ O ₅)	3,34	3,04
Potassium (K ₂ O)	3,26	2,06
Calcium (Ca)	9,7	10,11
Magnésium (Mg)	0,62	0,5
Fer (Fe)	0,36	0,2
Manganèse (Mn)	0,07	0,05
Zinc (Zn)	0,04	0,05

⁷ ** significative à P < 0,01

Les granules obtenus expérimentalement présentent un pouvoir fertilisant supérieure par rapport au granules commerciaux de la ferme les œufs d'or qui sont à base de fumier de poulet seulement. Cela confirme que l'ajout de résidus de l'industrie forestière améliore significativement la qualité d'engrais à base de fumier de poulet.

CONCLUSIONS

La présente étude avait pour objectif de développer des granules fertilisants en vue de valoriser des résidus forestiers et agricoles. Pour ce faire, une méthodologie expérimentale a été établie pour optimiser les paramètres de granulation et les propriétés des granules fertilisants tels que le pouvoir fertilisant, la durabilité mécanique et la densité.

Les travaux réalisés dans ce projet ont atteint à la fois l'objectif global et les objectifs spécifiques de cette l'étude. Par conséquent, toutes les hypothèses initialement posées ont été validées. Les résultats obtenus ont révélé les principaux points suivants :

- Les résultats de caractérisation ont démontré que les matières premières résiduelles que nous avons utilisées pour produire nos granules fertilisants, tels que le fumier de poulet, les cendres de bois, les boues mixtes et le biochar, ne représentent pas de risque de pollution par les métaux. En effet les teneurs en contaminants chimiques sont au-dessous de la limite établie par le ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements climatiques du Québec (MDDLCC). Ces résidus peuvent être épandus suivant la norme BNQ-04-090 en tant que matières résiduelles fertilisantes relatives aux amendements calcimagnésiens.
- Les conditions optimales pour produire des granules fertilisants à partir de nos résidus, tout en maximisant leurs propriétés mécaniques, incluent un taux d'humidité de 14% sur une base humide, un rapport de compression de 6 et une vitesse de rotation de la filière de 54 Hz. L'ANOVA des données obtenues à partir du plan d'expérience de Box-Behnken révèle que le choix du rapport de compression pendant le processus de granulation dépend étroitement de la teneur en humidité du mélange à granuler.

- L'ANOVA des données obtenues à partir du plan d'expérience pour mélange et le tableau de caractérisation des granules démontre que l'ajout de boue mixte comme agent liant permet d'augmenter grandement toutes les propriétés des granules.
- les granules produits sont stables et potentiellement adaptés à des applications nécessitant une résistance thermique et une stabilité chimique. En effet, les analyses thermogravimétriques ont montré que ces granules conservent leur intégrité chimique sous des conditions de température modérée.

Les résultats permettent de formuler des recommandations sur la production de granules à base de MRF. Ces recommandations sont limitées aux conditions et paramètres utilisés dans les travaux du présent projet.

- Les paramètres recommandés (optimaux) sont une teneur en humidité de 14%, un ratio de compression de 6 et une fréquence de rotation de 54 Hz.
- Il est recommandé d'utiliser un agent liant dans les granules qui se composent de cendre de bois, de fumier de poulet et de biochar pour créer les liaisons entre les particules.

Cette étude se concentre uniquement sur l'aspect mécanique de la production de granules fertilisants à partir de résidus de l'industrie forestière et de fumier de poulet, ce qui ouvre des perspectives prometteuses pour d'autres analyses, notamment les tests sur les sols et les plantes ainsi que les émissions de gaz, afin de confirmer la conformité environnementale des granules. De plus, bien que cette recherche se limite à la caractérisation des matières résiduelles en termes de contaminants chimiques, il apparaît nécessaire d'étendre les analyses à des polluants organiques tels que les dioxines, les furannes et les pesticides.

LISTE DE RÉFÉRENCES

- Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M. et Wessolek, G. (2013). Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma*, 202-203, 183-191.
- Abujabhah, I. S., Bound, S. A., Doyle, R. et Bowman, J. P. (2016). Effects of biochar and compost amendments on soil physico-chemical properties and the total community within a temperate agricultural soil. *Applied Soil Ecology*, 98, 243-253.
- Adil zerhouni. (2010). Caratérisation des propriétés physico-chimiques des boues issues des principaux procédés papetiers. [mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutoumi, 124 p].
- Agar, D. A., Rudolfsson, M., Kalén, G., Campargue, M., Da Silva Perez, D. et Larsson, S. H. (2018). A systematic study of ring-die pellet production from forest and agricultural biomass. *Fuel Processing Technology*, 180, 47-55.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S. et Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Aissa, K. (2015). Valorisation des boues de désencrage : production et purification de l'acide lactique, [Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke. 60 p].
- Aitken, M. N., Evans, B. et Lewis, J. G. (2006). Effect of applying paper mill sludge to arable land on soil fertility and crop yields. *Soil Use and Management*, 14(4), 215-222.
- Alemi, H., Kianmehr, M. H. et Borghaee, A. M. (2010). Effect of pellet processing of fertilizer on slow-release nitrogen in soil. *Asian Journal of Plant Sciences*, 9(2), 74-80.
- Ali-Akbari, G., Hossein-Kianmehr, M., Abadin-Tahmasbi, Z. et Hamzekhanlu, M.-Y. (2011). The effect of pellet fertilizer application on corn yield and its components, 6(10), 2364-2371.

Allahdadi, I., Beauchamp, C. J. et Chalifour, F.-P. (2004). symbiotic dinitrogev fixation in forage legumes amended with high rates of De-Inking Paper Sludge. *Agronomy Journal*, 96(4), 956-965.

Arous, S. (2019). Traitements thermochimiques des copeaux de bois pour la production des granules énergétiques [Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 148 p].

Asai, H., Samson, B. K., Stephan, H. M., Songyikhangsuthor, K., Homma, K., Kiyono, Y., Inoue, Y., Shiraiwa, T. et Horie, T. (2009). Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield. *Field Crops Research*, 111(1), 81-84.

Barriga, S., Méndez, A., Cámara, J., Guerrero, F. et Gascó, G. (2010). Agricultural valorisation of de-inking paper sludge as organic amendment in different soils: Thermal study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99(3), 981-986.

Belhadef, W. (2016). Développement de granules énergétiques améliorées à base de bouleau blanc et de graines de canola [Mémoire de maîtrise, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 232 p].

Bergström, D., Israelsson, S., Öhman, M., Dahlgvist, S.-A., Gref, R., Boman, C. et Wästerlund, I. (2008). Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets. *Fuel Processing Technology*, 89(12), 1324-1329.

Bernal, M. P., Albuquerque, J. et Moral, R. (2009). Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review - *ScienceDirect*, 100, 5444-5453.

Biederman, L. A. et Harpole, W. S. (2013). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy*, 5(2), 202-214.

Bipfubusa, M., N'Dayegamiye, A. et Antoun, E. H. (2006). Évaluation des effets de boues mixtes fraîches et de leurs composts sur les rendements des cultures et leur nutrition minérale, 17(1), 65-72.

Brunerová, A., Müller, M., Gürdil, G. A. K., Šleger, V. et Brožek, M. (2020). Analysis of the physical-mechanical properties of a pelleted chicken litter organic fertiliser. *Research in Agricultural Engineering*, 66(4).

Camberato, J., Gagnon, B., Angers, D. et Chantigny, M. (2006). Pulp and paper mill by-products as soil amendments and plant nutrient sources. *Canadian journal of soil science*, 86, 641-653.

Canmet, E. T. C. (2005). Pulp and paper sludge to energy—Preliminary Assessment of Technologies. Natural Resources Canada, CANMET Energy. 152 p.

Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec (CEAEQ). (2010) Détermination des métaux : méthode par spectrométrie à plasma, MA.200-Mét.1.2, ministère de Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. Gouvernement du Québec, 37 p.

Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec (CEAEQ). (2016). Détermination de l'alcalinité et de l'acidité, méthode titrimétrique automatisée, MA. 315 – Alc-Aci 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 12 p.

Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec (CEAEQ). (2017). Détermination des solides totaux et des solides totaux volatils. Méthode gravimétrique no. Ma.100-s.t.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 13 p.

Chantigny, M. H., Pelster, D. E., Perron, M.-H., Rochette, P., Angers, D. A., Parent, L.-É., Massé, D. et Ziadi, N. (2013). Nitrous Oxide Emissions from Clayey Soils Amended with Paper Sludges and Biosolids of Separated Pig Slurry. *Journal of Environmental Quality*, 42(1), 30-39.

Charbonneau, H., Hébert, M. et Jaouich, A. (2001). Contenu en éléments fertilisants et qualité environnementale. *Vecteur environnement*, 34, 56-60.

Chew, K. W., Chia, S. R., Yap, Y. J., Ling, T. C., Tao, Y. et Show, P. L. (2018). Densification of food waste compost: Effects of moisture content and dairy powder waste additives on pellet quality. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 780-786.

Cochran, A. S. (2016). *Alternative Bioenergy: Small Scale Pellet Production from Forest Residues* [Master of Science, university of Idaho, 62p].

Crane-Droesch, A., Abiven, S., Jeffery, S. et Torn, M. S. (2013). Heterogeneous global crop yield response to biochar: a meta-regression analysis. *Environmental Research Letters*, 8(4), 044049.

Dazogbo, S., Tirado-Seco, P., Maxime, D., Berthélemy, N. et Bulle, C. (2023). L'économie circulaire dans la filière céréalière au Québec pour réduire les émissions de gaz à effet de serre selon une perspective cycle de vie : le cas du maïs-grain. *Revue Organisations and territoires*, 32(3), 71-103.

Du, K., Su, R., Tao, M., Yang, C., Momeni, A. et Wang, S. (2019). Specimen shape and cross-section effects on the mechanical properties of rocks under uniaxial compressive stress. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 78(8), 6061-6074.

El Ouaquodi, F. Z., El Fels, L., Winterton, P., Lemée, L., Amblès, A. et Hafidi, M. (2014). Study of Humic Acids during Composting of Ligno-Cellulose Waste by Infra-Red Spectroscopic and Thermogravimetric/Thermal Differential Analysis. *Compost Science and Utilization*, 22(3), 188-198.

Eliche-Quesada, D., Felipe-Sesé, M. A., López-Pérez, J. A. et Infantes-Molina, A. (2017). Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. *Ceramics International*, 43(1, Part A), 463-475.

Elliott, A. et Mahmood, T. (2007). Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Research*, 41(19), 4273-4286.

El-Naggar, A., Lee, S. S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A. K., Zimmerman, A. R., Ahmad, M., Shaheen, S. M. et Ok, Y. S. (2019). Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. *Geoderma*, 337, 536-554.

Fang, Y., Singh, B., Singh, B. P. et Krull, E. (2014). Biochar carbon stability in four contrasting soils. *European Journal of Soil Science*, 65(1), 60-71.

Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Moraes, C. A. M., Rocha, T. L. A. C., Brehm, F. A. et Modolo, R. C. E. (2016). Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351-359.

Gagnon, B. et Ziadi, N. (2012). Papermill biosolids and alkaline residuals affect crop yield and soil properties over nine years of continuous application. *Canadian Journal of Soil Science*, 92(6), 917-930.

Gagnon, B., Ziadi, N., Chantigny, M. H., Bélanger, G. et Massé, D. I. (2012). Biosolids from Treated Swine Manure and Papermill Residues Affect Corn Fertilizer Value. *Agronomy Journal*, 104(2), 483-492.

Gavrilescu, D. (2008). ENERGY FROM BIOMASS IN PULP AND PAPER MILLS. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(5), 537-546.

Gea, T., Artola, A. et Sánchez, A. (2005). Composting of de-inking sludge from the recycled paper manufacturing industry. *Bioresource Technology*, 96(10), 1161-1167.

Gomez, J. D., Denef, K., Stewart, C. E., Zheng, J. et Cotrufo, M. F. (2014). Biochar addition rate influences soil microbial abundance and activity in temperate soils. *European Journal of Soil Science*, 65(1), 28-39.

Greffard, L. (2017). Potentiel de terreaux de restauration à base de biochar, de cendre et de matières résiduelles fertilisantes pour la croissance d'*Alnus incana* ssp. *rugosa* et *Calamagrostis* canadiens: une stratégie de mise en végétation de rejets miniers, 77p.

Hachicha, H., Dia, M., Bouafif, H., Koubaa, A., Khlif, M., Braghiroli, F. L. et Lega, F. (2023). Naturally Nitrogen-Doped Biochar Made from End-of-Life Wood Panels for SO₂ Gas Depollution. *Journal of renewable materials*, 11 (11).

Hale, SarahE., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, AndrewR. et Cornelissen, G. (2011). Effects of Chemical, Biological, and Physical Aging as Well as Soil Addition on the Sorption of Pyrene to Activated Carbon and Biochar. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10445-10453.

Hass, A., Gonzalez, J. M., Lima, I. M., Godwin, H. W., Halvorson, J. J. et Boyer, D. G. (2012). Chicken Manure Biochar as Liming and Nutrient Source for Acid Appalachian Soil. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1096-1106.

Hébert, M. (2015). Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes: critères de référence et normes réglementaires— Édition 2015. Québec. ISBN- 978-2-550-72954-9, 216 p.

Hébert, M. et Breton, B. (2008). Recyclage agricole des cendres de bois au Québec - État de la situation, impacts et bonnes pratiques agro-environnementales, 19(2), 18-33

Hettiarachchi, L. G., Jayathillake, N., Fernando, S. et Gunawardena, S. (2019). Effects of compost particle size, moisture content and binding agents on co-compost pellet properties. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 12(4), 184-191.

Hill, M. (2009). Chemical Product Engineering—The third paradigm. *Computers and Chemical Engineering*, 33(5), 947-953.

Holm, J. K., Stelte, W., Posselt, D., Ahrenfeldt, J. et Henriksen, U. B. (2011). Optimization of a Multiparameter Model for Biomass Pelletization to Investigate Temperature Dependence and to Facilitate Fast Testing of Pelletization Behavior. *Energy and Fuels*, 25(8), 3706-3711.

Huang, Y., Finell, M., Larsson, S., Wang, X., Zhang, J., Wei, R. et Liu, L. (2017). Biofuel pellets made at low moisture content – Influence of water in the binding mechanism of densified biomass. *Biomass and Bioenergy*, 98, 8-14.

Jeffery, S., Verheijen, F. G. A., van der Velde, M. et Bastos, A. C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 144(1), 175-187.

Jin, J., Kang, M., Sun, K., Pan, Z., Wu, F. et Xing, B. (2016). Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine. *Science of The Total Environment*, 550, 504-513.

Jindo, K., Suto, K., Matsumoto, K., García, C., Sonoki, T. et Sanchez-Monedero, M. A. (2012). Chemical and biochemical characterisation of biochar-blended composts prepared from poultry manure. *Bioresource Technology*, 110, 396-404.

Kaliyan, N. et Vance Morey, R. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 337-359.

Karhu, K., Mattila, T., Bergström, I. et Regina, K. (2011). Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 140(1), 309-313.

Kebli, H., Mlatas, A. et Sinaj, S. (2017). Potentiel agronomique des cendres issues de bois recyclé. *Recherche agronomique suisse*, 8(1), 30-37.

Kechaou, M. (2019). Valorisation de la boue de désencrage pour la fabrication des panneaux de fibres à basse densité [masters, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 160p].

Kloss, S., Zehetner, F., Wimmer, B., Buecker, J., Rempt, F. et Soja, G. (2014). Biochar application to temperate soils: Effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1), 3-15.

Komkiene, J. et Baltreinaite, E. (2016). Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead(II), Zinc(II)] from aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(2), 471-482.

Koubaa, A. et Migneault, S. (2013). Potentiel des cendres issues de la combustion de la biomasse forestière pour la production de granules pour la fertilisation sylvicole. [Rapport, Université du Québec en Abitibi Témiscamingue, 27p].

Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R. et Karlen, D. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3), 436-442.

Larsson, S. H. et Rudolfsson, M. (2012). Temperature control in energy grass pellet production – Effects on process stability and pellet quality. *Applied Energy*, 97, 24-29.

Laurin-Lanctôt, S. (2015). Effet de l'amendement en biochar des sols biologiques pour une culture de tomates sous serre : Rétenion en nutriments, activité biologique et régie de fertilisation. [Mémoire de maîtrise, université de Laval, 146p].

Leconte, M. C., Mazzarino, M. J., Satti, P. et Crego, M. P. (2011). Nitrogen and phosphorus release from poultry manure composts: the role of carbonaceous bulking agents and compost particle sizes. *Biology and Fertility of Soils*, 47(8), 897-906.

Legendre, B. L., Bischoff, K. P., Gravois, K. A., Hendrick, R. D. et Arceneaux, A. E. (2004). sugarcane yields and soil analysis following application of paper-mill sludge, 24.

Lehmann, J., Czimczik, C., Laird, D. et Sohi, S. (2009). Stabilité du biochar dans le sol. Dans J. Lehmann et J. Stephen (dir.), Biochar pour la gestion de l'environnement, science et technologie, *Earthscan*, 169-182.

Lehmann, J. et Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management*, Science and Technology. London, 438 p.

Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C. et Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812-1836.

Li, Y. et Liu, H. (2000). High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. *Biomass and Bioenergy*, 19(3), 177-186.

Lim, T. J., Spokas, K. A., Feyereisen, G. et Novak, J. M. (2016). Predicting the impact of biochar additions on soil hydraulic properties. *Chemosphere*, 142, 136-144.

Liu, P., Liu, W.-J., Jiang, H., Chen, J.-J., Li, W.-W. et Yu, H.-Q. (2012). Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 121, 235-240.

Liu, X., Zhang, A., Ji, C., Joseph, S., Bian, R., Li, L., Pan, G. et Paz-Ferreiro, J. (2013). Biochar's effect on crop productivity and the dependence on experimental conditions—a meta-analysis of literature data. *Plant and Soil*, 373(1), 583-594.

Liu, Z., Dugan, B., Masiello, C. A. et Gonnermann, H. M. (2017). Biochar particle size, shape, and porosity act together to influence soil water properties. *PLOS ONE*, 12(6), e0179079.

Loehr, R. (1974). *Agricultural Waste Management: Problems, Processes, and Approaches*. Elsevier : Ithaca, NY, États-Unis.

Mahmood, T. et Elliott, A. (2006). A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry. *Water Research*, 40(11), 2093-2112.

Mani, S., Tabil, L. et Sokhansanj, S. (2003). An overview of compaction of biomass grinds. *Powder Handling and Processing*, 15(2), 160-168.

Marouani, E. (2020). Étude du potentiel et des impacts environnementaux de l'utilisation des boues de désencrage comme matières résiduelles fertilisantes [phd, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 229 p].

Maurya, D., Khaleghian, S., Sriramdas, R., Kumar, P., Kishore, R. A., Kang, M. G., Kumar, V., Song, H.-C., Lee, S.-Y., Yan, Y., Park, J.-M., Taheri, S. et Priya, S. (2020). 3D printed graphene-based self-powered strain sensors for smart tires in autonomous vehicles. *Nature Communications*, 11(1), 5392.

Mažeika, R., Arbačiauskas, J., Masevičienė, A., Narutytė, I., Šumskis, D., Žičkienė, L., Rainys, K., Drapanauskaitė, D., Staugaitis, G. et Baltrusaitis, J. (2021). Nutrient Dynamics and Plant Response in Soil to Organic Chicken Manure-Based Fertilizers. *Waste and Biomass Valorization*, 12(1), 371-382.

Ministère de Développement Durable, Environnement et Parcs. (2008). Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes, 169 p.

Mediavilla, I., Esteban, L. S. et Fernández, M. J. (2012). Optimisation of pelletisation conditions for poplar energy crop. *Fuel Processing Technology*, 104, 7-15.

Mishra, A., Cabrera, M. L. et Rema, J. A. (2012). Phosphorus fractions in poultry litter as affected by flue-gas desulphurization gypsum and litter stacking, 28(1), 27-34.

Modolo, R. C. E., Silva, T., Senff, L., Tarelho, L. A. C., Labrincha, J. A., Ferreira, V. M. et Silva, L. (2015). Bottom ash from biomass combustion in BFB and its use in adhesive-mortars. *Fuel Processing Technology*, 129, 192-202.

Navaee-Ardeh, S., Bertrand, F. et Stuart, P. R. (2006). Emerging Biodrying Technology for the Drying of Pulp and Paper Mixed Sludges. *Drying Technology*, 24(7), 863-878.

N'Dayegamiye, A. (2009). Soil Properties and Crop Yields in Response to Mixed Paper Mill Sludges, Dairy Cattle Manure, and Inorganic Fertilizer Application. *Agronomy Journal*, 101(4), 826-835.

Nielsen, N. P. K., Holm, J. K. et Felby, C. (2009). Effect of Fiber Orientation on Compression and Frictional Properties of Sawdust Particles in Fuel Pellet Production. *Energy and Fuels*, 23(6), 3211-3216.

Novak, J. M., Busscher, W. J., Watts, D. W., Amonette, J. E., Ippolito, J. A., Lima, I. M., Gaskin, J., Das, K. C., Steiner, C., Ahmedna, M., Rehrh, D. et Schomberg, H. (2012). Biochars Impact on Soil-Moisture Storage in an Ultisol and Two Aridisols. *Soil Science*, 177(5), 310.

Obernberger, I. et Thek, G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*, 27(6), 653-669.

Pervaiz, M. et Sain, M. (2015). Recycling of Paper Mill Biosolids: A Review on Current Practices and Emerging Biorefinery Initiatives: Recycling of Paper Mill Biosolids. *Clean - Soil, Air, Water*, 43(6), 919-926.

Petrova, I. P., Ruser, R. et Guzman-Bustamante, I. (2021). Pellets from Biogas Digestates: A Substantial Source of N₂O Emissions. *Waste and Biomass Valorization*, 12(5), 2433-2444.

Pietsch, W. B. (2008). Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment. John Wiley & Sons, *Technical University of Karlsruhe, Germany*, 622 p.

Placet, V., Passard, J. et Perré, P. (2008). Viscoelastic properties of wood across the grain measured under water-saturated conditions up to 135 °C: evidence of thermal degradation. *Journal of Materials Science*, 43(9), 3210-3217.

Ploteau, C. (2015). Les différents types de perçages des filières. Consulté le mars 2024, de <http://ferotec.eu/nos-produits/>.

Pokhrel, D. et Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater. *Science of The Total Environment*, 333(1-3), 37-58.

Pradhan, P., Mahajani, S. M. et Arora, A. (2021). Pilot scale production of fuel pellets from waste biomass leaves: Effect of milling size on pelletization process and pellet quality. *Fuel*, 285, 119145.

Preusch, P. L., Adler, P. R., Sikora, L. J. et Tworkoski, T. J. (2002). Nitrogen and Phosphorus Availability in Composted and Uncomposted Poultry Litter. *Journal of Environmental Quality*, 31(6), 2051-2057.

Puga, A. P., Queiroz, M. C. de A., Ligo, M. A. V., Carvalho, C. S., Pires, A. M. M., Marcatto, J. de O. S. et Andrade, C. A. de. (2020). Nitrogen availability and ammonia volatilization in biochar-based fertilizers. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 66(7), 992-1004.

Qiao, Y., Wang, B., Ji, Y., Xu, F., Zong, P., Zhang, J. et Tian, Y. (2019). Thermal decomposition of castor oil, corn starch, soy protein, lignin, xylan, and cellulose during fast pyrolysis. *Bioresource Technology*, 278, 287-295.

Rato Nunes, J., Cabral, F. et López-Piñeiro, A. (2008). Short-term effects on soil properties and wheat production from secondary paper sludge application on two Mediterranean agricultural soils. *Bioresource Technology*, 99(11), 4935-4942.

Ravindran, B., Mupambwa, H. A., Silwana, S. et Mnkeni, M. (2017). Assessment of nutrient quality, heavy metals and phytotoxic properties of chicken manure on selected commercial vegetable crops, 3(12), 75-89.

RecAsh. (2006). International handbook - From extraction of forest fuels to ash recycling (ISBN 91- 975555-1-7). *Swedish Forest Agency*. 41 p.

Recyc-Québec. (2018). Bilan 2018 de la gestion des matières résiduelles au Québec, 14p. <https://www.recycquebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/bilan-gmr-2018-complet.pdf>.

Rizwan, M., Ali, S., Qayyum, M. F., Ibrahim, M., Zia-ur-Rehman, M., Abbas, T. et Ok, Y. S. (2016). Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements

in plants: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2230-2248.

Ronga, D., Mantovi, P., Pacchioli, M. T., Pulvirenti, A., Bigi, F., Allesina, G., Pedrazzi, S., Tava, A. et Dal Prà, A. (2020). Combined Effects of Dewatering, Composting and Pelletizing to Valorize and Delocalize Livestock Manure, Improving Agricultural Sustainability. *Agronomy*, 10(5), 661.

Royer-Tardif, S., Whalen, J. et Rivest, D. (2019). Can alkaline residuals from the pulp and paper industry neutralize acidity in forest soils without increasing greenhouse gas emissions? *Science of The Total Environment*, 663, 537-547.

Samuelsson, R., Larsson, S. H., Thyrel, M. et Lestander, T. A. (2012). Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel wood pellets. *Applied Energy*, 99, 109-115.

Sarlaki, E., Kermani, A. M., Kianmehr, M. H., Asefpour Vakilian, K., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Ma, N. L., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M. et Lam, S. S. (2021). Improving sustainability and mitigating environmental impacts of agro-biowaste compost fertilizer by pelletizing-drying. *Environmental Pollution*, 285, 117412.

Schmitt, V. E. et Kaltschmitt, M. (2012). Pelletizing of wheat straw: how to influence mechanical–physical properties. *Biofuels*, 3(1), 35-46.

Seydoux, sandrine, Coté, denis, Grenier, michele et Gasser, marc-olivier. (2006). Caractérisation des volumes et des concentrations en éléments fertilisants des effluents d'élevages de poulettes et de poules pondeuses. *rapport de recherche. IRDA, Institut de recherche et de développement en agroenvironnement.*

Shamsuddin, R. M., Verbeek, C. J. R. et Lay, M. C. (2014). Producing protein intercalated bentonite — Equilibrium, kinetics and physical properties of gelatin–bentonite system. *Applied Clay Science*, 87, 52-60.

Shin, J., Park, S. et Jeong, C. (2020). Assessment of Agro-Environmental Impacts for Supplemented Methods to Biochar Manure Pellets during Rice (*Oryza sativa* L.) Cultivation. *Energies*, 13(8), 2070.

Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E. et Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO land and water science report*, 5(09), 17-31.

Soucy, J. (2015). Utilisation des résidus papetiers de diverses sources pour la production de matériaux composites bois-polymère. [Thèse de doctorat. Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, 268p].

Stelte, W., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Barsberg, S., Ahrenfeldt, J. et Henriksen, U. B. (2011). Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel*, 90(11), 3285-3290.

Stelte, W., Sanadi, A. R., Shang, L., Holm, J. K., Ahrenfeldt, J. et Henriksen, U. B. (2012). Développements récents dans la pelletisation de biomasse - une revue. *BioResources*, 7 (3), 4451-4490.

Sun, F. et Lu, S. (2014). Biochars improve aggregate stability, water retention, and pore-space properties of clayey soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1), 26-33.

Thompson, G., Swain, J., Kay, M. et Forster, C. F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource technology*, 77(3), 275-286.

Tibola, F. L., Oliveira, T. J. P. de, Cerqueira, D. A., Ataíde, C. H. et Cardoso, C. R. (2020). Kinetic parameters study for the slow pyrolysis of coffee residues based on thermogravimetric analysis. *Química Nova*, 43, 426-434.

Toor, G. S. et Haggard, B. E. (2009). Phosphorus and trace metal dynamics in soils amended with poultry litter and granulates. *Soil Use and Management*, 25(4), 409-418.

Tumuluru, J. S. (2014). Effect of process variables on the density and durability of the pellets made from high moisture corn stover. *Biosystems Engineering*, 119, 44-57.

Tumuluru, J. S., Wright, C. T., Hess, J. R. et Kenney, K. L. (2011). A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(6), 683-707.

Uchimiya, M., Wartelle, L. H., Klasson, K. T., Fortier, C. A. et Lima, I. M. (2011). Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6), 2501-2510.

Valentinuzzi, F., Cavani, L., Porfido, C., Terzano, R., Pii, Y., Cesco, S., Marzadori, C. et Mimmo, T. (2020). The fertilising potential of manure-based biogas fermentation residues: *Pelleted vs. liquid digestate*. *Heliyon*, 6(2).

Vance, E. (2000). Recycling Paper Mill By-products on Forest Lands: By-product Composition, Potential Applications, and Industry Case Studies. *The Forest Alternative: Principles and Practice of Residuals Use*. College of Forest Resources, University of Washington, Seattle, Wa, 193-207.

Vandecasteele, B., Reubens, B., Willekens, K. et De Neve, S. (2014). Composting for Increasing the Fertilizer Value of Chicken Manure: Effects of Feedstock on P Availability. *Waste and Biomass Valorization*, 5(3), 491-503.

Wang, D., Zhang, W., Hao, X. et Zhou, D. (2013). Transport of Biochar Particles in Saturated Granular Media: Effects of Pyrolysis Temperature and Particle Size. *Environmental science & technology*, 47(2), 821-828.

Wang, J. et Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.

Wang, J., Zhang, X., Liu, Y., Pan, X., Liu, P., Chen, Z., Huang, T. et Xiong, Z. (2012). Modeling Impacts of Alternative Practices on Net Global Warming Potential and Greenhouse Gas Intensity from Rice–Wheat Annual Rotation in China. *7*(9), e45668.

Wang, Y., Liu, Y., Liu, R., Zhang, A., Yang, S., Liu, H., Zhou, Y. et Yang, Z. (2017). Biochar amendment reduces paddy soil nitrogen leaching but increases net global warming potential in Ningxia irrigation, China. *Scientific Reports*, *7*(1), 1592.

Weber, K. et Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, *217*, 240-261.

Wei, W., Isobe, K., Shiratori, Y., Nishizawa, T., Ohte, N., Otsuka, S. et Senoo, K. (2014). N₂O emission from cropland field soil through fungal denitrification after surface applications of organic fertilizer. *Soil Biology and Biochemistry*, *69*, 157-167.

Whitman, T. et Lehmann, J. (2009). Biochar—One way forward for soil carbon in offset mechanisms in Africa? *Environmental Science and Policy*, *12*(7), 1024-1027.

Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J. et Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*, *1*(1), 56.

Xiao, Q., Zhu, L.-X., Zhang, H.-P., Li, X.-Y., Shen, Y.-F., Li, S.-Q., Xiao, Q., Zhu, L.-X., Zhang, H.-P., Li, X.-Y., Shen, Y.-F. Li, S.-Q. (2016). Soil amendment with biochar increases maize yields in a semi-arid region by improving soil quality and root growth. *Crop and Pasture Science*, *67*(5), 495-507.

Yamato, M., Okimori, Y., Wibowo, I. F., Anshori, S. et Ogawa, M. (2006). Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Science and Plant Nutrition*, *52*(4), 489-495.

Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M. et Zimmerman, A. R. (2012). Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, *89*(11), 1467-1471.

Yu, Z., Zhao, J., Hua, Y., Li, X., Chen, Q. et Shen, G. (2021). Optimization of Granulation Process for Binder-Free Biochar-Based Fertilizer from Digestate and Its Slow-Release Performance. *Sustainability*, 13(15), 8573.

Zhang, L., Jing, Y., Xiang, Y., Zhang, R. et Lu, H. (2018). Responses of soil microbial community structure changes and activities to biochar addition: *A meta-analysis*, 643, 926-935.

Zheng, H., Wang, Z., Deng, X., Herbert, S. et Xing, B. (2013). Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil. *Geoderma*, 206, 32-39.