



**AMELIORATION DES QUALITES COMBUSTIBLES DES
COQUES D'ANACARDES PAR L'UTILISATION D'UN ADDITIF
METALLIQUE COMPLEXANT LES MOLECULES DU CNSL**

**MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU
MASTER EN INGENIERIE DE L'EAU ET DE
L'ENVIRONNEMENT
OPTION :
GENIE ENERGETIQUE**

Présenté et soutenu publiquement le 17 octobre 2013 par

Amadou TALL

Travaux dirigés par : **Yohan RICHARDSON**
Dr. Enseignant chercheur
CCREHD-LBEB
Sévérin Tchini TANO
Ingénieur de recherche
CCREHD-LBEB

Jury d'évaluation du stage :

Présidente : Docteur Sylvie MOURAS

Membres et correcteurs : Sylvie MOURAS
Sévérin Tchini TANO
Eric Serge NOUMI
Boukary SAWADOGO

Promotion [2012/2013]

REMERCIEMENTS/ DEDICACES

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB) de l'Institut International d'Ingénierie (2iE) dont le responsable est Docteur Joël BLIN que je remercie pour m'avoir permis d'effectuer mon stage dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Docteur Yohan RICHARDSON, et je le remercie tout particulièrement pour la confiance qu'il m'a accordé, les efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de ce stage placé sous sa direction.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à l'Ingénieur Séverin Tchini TANOHO pour avoir accepté co-encadré ce stage. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel de l'UTER Génie Energétique et Industriel particulièrement ceux du Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (Enseignants, Chercheurs, Techniciens) que j'ai côtoyés et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

J'adresse également mes remerciements à tout le personnel du Laboratoire Eau, Dépollution, Environnement et Santé (LEDES) de 2iE dont la bonne collaboration m'a permis de mener à bien mes travaux. Je remercie particulièrement Boukary SAWADOGO l'Ingénieur de recherche au LEDES qui a toujours été disponible pour m'y accompagner malgré son emploi de temps chargé.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer tout le corps enseignant, le personnel administratif du 2iE mes collègues stagiaires et de la promotion. A toutes et à tous je leur dis merci.

RESUME

De nos jours, l'utilisation des énergies fossiles comme source d'énergie entraîne des enjeux économiques et environnementaux préoccupants d'où la nécessité de trouver des meilleurs substituts. Dans ce contexte, la valorisation énergétique de la biomasse apparaît comme une alternative pour produire de l'électricité et des carburants du futur.

Les unités de transformation d'anacarde génèrent des coques ligneuses issues du décorticage qui sont abondantes. Elles contiennent du CNSL une substance huileuse acide et corrosive rendant leur valorisation par combustion directe ou gazéification difficile. Cette étude a consisté à développer des procédés thermochimiques de valorisation énergétique des coques d'anacarde en tenant compte des caractéristiques physicochimiques et du comportement thermochimique du CNSL grâce à l'utilisation des espèces de fer (III) comme additif.

Pour insérer des espèces de Fer (III) dans la coque, nous avons mis en œuvre deux méthodes d'imprégnation des coques avec des solutions de nitrate de Fer (III) dont une méthode d'imprégnation à pression atmosphérique et une méthode d'imprégnation sous vide. Pour caractériser les produits obtenus, nous avons réalisé des analyses physicochimiques et des tests de comportement thermochimique de ces échantillons.

Les résultats obtenus montrent que la présence de fer dans la coque d'anacarde permet de limiter l'extraction thermique du CNSL à 200°C, d'augmenter la température de dévolatilisation du CNSL, d'abaisser la température d'ignition du résidu solide et l'énergie d'activation associée et d'augmenter la réactivité du charbon de coques pour la gazéification au CO₂. Ces modifications du comportement thermochimique des coques à l'échelle particule vont dans le sens d'une amélioration substantielle de leur qualité de combustibles dans les procédés de combustion et de gazéification.

Mots Clés :

1 – coques d'anacarde

2 – CNSL

3 – additif métallique

4 – Combustion

5- Gazéification

ABSTRACT

Nowadays, the use of fossil fuels as an energy source leads to economic and environmental issues of concern thus the need of finding better alternatives. In this context, energy biomass appears as an alternative tool to produce electricity and fuels for the future.

The cashew processing units generate woody hulls from the milling, which are abundant. They contain an oily substance CNSL acid which is corrosive and make their recovery difficult by direct combustion or gasification. This study aimed to develop thermochemical energy recovery cashew shells taking into account the physicochemical characteristics and thermochemical behavior of CNSL by using species of iron (III) as an additive.

To insert species of iron (III) in the shells, we have implemented two methods of impregnation hulls with nitrate solutions of iron (III) with an impregnation method at atmospheric pressure and impregnation method vacuo. To characterize the products obtained, we performed physicochemical analyzes and tests thermochemical behavior of these samples.

The results showed that the presence of iron in the hull of cashew can limit the thermal extraction of CNSL at 200 ° C, increasing the temperature of devolatilization of CNSL, lowering the ignition temperature of the solid residue and the associated activation and thereafter increase the responsiveness of the shell charcoal for gasification with CO₂ energy. These changes in the thermochemical behavior of shells scale particles are consistent with a substantial improvement on the quality of fuels in combustion processes and gasification.

Keywords

1 – Cashew Nut Shell

2 - CNSL

3 – Metal additive

4 - Combustion

5 – Gasification

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG : Analyseur Thermogravimétrique

CNSL : Liquide de la coque d'anacarde (Cashew Nut Shell Liquid)

DCO : Demande Chimique en Oxygène

dTG : dérivé Thermogravimétrique

EMHV : Esters Méthyliques d'Huile Végétale

kg : kilogramme

LBEB : Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant

mg : milligramme

MJ : Mégajoules

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

TG: Thermogravimétrie

UV : Ultraviolet

%CF : taux de carbone fixe

%H₂O : Taux d'humidité

%MM : Taux de matières minérales

%MV : Taux de matières volatiles

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS/ DEDICACES	<i>i</i>
RESUME	<i>ii</i>
ABSTRACT	<i>iii</i>
LISTE DES ABREVIATIONS	<i>iv</i>
SOMMAIRE	1
LISTE DES TABLEAUX	3
LISTE DES FIGURES	4
I. Introduction	6
II. La biomasse lignocellulosique et sa valorisation énergétique : cas de la coque d’anacarde	8
2.1. Description de la biomasse lignocellulosique.....	8
2.2. La coque d’anacarde.....	11
2.2.1. Généralités sur la filière anacarde	11
2.2.2. Description physico-chimique de la coque d’anacarde	13
2.2.3. Valorisation énergétique des coques d’anacarde.....	15
2.2.3.1. Combustion des coques d’anacarde	15
2.2.3.2. Pyrolyse des coques d’anacarde	16
2.2.3.3. Gazéification des coques d’anacarde	17
2.3. Objectifs de l’étude et questions de recherche	18
III. Matériels et méthode	19
3.1. Préparation des coques.....	19
3.2. Imprégnation des coques.....	20
3.2.1. Méthode A : Imprégnation sous pression atmosphérique	20
3.2.2. Méthode B : Imprégnation sous vide.....	21
3.2.3. Etude de la complexation du CNSL par les espèces de fer (III) par spectroscopie UV- visible	22
3.3. Analyses immédiates des coques.....	23
3.4. Analyse de la teneur en CNSL.....	23
3.5. Analyse de la teneur en fer	24

3.6.	<i>Etude du comportement thermochimique</i>	24
3.6.1.	Extraction thermique du CNSL des coques	24
3.6.2.	Etude de la pyrolyse, de la combustion et de la gazéification des coques d’anacarde par analyses thermogravimétriques	25
IV.	Résultats et discussion	27
4.1.	<i>Insertion des espèces de Fer III dans les coques d’anacarde</i>	27
4.1.1.	Mise au point de la méthode d’imprégnation des coques d’anacardes	28
4.1.1.1.	Optimisation de l’insertion du fer dans la coque	28
4.1.1.2.	Effet du broyage des coques et de la pression d’imprégnation sur l’insertion du fer dans les coques	28
4.1.1.3.	Influence de l’agitation du mélange et du temps de contact lors de l’imprégnation sur l’insertion du Fer dans les coques.....	30
4.1.2.	Limitation de l’extraction du CNSL au cours de l’imprégnation.....	32
4.1.3.	Etude de la complexation des molécules du CNSL avec les espèces de fer (III) par spectroscopie UV-visible	33
4.2.	<i>Etude comportement thermochimique des coques d’anacarde imprégnées</i>	37
4.2.1.	Evaluation de l’extraction thermique du CNSL des coques imprégnées	37
4.2.2.	Pyrolyse lente des coques d’anacarde.....	39
4.2.3.	Oxydation des coques d’anacarde	41
4.2.4.	Gazéification du charbon obtenu par pyrolyse.....	43
V.	Conclusion et perspectives	46
VI.	Bibliographie	48
VII.	Annexe	a

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Analyses élémentaires des coques d'anacardes.	14
Tableau 2 : Taux de matières minérales de la méthode B	31
Tableau 3: Récapitulatif des teneurs en matières minérales et en fer des coques imprégnées	31
Tableau 4: Taux de cendres (au-dessus) et de Fer (au-dessous) dans des échantillons . c	

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Demande en énergie mondiale en 2009 (1)	6
Figure 2: Schéma simplifié de la structure macromoléculaire de la biomasse lignocellulosique (2).....	8
Figure 3: Formule développée de la cellulose	9
Figure 4 : Formules semi-développées des monomères des hémicelluloses (14)	10
Figure 5: Répartition géographique mondiale des producteurs d'anacarde (19)	11
Figure 6: Liste des 12 premiers transformateurs de noix d'anacarde dans le monde en 2009 (22)	12
Figure 7 : Noix d'anacarde son amande et sa coque	13
Figure 8: Principales molécules composant le CNSL. (29)	14
Figure 9 : Groupe de production de chaleur pour une unité de transformation de CNS à Bobo Dioulasso (19).....	17
Figure 10: Echantillon de coques brutes (A : coques entières (30,2093g) ; B : Coques broyées (épaisseur ≤ 1 mm).....	20
Figure 11: (A) Agitation magnétique sous pression atmosphérique d'une imprégnation ; (B) filtrage au buchner sous vide des coques broyées.....	21
Figure 12: Dispositif d'imprégnation sous vide (méthode B).....	22
Figure 13: Coques disposées dans un creuset pour extraction thermique du CNSL....	25
Figure 14: Profil de température en pyrolyse à l'ATG des coques d'anacardes	26
Figure 15: Profil de température en oxydation à l'ATG des coques d'anacarde.....	27
Figure 16: Profil de température de gazéification des coques d'anacarde en ATG.....	27
Figure 17: Influence de l'état de division sur le taux de %MM des échantillons méthode A (3.2.1)	29
Figure 18: Influence de l'état de division sur le taux de %MM des échantillons sous vide primaire	30
Figure 19: Taux de perte de CNSL pendant l'imprégnation.....	32

Figure 20: Evolution du spectre UV-visible du CNSL extrait à 105°C en fonction de la concentration en Fe ³⁺	34
Figure 21: Zoom des spectres UV de la Figure 20 entre 250 et 450 nm	34
Figure 22: Spectre UV-visible du CNSL extrait à 170°C en fonction de la concentration en Fe ³⁺	35
Figure 23: Zoom des spectres UV de la Figure 22 entre 250 et 450 nm	36
Figure 24: Evolution du spectre UV-visible du CNSL extrait à 200°C en fonction de la concentration en Fe ³⁺	36
Figure 25: Taux massique de CNSL extrait thermique sous 200°C [Voir annexe]	38
Figure 26: Thermogrammes TG de la pyrolyse des coques d'anacardes 1% en masse de fer	39
Figure 27: Thermogrammes dTG de pyrolyse par ATG des échantillons de coques d'anacarde 1% mass. Fer	40
Figure 28: Thermogrammes d'oxydation par ATG des échantillons de coques d'anacarde à 1% mass. Fer.....	41
Figure 29: Thermogrammes dTG d'oxydation à l'ATG des échantillons de coque d'anacarde 1% mass. Fer.....	42
Figure 30 : Energies d'activations en oxydation à l'ATG comparées de coques brutes et coques imprégnées	42
Figure 31: Taux de conversion en gazéification à l'ATG des échantillons de coque d'anacarde	44
Figure 32: Réactivité en gazéification des échantillons de coques en fonction de la température.....	44
Figure 33: Réactivité en gazéification des échantillons de coques en fonction du taux de conversion	45
Figure 34 : Réactivité, loi d'Arrhenius et énergie d'activation des coques brutes (A), coques imprégnées sous vide (B) et imprégnées sous PA (C).	45

I. Introduction

De nos jours, nous assistons à une augmentation préoccupante des émissions de gaz à effet de serre dans l'environnement et à une raréfaction grandissante des énergies fossiles avec l'augmentation exponentielle de leur prix (1; 2; 3). Il est nécessaire pour l'humanité de trouver des substituts à ces énergies fossiles. Ces substituts devraient permettre non seulement de réduire la production des gaz à effet de serre, mais aussi de trouver des solutions pour faciliter l'accès à l'énergie. Dans ce contexte, la valorisation énergétique de la biomasse apparaît comme une des alternatives les plus sérieuses aux énergies fossiles, tant pour produire de l'électricité que des carburants du futurs tels que l'hydrogène ou les hydrocarbures synthétiques.

Malgré les prises de consciences des Etats de l'urgence d'une alternative écologique et économique à l'énergie fossile, les énergies renouvelables telles que la biomasse énergie, l'énergie hydraulique, l'énergie solaire ou encore l'énergie éolienne restent de loin en quatrième position après l'énergie fossile (pétrole, charbon minéral, gaz naturel). Mais parmi ces sources d'énergies renouvelables, la biomasse est la plus sollicitée en raison de son potentiel considérable d'où la nécessité de développer des technologies et filières de biomasse énergie permettant l'accès aux formes modernes d'énergie.

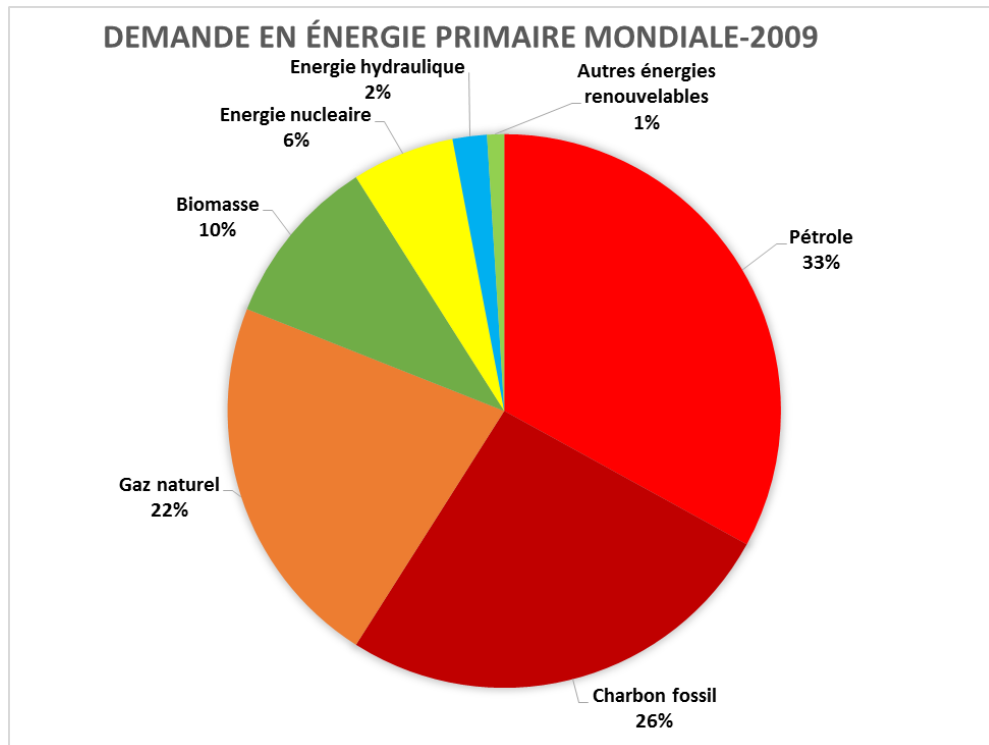


Figure 1: Demande en énergie mondiale en 2009 (1)

En termes de potentiel énergétique, on estime que la production annuelle totale de biomasse s'élève à 2 740 quads (1 quad = $1,055 \cdot 10^{18}$ Joules). Cette production équivaut approximativement à huit fois la consommation d'énergie annuelle totale de la planète toutes sources confondues (soit environ 340 quads). La biomasse est donc une ressource énergétique disponible en très grandes quantités. Actuellement, la population mondiale n'utilise que 9 % environ de la biomasse produite chaque année. Nous n'exploitons donc qu'en partie cette abondante ressource naturelle renouvelable (3).

La biomasse valorisable énergétiquement est l'ensemble des déchets organiques produits par les êtres vivants animaux et végétaux dans un milieu naturel donné. On peut distinguer la biomasse sèche constituée des divers déchets de bois et résidus agricoles (déchets ligneux) également appelée biomasse lignocellulosique, et la biomasse humide constituée des déchets d'origine agro-pastorale (fumiers, lisiers...), agroalimentaire ou urbaine (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères...) et pouvant être transformée en énergie et/ou en engrais et fertilisant. Dans le cas de la biomasse végétale, on distingue trois types principaux de ressources auxquels correspondent des procédés de valorisation spécifiques (4).

- La biomasse oléagineuse (ex : graines de colza, de Jatropha, de coton, fruits et graines du palmier à huile,...)
- La biomasse à glucides (ex : parties sucrées ou amidonnées de betteraves sucrières, cannes à sucre, céréales...).
- La biomasse lignocellulosique

Tandis que les deux premiers types de biomasse ne concernent qu'une certaine partie du végétal (une graine, un fruit ou une certaine partie de la plante), la biomasse lignocellulosique concerne la plante entière. Elle est de ce fait la ressource végétale la plus abondante, la plus ubiquiste et la moins coûteuse ce qui en fait une ressource de choix pour les procédés de valorisation énergétique, d'autant plus qu'elle ne rentre pas en compétition avec les filières alimentaires, en particulier si elle provient de déchets. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement à une biomasse lignocellulosique provenant d'agroforesterie, la coque d'anacarde, qui est un résidu important de la transformation de la noix d'anacarde.

II. La biomasse lignocellulosique et sa valorisation énergétique : cas de la coque d'anacarde

2.1. Description de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique, qui est l'un des trois types de la biomasse végétale, est constituée essentiellement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine (5; 6; 7; 8; 9; 10). Elle contient également des matières minérales et des composés extractibles dont les proportions varient suivant les espèces des végétaux et les parties considérées du végétal. Les différents composés contenus dans une biomasse lignocellulosique sont agencés de manière complexe comme l'illustre la Figure 2. On peut observer qu'en plus de la cellulose qui est concentrée à l'intérieur de la fibre, de la lignine qui occupe les parois extérieures de la fibre et les jonctions inter fibres et des hémicelluloses qui occupent les parois extérieures de la fibre, il y a un réseau supplémentaire de pectines (polymères de polysaccharides acides) ou de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins) qui augmente la complexité de la matrice (2). En termes de composition élémentaire, la biomasse lignocellulosique est constituée essentiellement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Comparativement aux combustibles fossiles, les fortes teneurs en oxygène des biomasses réduisent leur pouvoir calorifique (11).

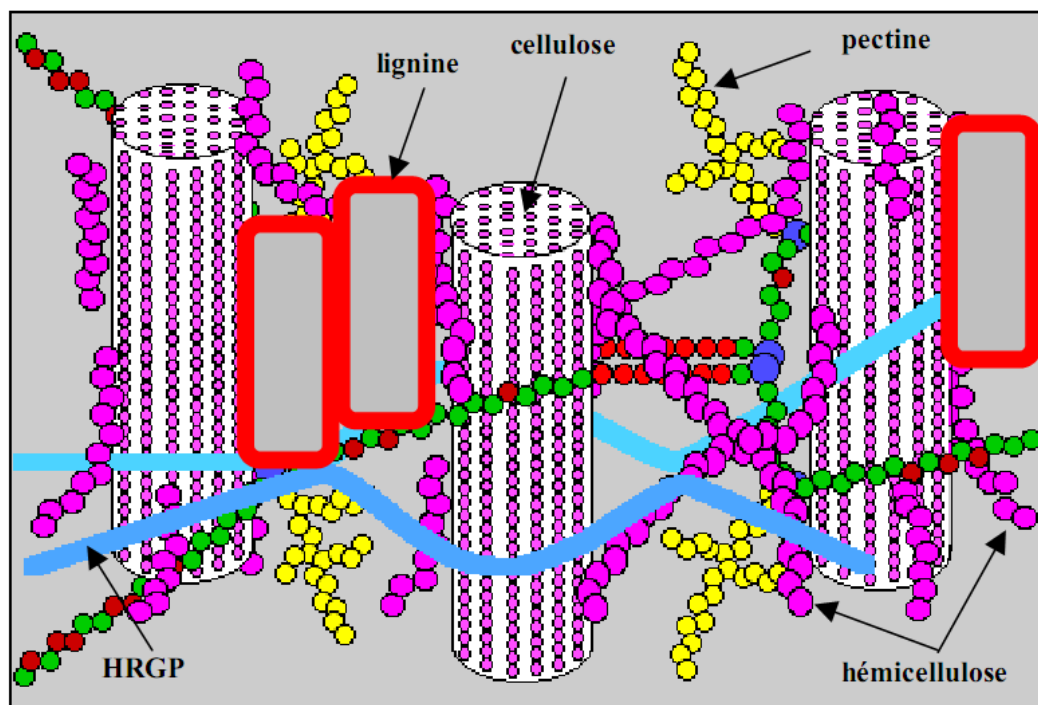


Figure 2: Schéma simplifié de la structure macromoléculaire de la biomasse lignocellulosique (2)

Dans l'objectif d'étudier, par la suite, les mécanismes de conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique, une description concise de la composition et de la structure chimique des principaux constituants est donnée dans les paragraphes qui suivent.

La membrane squelettique des cellules végétales est constituée en majeure partie par la cellulose qui est un sucre, polymère de glucose, de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$, avec n compris entre 200 et 15 000 (2; 12). La formule semi-développée de la cellulose est présentée à la Figure 3. Bien que sa structure chimique soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline.

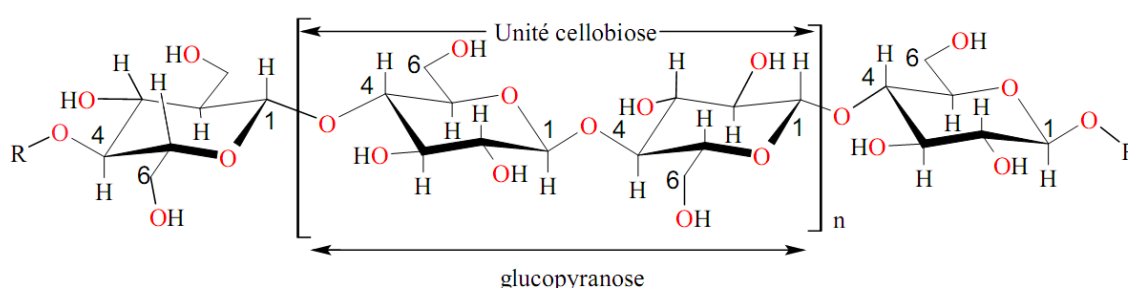


Figure 3: Formule développée de la cellulose

Les hémicelluloses sont des polysaccharides à structure ramifiée dont les monomères de base sont les pentoses (C_5), les hexoses (C_6), les acides hexuroniques et les désoxy-hexoses (2). Le rapport C_5/C_6 est différent selon la biomasse étudiée. La formule brute des hémicelluloses, voisine de celle de la cellulose, est $(C_6H_{8,9}O_{5,6})_n$ ¹. La Figure 4 donne les formules semi-développées des différents monomères présents dans les hémicelluloses. Les hémicelluloses ne contiennent pas de cycles aromatiques. Elles sont amorphes ce qui les rend très solubles dans l'eau et moins stables thermiquement que la cellulose. Leur degré de polymérisation est compris entre 50 et 300 (13). Les hémicelluloses sont liées aux celluloses et le complexe cellulose-hémicellulose prend le nom d'holocellulose.

¹ Il s'agit d'une moyenne moléculaire

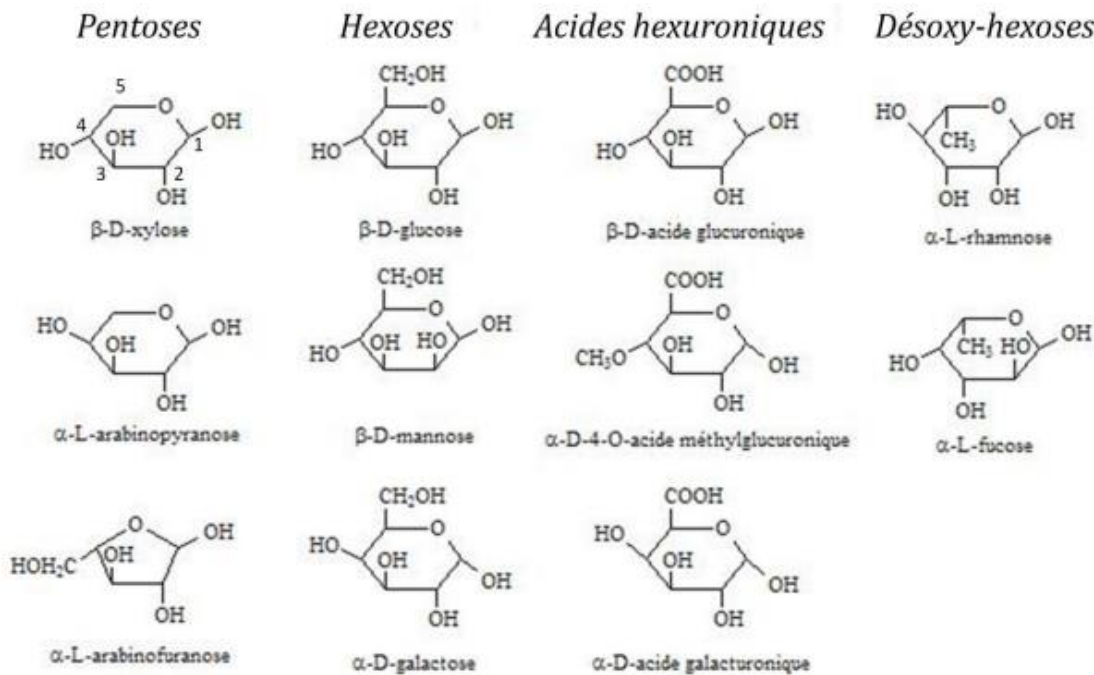


Figure 4 : Formules semi-développées des monomères des hémicelluloses (14)

La lignine est la deuxième matière organique la plus abondante sur Terre après la cellulose (15; 16). Elle est un composant caractéristique de la paroi secondaire du tissu végétal. Les lignines sont généralement considérées comme des polymères aromatiques amorphes tridimensionnels à structures très complexes, comportant un motif principal de type phényle propane substitué de façon variable et agencé dans la molécule selon divers modes de liaisons. Les unités structurales de la lignine, appelées monolignols (17), sont l'alcool 4-coumarylique, l'alcool coniférylique, et l'alcool sinapylique. Autrement dit, les lignines sont des composés aromatiques de masse molaire moléculaire élevée obtenus par polymérisation oxydante de trois monomères phénoliques : hydroxyphénol, guaiacyl et syringyl ayant pour précurseurs les alcools cinnamiques : coniféryliques, sinapyliques et p-coumaryliques (11). La lignine est le composé du tissu végétal dont la dégradation thermique est la plus difficile. Dans la biomasse lignocellulosique, on trouve également des composés extractibles (12) dont les proportions peuvent varier en fonction des types de biomasse. Ces extractibles comme leur nom l'indique sont solubles dans un solvant organique tel que l'hexane, l'acétone, l'éthanol ou l'eau selon leurs affinité avec ce solvant. La quantité de ces extractibles peut varier de moins de 0,2% massique (cas du bois de hêtre (14)) à plus de 15% massique, comme par l'exemple dans le cas de la coque d'anacarde (18). En plus des 4 principaux composants qui viennent d'être présentés, la biomasse lignocellulosique contient également des matières minérales et de l'eau.

2.2. La coque d'anacarde

2.2.1. Généralités sur la filière anacarde

L'anacarde encore appelé noix de cajou ou *Anacardium Occidental* de son nom scientifique est le fruit de l'anacardier, une plante est originaire du Brésil. Elle a été exportée en Inde et en Afrique par les portugais ensuite elle s'est propagée dans le reste du monde surtout dans les zones tropicales. Aujourd'hui, l'anacardier est cultivé dans toutes les régions tropicales du monde mais la production d'anacarde se concentre dans 5 grandes zones : le Nord-Est du Brésil, l'Afrique de l'Ouest, l'Afrique de l'Est, l'Asie du Sud-est et les îles du Sud de l'Indonésie, comme le montre la Figure 5 (12).

Parmi ces zones de productions, l'Afrique de l'Ouest occupait la deuxième place avec une production annuelle de 775 000 tonnes de noix de cajou en 2009 en contenant le deuxième pays producteur du monde, la Côte d'Ivoire avec 400 000 tonnes de noix après l'Inde (650 000 tonnes en 2009).

Carte de la Production d'anacarde dans le monde :

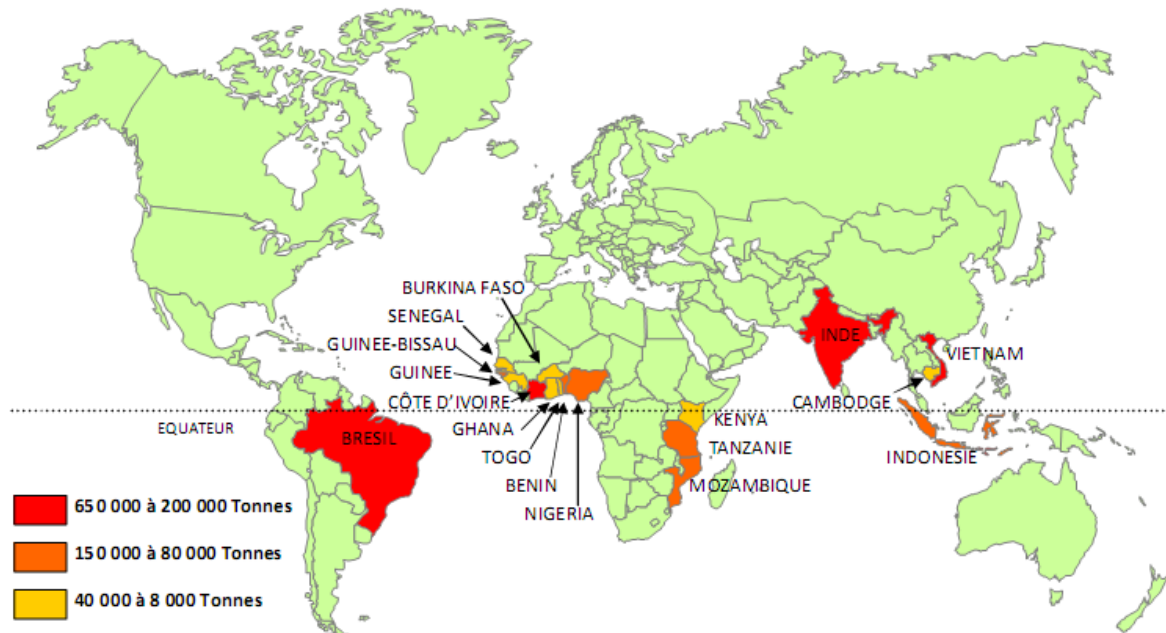


Figure 5: Répartition géographique mondiale des producteurs d'anacarde (19)

Cette plante qui autrefois était vulgarisée pour lutter contre la déforestation des sols tropicaux, est aujourd'hui prisée pour son amande et sa pomme comestibles. L'amande de la noix d'anacarde est un aliment très consommé surtout par la population américaine et européenne. Les procédés de transformation de la noix d'anacarde, notamment l'extraction et

le conditionnement des amandes, diffèrent en fonction de la taille de l'unité de transformation. En Inde, au Vietnam et au Brésil, la transformation des noix se fait à de grandes échelles industrielles. En revanche, elle s'opère à de petites échelles industrielles voire semi-industrielles dans pays africains, notamment le Kenya, le Mozambique, la Tanzanie, le Burkina Faso, le Nigéria, le Benin, la Côte d'Ivoire et la Guinée-Bissau. De plus, tous les pays de l'Afrique de l'Ouest producteurs, il existe des filières de transformation artisanale (20; 21). La Figure 6 présente les taux de transformation de la production de noix d'anacarde brute et la production d'amande en tonne pour l'année 2009. Il est intéressant de noter que pour les pays africains, les plus gros producteurs de noix tels que la Côte d'Ivoire, le Nigéria et la Guinée Bissau, présentent des taux de transformation très faibles, alors des pays à faible production de noix comme le Kenya ou le Burkina Faso présentent des taux de transformation parmi les plus élevés d'Afrique.

<u>Taux de transformation de la production de noix de cajou brute et production d'amande (estimations pour 2009) :</u>		
	Taux de Transformation	Production d'amande
Inde :	180 %	270 000 T
Vietnam :	170 %	170 000 T
Brésil :	100 %	42 000 T
Kenya :	20 %	600 T
Mozambique :	20 %	3 500 T
Tanzanie :	17 %	4 000 T
Burkina Faso	17 %	500 T
Indonésie	12 %	3 500 T
Nigéria :	7,5 %	1 200 T
Bénin :	1,3 %	300 T
Côte d'Ivoire :	1,25 %	1 000 T
Guinée-Bissau :	1 %	200 T

Figure 6: Liste des 12 premiers transformateurs de noix d'anacarde dans le monde en 2009 (22)

Toutes ces unités de transformation génèrent des quantités considérables de déchets, qu'elles soient à grande ou à petite échelle industrielle, à l'échelle semi-industrielle ou encore à échelle artisanale. Il est estimé que la production d'1 kg d'amande génère environ 4,5 kg de

déchets, dont 4kg de coques et 0,5 kg de pellicules (23). Parmi ces résidus, la coque d'anacarde, résidu de l'étape de décorticage des noix présente un intérêt particulier en tant que combustible pour la production d'énergie au sein des unités de transformation des noix. Dans les unités semi-industrielles du Burkina Faso, elles peuvent être avantageusement utilisées pour fournir l'énergie nécessaire aux étapes de fragilisation des noix et de séchage des amandes, procédés particulièrement énergivores et qui utilisent généralement des sources d'énergie non durables telles que le bois et le gaz butane (23).

Une description physico-chimique de ce résidu qui fait l'objet de notre étude est proposée dans le paragraphe suivant.

2.2.2. Description physico-chimique de la coque d'anacarde

L'amande de la noix d'anacarde est recouverte d'une pellicule et l'ensemble emprisonné dans une coque rigide.

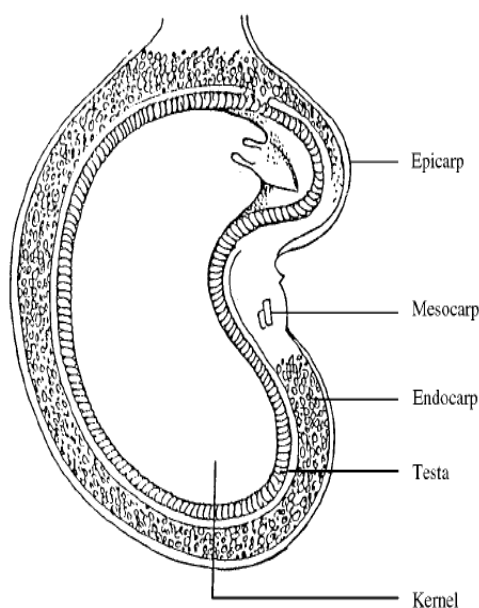


Figure 7 : Noix d'anacarde son amande et sa coque

La coque représente environ 75% massique de la noix brute et l'amande représente 25%. Dans la coque environ 25% massique constitue le baume de cajou ou CNSL (Cashew Nut Shell Liquid) (24), un liquide brun rougeâtre et visqueux que nous décrirons plus en détails par la suite car il constitue un élément central dans notre étude (24).

Ces coques sont de nature lignocellulosique (25) et sont composées de lignines (27% mass.), de celluloses (14% mass.), d'hémicelluloses (59% mass.), d'extractibles (12-30% mass.) et de matières minérales (2,4% mass.), pour une humidité de 10,7% massique (18). Les

analyses élémentaires de ces coques rapportées dans plusieurs travaux sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1: Analyses élémentaires des coques d'anacardes.

Auteurs	C (%m ^a)	H (%m)	N (%m)	O (%m)	H/C (molaire)	O/C (molaire)	Moisture (%m)
Melzer-M et al. 2013 (18)	51,1	6,1	0,5	39,9	1,44	0,59	10,7
Tagutchou-N 2012 (26)	56,4	7,1	0,6	33,5	1,51	0,45	sec
Ramanan et al. 2008 (27)	48,7	6,96	0,36	43,98	1,71	0,68	10,43
Tsamba 2008 Thèse (6)	52,2	7,4	0,6	38,01	1,70	0,55	10,5
Tsamba A et al 2006 (25)	58,3	7	0,7	32,05	1,44	0,41	sec
D. A. Ganesh, 2003 (28)	48,7	7	0,4	43,9	1,72	0,68	10,43

^a pourcentage massique

Le CNSL constitue un mélange de composés extractibles contenus dans les coques d'anacarde. Il est composé de molécules phénoliques dont les principaux, à l'état naturel, sont l'acide anacardique (70%), le cardol (18%) le cardanol (5%) ainsi que d'autres composés phénoliques minoritaires. La figure 7 présente les formules chimiques des trois composants principaux du CNSL.

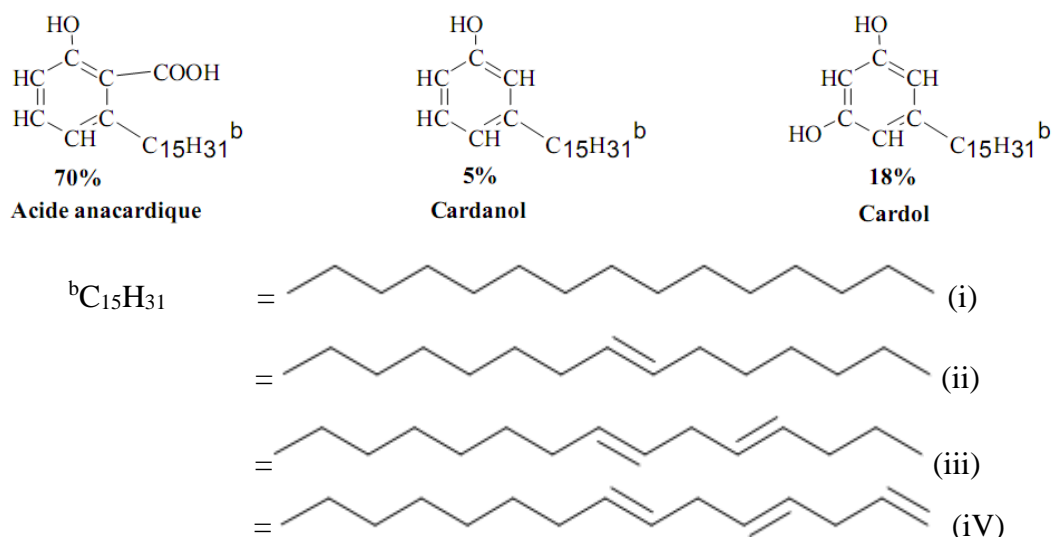


Figure 8: Principales molécules composant le CNSL. (29)

Ces molécules présentent un noyau phénolique et une longue chaîne hydrocarbonée qui leur confèrent des propriétés physicochimiques particulières (tensio-actifs) et en font des

molécules à haute valeur ajoutée. En effet, ces molécules sont actuellement utilisées dans plusieurs applications notamment comme antioxydant pour la protection des structures, comme additif aux lubrifiants dans la mécanique, ou encore comme additif de synthèse de composés chimiques dans l'industrie chimique (29). Cependant, ces filières de valorisation du CNSL qui impliquent son extraction préalable des coques avec un certain degré de pureté ne sont rentables que dans les unités de transformation de grandes échelles industrielles. Mais dans les petites unités industrielles ou semi-industrielles, comme dans la zone de l'Afrique de l'Ouest, la quantité de coques produites ne suffit pas pour une extraction rentable du CNSL. Pour ces unités, comme par exemple celle de la société ANATRANS à Bobo Dioulasso (30), la valorisation énergétique des coques d'anacarde apparaît comme la voie de valorisation la plus intéressante, d'autant plus que les procédés utilisés dans ces unités sont particulièrement consommateurs d'énergie thermique.

2.2.3. Valorisation énergétique des coques d'anacarde

En l'absence de valorisation, les coques d'anacarde constituent un déchet encombrant, une source de pollution de l'environnement par méthanisation (23) et une source potentielle d'incendies comme en témoigne le drame survenu à l'usine de transformation de coque d'anacarde à Bobo Dioulasso le 6-09-2013 (30).

Le développement de procédé de valorisation énergétique des coques d'anacarde s'avère donc indispensable dans un contexte où la filière anacarde en Afrique de l'Ouest est croissante.

Les coques d'anacarde étant une biomasse lignocellulosique sèche, les voies de valorisation énergétique les plus adaptées impliquent la mise en œuvre de procédés thermochimiques tels que les procédés de combustion directe, de pyrolyse, et de gazéification. Il faut noter que ces coques ont un contenu énergétique très important comme en témoigne son pouvoir calorifique inférieur (PCI) très élevé allant de 21,3 MJ à 23,4 MJ, ce qui est nettement supérieur au PCI classique d'une biomasse lignocellulosique de type bois (26; 31; 23). Dans les paragraphes suivants, nous abordons les trois principales voies thermochimiques de valorisation énergétique des coques d'anacarde actuellement mises en œuvre dans les unités de transformation des noix ou envisagées par les chercheurs.

2.2.3.1. Combustion des coques d'anacarde

Dans les centres de transformation artisanale des coques d'anacarde, la voie thermochimique de valorisation la plus accessible est la combustion directe dans un foyer. Cette méthode entraîne la production de beaucoup de fumées d'acide anacardique qui sont

irritantes et estimées cancérigènes (31; 26; 32). Dans les unités industrielles à petite échelle ainsi que dans les unités semi-industrielles, les coques sont généralement brûlées dans des chaudières pour la production de chaleur, d'électricité et/ou de vapeur de process. Cependant, la combustion directe des coques brutes présente certains désavantages associés à la présence du CNSL tels que l'augmentation du coût de maintenance de la chaudière à cause des goudrons imbrûlés issus du CNSL présents dans les fumées, l'augmentation du temps de maintenance de la chaudière et la réduction de sa durée de vie à cause du CNSL qui est corrosif. (32; 31).

2.2.3.2. Pyrolyse des coques d'anacarde

La pyrolyse constitue la première étape de toute transformation thermochimique de la biomasse. Sous l'action de la chaleur et en l'absence d'un composé oxydant, la biomasse se transforme en gaz incondensable, en vapeurs condensables et en charbon. Lorsque cette pyrolyse est réalisée à une vitesse de chauffage élevée et à des températures proches de 500°C, les réactions chimiques favorisent la formation de vapeurs d'hydrocarbures condensables. Les procédés de pyrolyse flash permettent ainsi d'obtenir des huiles de pyrolyse ou bio-huiles avec des rendements pouvant atteindre 70% massique. En raison de sa forte teneur en matières volatiles (environ 70% massique selon les analyses réalisées dans notre étude), la coque d'anacarde apparaît particulièrement intéressante pour la production de bio-huiles par pyrolyse flash, ce qui est actuellement considérée au stade de recherche (18).

Lorsque la vitesse de chauffe est faible, on parle alors de pyrolyse lente ou de carbonisation car les réactions chimiques favorisent la formation du charbon et de gaz incondensables. Il est intéressant de noter ici un exemple très récent de procédé pilote de pyrolyse de coques d'anacarde installé au sein d'une unité semi-industrielle de transformation des noix d'anacarde (unité de Gebana Afrique) dans la région de Bobo Dioulasso au Burkina Faso. Un prototype du four de pyrolyse développé par le CEFREPADE est présenté à la Figure 9. Dans ce procédé, les fumées libérées par la carbonisation sont brûlées à la sortie du four dans un foyer de postcombustion. Les fumées indésirables sont ainsi éliminées et la flamme de postcombustion produit une quantité importante d'énergie qui est ensuite utilisée pour chauffer la chaudière et produire la vapeur nécessaire à l'unité de transformation des noix. Le charbon produit par le procédé est débarrassé du CNSL et peut donc être utilisé comme un combustible de substitution au charbon de bois pour des applications domestiques (33). Ce procédé de pyrolyse ayant été mis en place très récemment, les retours d'expériences ne sont pas encore connus.

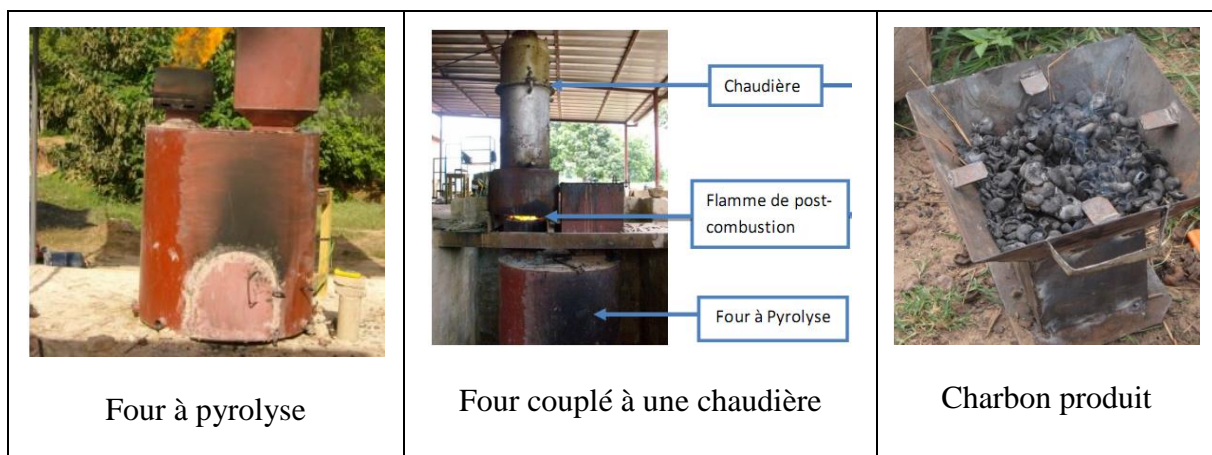


Figure 9 : Groupe de production de chaleur pour une unité de transformation de CNS à Bobo Dioulasso (19)

2.2.3.3. Gazéification des coques d'anacarde

La gazéification de la biomasse de façon générale est une réaction d'oxydation incomplète au cours de laquelle la biomasse solide est transformée en un gaz combustible riche en monoxyde de carbone et en dihydrogène.

Dans un procédé classique de gazéification de la biomasse, le processus de gazéification peut se résumer, de manière simplifiée, en quatre étapes principales : (i) le séchage de la biomasse, (ii) la pyrolyse de la biomasse sèche, appelée aussi dévolatilisation, (iii) l'oxydation partielle des gaz de pyrolyse et/ou du charbon et (iv) la gazéification du résidu carboné (charbon), appelée aussi réduction. La gazéification du résidu carboné est une réaction endothermique entre le carbone et un agent gazéifiant tel que la vapeur d'eau, le dioxygène ou le dioxyde de carbone. Selon le composé considéré, la réaction de gazéification du résidu carboné se présente comme suit :

Équation 1 : Gazéification à la vapeur d'eau



Équation 2 : Gazéification au dioxygène



Équation 3 : Gazéification au dioxyde de carbone



Cette technique de valorisation énergétique s'avère particulièrement attractive pour la valorisation énergétique des coques d'anacarde. Dans la mesure où tout le contenu énergétique des coques est transféré dans un gaz combustible riche en CO et H₂, permettant d'envisager la production d'électricité par l'utilisation d'un moteur à gaz ou la production d'énergie thermique par combustion du gaz de manière plus efficace que dans la combustion directe des coques brutes. Cependant, les études de gazéification des coques d'anacarde dans des procédés pilotes à lit fixe montrent que des difficultés d'opération sont rencontrées en raison de la présence de CNSL qui s'écoule des coques dans des zones froides du réacteur ou qui se condensent dans des tuyauteries d'évacuation des gaz entraînant leur colmatage et leur corrosion (31; 32). Ces phénomènes engendrent une maintenance plus lourde et plus fréquente des équipements et contribuent à limiter leur durée de vie. Sur la base de ces retours d'expérience, il apparaît donc nécessaire de concevoir des gazéificateurs spécifiquement adaptés à la coque d'anacarde.

2.3. Objectifs de l'étude et questions de recherche

Comme nous l'avons montré dans les paragraphes précédents, la coque d'anacarde est potentiellement un très bon combustible en termes de contenu énergétique mais la présence de CNSL, composé toxique et corrosif, facilement extractible à de faibles températures, rend sa valorisation énergétique difficile. Il est donc nécessaire de développer des procédés thermochimiques de transformation des coques et/ou de définir des conditions spécifiques d'opération et de maintenance des équipements en tenant compte des caractéristiques physicochimiques et du comportement thermochimique du CNSL. Une autre approche pour aborder cette problématique consiste à modifier, grâce à l'utilisation d'un additif, le comportement thermochimique des coques dans le but d'améliorer leur qualité de combustibles pour la combustion ou la gazéification. C'est cette approche qui fait l'objet de notre étude. Pour mener cette étude exploratoire, nous avons fait l'hypothèse que les espèces de Fer (III) peuvent se complexer avec les molécules du CNSL au niveau de leurs fonctions phénols et acide carboxylique et modifier ainsi leur comportement thermochimique. Cette hypothèse repose sur des données de la littérature qui montre des molécules comportant des fonctions phénols que l'on retrouve notamment dans la lignine sont capable de former des complexes avec les espèces de Fer (III). Selon Emmanuel Guillon et Al. (34), ces réactions de complexation sont la raison de l'infiltration du Fer dans le sol.

Dans notre étude, les modifications chimiques du CNSL par la complexation avec les

espèces de Fer III visent à (i) rendre le CNSL moins extractible thermiquement des coques (problème d'écoulement du CNSL, colmatage, corrosion, etc...) et (ii) augmenter la température de décomposition du CNSL, c'est-à-dire le rendre moins volatil dans le but de limiter la formation d'imbrûlés lors de la combustion. De plus, la présence de fer au sein du combustible au cours de sa transformation pourrait être avantageusement mise à profit pour (iii) catalyser les réactions d'oxydation par des agents oxydants tels que l'air ou le CO₂ permettant ainsi d'abaisser les températures de conversion dans les procédés classiques de combustion et de gazéification.

L'objectif principal de ce travail de recherche exploratoire consiste à répondre à la question suivante : Est-il possible d'améliorer les qualités combustibles des coques d'anacarde par l'utilisation d'un additif à base de Fer (III) complexant du CNSL ?

Pour répondre à cette question de recherche centrale, nous avons scindé notre étude en deux grandes parties ayant consisté à répondre à deux questions de recherche plus spécifiques :

- 1) Comment insérer l'additif métallique au sein des coques et quelle est la nature de son interaction avec le CNSL ?
- 2) Comment le comportement thermochimique des coques est-il modifié en présence de l'additif métallique ?

Ces questions seront traitées respectivement dans les parties 4.1 et 4.2.

III. Matériels et méthode

3.1. Préparation des coques

Les coques utilisées proviennent d'unités semi-industrielles de la région des cascades du Burkina Faso. Dans ces unités, les graines sont chauffées à la vapeur pour concasser et retirer les amandes sans les écraser. Pour nos expériences, nous avons sélectionné des coques non carbonisées (voir [Figure 10 A](#)). Les coques broyées ont été obtenues après broyage à l'aide d'un broyeur à couteaux et tamisage à 1 mm. Les coques broyées obtenues sont représentées sur la [Figure 10B](#).



Figure 10: Echantillon de coques brutes (A : coques entières (30,2093g) ; B : Coques broyées (épaisseur ≤ 1 mm)

3.2. Imprégnation des coques

Pour insérer des espèces de Fer (III) dans la coque et fixer au mieux le CNSL à l'intérieur de la matrice lignocellulosique, nous avons mis en œuvre deux méthodes d'imprégnation des coques avec des solutions de nitrate de Fer (III) qui se différencient par la pression appliquée : une méthode d'imprégnation classique à pression atmosphérique (notée méthode A) et une méthode d'imprégnation sous vide (notée méthode B).

3.2.1. Méthode A : Imprégnation sous pression atmosphérique

35 g de coques d'anacarde préparées comme expliqué en 3.1, sont imprégnés avec 200 mL d'une solution de nitrate de Fer (III) à 0,5 M préparée à partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Sigma-Aldrich, de pureté $\geq 99\%$). L'imprégnation est réalisée à température ambiante et sous agitation magnétique (Figure 11A). Après un temps de contact de 2 heures, les coques imprégnés sont filtrés, rincés deux fois avec 200 mL d'eau distillée puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 6h avec un refroidissement au dessiccateur pendant 30 min toutes les 2 h. Ces échantillons seront nommés « coques entières imprégnées (méthode A) ». Dans le but d'évaluer l'impact de l'acidité de la solution d'imprégnation, des coques d'anacarde sont imprégnés selon la même procédure avec une solution aqueuse d'acide nitrique HNO_3 ayant un pH équivalent à la solution aqueuse de nitrate de Fer ($\text{pH}\approx 1$). Ces échantillons nommés

« coques entières lavées (méthode A) », sont également rincées à l'eau distillée et séchées selon les mêmes procédures. Pour l'imprégnation des coques broyées selon cette méthode, le volume de la solution de nitrate de Fer ou d'acide nitrique utilisée est de 100 mL pour une quantité de coques de 35g. Une étape de filtration sous vide a été appliquée après l'imprégnation (Figure 11B). Ces échantillons seront nommés respectivement « coques broyées imprégnées (méthode A) » et « coques broyées lavées (méthode A) »



A



B

Figure 11: (A) Agitation magnétique sous pression atmosphérique d'une imprégnation ; (B) filtrage au buchner sous vide des coques broyées

3.2.2. Méthode B : Imprégnation sous vide

35 g de coques d'anacarde, préalablement séchées à l'étuve sous 60°C pendant 6 h, sont imprégnés avec 200 mL de solution de nitrate Fe (III) à 0,5 M préparée comme indiqué précédemment. Dans le but de maintenir les coques d'anacarde dans la solution pendant la mise sous vide, une grille métallique fixée sur un métal lourd est placée sur les coques d'anacarde. La solution d'imprégnation est ensuite ajoutée et le récipient contenant le mélange est placé dans une enceinte à vide (Figure 12). Après un vide primaire de 363 mbar pendant une durée de 20 minutes appliqué à l'aide d'une pompe à vide munie d'un manomètre, le mélange est maintenu au repos sous pression atmosphérique (1013 mbar) pendant 1h 40 min. Les coques sont ensuite filtrées, rincées et séchées comme dans la méthode A. Ces échantillons seront nommés « coques entières imprégnées (méthode B) ». Dans le but d'évaluer l'impact de l'acidité de la solution d'imprégnation, des coques d'anacarde sont imprégnés selon la même procédure avec une solution aqueuse d'acide nitrique ayant un pH équivalent à la solution aqueuse de nitrate de Fer utilisée (pH≈1). Ces échantillons nommés « coques entières lavées (méthode B) » sont également rincés à l'eau

distillée et séchées selon les mêmes procédures. Pour l'imprégnation des coques broyées selon cette méthode, le volume de la solution de nitrate de Fer ou d'acide nitrique utilisée est de 100 mL pour une quantité de coques de 35 g. Une étape de filtration sous vide a été appliquée après l'imprégnation (Figure 11B). Ces échantillons seront nommés respectivement « coques broyées imprégnées (méthode B) » et « coques broyées lavées (méthode B) ».

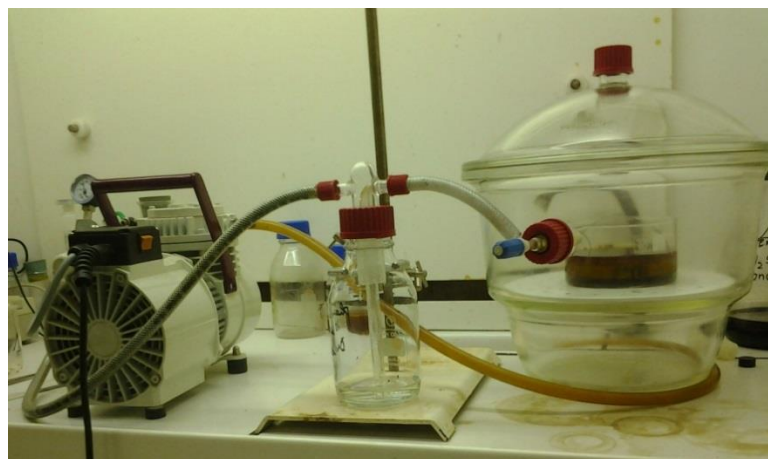


Figure 12: Dispositif d'imprégnation sous vide (méthode B)

3.2.3. Etude de la complexation du CNSL par les espèces de fer (III) par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour étudier le phénomène de complexation dans la mesure où le ligand absorbe différemment à l'état libre ou complexé. La complexation des molécules du CNSL avec les espèces de Fer (III) a été suivie par spectroscopie UV-Visible à l'aide d'un spectrophotomètre DR5000 au Laboratoire Eau, Dépollution, Environnement et Santé (LEDES) de 2iE. Les solutions d'ions fer (III) ont été obtenues en dissolvant du nitrate de fer nano hydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans de l'éthanol absolue pour obtenir une solution de concentration 0,01M.

Les solutions de CNSL ont été obtenues par extraction thermique des coques entières. Dans le but d'étudier l'impact de la décarboxylation de l'acide anacardique du CNSL sur la complexation avec les espèces de Fer III, trois conditions d'extraction ont été appliquées : 170°C pendant 1 heure (four à moufle), 200°C pendant 1 heure (four à moufle) et 105°C pendant 24h.

Ces échantillons de CNSL ainsi obtenus ont été prélevés et dissous dans de l'éthanol absolu pour obtenir une concentration massique de $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour les mesures de spectroscopie

UV-visible, cette solution a été diluée 25 fois (soit $0,08 \text{ g.L}^{-1}$). 15 mL de cette solution sont placés dans une cuve en quartz de 1 cm et des microvolumes (30 μL) de solution de nitrate de fer précédemment indiquée sont ajoutés successivement.

Le solvant utilisé pour préparer les solutions de fer et de CNSL ont été de l'éthanol puisque le CNSL et le nitrate de fer y sont solubles et il est totalement transparent dans l'UV-visible à partir de 240 nm.

3.3. Analyses immédiates des coques

Les analyses immédiates des coques d'anacardes réalisées ont été la détermination du taux d'humidité (%H₂O), du taux de matières volatiles (%MV), du taux de matières minérales (%MM) et du taux de carbone fixe (%CF) selon les normes françaises AFNOR XP CEN/TS 14774-3 (taux d'humidité), XPCEN/TS 15148 (taux de matières volatiles), XP CEN/TS 15148 et XP CEN/TS 14775 (taux de carbone fixe), AFNOR XP CEN/TS 14775 (Taux de cendres). Ces analyses ont été réalisées sur des coques brutes broyées et sur des coques imprégnées et lavées selon les méthodes A et B. Le taux d'humidité des coques a été déterminé à partir de la variation de masse d'une masse de 1g d'un échantillon placé à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'un taux inférieur ou égal à 2% Après avoir déterminé le %H₂O de ces échantillons, le %MV a été déterminé en soumettant l'échantillon (1g) au four à 900°C sous air pendant 7 min. Ensuite le %MM a été déterminé en utilisant un processus de chauffage échelonné : De 25°C à 250°C à 6,5°C/min, 250°C pendant 1h, de 250°C à 550°C à 4,2°C/min, 550°C pendant 1h. Enfin, le %CF a été calculé à partir de %H₂O, %MV et %MM en appliquant la formule $\%CF = 100 - (\%H_2O + \%MV + \%MM)$.

3.4. Analyse de la teneur en CNSL

La teneur en CNSL des coques d'anacarde a été déterminée en utilisant la méthode d'extraction au soxhlet. 2 g de coques préalablement broyées et séchées sont soumis à l'extraction au soxhlet pendant 6 h. 250 mL d'un mélange d'éthanol et d'acétone (50/50) sont utilisés comme solvant d'extraction. Au bout de 6h d'extraction, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et la masse de CNSL extrait est déterminée par pesée du ballon à la balance analytique (précision 0,1 mg).

3.5. Analyse de la teneur en fer

Pour la détermination de la teneur en fer dans la coque, l'échantillon est minéralisé puis dissout avant d'être analysé par spectroscopie d'absorption atomique au 2iE (LEDES). Pour ce faire, environ 1 g de biomasse est introduit dans un four à moufle suivant le même protocole que celui utilisé pour la détermination du taux de matières minérales mais un palier à 550°C de trois heures a été appliqué (au lieu de 1h pour la détermination de %MM). Les cendres sont refroidies et une prise d'essai de 20 mg est dissoute dans 10mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 20% . La dissolution se fait sous agitation magnétique et un chauffage modéré si nécessaire. La solution obtenue est filtrée et versée dans une fiole de 50 ml. Le filtre est rincé jusqu'à décoloration avec l'acide HCl à 20% la fiole est complétée jusqu'au trait de jauge avec le HCl à 20%.

3.6. Etude du comportement thermochimique

Dans le but d'étudier les effets de la présence des espèces de Fer(III) sur le comportement thermochimiques des coques, plusieurs expériences différentes ont été menées visant à obtenir des données sur l'extraction thermique du CNSL dans les coques, la température de décomposition du CNSL ainsi que les températures et les cinétiques de combustion et de gazéification des coques.

3.6.1. Extraction thermique du CNSL des coques

Pour évaluer la quantité de CNSL extrait des coques par traitement thermique, les coques brutes et imprégnées ont été exposées à des températures de 150°C et 200°C pendant 1h. 5 g de coques brutes et de coques entières imprégnées sous vide ont été placées sur une grille métallique déposée sur un creuset en céramique comme présenté sur la Figure 13. La quantité de CNSL extraite est déterminée par pesée à la balance analytique du creuset, de la grille et des coques. Chaque test a été répété trois fois et les écarts type obtenus sont inférieurs à 5% de la masse initiale des coques.



Figure 13: Coques disposées dans un creuset pour extraction thermique du CNSL

Pour calculer le taux de CNSL, les formules suivantes sont utilisées :

- Taux de CNSL de CNSL extrait = $\frac{\text{Augmentation masse creuset et grille}}{\text{Masse coques initiale}} * 100$
- Perte de masse des coques = $\frac{\text{Masse coques initiale} - \text{masse coques finale}}{\text{Masse coques initiale}} * 100$

3.6.2. Etude de la pyrolyse, de la combustion et de la gazéification des coques d'anacarde par analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un appareil Setsys Evolution 16 de marque Setaram. Il est équipé d'une microbalance électronique dont la portée permet de mesurer des pertes de masses pouvant atteindre au maximum 400 mg avec une incertitude de 0,4 µg. Pour certaines expériences, une ligne de prélèvement des gaz reliée à un analyseur de gaz Micro-GC (Varian CP490) a été installée à la sortie de l'analyseur thermogravimétrique dans le but d'analyser la composition des gaz incondensables formés au cours des réactions étudiées. Toutes les analyses ont été réalisées en mode non isotherme. Les réactions étudiées par ATG sont (i) la pyrolyse de la coque d'anacarde (sous N₂), la combustion de la coque d'anacarde sous air, la gazéification au CO₂ du charbon de coque d'anacarde. La figure 16 renseigne les conditions expérimentales utilisées dans chaque expérience.

Pour les réactions d'oxydation et de gazéification seront utilisés, le taux de conversion ($x = \frac{m_{\text{initiale}} - m_t}{m_{\text{initiale}} - m_{\text{centres}}}$) et la réactivité ($r = \frac{-dTG}{m_{\text{initiale}} - m_{\text{centres}}}$) permettent d'observer l'effet du fer sur l'oxydation des coques et sur la gazéification du charbon de pyrolyse.

Pour affiner les chiffres les observations sur l'effet du catalyseur sur la gazéification,

on a déterminé et comparé les énergies d'activation entre les coques brutes et les coques imprégnées à l'aide de la loi d'Arrhenius qui est la suivante :

$$\text{Loi d'Arrhenius, } \frac{1}{m} * \frac{dm}{dT} = A * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\left[\begin{array}{l} m \text{ [mg]} \\ \frac{dm}{dt} \text{ [} \frac{\text{mg}}{\text{°C}} \text{]} \\ A \text{ [} \frac{\text{mW}}{\text{°C}} \text{]} \\ E_a \text{ [} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{]} \\ R = 8,314 \text{ [} \frac{\text{kJ}}{\text{K.mol}} \text{]} \\ T \text{ [K]} \end{array} \right.$$

m : la masse de l'échantillon ; dm/dt : le taux de variation de la masse ; A : une constante ; Ea : l'énergie d'activation en oxydation ou en gazéification de la biomasse ; R : constante des gaz parfaits.

Ainsi, cette loi a été appliquée sur les données d'oxydation à l'ATG des coques où dm/dt= dTG [mg/°C] et m = TG [mg].

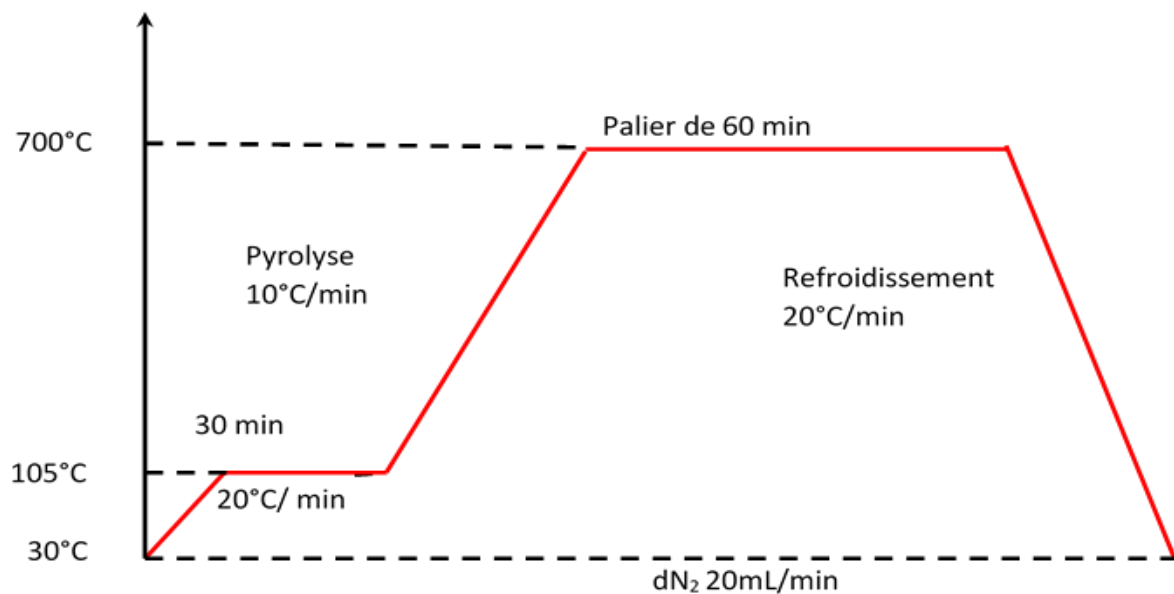


Figure 14: Profil de température en pyrolyse à l'ATG des coques d'anacardes

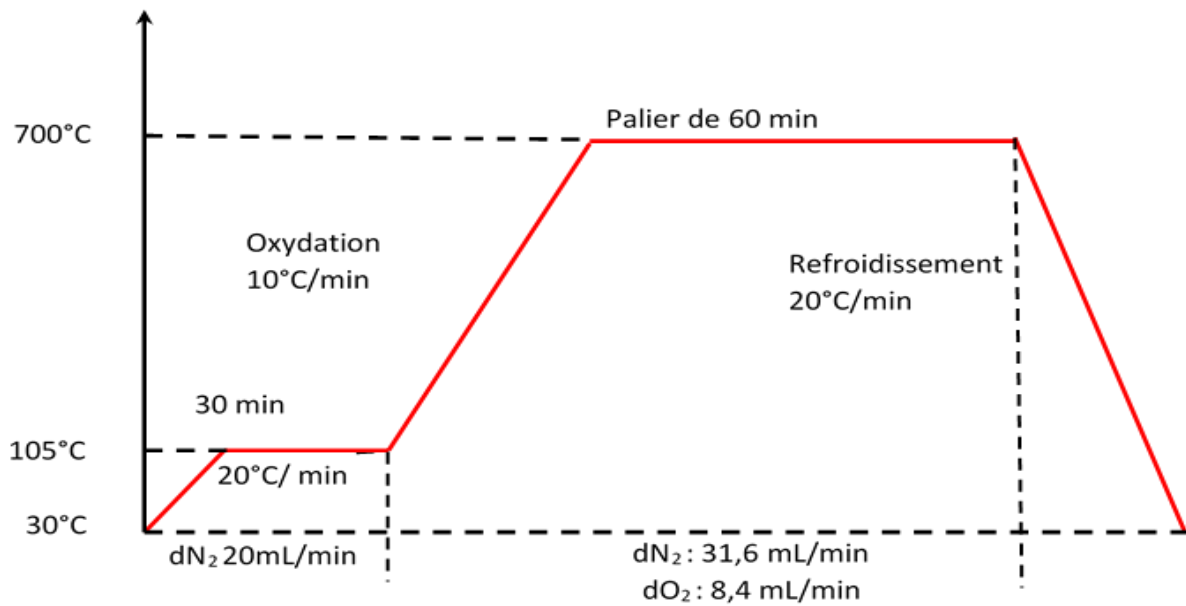


Figure 15: Profil de température en oxydation à l'ATG des coques d'anacarde

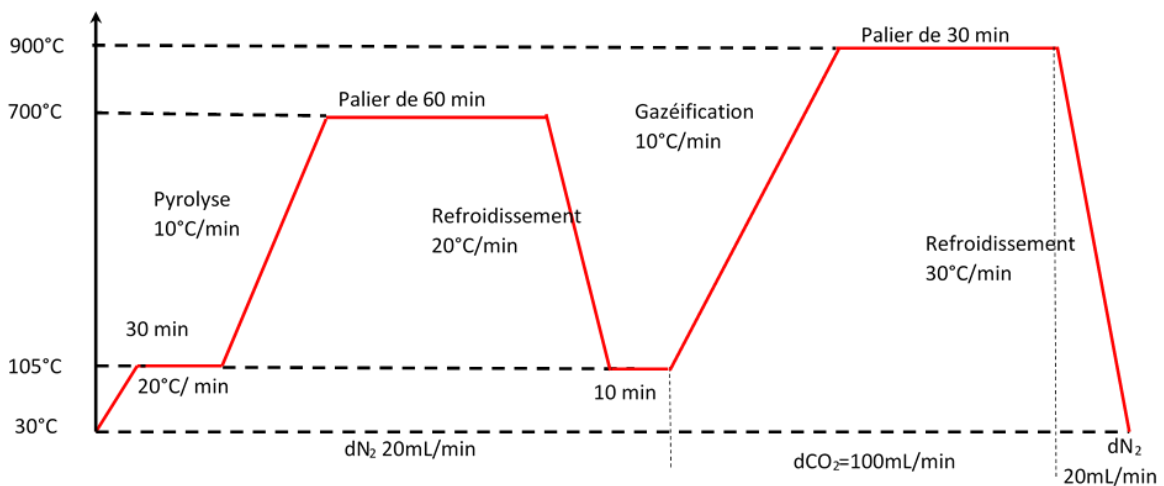


Figure 16: Profil de température de gazéification des coques d'anacarde en ATG

IV. Résultats et discussion

4.1. Insertion des espèces de Fer III dans les coques d'anacarde

Dans cette partie, nous tentons de répondre aux questions suivantes : Comment insérer les espèces de Fer (III) au sein des coques et quelle est la nature de leur interaction avec le CNSL ?

Pour répondre à la première question, nous avons mis au point une méthode

d'imprégnation permettant d'insérer les espèces de fer (III) au sein des coques (partie 4.1.1). Pour répondre à la seconde question, nous avons étudié la complexation des molécules du CNSL avec des espèces de fer (III) par spectroscopie UV-visible (Partie 4.1.2.).

4.1.1. Mise au point de la méthode d'imprégnation des coques d'anacardes

La mise au point de la méthode d'imprégnation des coques a été réalisée en fonction de trois (3) critères : (i) l'optimisation de l'insertion du fer dans les coques, (ii) la limitation de l'extraction du CNSL au cours de l'imprégnation et (iii) l'adaptation de la méthode pour l'imprégnation des coques entières. L'optimisation de l'insertion du Fer dans la coque vise une utilisation optimisée de la quantité de métal utilisée pour l'imprégnation et sa dispersion maximale dans la matrice lignocellulosique de la coque. Le but de l'étude étant la valorisation énergétique de la coque d'anacarde, la méthode d'imprégnation ne doit pas idéalement entraîner la perte du CNSL qui contient une partie importante du contenu énergétique de la coque. Une attention particulière a été apportée à l'imprégnation de coques entières dans le but d'envisager d'éventuelles applications industrielles, le broyage d'une biomasse étant généralement une étape très énergivore dans un procédé.

Pour réaliser cette étude, nous avons fait varier plusieurs paramètres : état de division des coques (Coques entières ou coques broyées), la pression d'imprégnation (sous pression atmosphérique (1013 mbar) et sous vide primaire (363 mbar)), l'agitation du mélange (avec ou sans agitation) et le temps de contact.

4.1.1.1. Optimisation de l'insertion du fer dans la coque

Pour optimiser l'insertion du Fer dans les coques, des imprégnations de coques entières et de coques broyées ont été réalisées. Ces imprégnations ont été effectuées à pression atmosphérique (1013 mbar, méthode A) et sous vide primaire de 363 mbar (méthode B). Pour les deux méthodes, nous avons étudié l'effet de l'agitation du mélange. Effet du broyage des coques et de la pression d'imprégnation sur le taux d'insertion du fer dans les coques

L'effet du broyage des coques sur le taux d'insertion du fer dans les coques imprégnées a été évalué sur la base de leurs teneurs en matières minérales (%MM). Les figures 16 et 17 présentent les valeurs de %MM des différents échantillons de coques imprégnées avec les méthodes A et B.

4.1.1.2. Effet du broyage des coques et de la pression d'imprégnation sur l'insertion du fer dans les coques

L'effet du broyage des coques sur l'insertion du fer dans les coques imprégnées a été évalué sur la base de leurs teneurs en matières minérales (%MM). Les figures 16 et 17 présentent les valeurs de %MM des différents échantillons de coques imprégnées avec les méthodes A et B.

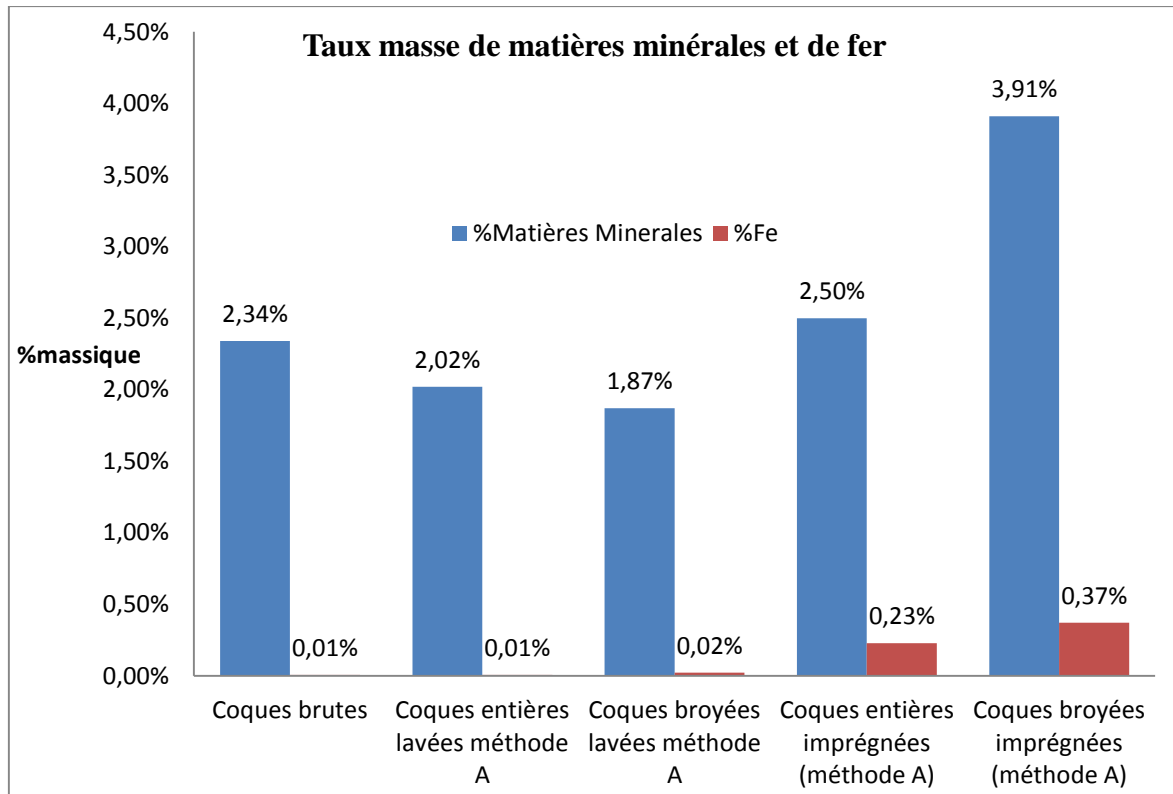


Figure 17: Influence de l'état de division sur le taux de %MM des échantillons méthode A (3.2.1)

De la Figure 17, nous pouvons remarquer qu'avec la méthode A (imprégnation à pression atmosphérique), le taux de matières minérales diminue lorsque les coques sont lavées à l'acide et cela s'accroît lorsqu'elles sont lavées étant broyées. Par contre, pour les coques imprégnées au nitrate de fer, le taux de matières minérales augmente et est meilleur lorsque les coques sont imprégnées étant broyées.

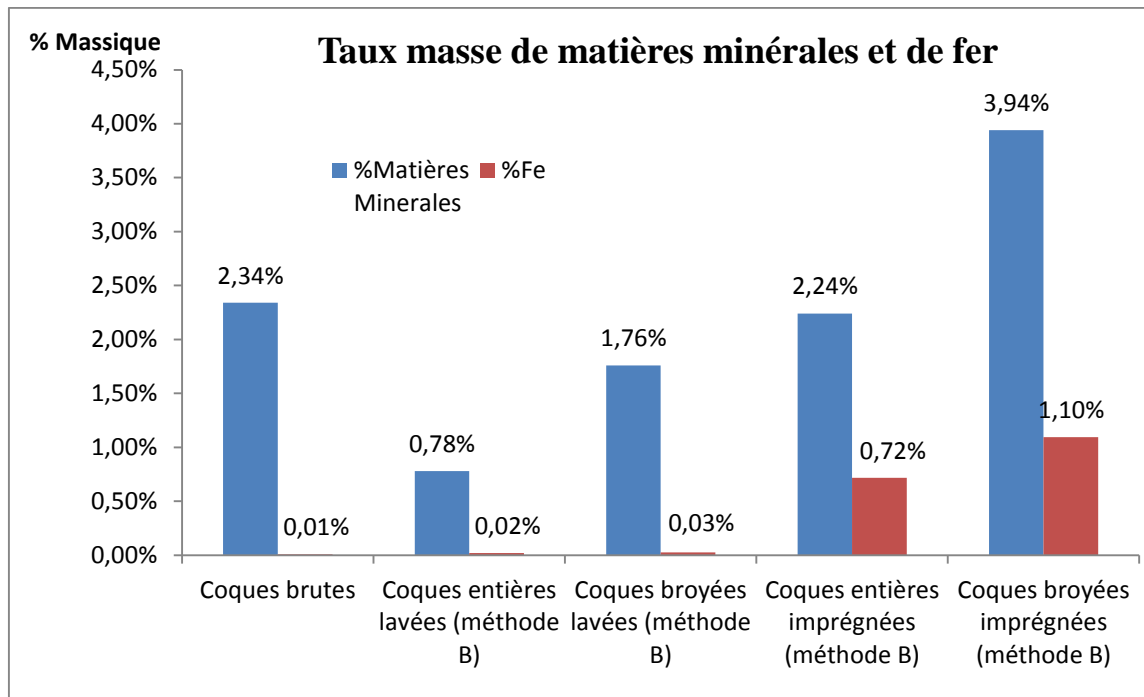


Figure 18: Influence de l'état de division sur le taux de %MM des échantillons sous vide primaire

Sur la [Figure 18](#) présentant les résultats obtenus avec la méthode B (imprégnation sous vide), nous pouvons observer le même phénomène que pour la méthode A. Le taux de matières minérales diminue si les coques sont lavées à l'acide et augmente lorsqu'elles sont imprégnées au nitrate de fer. Cependant, dans ce cas des taux de matières minérales plus élevées sont observés, près de 3,9% et 11,7% respectivement pour les coques entières et broyées imprégnées sous vide, contre 2,5% et 3,9% respectivement pour les coques entières et broyées imprégnées à pression atmosphérique. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de l'imprégnation sous vide pour optimiser l'insertion du fer dans les coques, qui est d'autant plus forte si les coques sont broyées. Néanmoins, l'augmentation du taux de matières minérales constatée dans les coques imprégnées n'est probablement pas le seul fait de l'augmentation de la teneur en fer de la coque, mais aussi de la perte de matières organiques extractibles (CNSL,...) lors de l'imprégnation avec la solution aqueuse de nitrate de fer.

4.1.1.3. Influence de l'agitation du mélange et du temps de contact lors de l'imprégnation sur l'insertion du Fer dans les coques

Du [Tableau 4 \(en annexe\)](#), nous pouvons remarquer que l'agitation a un effet très significatif sur l'augmentation du taux de matières minérales lors de l'imprégnation. Nous constatons que le taux de matières minérales passe de 2,24% pour coques entières imprégnées méthode B sans agitation à 3,94% pour les coques entières imprégnées méthode B avec agitation. Le même

constat sur l'effet de l'agitation du mélange peut se faire pour les imprégnations méthode A, car le taux de matières minérales y est passé de 2,50% pour les coques *entières* imprégnées au nitrate de Fe méthode A avec agitation à 3,91% pour les coques *broyées* imprégnées au nitrate de Fe méthode A avec agitation. L'agitation du mélange pendant l'imprégnation apparaît donc nécessaire pour favoriser l'insertion des espèces de fer (III). De plus, des tests d'imprégnation sous vide (méthode B) faisant varier le temps de contact sous vide et à pression atmosphérique ont été réalisés (Tableau 2). Il ressort que l'augmentation du temps de contact sous vide ou à pression atmosphérique n'améliore pas l'insertion du fer.

Tableau 2 : Taux de matières minérales de la méthode B

	Temps de contact sous :		Taux massique de MM
	363 mbar	1013 mbar	
Imprégnation 2h	20 min	1 h 40 min	3,94%
Imprégnation 3h	20 min	2 h 40 min	3,41%
Imprégnation 3h	1 h 20 min	1 h 40 min	3,73%

Le Tableau 3 récapitule les valeurs optimum des teneurs en matières minérales et en fer obtenues avec les méthodes A et B. Il convient de remarquer l'intérêt de la méthode d'imprégnation sous vide pour les imprégner les coques entières. En effet, elle s'avère plus efficace pour l'insertion du fer dans les coques entières que la méthode d'imprégnation à pression atmosphérique appliquée aux coques broyées.

Tableau 3: Récapitulatif des teneurs en matières minérales et en fer des coques imprégnées

	Méthode B : imprégnation sous vide (20 min à 363 mbars et 1h40 à pression atmosphérique sous agitation)	Méthode A : Imprégnation à pression atmosphérique (2 h sous agitation)
Coques entières	%MM	3,94%
	%Fe	0,71%
Coques broyées	%MM	3,91%
	%Fe	0,37%

4.1.2. Limitation de l'extraction du CNSL au cours de l'imprégnation

L'effet du broyage des coques, de la pression d'imprégnation, de l'agitation du mélange et du temps de contact des coques avec la solution d'imprégnation, sur la perte du CNSL au cours de l'imprégnation a été étudié. La perte du CNSL au cours de l'imprégnation a été évaluée à partir de la teneur en CNSL déterminée par extraction au Soxhlet des différents échantillons de coques imprégnées et de la perte de masse totale des coques observée après imprégnation en utilisant la formule :

$$\%CNSL_{Perdu} = \frac{\%CNSL_{initial} * masse\ coques_{initiale} - \%CNSL_{final} * masse\ coques_{finale}}{masse\ coques_{initiale}} * 100$$

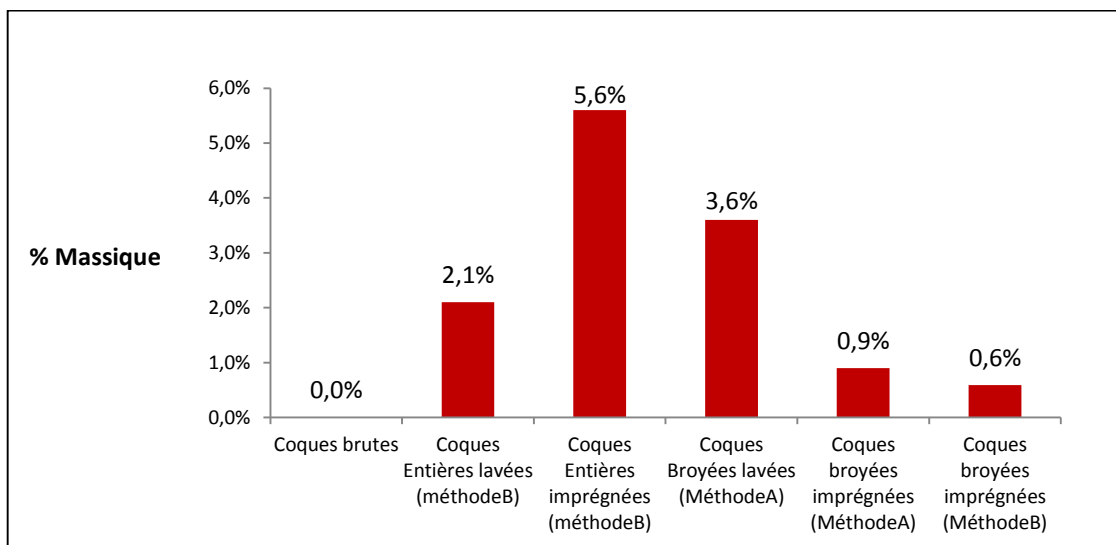


Figure 19: Taux de perte de CNSL pendant l'imprégnation

De la figure ci-dessus, on peut constater que l'imprégnation des coques broyées réduit la perte en CNSL. Cela serait lié à la présence du fer car pour les coques broyées lavées à l'acide il y a plus de perte de CNSL que les coques entières lavées à l'acide. Ainsi donc, en l'absence du fer, le broyage favorise l'extraction du CNSL, par contre en présence du fer, l'effet est compensé par les fortes insertions du fer dans les coques broyées.

L'ensemble des tests d'imprégnation réalisés a permis de définir des conditions d'imprégnation permettant d'optimiser l'insertion du fer dans les coques, de limiter la perte du CNSL et d'imprégner efficacement des coques entières. Cette méthode est une méthode d'imprégnation sous vide avec un temps de contact de 2 h (20 min sous vide à 363 mbar et 1h40 min à pression atmosphérique sous agitation). Il convient de noter que dans ces conditions, le broyage préalable des coques permet d'augmenter significativement l'insertion du fer.

4.1.3. Etude de la complexation des molécules du CNSL avec les espèces de fer (III) par spectroscopie UV-visible

Pour étudier la formation des complexes entre les espèces de Fe (III) et les molécules du CNSL, nous avons effectué des mesures d'absorption sur un spectrophotomètre UV-visible au LEDES. Dans le but d'étudier l'impact de la décarboxylation de l'acide anacardique du CNSL sur la complexation avec les espèces de Fer III, trois conditions d'extraction ont été appliquées : 170°C pendant 1 heure (four à moufle), 200°C pendant 1 heure (four à moufle) et 105°C pendant 24h. Nous avons réalisé des ajouts de microvolumes d'une solution éthanolique de Fe(III) dans les solutions de CNSL diluées dans l'éthanol à température ambiante. Après un temps d'équilibrage, nous avons enregistré les spectres d'absorption des solutions de rapport $[Fe^{3+}] / [CNSL]$ variable, pour une concentration quasi-identique en CNSL, la dilution par l'ajout de la solution de fer pouvant être négligeable en première approximation. Les résultats obtenus sont portés sur les figures 25 à 27.

Les Figure 20 et 21 présentent l'évolution du spectre UV-visible du CNSL extrait à 105°C dans l'éthanol en fonction de la concentration en Fe^{3+} . Nous observons une augmentation de l'intensité des pics d'absorption du CNSL à 260 et 275 nm lors d'ajouts croissants de Fe(III) jusqu'à atteindre un plateau pour des ajouts supérieurs à 400 μ L. Etant donné que la concentration en CNSL est quasi-constante et que le spectre UV des ions Fe^{3+} dans l'éthanol ne présente pas de pics d'absorption à ces longueurs d'onde (figure 25), cette augmentation peut s'expliquer raisonnablement par la formation d'un complexe entre les ions Fe^{3+} et les molécules du CNSL. Le pic large centré autour de 350 nm dont l'intensité est croissante avec les ajouts de solution de fer est uniquement due à l'absorption des ions Fe^{3+} .

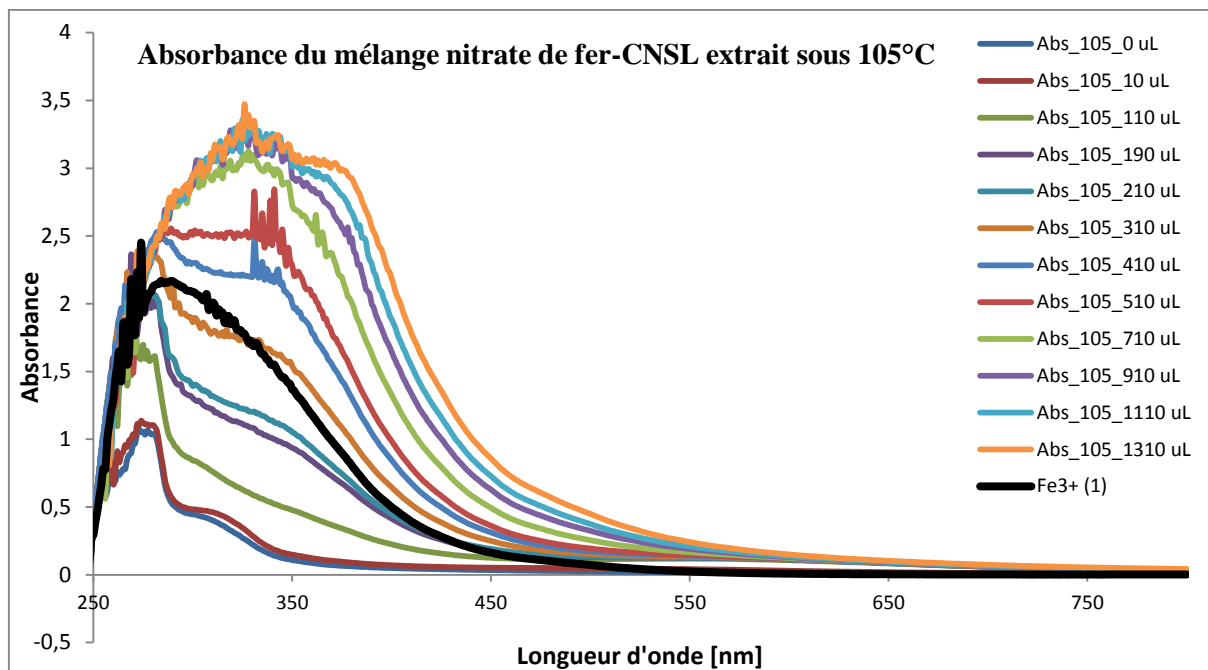


Figure 20: Evolution du spectre UV-visible du CNSL extrait à 105°C en fonction de la concentration en Fe^{3+2}

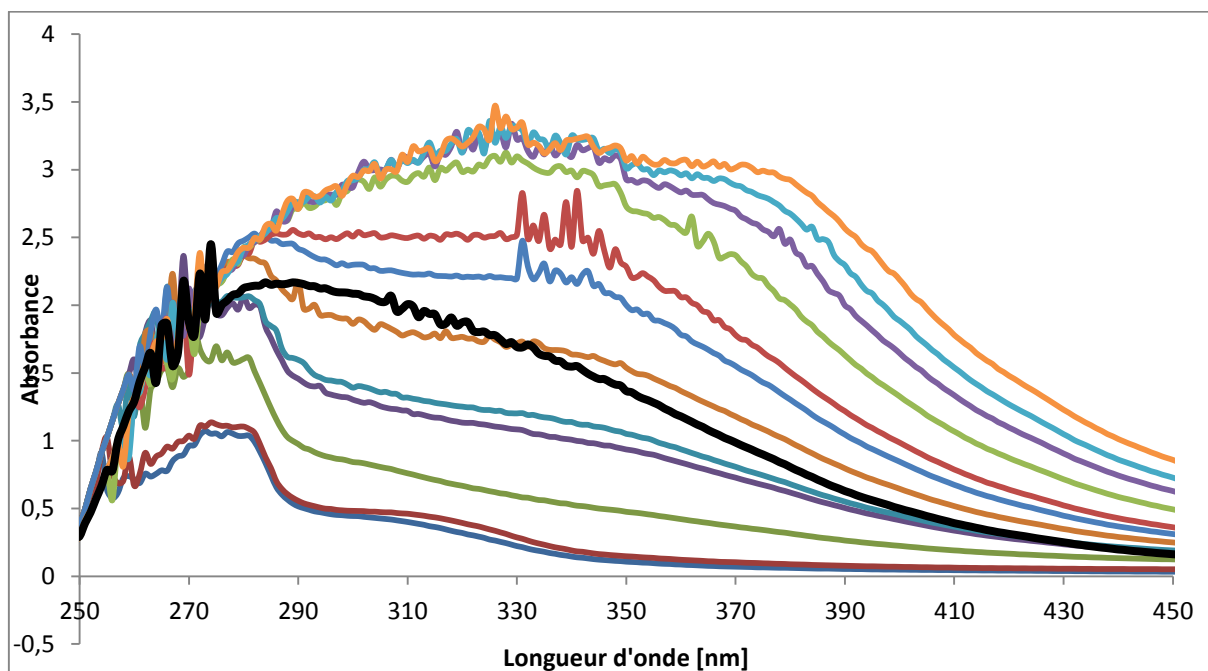


Figure 21: Zoom des spectres UV de la Figure 20 entre 250 et 450 nm

² [Dans la légende, Abs= Absorbance ; 105 = température d'extraction du CNSL ; le dernier nombre désigne le volume de nitrate de fer introduit en µL]

Les figures 22, 23 et 24 présentent l'évolution du spectre UV-visible du CNSL extrait à 170°C et 200°C, respectivement en fonction de la concentration en Fe^{3+} . Le même phénomène que précédemment est observé, confirmant la formation de complexes entre les molécules de CNSL et les ions Fe^{3+} avec l'augmentation croissante des pics d'absorption du CNSL à 260 et 275 nm avec la concentration en Fe^{3+} . L'absence de différences significatives entre les spectres UV-visible du CNSL extrait à 105 et 200°C complexé avec les ions Fe^{3+} , semble indiquer que la fonction acide carboxylique de l'acide anacardique présent dans le CNSL extrait à 105°C n'est pas impliquée dans la formation du complexe. En effet, il est connu que la décarboxylation de la fonction acide de l'acide anacardique du CNSL s'opère à des températures inférieures à 200°C (18). Cette étude préliminaire par spectroscopie UV-visible a donc permis de confirmer la formation de complexes entre les molécules de CNSL et les ions Fe^{3+} . Sur cette base, des études plus fines pourront être poursuivies pour obtenir des données plus précises sur la nature et la stœchiométrie des complexes formés.

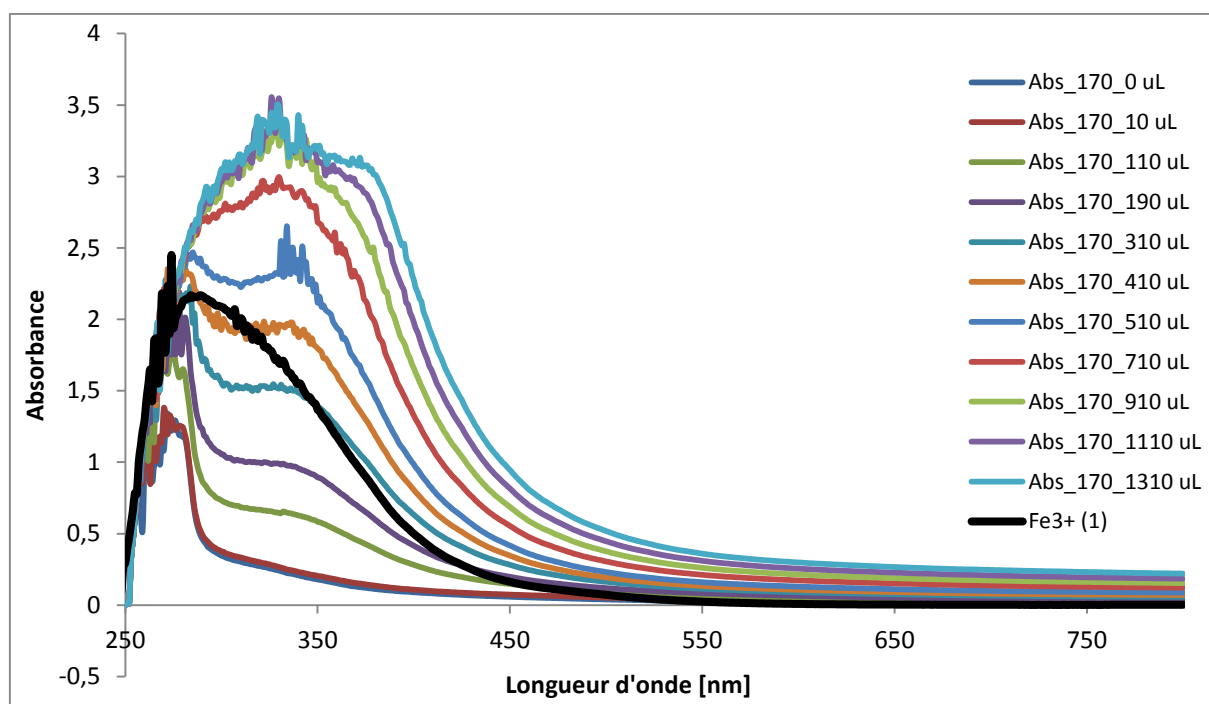


Figure 22: Spectre UV-visible du CNSL extrait à 170°C en fonction de la concentration en Fe^{3+} ³

³ [Dans la légende, Abs= Absorbance ; 170 = température d'extraction du CNSL ; le dernier nombre désigne le volume de nitrate de fer introduit en μL]

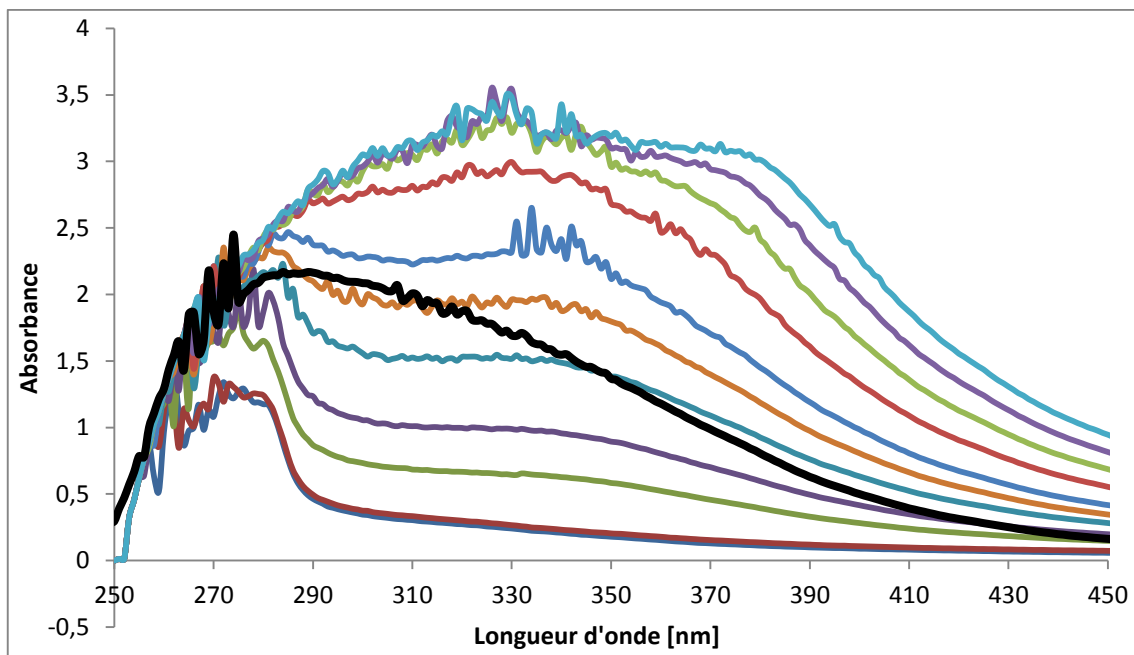


Figure 23: Zoom des spectres UV de la Figure 22 entre 250 et 450 nm

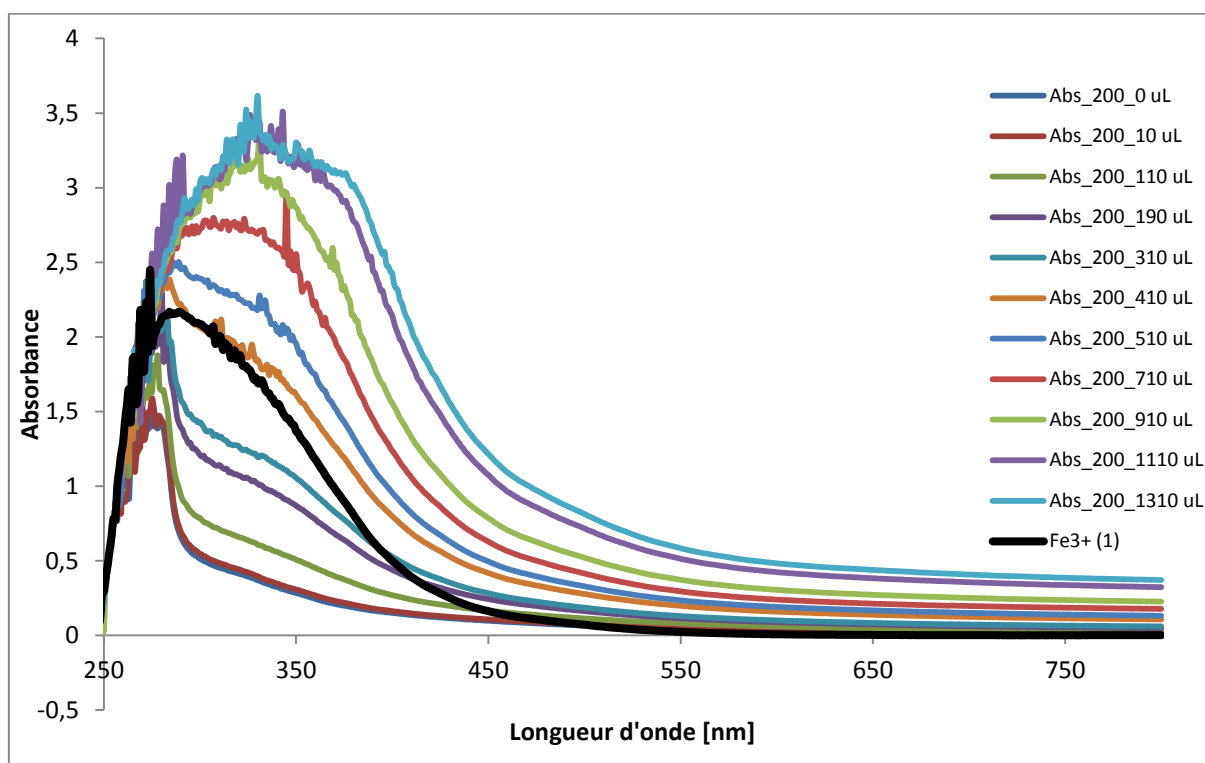


Figure 24: Evolution du spectre UV-visible du CNSL extrait à 200°C en fonction de la concentration en Fe^{3+} ⁴

⁴ [Dans la légende, Abs= Absorbance ; 200 = température d'extraction du CNSL ; le dernier nombre désigne le volume de nitrate de fer introduit en μL]

4.2. Etude comportement thermochimique des coques d'anacarde imprégnées

Dans cette partie, nous tentons de répondre à la question : Comment le comportement thermochimique des coques est-il modifié en présence des espèces de Fer (III) ? Dans cette optique, nous avons mené plusieurs types d'expériences visant à évaluer l'effet de la présence des espèces de fer (III) dans les coques sur certaines transformations thermochimiques jouant un rôle déterminant dans les performances des procédés de valorisation énergétique tels que la combustion ou la gazéification. L'analyse bibliographique résumée dans la partie 2.2.3 de ce rapport, a permis de mettre en évidence que les principales difficultés techniques de la valorisation énergétique des coques d'anacarde sont dues au comportement thermochimique du CNSL marqué par deux phénomènes :

- (i) l'extraction thermique du CNSL des coques à des températures peu élevées (supérieures à 100°C) qui provoque son écoulement dans les zones froides du réacteur ayant pour conséquences le colmatage et la corrosion des équipements, ainsi que la perte de l'énergie contenue dans le CNSL.
- (ii) la grande volatilité du CNSL qui se décompose à des températures inférieures à 350°C favorisant l'émission de fumées riches en imbrûlés dans des procédés classiques de combustion.

Sur cette base, nous avons étudié l'effet de la présence des espèces de fer (III) dans les coques sur l'extraction thermique du CNSL (partie 4.2.1.), sur le profil de pyrolyse des coques (partie 4.2.2.) ainsi que sur les températures et les cinétiques de combustion (partie 4.2.3.) et de gazéification au CO₂ (partie 4.2.4).

4.2.1. Evaluation de l'extraction thermique du CNSL des coques imprégnées

Un des objectifs de notre étude est de stabiliser le CNSL dans la matrice lignocellulosique des coques pour éviter son écoulement à de faibles températures. Des tests d'extraction thermique du CNSL à 200°C ont été réalisés sur des coques entières brutes et imprégnées sous vide. Les résultats sont présentés sur la figure 31.

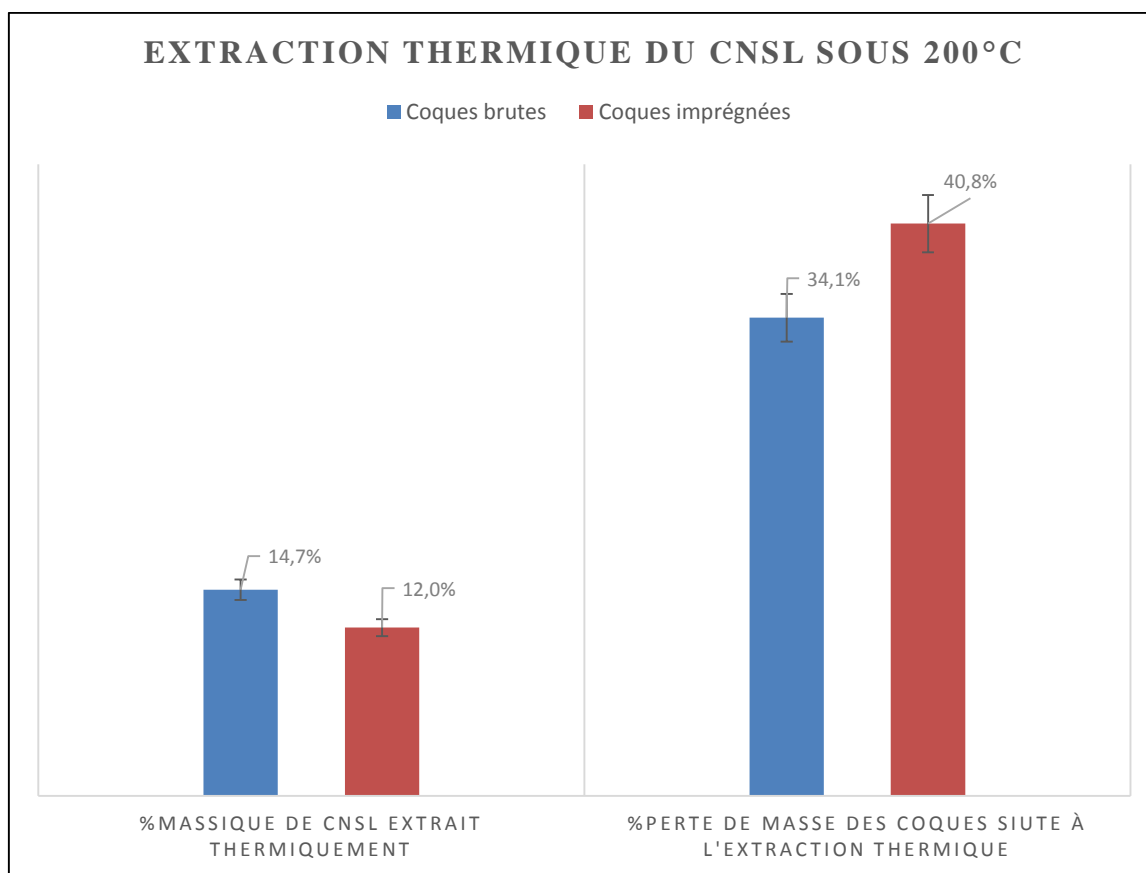


Figure 25: Taux massique de CNSL extrait thermique sous 200°C [Voir annexe]

Il est à noter que pour ces tests, l'estimation du taux de CNSL extrait thermiquement peut se faire soit en considérant l'augmentation de la masse des éléments ayant recueilli le CNSL extrait (le creuset et la grille métallique), soit en considérant la perte de masse des coques observée à l'issue de l'extraction.

Il apparaît que le taux d'extraction thermique du CNSL est légèrement plus faible (de 3% mass.) pour les coques imprégnées contenant 0,7% mass. de fer que pour les coques brutes, ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle la formation de complexes entre les molécules de CNSL et les ions Fe_{3+} améliore la stabilité du CNSL vis-à-vis de son extraction thermique de la coque. Cependant, l'effet observé est relativement faible et des tests complémentaires doivent être réalisés pour consolider cette tendance. On peut observer que la perte de masse des coques à l'issue de l'extraction thermique évolue dans un sens opposé mais ceci est probablement dû à l'humidité importante des coques imprégnées avant l'extraction, dont la perte au cours de l'extraction n'est pas négligeable devant la perte du CNSL. Ces premiers résultats d'extraction thermique du CNSL des coques nécessitent d'être consolidés notamment avec des teneurs croissantes en fer dans les coques.

4.2.2. Pyrolyse lente des coques d'anacarde

L'effet de la présence des espèces de fer (III) dans les coques sur leur profil de décomposition thermique entre 105 et 700°C a été étudié par ATG. La figure 32 présente les thermogrammes de la pyrolyse de coques brutes, de coques imprégnées à 1% en fer et de coques dont le CNSL a été éliminé par extraction au Soxhlet (dans un mélange éthanol-acétone volume 1 :1).

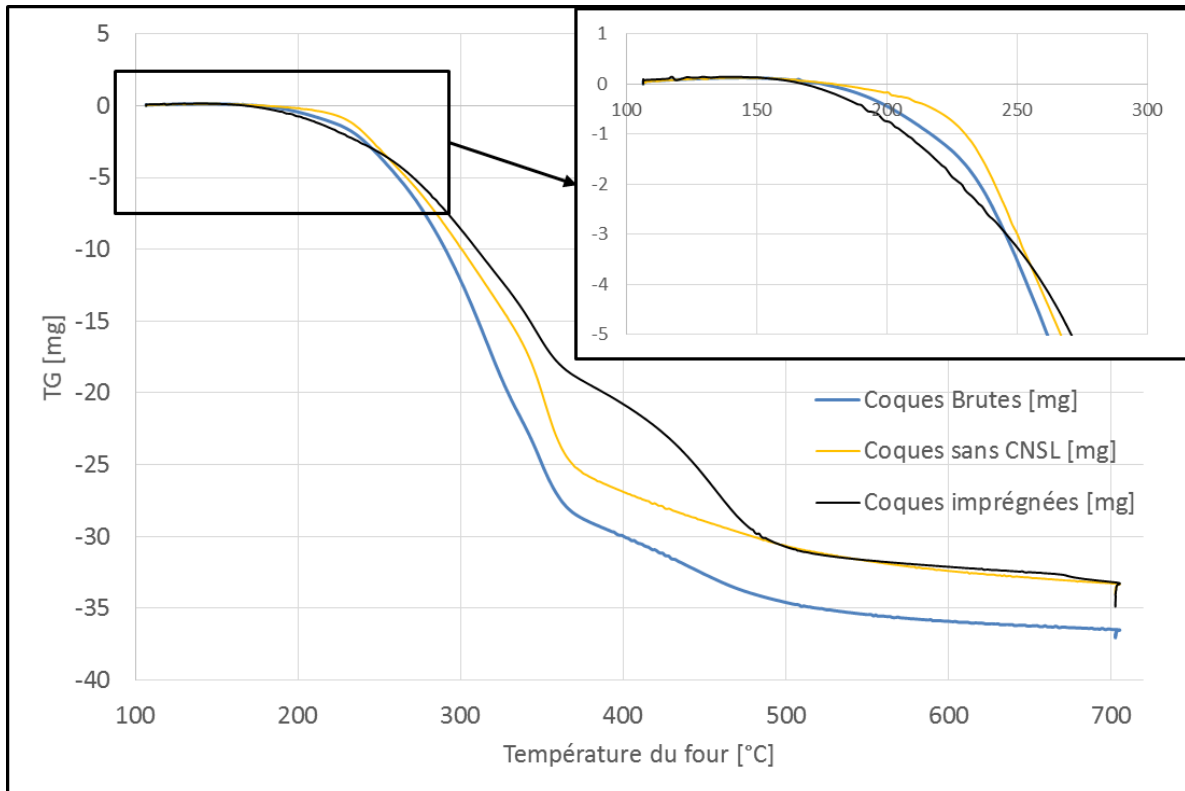


Figure 26: Thermogrammes TG de la pyrolyse des coques d'anacardes 1% en masse de fer

Ces thermogrammes montrent qu'à partir de 350°C, les coques imprégnées contenant 1% mass. en fer se décomposent avec une vitesse plus faible que les autres échantillons témoignant d'un changement de mécanismes de décomposition. Ce phénomène peut s'analyser plus finement sur les courbes de dTG de l'ensemble des échantillons présentées sur la figure 27.

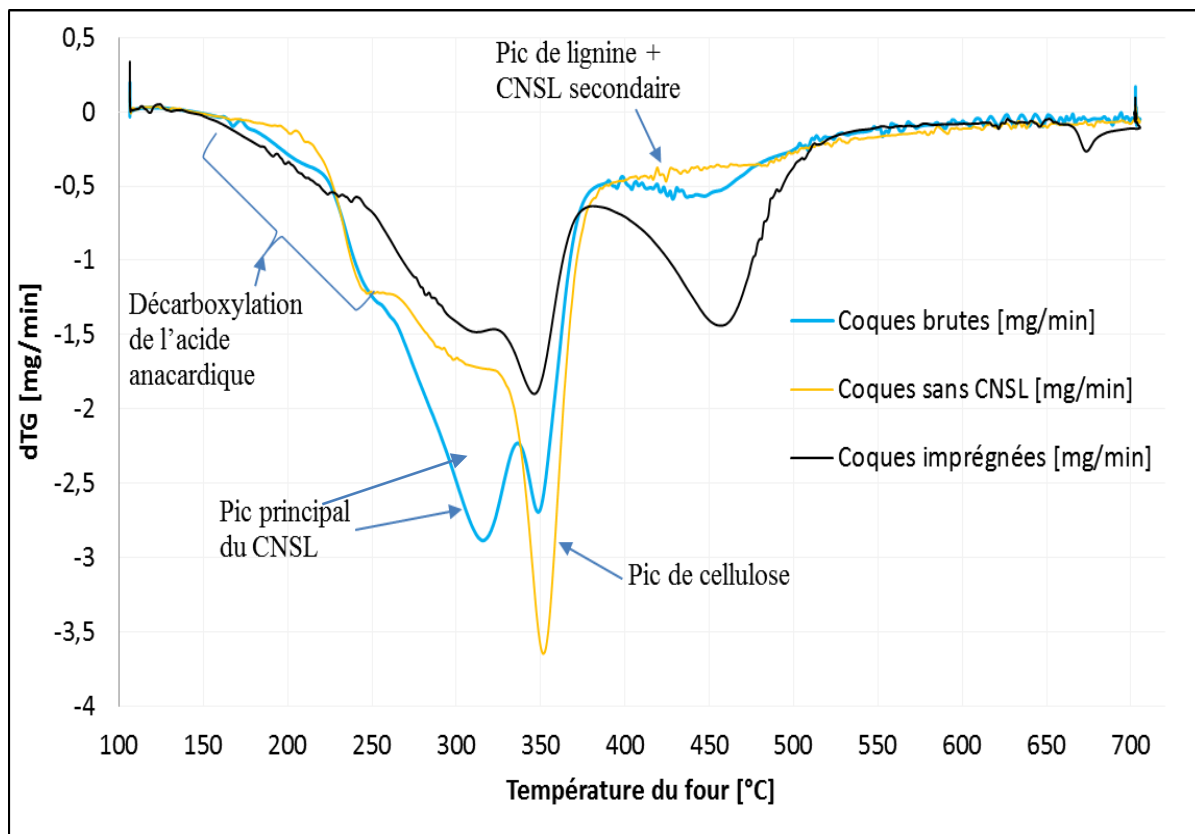


Figure 27: Thermogrammes dTG de pyrolyse par ATG des échantillons de coques d'anacarde 1% mass. Fer

La comparaison des courbes de dTG de la coque brute et de la coque dépourvue de CNSL permet d'attribuer les différents pics de décomposition du CNSL dans la coque brute : un pic entre 150 et 250°C correspondant à la décarboxylation de la fonction acide de l'acide anacardique, le pic principal de décomposition du CNSL centré à 320°C et un pic secondaire de décomposition du CNSL vers 460°C dans la même zone que la décomposition de la lignine. En effet, ces pics sont fortement réduits voire inexistantes sur le profil dTG de coque dépourvue de CNSL. De plus, ces résultats sont concordants avec les données de la littérature (18). On peut remarquer que l'effet de la présence de fer (à 1% mass.) dans la coque imprégnée est particulièrement illustratif sur les pics de décomposition du CNSL : le pic principal de décomposition du CNSL à 320°C est fortement réduit alors que le pic secondaire est fortement accentué à 460°C. Ce phénomène est en accord avec la formation de complexes entre les molécules de CNSL et les espèces de Fer (III) qui les rendent plus stables thermiquement. La formation d'interactions de fortes énergies comme dans un complexe métallo-organique peut raisonnablement expliquer l'augmentation des températures de décomposition du CNSL.

4.2.3. Oxydation des coques d'anacarde

Les Figure 28 et 29 ci-dessous présentent respectivement les courbes de TG et de dTG des échantillons de coques brutes et imprégnées contenant 1% mass. en fer. La température d'initiation de la combustion (T_{in}) est la température à partir de laquelle la courbe de TG de la combustion se sépare de la courbe de TG de la pyrolyse (35). La température d'ignition (T_{ig}) est la température pour laquelle la vitesse de combustion est maximale, ce qui correspond à la température du pic de combustion du profil dTG. La présence de fer à 1% dans les coques a un effet remarque sur les températures d'initiation et d'ignition qui baisse de 105 °C par rapport à la combustion des coques brutes. Ce phénomène est classique d'un effet catalytique des espèces de fer présents dans la coque sur les réactions d'oxydation au dioxygène, les oxydes de fer étant connu pour être des catalyseurs de combustion.

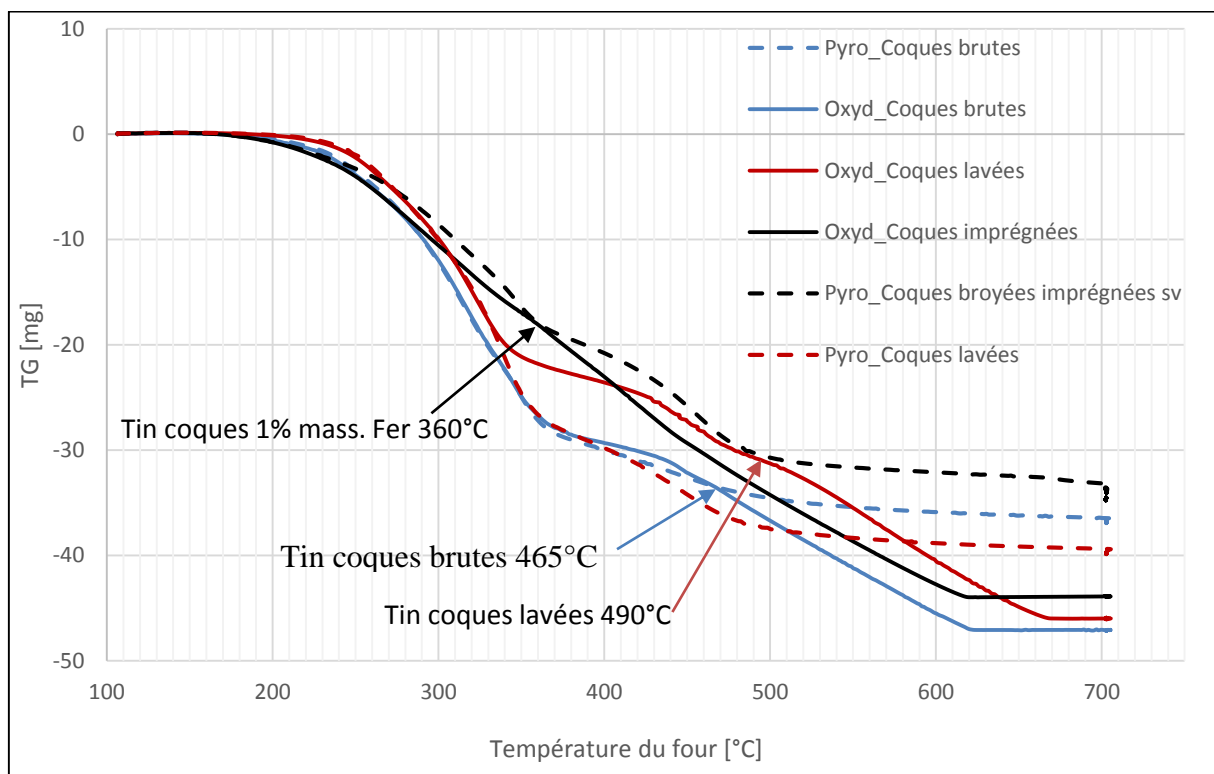


Figure 28: Thermogrammes d'oxydation par ATG des échantillons de coques d'anacarde à 1% mass. Fer

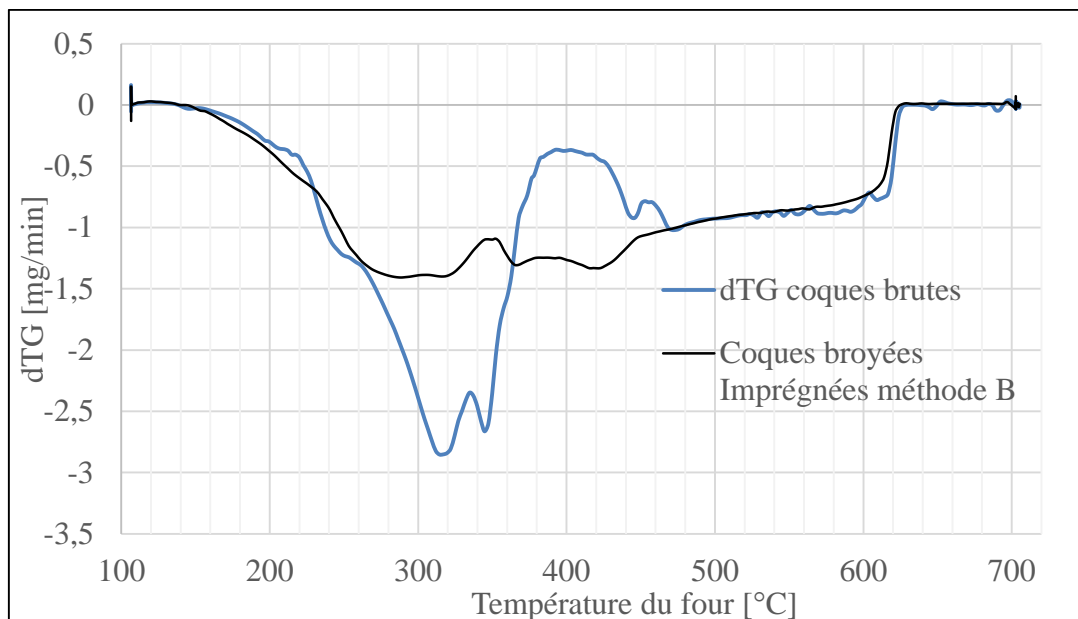
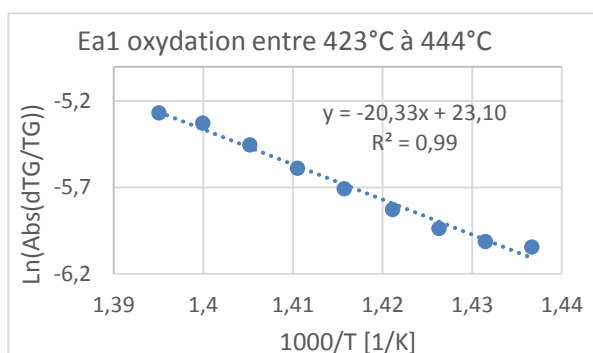


Figure 29: Thermogrammes dTG d'oxydation à l'ATG des échantillons de coque d'anacarde 1% mass. Fer

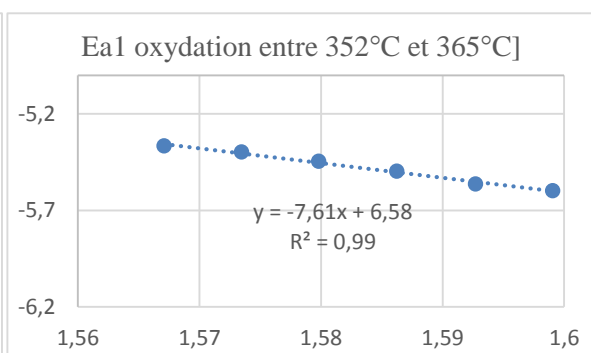
En appliquant la loi d'Arrhenius comme indiquée dans la partie 3.6.2. sur les courbes de dTG dans l'intervalle de température correspondant au début de la combustion, nous avons calculer les énergie d'activation de la combustion pour les coques brutes et imprégnées contenant 1% mass. en fer. Les résultats sont donnés dans la figure 38. Il apparaît que la présence du fer permet d'abaisser l'énergie d'activation de la combustion de 169 kJ/mol à 63 kJ/mol, soit une diminution de 106 kJ/mol, ce qui confirme bien le rôle du fer comme catalyseur de combustion.

Coques brutes



$$Ea_1 = 8,314 \cdot 20,33 = 169 \text{ kJ/mol}$$

Coques imprégnées



$$Ea_1 = 8,314 \cdot 7,61 = 63 \text{ kJ/mol}$$

Figure 30 : Energies d'activations en oxydation à l'ATG comparées de coques brutes et coques imprégnées

Pour le deuxième pic considéré sur les courbes de dTG, le phénomène semble plus compliqué. En effet, en comparant les courbes dTG de la pyrolyse et de la combustion, on peut constater la courbe de dTG de la combustion à partir de 350°C correspond aux réactions d'oxydation du résidu solide et de pyrolyse du CNSL complexé avec les espèces de fer qui s'opèrent dans la même gamme de température. Nous assistons donc à un double effet du fer présent dans la coque qui se traduit par i) l'augmentation de la température de volatilisation ou décomposition thermique (sous atmosphère inerte) du CNSL à travers la formation de complexes et ii) l'abaissement de la température de combustion du résidu solide grâce à l'effet catalytique des espèces de fer sur les réactions d'oxydation à O₂. Ces résultats sont particulièrement intéressants pour les objectifs de notre étude. En effet, le fait que l'oxydation du résidu solide et la décomposition du CNSL s'opère dans la même gamme de température pourrait jouer en faveur de la réduction de la présence d'imbrûlés dans les fumées de combustion. Les réactions de combustion étant très exothermiques, on peut espérer que la chaleur libérée par ces réactions permettront d'atteindre des températures assez élevées pour réaliser la combustion des composés issus de la décomposition du CNSL dès leur formation et améliorer ainsi la qualité de la combustion des coques d'anacarde.

4.2.4. Gazéification du charbon obtenu par pyrolyse

Après avoir produit environ 50 mg de charbon de coques d'anacarde par pyrolyse de 105°C à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, le charbon obtenu (après refroidissement à 105°C) est gazéifié au CO₂ en non isotherme (10°C/min) de 105°C à 900°C. Les courbes suivantes indiquent l'évolution du taux de conversion et la réactivité d'échantillons de coques d'anacarde.

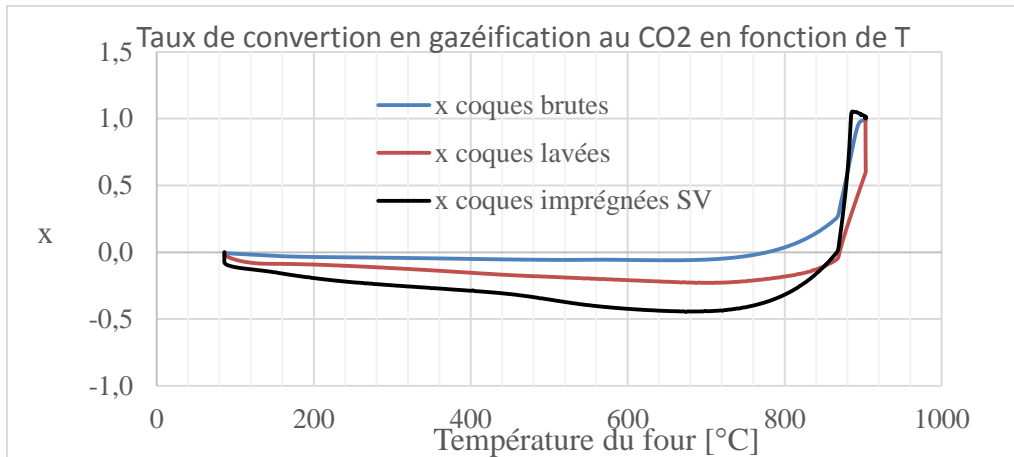


Figure 31: Taux de conversion en gazéification à l'ATG des échantillons de coque d'anacarde

De la Figure 31, il est à remarquer qu'il y a une prise de masse au début de la gazéification pour tous les échantillons jusqu'à 750°C pour les coques brutes et jusqu'à 865°C pour les coques imprégnées sous vide et les coques lavées sous vide.

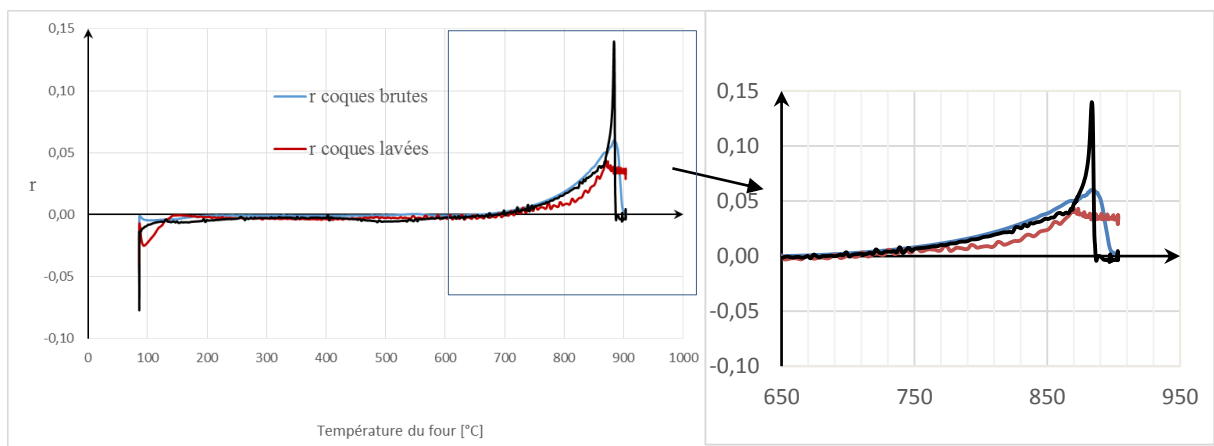


Figure 32: Réactivité en gazéification des échantillons de coques en fonction de la température

Pour la réactivité en fonction de la température, les coques imprégnées sous vide donnent le meilleur pic de (0,14) sous 885°C. La réactivité des coques brutes est à son maximum à la même température que les coques imprégnées mais avec un pic de 0,06.

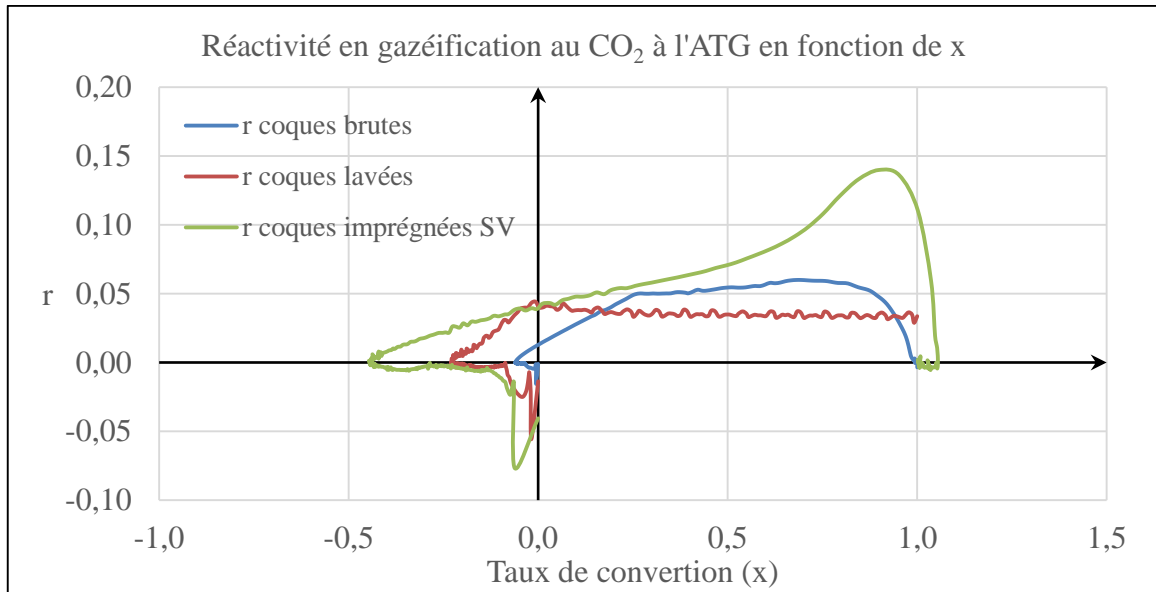
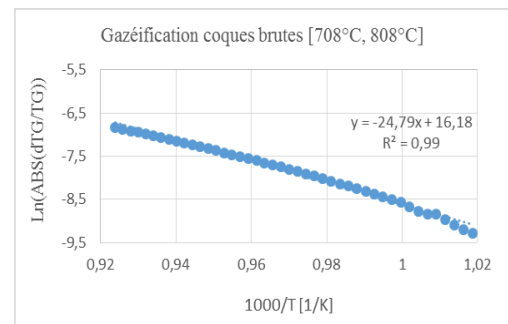
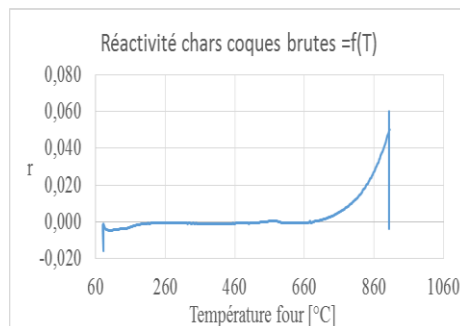


Figure 33: Réactivité en gazéification des échantillons de coques en fonction du taux de conversion

Le constat à la Figure 32, peut se vérifier sur la figure ci-dessus (Figure 33) où l'insertion du fer dans la biomasse a permis d'augmenter la réactivité. Mais il faut aussi noter que le lavage à l'acide joue défavorablement à la réactivité des coques. Pour quantifier l'effet de l'insertion du fer, il faut observer la variation des énergies d'activations en gazéification des différents charbons.

(A)
Coques brutes :

$E_a =$
204,10 kJ/mol



(B)

Coques
imprégnées
sous vide :

$E_a =$
144,58 kJ/mol

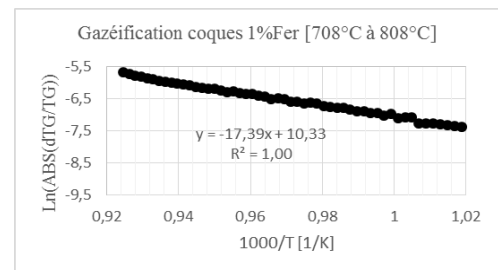
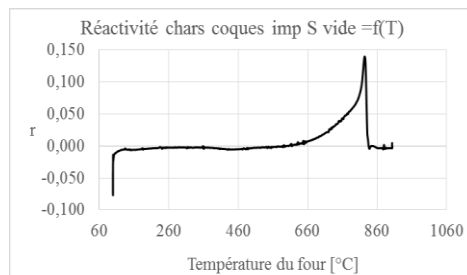


Figure 34 : Réactivité, loi d'Arrhenius et énergie d'activation des coques brutes (A), coques imprégnées sous vide (B) et imprégnées sous PA (C).

Les résultats inscrits dans la figure ci-dessus, viennent exprimer numériquement l'effet des catalyseurs. Tous les deux échantillons imprégnés ont une énergie d'activation inférieure à

celle des coques brutes. On constate également que les coques imprégnées sous vide ont une Ea la plus faible. Donc malgré que pour cette méthode, au début de la gazéification il y a une prise de masse de la biomasse, elle serait celle qui permet d'obtenir du charbon plus économique en gazéification.

V. Conclusion et perspectives

Dans cette étude, nous avons exploré une nouvelle stratégie pour la valorisation énergétique de la coque d'anacarde, résidu agro-industriel dont la disponibilité en Afrique de l'Ouest pourrait s'accroître dans une dynamique d'industrialisation de la filière. Cette stratégie repose sur la complexation des molécules du CNSL avec un additif métallique à base de Fer (III). Les résultats de cette étude ont permis de montrer qu'il est possible de modifier le comportement thermochimique des coques d'anacarde par l'utilisation d'un additif métallique à base de Fer (III) dans le sens d'une amélioration de ses qualités de combustibles dans des procédés simples de combustion et gazéification. Dans un premier temps, nous avons étudié l'insertion des espèces de Fer (III) dans les coques d'anacarde. A cet effet, nous avons mis au point une méthode d'imprégnation des coques d'anacarde avec des solutions aqueuses de nitrate de fer permettant une insertion du fer efficace dans des coques entières ou préalablement broyées. La nature des interactions entre les espèces de Fer (III) et le CNSL a été étudiée par spectroscopie UV-visible et a permis de mettre en évidence la formation d'un complexe. Dans un deuxième temps, le comportement thermochimique des coques a été étudié en menant plusieurs types d'expériences visant à évaluer l'effet de la présence du fer dans les coques sur certaines transformations thermochimiques jouant un rôle déterminant dans les performances des procédés de combustion ou de gazéification. Les premiers résultats obtenus montrent que la présence de fer dans la coque d'anacarde permet de (i) limiter l'extraction thermique du CNSL à 200°C, (ii) d'augmenter la température de dévolatilisation du CNSL, (iii) d'abaisser la température d'ignition du résidu solide et l'énergie d'action associée et (iv) d'augmenter la réactivité du charbon de coques pour la gazéification au CO₂. Ces modifications du comportement thermochimique des coques d'anacarde à l'échelle particule vont dans le sens d'une amélioration substantielle de leur qualité de combustibles dans les procédés de combustion et de gazéification.

Cette étude à caractère exploratoire a permis d'apporter des connaissances fondamentales sur la conversion thermochimique de la coque d'anacarde qui est un biocombustible particulièrement intéressant en raison de la présence du CNSL. Bien que cette

étude n'a pas pour objectif direct de développer un nouveau procédé efficace de valorisation énergétique des coques d'anacarde mais plutôt de répondre à des questions d'ordre scientifique bien identifiées, les résultats de ces recherches permettent de dégager des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux biocombustibles ayant un comportement thermochimique bien maîtrisé et modulable par l'ajout d'additifs en fonction de l'application visée. De plus, si un additif synthétique tel que le nitrate de fer a été utilisé dans ces travaux pour les besoins scientifiques de l'étude, l'utilisation d'additifs naturels contenant du fer et largement disponibles peut être envisagée pour développer une application plus concrète des résultats de ces recherches. C'est dans cette optique que des expériences utilisant de la latérite, un matériau naturel abondant au Burkina Faso et contenant des quantités intéressantes en oxyde de fer, ont été menées au LBEB dans la continuité directe de cette étude (travaux de stage de M. ADAMS, Août 2103). Les premiers résultats obtenus sont très prometteurs car des effets similaires à ceux obtenus avec le nitrate de fer sont observés avec l'utilisation de la latérite, en ce qui concerne le comportement thermochimique des coques d'anacarde. Ces études doivent donc être poursuivies et pourraient s'appliquer à d'autres types de biomasses riches en extractibles tels que des tourteaux de graines oléagineuses dont la valorisation énergétique dans des procédés classiques peut s'avérer difficile. Plus généralement, le champ d'application de ces recherches est très vaste car elles pourraient à long terme aboutir à des applications industrielles de production et d'utilisation de nouveaux types de biocombustibles aux propriétés physico-chimiques modulables par l'utilisation d'éco-additifs permettant la mise en œuvre de procédés thermochimiques simples et économiques à petites échelles, particulièrement attractifs dans les pays à faibles développement industriel.

VI. Bibliographie

1. GUERITTE, Christian. Enjeux Energétiques. *Oil & Gaz and Energy Global issues*. Ouagadougou, Kadiogo, Burkina Faso : Institut International d'Ingénierie (2iE), Octobre 2012. Cours de Master II génie énergétique et procédés Industriels par Christian GUERITTE.
2. Couhert Carole. Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés-production de gaz de synthèse. *Pyrolyse flash de la biomasse lignocellulosique*. Paris, Seine, France : Ecole des Mines de Paris, 30 11 2007. 432.
3. Professeur Janusz, A. Kozinski. Bioénergie. [éd.] Agence régionale de recherche et d'accueil international de chercheurs associés en région Centre. *Stratégies pour le secteur de la bioénergie en région Centre : réalités, perspectives et défis*. s.l. : Le Stadium, 2006.
4. Le portail des bioénergies. www.itebe.org. [En ligne]
5. Tumuluru, Jaya Shankar, et al. A Technical Review on Biomass Processing: Densification, Processing, Modeling and Optimization. [éd.] Pennsylvania David L. Lawrence Convention Center Pittsburgh. Idaho Falls, United States of America/Idaho : ASABE, 20 Juin 2010. 1009401. Written for presentation at the 2010 ASABE Annual International Meeting Sponsored by ASABE. INL/CON-10-18636, PREPRINT.
6. TSAMBA, ALBERTO JÚLIO. Fundamental Study of two selected tropical biomass for energy: Coconut an Cashew nut shells. Stockholm, Suède : KTH Industrial Engineering and Management, 30th September 2008. Doctoral Thesis in Energy and Furnace Technology.
7. MAGNIONT, Camille. Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources. Toulouse, Haute-Garonne, France/Midi-Pyrénées : Presse universitaire de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 8 Juin 2010. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse en Génie Civil.
8. Jean-Luc WERTZ. La Lignine. Gembloux : Presse universitaire de Gembloux Agro-Bio Tech, 2010. Document ValBiom DGO3/4.
9. Will, Paulus Johannes De, et al. Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*. 2011. 2, pp. 185-208. ISBN: 978-90-367-4993-0 (electronic version).
10. Valenzuela, Mariefel Bayta. BATCH AQUEOUS-PHASE REFORMING OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS FOR HYDROGEN PRODUCTION. Atlanta, Georgie, USA : Georgia Institute of Technology university press, 5 Juillet 2006. Thèse de Doctorat.

11. KHELFA Anissa. Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique. [éd.] Laboratoire de Chimie et de méthodologie pour l'environnement (ex. LCA).EA 4164. Rue Victor Demange 57500 Saint-Avold, France : Presse Universitaire de l'Université Paul Verlaine-Metz, 2009.

12. SILVA, Gabriela GHIZZI DAMASCENO DA. Fractionnement par voie sèche de la biomasse ligno-cellulosique. *Broyage poussé de la paille de blé et effets sur ses bioconversions*. Montpellier, Hérault, France : Presse universitaire du Centre International d'Etudes Supérieures en Sciences Agronomiques (SupAgro), 8 Décembre 2011. Mémoire de Thèse pour le titre de Docteur en Sciences des procédés.

13. *Intrinsic Kinetics of Isothermal Xylan Degradation in Inert Atmosphere*. C., Di Blasi et Lanzetta M.M. s.l. : Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, Vol. 40 et 41, pp. 287-303.

14. COLLARD, François-Xavier. Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse : Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse. Ouagadougou, Kadiogo, Burkina Faso : Presse universitaire de l'Institut International d'Ingénierie (2iE), 4 Octobre 2012.

15. Davin, L.B. et N.G. Lewis. Lignin primary structures and dirigent sites. *Current Opinion in Biotechnology*. 2005. 16, pp. 407-415.

16. Gosselink, R.J.A., et al. Co-ordination network for lignin-standardization production and applications adapted to market requirements. *Industrial Crops and Products*. s.l. : EUROLIGNIN, 2004. 20, pp. 121-129.

17. Harwood J.L. Plant Lipid Metabolism. s.l. : London Academic Press, 1997.

18. *Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues*. M. Melzer, et al. 2013, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, p. 13.

19. RONGEAD, ismonnot@rongead.org. RONGEAD: Cajouvalor-Burkina Faso-Revalorisation des coques de noix de cajou. *RONGEAD: Commerce International & Développement Durable*. [En ligne] 25 Septembre 2012. [Citation : 15 Septembre 2013.] <http://www.rongead.org/Projet-CAJOUVALOR-Burkina-Faso.html>.

20. Aysatou Ndiaye, RONGEAD/IFCI. STRUCTURATION PROFESSIONNELLE DE LA FILIERE ANACARDE. *UNE CONTRIBUTION DURABLE A LA PAIX – COTE D'IVOIRE*. . 2008.

21. Boillereau, Nicolas, et al. LA COMMERCIALISATION ET LA CONSOMMATION DE LA NOIX DE CAJOU EN AFRIQUE DE L'OUEST. *Rapport technique numéro 22a du Centre Ouest-Africain pour le Commerce*. Septembre 2007.

22. Réseau non-gouvernemental européen sur l'agroalimentaire, le commerce, l'environnement et le développement. Le marché International de l'anacarde en 2010. 2010. Dépliant des ONGs sur l'anacarde.

23. Sylvain, T. THOMBIANO. Adaptation de l'outil EX-ACT et évaluation de l'empreinte carbone de la filière anacarde au Burkina Faso. Ouagadougou, Ouagadougou/Kadiogo, Burkina Faso/Centre : Institut International d'Ingénierie (2iE)/LBEB, 29 Septembre 2010.

24. *Utilisation of Cashew Nut Shell Liquid from Anacardium occidentale as Starting Material for Organic Synthesis: A Novel Route to Lasiodiplodin from Cardols*. Maria Lucilia dos Santos, and Gouvan C. de Magalhães. 1, Brasilia : s.n., 28 Juillet 1999, J. Braz. Chem. Soc, Vol. 10, pp. 13-20. 1999 Soc. Bras. Química 0103 – 5053 \$6.00 + 0.00.

25. *Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells*. Tsamba, A.J. et al. 2006, Fuel Processing Technology, Vol. 87, pp. 523-530.

26. TAGUTCHOU, Jean-Philippe et al. Colloque Eau, Déchets et Développement Durable. *Caractérisation et traitement thermochimique des coques d'anacarde en vue de leur valorisation énergétique dans les procédés de transformation artisanale de noix de cajou*. Agadir, Maroc : INSA de Lyon, 21 Mars 2012. p. 8.

27. *PERFORMANCE PREDICTION AND VALIDATION OF EQUILIBRIUM MODELING FOR GASIFICATION OF CASHEW NUT SHELL CHAR*. Ramanan, M.V. et al. 03, Juillet 2008, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, pp. 585-601.

28. *Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell-a near fuel*. Das P, Ganesh A. 25, s.l. : Biomass Bioenergy, 2003, pp. 113-7.

29. Cardolite Corporation, Inc. www.cardolite.com. HIGH PRODUCTION VOLUME (HPV) CHEMICAL CHALLENGE PROGRAM . *Test Plan for Cashew nut liquid*. 02 Juin 2005.

30. Ousséni BANCE. Incendie à l'usine Anatrans : le DG s'explique, le maire Salia Sanou visite. *lefaso.net*. [En ligne] 6 Septembre 2013. <http://www.lefaso.net/spip.php?article55783&rubrique4>.

31. Dimitri, S.W. KABORE. ETUDE ET OPTIMISATION D'UN GAZIFIEUR . *GAZEIFICATION DES COQUES D'ANACARDE*. Ouagadougou, Ouagadougou/Kadiogo, Burkina Faso/Centre : Institut International d'Ingénierie (2iE), Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB), 8 Octobre 2012. p. 55.

32. Couto, H.S. et al. Biomass Combustion Chamber for Cashew Nut Industry. *The Seventh Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*. Hong Kong, Spacial Administrative Regions, République de Chine : Department of Mechanical Engineering, University of Fortaleza, Avenida Washington Soares 1321, Fortaleza, Ceará, Brazil, 60811-341, 15-17 Décembre 2004.

33. RONGEAD. *Cajouvalor, valorisation des coques d'anicardes (noix de cajou) par gazéification* _ MAGAZINE ET PORTAIL FRANCOPHONE DES BIOÉNERGIES_3. [Film] s.l. : <http://www.youtube.com/user/Rongead>.

34. *Characterization and Iron (III) Binding Ability of Dimeric and Polymeric Lignin Models*. Emmanuel, Guillon et Al. 239, Reims : s.n., 15 Mars 2001, Journal of Colloid and Interface Science, pp. 39-48.

35. *The combustion characteristics of char from pulverized bagasse*. M., Luo et B., Stanmore. 71, 1992, Fuel, pp. 1074-6.

36. Marianne, Tinlot, FAO Consultant, FAO, Rome, Italy. Evaluation carbone sur la filière anacarde au Burkina Faso. *Application de l'outil EX-ACT*. s.l., Burkina Faso : Rapport de mission, GTZ & RONGEAD, 6-20 Avril 2010.

37. *Review on Applications, Extraction, Isolation and Analysis of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)*. Subbarao, Ch.N.V. et al. 01, 2011, THE PHARMA RESEARCH, Vol. 06, pp. 21-41.

38. *In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gazification*. Y.Richardson et Al. 382, Montpellier : s.n., 26 Avril 2010, Applied Catalysis A: General, pp. 220-230.

39. *Gasification of cashew nut shells for thermal application in local food processing factory*. N. Tippayawong □, C. Chaichana, A. Promwangkwa, P. Rerkkriangkrai. 15, Chiang Mai : Department of Mechanical Engineering, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand, 5 Novembre 2011, pp. 69-72.

VII. Annexe

Annexe1 : Analyse immédiate des échantillons de coques d'anacarde

Coques brutes					
Indicateur	1	2	3	Moyenne	Ecartype
%H2O	4,06%	3,23%	3,48%	3,59%	0,42%
%MVmf	68,51%	69,88%	68,11%	68,83%	0,93%
%MV	71,41%	72,22%	70,57%	71,40%	0,83%
%MMmf	2,34%	2,17%	2,26%	2,26%	0,09%
%MM	2,44%	2,24%	2,34%	2,34%	0,10%
%CF	22,09%	22,30%	23,61%	22,66%	0,82%

Coques lavées à l'acide pH=1,21					
Indicateur	1	2	3	Moyenne	Ecartype
%H2O	2,27%	2,25%	2,38%	2,30%	0,07%
%MVmf	84,88%	84,96%	86,72%	85,52%	1,04%
%MV	86,85%	86,92%	88,84%	87,54%	1,13%
%MMmf	1,96%	2,01%	1,96%	1,98%	0,03%
%MM	2,00%	2,06%	2,01%	2,02%	0,03%
%CF	8,88%	8,77%	6,77%	8,14%	1,18%

Coques entières imprégnées sous vide sans agitation (0,5M)					
Indicateur	1	2	3	Moyenne	Ecartype
%H2O	4,49%	4,40%	4,11%	4,33%	0,20%
%MVmf	80,86%	81,91%	81,14%	81,30%	0,55%
%MV	84,65%	85,69%	84,62%	84,99%	0,61%
%MMmf	2,18%	2,19%	2,05%	2,14%	0,08%
%MM	2,28%	2,30%	2,14%	2,24%	0,09%
%CF	8,58%	7,61%	9,13%	8,44%	0,77%

Coques imprégnées sous pression atmosphérique (0,5M)					
Indicateur	1	2	3	Moyenne	Ecartype
%H2O	4,96%	3,49%	3,08%	3,84%	0,98%
%MVmf	76,21%	77,40%	77,95%	77,19%	0,89%
%MV	80,19%	80,21%	80,43%	80,27%	0,13%
%MMmf	2,40%	2,34%	2,47%	2,41%	0,07%
%MM	2,53%	2,43%	2,55%	2,50%	0,07%
%CF	12,33%	13,87%	13,93%	13,38%	0,91%

Coques entières imprégnées nitrate de Fe (0,5M), vide+agitation					
Indicateur	TEA_1	TEA_2	TEA_3	Moyenne	Ecartype
%H2O	4,80%	4,80%	4,80%	4,80%	0,00%
%MVmf	78,46%	79,85%	79,10%	79,14%	0,70%
%MV	82,42%	83,88%	83,10%	83,13%	0,73%
%MMmf	5,23%	5,08%	6,23%	5,51%	0,62%
%MM	5,49%	5,34%	6,55%	5,79%	0,66%
%CF	7,28%	5,97%	5,56%	6,27%	0,90%

Coques entières lavées à l'acide pH=1,21, sous vide + agitation					
Indicateur	TEB_1	TEB_2	TEB_3	Moyenne	Ecartype
%H2O	4,66%	4,66%	4,66%	4,66%	0,00%
%MVmf	83,48%	84,96%	84,05%	84,16%	0,74%
%MV	87,57%	89,12%	88,16%	88,28%	0,78%
%MMmf	3,21%	2,80%	1,65%	2,55%	0,81%
%MM	3,36%	2,93%	1,73%	2,68%	0,84%
%CF	4,40%	3,29%	5,44%	4,38%	1,08%

Indicateur	Coques broyées imprégnées nitrate de Fe(0,5M), PA+agitation					Coques broyées imprégnées nitrate de Fe(0,5M), vide+agitation				
	TBA_1	TBA_2	TBA_3	Moyenne	Ecartype	TBB_1	TBB_2	TBB_3	Moyenne	Ecartype
%H2O	6,12%	6,12%	6,12%	6,12%	0,00%	1,02%	1,09%	1,10%	1,07%	0,04%
%MVmf	78,35%	78,29%	78,02%	78,22%	0,18%	84,53%	84,06%	83,88%	84,15%	0,34%
%MV	83,46%	83,40%	83,11%	83,32%	0,19%	85,41%	84,98%	84,81%	85,07%	0,31%
%MMmf	5,43%	4,77%	6,85%	5,68%	1,07%	3,60%	3,20%	3,73%	3,51%	0,27%
%MM	5,78%	5,08%	7,30%	6,06%	1,13%	3,64%	3,24%	3,77%	3,55%	0,28%
%CF	4,63%	5,40%	3,46%	4,50%	0,97%	9,93%	10,69%	10,31%	10,31%	0,38%

Indicateur	Coques broyées lavées à l'acide pH=1,21, PA+agitation					Coques broyées lavées à l'acide pH=1,21, vide+agitation				
	TBC_1	TBC_2	TBC_3	Moyenne	Ecartype	TBD_1	TBD_2	TBD_3	Moyenne	Ecartype
%H2O	5,00%	4,82%	4,69%	4,83%	0,15%	3,37%	3,37%	3,37%	3,37%	0,00%
%MVmf	80,61%	79,35%	79,99%	79,98%	0,63%	83,23%	84,00%	84,02%	83,75%	0,45%
%MV	84,85%	83,37%	83,92%	84,05%	0,75%	86,13%	86,93%	86,95%	86,67%	0,47%
%MMmf	7,32%	6,06%	5,59%	6,32%	0,90%	4,53%	5,39%	5,40%	5,11%	0,50%
%MM	7,71%	6,37%	5,86%	6,65%	0,95%	4,69%	5,58%	5,58%	5,28%	0,52%
%CF	2,44%	5,45%	5,52%	4,47%	1,76%	5,82%	4,13%	4,10%	4,68%	0,98%

Indicateur	Coques broyées lavées à l'acide pH=1,21, PA+agitation					Coques broyées lavées à l'acide pH=1,21, vide+agitation				
	TBC_1	TBC_2	TBC_3	Moyenne	Ecartype	TBD_1	TBD_2	TBD_3	Moyenne	Ecartype
%H2O	5,00%	4,82%	4,69%	4,83%	0,15%	3,37%	3,37%	3,37%	3,37%	0,00%
%MVmf	80,61%	79,35%	79,99%	79,98%	0,63%	83,23%	84,00%	84,02%	83,75%	0,45%
%MV	84,85%	83,37%	83,92%	84,05%	0,75%	86,13%	86,93%	86,95%	86,67%	0,47%
%MMmf	7,32%	6,06%	5,59%	6,32%	0,90%	4,53%	5,39%	5,40%	5,11%	0,50%
%MM	7,71%	6,37%	5,86%	6,65%	0,95%	4,69%	5,58%	5,58%	5,28%	0,52%
%CF	2,44%	5,45%	5,52%	4,47%	1,76%	5,82%	4,13%	4,10%	4,68%	0,98%

Annexe3 :

Tableau 4: Taux de cendres (au-dessus) et de Fer (au-dessous) dans des échantillons

	Aucune transformation	Lavées à l'acide sous vide (méthode B)	Lavée à l'acide sous pression atmosphérique (méthode A)	Imprégnées au nitrate de Fer sous vide (méthode B)		Imprégnées au nitrate de Fer sous pression atmosphérique (méthode A)
		Avec agitation	Avec agitation	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation
Coques brutes	2,34% 0,01%					
Coques entières		0,78% 0,02%	2,02% 0,01%	3,94% 0,71%	2,24% 0,11%	2,50% 0,23%
Coques broyées		1,76% 0,03	1,87% 0,02%	11,70% 1,10%		3,91% 0,37%

Annexe4 : Thermogramme de l'ATG

