



Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement
International Institute for Water and Environmental Engineering

OPTIMISATION DE L'INSERTION DE PRECURSEURS METALLIQUES DANS LE BOIS D'EUCALYPTUS EN VUE D'ETUDIER LEUR EFFET CATALYTIQUE PAR PYROLYSE

Mémoire pour l'obtention du master en ingénierie de l'eau et de l'environnement

Option: ENERGIE ET PROCEDES INDUSTRIELS.

Présenté et soutenu publiquement le 17 Juin 2010 par : **YAPARA Kanabet**

Travaux dirigés par : **Mr François Xavier COLLARD**

Dr JOËL Blin

UTER : Génie Energétique et Industriel

Jury d'évaluation du stage:

Président : **Dr Didier LECOMTE**

Membres et correcteurs : **Dr JOËL Blin**

Dr Sébastien DJENONTIN

Mr François Xavier COLLARD

Promotion 2008/2010

DEDICACE

Je dédie ce mémoire à :

Mon cher père KANABET MACHERE pour m'avoir donné la vie et l'éducation parentale indispensable pour ma réussite ainsi que, pour les sacrifices financiers qu'ont occasionnés toutes mes années d'études dont il a fait preuve.

Ma chère mère MABAME KOYE qui a toujours veillé sur nous par ses prières et ses conseils ainsi que son assistance financière depuis ma tendre enfance jusqu'à aujourd'hui. Trouve en ce travail l'expression de toutes mes reconnaissances.

Mes frères et sœurs plus particulièrement à Mr IGNASSOU Kanabet, Mr LERE Djouli Bakary pour leur encouragement et leur soutien financier.

A tous, je dédie ce travail pour m'avoir soutenu moralement et spirituellement.

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire a été réalisé au Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB) à l'Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement.

Je remercie Dr Joël Blin, chef du laboratoire LBEB, de m'avoir accueilli et permis d'effectuer ce travail dans de très bonnes conditions au sein de son laboratoire.

Je remercie tout naturellement François Xavier COLLARD, mon encadreur pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses qu'il trouve ici ma profonde gratitude. Merci de m'avoir encadré tout au long de ce mémoire et de m'avoir fait confiance. J'ai beaucoup appris grâce à vous et pas seulement dans le domaine de l'imprégnation et de la pyrolyse. Ce fût une chance d'avoir un « chef » comme vous tant dans les relations humaines ainsi que disponibilité à l'écoute de nos difficultés.

Ce travail a fait l'objet de beaucoup de collaborations sans lesquelles il n'aurait pu avoir lieu. Dans ce cadre, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, tous les docteurs, ingénieurs, thésards et stagiaires au Laboratoire LBEB en particulier à Mr Mbaye GUEYE et Mr KABORE MADI. Un grand merci aux membres du laboratoire de chimie des eaux du 2ie, et plus particulièrement à Mr. Boukary Sawadogo pour sa disponibilité, sa participation à toutes les parties expérimentales de ce travail relatives au spectromètre d'absorption atomique.

C'est l'occasion également pour moi de dire merci à tous mes compatriotes étudiants tchadiens et membres de l'AET-2ie, mes amis et mes camarades de classes promotion MGEI 2008-2010, avec qui j'ai passé des moments agréables à Ouagadougou.

A l'ami de mon grand Sanon ZEZOUMA qui m'a aidé et encouragé tout au long de ces deux années passé au Burkina Faso.

A mon ami Mahamat saleh Touka Arim de trouver ici le signe de ma gratitude et reconnaissance. Merci d'exister, tout simplement...

SOMMAIRE

DEDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES	vi
SIGLE.....	vii
SYMBOLE CHIMIQUE.....	viii
RESUME :.....	ix
ABSTRACT	x
INTRODUCTION.....	2
I- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	4
Introduction	4
I-1 Biomasse	5
I-2 Pyrolyse de la biomasse	8
I-3 Précurseurs métalliques	11
I-4 Imprégnation	12
I-5 Modélisation de l'adsorption des précurseurs métalliques	14
I-6 Analyse de la pyrolyse.	16
Conclusion	17
II-MATÉRIELS ET MÉTHODES	18
II-1 Matériels	18
II-2 Méthodes	19
II-3 Etude de la pyrolyse de la biomasse par ATG (Analyse thermogravimétrique)	26
III-RESULTATS	27
III-1 Analyse immédiate	27
III-2 Mesures de la teneur en métaux	27
III-3 Répétitivité des expériences d'imprégnations.....	28

III-4 Comparaison des méthodes d'imprégnations.....	29
III-5 Etude de la cinétique d'imprégnation.....	30
III-6 Résultat de l'adsorption des métaux.....	32
III-7 Pyrolyse.....	35
IV-DISCUSSION ET ANALYSES	37
IV-1 Analyse immédiate.....	37
IV-2 Mesures de la teneur en métaux	37
IV-3 Bilan massique sur la mesure du métal	37
IV-4 Répétitivité des expériences d'imprégnations.....	38
IV-5 Comparaison des méthodes d'imprégnations	38
IV-6 Etude de la cinétique d'imprégnation	38
IV-7 Adsorption des métaux.....	40
IV-8 Effet catalytique vu par la pyrolyse	42
CONCLUSION ET PERSPECTIVE	44
BIBLIOGRAPHIE	45
ANNEXES	47

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Paramètres de fonctionnement pour les processus de pyrolyse	9
Tableau 2: Précurseurs métalliques utilisés	21
Tableau 3: Résultat de l'analyse immédiate du bois d'eucalyptus.....	27
Tableau 4: Résultat de la répétabilité des mesures de la teneur en métaux pour des échantillons imprégnés à 0,3M de métal.	27
Tableau 5: bilan massique en métal	28
Tableau 6: Résultat de répétabilité sur les expériences d'imprégnations	29
Tableau 7 : Masse de fer en gramme pour l'imprégnation de Fe 1M.	31
Tableau 8: Masse de fer en gramme pour l'imprégnation de Ni 1M.	32
Tableau 9: Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} sur l'eucalyptus.....	41
Tableau 10: Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Fe^{3+} sur l'eucalyptus	41
Tableau 11: perte de masse au cours de la pyrolyse	43

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Les deux principales classes de sous produits dérivés de la pyrolyse	9
Figure 2: Bois d'eucalyptus.....	19
Figure 3: Quantité de fer fixé dans l'eucalyptus à 0,5 M en mg/g de biomasse.	30
Figure 4: isotherme de Langmuir avec le fer	33
Figure 5: Isotherme de Freundlich avec Fer.....	33
Figure 6: Isotherme de Langmuir avec le Fer	34
Figure 7: Isotherme de Freundlich avec le Nickel	34
Figure 8: Signal TG, DTG et perte de masse de l'eucalyptus avec le fer à 0,5M.....	35
Figure 9: Signal TG, DTG et perte de masse de l'eucalyptus avec le Nickel à 0,5M.....	36
Figure 10: Courbe logarithmique de l'IA avec le fer à 1M.....	39
Figure 11: Courbe logarithmique de l'IA avec le Ni à 1M	39
Figure 12: Courbe dTG pour E brut, Ni 0,25M, Fe 0,25M et pH 4,1	42

SIGLE

AET-2ie : association des étudiants Tchadiens au 2ie

ATG : Analyse Thermogravimétrique

CIRAD : Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement

CV : Coefficient de variation

EFe : Eucalyptus imprégné avec le fer

ENi : Eucalyptus imprégné avec le nickel

GVEA: Gestion et Valorisation de l'Eau Assainissement

IA : imprégnation avec agitation et sous pression atmosphérique

IVA : imprégnation sous vide avec agitation

IV : imprégnation sous vide

LBEB : Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant

MDP : mécanisme de développement propre

UTER : Unité Thématique d'Enseignement et de Recherche

SYMBOLE CHIMIQUE

CO : monoxyde de carbone

CO₂ : dioxyde de carbone

CH₄ : méthane

H₂ : dihydrogène

Fe : fer

Ni : nickel

H₂O : eau

HCl : Chlorure d'Hydrogène

Unités :

tr/min : tour par minute

°C : degré Celsius

mm : millimètre

mg : milligramme

g : gramme

ml : millilitre

h : heure

mb : millibar

M : molarité

g/mol : gramme par mole

mol/l : mole par litre

mg/g : milligramme par gramme

pH : potentiel d'hydrogène

µm : micromètre

λ : longueur d'onde

RESUME :

Une voix prometteuse pour la valorisation énergétique de la biomasse est la conversion thermochimique avec pour 1^{ère} étape la pyrolyse, mais il y a un verrou technologique, la présence de goudron. L'approche qui consiste à l'insertion de précurseurs métalliques dans la biomasse par imprégnation avant l'étape de la pyrolyse suscite beaucoup d'espoir pour la réduction des goudrons. Dans ce mémoire une attention particulière est portée sur l'optimisation de l'insertion des précurseurs métalliques dans la biomasse et leur influence sur la décomposition thermique.

La biomasse utilisée est le bois d'eucalyptus qui a été imprégnée dans des solutions aqueuses de $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, à différentes concentrations. Un comparatif des méthodes d'imprégnation à pression atmosphérique, sous vide et sous vide avec agitation a été effectué, à l'aide d'une méthode améliorée de dosage des métaux dans la biomasse par absorption atomique. Il ressort de ces analyses que l'imprégnation à pression atmosphérique fixe mieux les précurseurs métalliques et qu'avec cette méthode, une durée d'imprégnation de 72h est suffisante.

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été utilisées pour modéliser l'adsorption et prédire quelle concentration initiale de métal introduire pour obtenir une teneur précise dans la biomasse.

La pyrolyse d'échantillons contenant une concentration identique de chaque précurseur métallique a été réalisée pour comparer précisément leur effet catalytique sur la biomasse étudiée. De cette étude il ressort que le fer conduit à la formation d'une plus grande quantité de charbon. Les 2 métaux testés conduisent à une diminution de la température du maximum de décomposition, celle-ci étant la plus forte avec le fer (-26°C).

Mots clés : eucalyptus, précurseurs métalliques, imprégnation, pyrolyse et ATG.

ABSTRACT

A promising way to valorize biomass is thermochemical conversion with a pyrolysis for first step, but it has a technological bolt, the presence of tar. The approach for tar reduction which consists in the insertion of metal precursors in the biomass by impregnation before the stage of pyrolysis causes much hope. In this memory a special attention is related to the optimization of the introduction of metal precursors in the biomass and their influence on the thermal decomposition.

The biomass used is the eucalyptus wood which was impregnated in aqueous solutions of $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, with various concentrations. Comparative of the methods of impregnation with atmospheric pressure, vacuum and vacuum with agitation was carried out; thanks to a method of metal quantification by atomic absorption. It comes out from these analyses that the impregnation with atmospheric pressure fixes the most important metal precursor concentration and that a 72h is enough for complete impregnation. Langmuir and Freundlich isotherms permit to modelize metal adsorption and to predict which initial metal concentration is necessary to obtain a precise metal content in biomass.

Pyrolysis with samples containing the same content of precursors were performed to compare precisely the effect of these two precursors on the studied biomass. From this study, it comes out that with iron, char production increases. With the 2 metals tested, the maximum decomposition temperature decrease, and this effect is more marked with iron (-26°C).

Key words: eucalyptus, metallic precursors, impregnation, pyrolysis and TGA.

INTRODUCTION

A la suite du choc pétrolier de 1973, le monde a brusquement pris conscience de sa dépendance vis-à-vis du pétrole et des ressources non renouvelables; il en est résulté de nouvelles politiques énergétiques, résolument orientées vers le développement de différentes sources d'énergies renouvelables. La croissance de la population mondiale dans le courant du siècle dernier, le développement industriel et l'accélération de l'urbanisation se traduisent par une demande d'énergie en forte expansion. En conséquence, la demande pétrolière mondiale augmentera dans les 30 prochaines années. Selon l'agence Internationale de l'Energie, cette croissance pourrait atteindre 60 % (1). L'utilisation des énergies fossiles (pétrole et gaz) est au cœur des débats, il est question de la substituer par d'autres ressources dites propres. Cependant la plupart des pays africains restent très dépendants des énergies fossiles, surtout aux plans de la production d'énergie et du transport.

Parmi toutes les ressources propres dites renouvelables la biomasse est reconnue comme étant à mesure de répondre à la demande énergétique du monde et aux enjeux environnementaux (2). En effet la biomasse est la troisième plus grande ressource énergétique primaire après la houille et le pétrole (3). Pour les pays en voie de développement l'utilisation de la biomasse revêt une grande importance. Mais pour ce faire des procédés biochimiques et thermochimiques doivent être développés pour transformer la biomasse en produits à haute valeur énergétique.

Ce mémoire de fin d'étude sera consacré à la voie de conversion thermochimique pour convertir la biomasse en biocarburants de seconde génération, et plus particulièrement à la pyrolyse qui constitue la première étape lors de la combustion et de la gazéification et conduit à des produits solides, liquides et gazeux. Mais la formation de goudrons au cours de cette étape, constitue un verrou technologique dans la mesure où ceux-ci désactivent les catalyseurs utilisés lors des étapes de conversion en carburants et encrassement les installations. De nombreux chercheurs travaillent pour mettre en place un moyen de conversion efficace pour ces goudrons.

L'insertion dans la biomasse, avant l'étape de la pyrolyse, de métaux de transition actifs pour limiter la teneur en goudrons, tels que le fer ou le nickel, est une des voies prometteuses. Ces métaux peuvent à la fois limiter la formation des goudrons, mais également les craquer pour les convertir en gaz utile. Cette étude se focalise plus particulièrement sur l'optimisation de l'insertion de précurseurs métalliques dans la biomasse en vue d'étudier leur effet catalytique

lors de l'étape de pyrolyse. L'intérêt d'un tel prétraitement est d'optimiser le contact entre le précurseur métallique et le combustible.

C'est dans ce cadre que le 2IE à travers le Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB) et en collaboration avec le CIRAD compte donner sa contribution pour une valorisation efficace de la biomasse.

L'objectif de ce mémoire se résume comme suit :

- Optimiser la méthode d'insertion des précurseurs métalliques par imprégnation et leur dosage dans la biomasse en vue d'augmenter la production de gaz combustibles au détriment des liquides par pyrolyse catalytique.

Ainsi ce travail de mémoire est subdivisé en 4 étapes :

- Revue bibliographique approfondie afin de connaître les avancées effectuées dans le domaine de l'imprégnation et de la pyrolyse catalytique.
- Comparer diverses méthodes d'imprégnations utilisées pour l'insertion des précurseurs métalliques connus pour leurs propriétés catalytiques (Fer et Nickel) dans le bois d'eucalyptus.
- Modéliser l'imprégnation dans la biomasse des précurseurs métalliques, afin de préparer des échantillons contenant les mêmes concentrations molaires de métal.
- Etude du comportement de la biomasse imprégnée avec des précurseurs métalliques lors de la pyrolyse par analyse thermogravimétrique (ATG).

I- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

A l'aube du 21^{ème} siècle, de nombreuses et importantes questions se posent à notre société qui doit se préparer à faire face à l'accroissement de la population mondiale et à l'amélioration générale du niveau de vie et du confort des 10 à 12 milliards d'individus que l'on annonce pour 2100.

Face à une demande en hausse, la pénurie du pétrole va progressivement s'installer.

A ceci s'ajoute un changement climatique préoccupant, causé par les émissions croissantes de gaz à effet de serre. Les émissions mondiales de CO₂, qui représentent 75 % des émissions de gaz à effet de serre augmenteront de 55 % d'ici 2030 par extrapolation (1). Le niveau des émissions de gaz à effet de serre en 2050 sera le double du niveau des celles de 1990. Le réchauffement associé pourrait alors être de 1,1 à 6,4°C (1).

Pour cette question environnementale, l'ensemble des pays du monde, du sud comme du nord, se mobilise et s'accorde à trouver une réponse globale. Les instances internationales comme les nations unies se sont engagées dans la promotion des énergies renouvelables, des technologies et projets durables. A titre d'exemple, on peut citer le mécanisme de développement propre (MDP) qui vise entre autre à la réduction ou séquestration des émissions de CO₂ dans les pays du sud.

La Commission européenne a proposé en janvier 2007 une « politique énergétique pour l'Europe » qui comporte à l'horizon 2020 trois axes majeurs.

- la réduction volontaire des émissions de CO₂ de 20 % pour les pays de l'Union

Européenne,

- l'amélioration de l'efficacité énergétique de 20 %,

- l'acceptation d'un objectif de 20 % d'énergie renouvelable dans la consommation globale.

C'est un objectif ambitieux mais réalisable, grâce, notamment, à une importante augmentation de la part des énergies éolienne, solaire et à une plus grande utilisation de la biomasse. Cette dernière jouera certainement un rôle non négligeable dans l'énergie du futur.

La biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles, de par sa disponibilité, sa neutralité en terme de pollution, et son potentiel tant pour produire de l'électricité et de la chaleur que des carburants liquides. Les filières de conversion énergétique

de la biomasse sont nombreuses. Elles reposent essentiellement sur deux types de procédés: la voie biochimique et la voie thermochimique.

- La voie biochimique a recours à une action microbienne et enzymatique pour convertir la biomasse.
- La voie thermochimique est une voie prometteuse de valorisation énergétique, notamment par le biais de la production d'un gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$. Cette voie thermochimique regroupe plusieurs procédés basés sur le craquage des biomolécules sous l'effet de la chaleur : la combustion est une transformation en présence d'oxygène et la pyrolyse est une transformation en l'absence de produits oxydants.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux filières de conversion thermochimique de la biomasse et plus particulièrement à l'optimisation de l'insertion de précurseurs métalliques dans la biomasse et l'étape de la pyrolyse qui précède celle de la gazéification.

Le verrou technologique est la formation de goudron d'où l'utilisation des précurseurs métalliques pour limiter leur formation mais ces précurseurs doivent être introduit avant l'étape de la pyrolyse.

I-1 Biomasse

I-1-1 Définition

La biomasse est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale. Cette matière peut être valorisée de différentes manières : industrielle (bois de construction, papier, chimie végétale...), énergétique (chaleur, électricité, carburant,...), alimentaire et esthétique ou " simplement " pour participer à l'équilibre écologique.

La biomasse est l'énergie renouvelable la plus développée et la plus abondante dans le monde, représentant 12% de la production énergétique totale, on estime que la part de biomasse sera augmentée pour s'approcher de 15% en 2010 dans les pays développés (4).

La biomasse n'est considérée comme une source d'énergie renouvelable que si elle se régénère dans les mêmes proportions qu'elle est utilisée.

I-1-2 Composition d'une biomasse

La biomasse est un composé organique essentiellement constitué de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O), azote (N) et matières minérales (MM). Les proportions varient d'un type de

biomasse à l'autre mais restent relativement semblables : environ 50 % de C, 40 % de O et 6 % de H. Les biomasses contiennent très peu de N (de 0,4 à 1,2 % environ) (1).

Le pourcentage de matière minérale dans les biomasses peut varier dans de grandes proportions. Les principaux éléments présents dans la matière minérale des biomasses sont généralement à base de calcium (Ca), de silicium (Si) et de potassium (K) (5) (6) (7) (8).

Généralement, les bois (regroupés en familles de résineux et feuillus) contiennent peu de matière minérale. La littérature indique également que la nature de cette matière minérale varie beaucoup d'une biomasse à une autre. La matière minérale se trouve généralement sous forme de sels ou d'espèces inorganiques liées à des espèces organiques.

Les différents constituants présents dans une biomasse sont agencés de manière très complexe.

La structure de base de toutes les biomasses ligneuse se compose de trois polymères principaux: la cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n, les hémicelluloses telles que xylane ($C_5H_8O_4$)_m, et la lignine [$C_9H_{10}O_3$ (OCH₃)_{0,9-1,7}]_n. La proportion de ces constituants du bois varie selon les espèces, et il y a de nettes différences entre feuillus et résineux. Les feuillus ou les bois feuillus ont une proportion plus élevée de la cellulose, des hémicelluloses, des extractibles, mais les résineux ont une plus grande proportion de lignine. En général, les feuillus contiennent environ 43-47% cellulose, 16-24% de lignine, 25-35 hémicelluloses% et 2-8% extractibles tandis que les résineux contiennent environ 40-44% de cellulose, 25-31% de lignine, Hémicelluloses 25-29%, et 1-5 extractibles% (9).

- ✓ La cellulose est la substance constitutive de la membrane squelettique des cellules végétales. C'est un sucre, polymère du glucose, de formule ($C_6H_{10}O_5$)_n, avec n compris entre 200 et 3000 (9).
- ✓ On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et sont donc assez mal définis. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. Les hémicelluloses sont des polymères ramifiés de sucres C₅ (pentoses), ou C₆ (hexoses). tels que le glucose, le mannose, le galactose, le xylose, arabinose, 4-O-méthyl acide glucuronique et acide résidus galacturonique (9).

- ✓ La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. Sa structure naturelle dépend du type de biomasse où elle se trouve (origine, âge...). C'est parce qu'il est impossible d'isoler la lignine native du bois sans la dégrader, sa structure chimique ainsi que sa masse moléculaire restent encore inconnues (9).

En général, l'influence des minéraux sur la dégradation thermique des mono constituants suit l'ordre : Cellulose > hémicellulose >> lignine.

I-1-3 Potentiel énergétique de la biomasse.

La biomasse peut être considérée comme un combustible et être utilisée dans plusieurs secteurs pour satisfaire les besoins énergétiques (production d'électricité et de chaleur). Elle peut également servir à la production de carburant pour les automobiles. Les gisements de biomasse sont nombreux et variés, permettant à tous les pays d'investir vers ces ressources. On peut distinguer trois sources de biomasse : les cultures, le bois et les déchets.

D'après l'échelle établie par Hoogwijk et al., la production de biomasse non alimentaire peut être divisée en huit catégories (1):

- biomasse produite par le surplus des terres agricoles, non utilisée pour l'alimentation humaine ou animale : cultures dédiées, appelées cultures énergétiques;
- biomasse produite par le déboisement (entretien de forêt) ou le nettoyage de terres agricoles;
- résidus agricoles issus des cultures de céréales, vignes, vergers, oliviers, fruits et légumes, résidus de l'agroalimentaire,... ;
- résidus forestiers issus de la sylviculture et de la transformation du bois ;
- résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières, fientes,...) ;
- déchets organiques des ménages (papiers, cartons, déchets verts,...) ;
- biomasse directement utilisée à des fins non alimentaires et non énergétiques (bois pour le papier) ;
- déchets organiques des déchets industriels banals (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles,...).

En analyse immédiate le bois présente en générale 80% de matière volatile, 19,4% de carbone fixe et de 0,65% de cendre (10).

I-2 Pyrolyse de la biomasse

I-2-1 Définition

Les combustibles solides, contrairement aux gazeux, ne brûlent jamais directement. Il faut d'abord leur appliquer une source de chaleur qui en fera évaporer des produits gazeux et inflammables, qui eux se prêteront à l'oxydation accélérée. Cette opération s'appelle la pyrolyse.

Il faut signaler que certains scientifiques distinguent deux étapes dans la pyrolyse:

- la pyrolyse primaire qui provoque la décomposition du solide uniquement en gaz non condensables, en vapeurs condensables et en char ;
- la pyrolyse secondaire qui fait intervenir des réactions homogènes (par exemple, craquage et repolymérisation des gaz et des vapeurs condensables de la pyrolyse primaire) et hétérogènes (par exemple, réactions « gaz-char »).

Le terme « pyrolyse » englobe ces deux étapes dans la suite de cette étude.

La pyrolyse est la transformation thermochimique de la biomasse en absence d'oxygène elle se fait sans flamme (sous la température d'ignition des sous-produits volatils) et laisse un résidu solide. C'est un processus exoénergétique. Elle conduit à trois produits : Char (solides), l'huile de pyrolyse (liquide) composée d'eau et de molécules organiques (goudrons), les gaz incondensables.

- les gaz sont systématiquement refroidis à environ 40°C pour éliminer l'eau et les autres composés condensables. On peut utiliser les gaz pour faire fonctionner une chaudière, un moteur à vapeur ou une turbine à vapeur et obtenir de l'électricité via un alternateur.
- Les déchets huileux sont valorisables en produits de raffinerie de haute qualité par hydrogénation.
- Les goudrons subissent également des réactions secondaires produisant gaz et coke.
- Le char (ou charbon) produit lors du traitement thermique de la biomasse peut être utilisé en substitution dans les chaudières ou pour la production de carbone activé ou de nanotubes de carbone. Il peut également être gazéifié pour obtenir un gaz de synthèse riche en hydrogène.

I-2-2 Types de pyrolyse

Le procédé de la pyrolyse a été utilisé pour la production commerciale de carburants et de produits chimiques provenant de matières premières de la biomasse. Selon les conditions d'exploitation, le procédé de pyrolyse peut être divisé en trois sous-classes: la pyrolyse lente, pyrolyse rapide et pyrolyse flash (1) (10) (11) récapitulés dans le tableau ci-dessous et le cycle de la pyrolyse est donnée en annexe 1.

Tableau 1: Paramètres de fonctionnement pour les processus de pyrolyse

Type de pyrolyses	Temps (S)	Vitesse de chauffage (K/S)	Taille (mm)	Température (° K)
Lente	450-550	0,1-1	5-50	550-950
Rapide	0,5-10	10-200	<1	850-1250
Flash	<0,5	> 1000	<0,2	1050-1300

Source : C. COUHERT (1)

Le schéma suivant illustre les deux principales classes de sous-produits dérivés de la pyrolyse

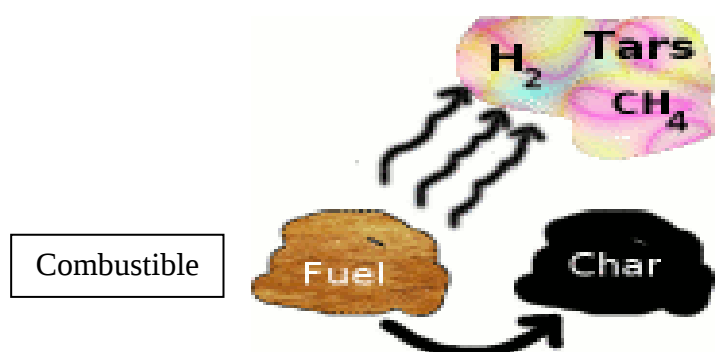


Figure 1: Les deux principales classes de sous produits dérivés de la pyrolyse

Aucun gazogène commercial ne produit de gaz suffisamment propre pour être utilisé directement dans un moteur. Un traitement doit donc lui être appliqué à cette fin.

La pyrolyse de la biomasse permet la production de carburants et pourrait être à mesure de fournir de l'hydrogène.

Le gaz produit (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , etc.) pourrait être employée dans des moteurs à combustion interne, turbine à gaz et autres dispositifs de fonctionnement (Taralas et Kontominas, 2004) ou pour produire de l'hydrogène pour alimenter des piles à combustibles.

Ce qui empêche le développement de cette filière est la présence du goudron qui est inévitable avec cette méthode. Les définitions exactes varient selon les auteurs, Morf (2001) propose une définition descriptive du goudron : « *Les goudrons sont un mélange complexe de produits organiques, produit pendant les processus thermochimiques de conversion de la biomasse. Par conséquent, le terme « goudrons » regroupe des milliers de substances simples.* » (12).

Les goudrons se classent généralement en trois catégories selon leur stade de production : primaire, secondaire et tertiaire.

Les goudrons sont essentiellement produits pendant la phase de pyrolyse (représentant de 10 à 30% de la masse de la biomasse introduite). Ils peuvent ensuite être détruits par oxydation et craquage thermique dans la zone de combustion, puis par craquage catalytique dans le lit de coke.

Le goudron primaire est un goudron qui n'a subi aucune réaction secondaire (Morf, 2001) (12). On entend par goudron "secondaires" les réactions se déroulent dans les pores et à la surface extérieure des particules de la biomasse et tertiaire les réactions se déroulant hors dans la particule où se sont déroulées les réactions de production dites "primaires". Les définitions exactes varient selon les auteurs et les méthodes de mesure. Certains composés aromatiques tels le benzène, le toluène et le xylène ne sont généralement pas considérés comme des goudrons.

La gazéification de la biomasse est un traitement thermique, ce qui se traduit par une forte production de produits gazeux et de petites quantités de char et de cendres (13). La gazéification est effectuée à des températures élevées afin d'optimiser la production de gaz.

Le principal problème à régler dans la gazéification de la biomasse est la formation de goudrons, ce qui rend le gaz impropres à d'autres applications. Ils sont initialement produits lors de la pyrolyse. Par conséquent, l'une des principales préoccupations dans ce processus est d'éliminer ou réduire la formation du goudron. Le gaz classique de nettoyage basée sur la technologie d'épuration n'est pas acceptable en raison de la faible efficacité d'élimination du goudron, qui cause de graves problèmes opérationnels, tels que des blocages et de la corrosion en raison de leur condensation (14). C'est ainsi qu'on préfère le craquage thermique (zone

d'oxydation) ou la conversion catalytique (lit de coke), ce qui réduit significativement la production finale de goudrons.

Il faut noter que les précurseurs métalliques permettent la conversion du goudron en gaz utile.

I-3 Précurseurs métalliques

I-3-1 Définition

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait donc partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation. Les catalyseurs agissent seulement sur des produits prédéterminés.

Le catalyseur augmente la vitesse de réaction en introduisant de nouveaux chemins de réaction (mécanisme), et en abaissant son énergie d'activation, ou énergie libre de Gibbs d'activation. Ce faisant il permet d'augmenter la vitesse, ou d'abaisser la température de la réaction. Le catalyseur ne modifie pas l'énergie libre de Gibbs totale de la réaction qui est une fonction d'état du système et n'a donc aucun effet sur la constante d'équilibre. Dans cette étude, les précurseurs métalliques sont utilisés pour limiter la quantité de goudrons.

I-3-2 Types de catalyseurs

Pour traiter les goudrons, différents précurseurs métalliques sont utilisés dans l'industrie. Les plus fréquemment utilisés sont la dolomite, le cobalt, le nickel ou la zéolithe (Milne et al. 1998 ; Fjellerup et al. 2005). Une revue complète des catalyseurs à base de métaux alcalins, de dolomite et de nickel a été effectuée par Sutton et al. (2001).

I-3-3 Exploitation des précurseurs métalliques

Les précurseurs métalliques sont largement utilisés dans l'industrie et en laboratoire parce qu'ils augmentent considérablement les rendements tout en minimisant les coûts de production.

Des travaux de D.Sutton (15), il ressort qu'un précurseur métallique doit répondre aux critères suivants :

- Le précurseur métallique doit être efficace dans la réduction des goudrons
- Si le produit souhaité est le gaz de synthèse, le précurseur métallique doit être capable de reformer le méthane
- Il doit être de régénérescence facile
- Être résistant aux conditions thermiques et l'effet de la coke
- Le précurseur doit être peu coûteux

D Sutton (15) regroupe les précurseurs métalliques en trois classes. Ce sont entre autres les dolomites, les métaux alcalins et les précurseurs métalliques à base de nickel.

Les précurseurs métalliques tels que le nickel ou le fer sont ceux de plus grand intérêt. En effet, des études approfondies signalés dans la littérature montrent que Ni-catalyseurs sont très efficaces dans l'élimination des hydrocarbures. L'influence du fer métallique ou les oxydes de fer sur la décomposition des hydrocarbures a également été étudié récemment. Il a été rapporté que les particules de fer augmentent la fissuration des composés phénoliques et aromatiques, conduisant à la formation de dioxyde de carbone et l'eau (16).

L'utilisation de fer et de nickel comme précurseur métallique dans la biomasse permet d'augmenter la production de l'hydrogène et de diminuer la quantité de goudron mais le nickel augmente beaucoup mieux la quantité d'hydrogène que le fer qui lui diminue mieux la quantité de goudron que le nickel (16).

Dans le cas des réactions thermochimiques, on peut les utiliser par imprégnation direct ou pour traiter la phase gazeuse en utilisant un support. L'imprégnation directe consiste à mettre directement le précurseur métallique dans la biomasse avant l'étape de la pyrolyse pour transformer les goudrons qui vont se former en molécules de masse plus faible ou en gaz.

I-4 Imprégnation

I-4-1 Méthode d'imprégnation

Les ajouts de précurseurs métalliques par des techniques de coprécipitation, dépôt-précipitation ou échange ionique, nécessitent des changements de pH et des étapes à haute température conduisant à une possible dégradation de la biomasse avant même toute opération de pyrolyse.

I-4-1-1 Méthode d'imprégnation dite à pression atmosphérique

Cette méthode a été utilisée dans un premier temps pour préparer les échantillons de bois imprégnés de Ni(II). 50 g de copeaux de bois de hêtre fournis par la société SPPS (Paris, France), préalablement tamisés entre 1,4 et 1,6 mm et séchés à 105°C pendant 1 heure, sont imprégnés avec 500 ml de solution de nitrate de nickel ou de nitrate de fer préparée à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureté 99%) avec trois concentrations différentes : 0,1M ; 0,5 M et 1M.

L'imprégnation des copeaux de bois a été réalisée avec un temps de contact de 3 jours à température ambiante et sous agitation magnétique. Ensuite ces copeaux sont filtrés, lavés à 500 ml d'eau distillée puis séchés à 60°C pendant 48h minimum.

Pour voir l'effet catalytique des précurseurs métalliques des copeaux de bois sont imprégnés avec une solution aqueuse sans métal ayant un pH similaire aux solutions aqueuses de nitrate de Ni (pH = 6,5).

I-4-1-2 Méthode dite sous vide

Cette méthode a été mise au point et utilisée pour préparer les échantillons de bois imprégnés de Ni(II) et les échantillons de bois imprégnés de Fe(III). Ces expériences ont été réalisées au laboratoire du CIRAD (Montpellier, France).

50 g de copeaux de bois de hêtre, préalablement tamisés entre 1,4 et 1,6 mm et séchés à 105°C pendant 1 heure, sont imprégnés avec 250 ml de solution de nitrate de nickel ou de nitrate de fer préparée à partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureté 99%) et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureté 99%), respectivement avec trois concentrations différentes en métal sont utilisées : 0,1M; 0,5 M, et 1M (17).

Dans cette partie l'objectif est d'avoir une répartition homogène du catalyseur dans la biomasse. Dans ce but, la biomasse est immergée dans une solution d'imprégnation contenant les précurseurs métalliques à adsorber. Une grille métallique surmontée d'un objet métallique lourd est placée sur les copeaux de bois afin de maintenir les copeaux bien au fond du récipient pour une imprégnation homogène, cette solution dans un récipient contenant le mélange est placée dans une enceinte à vide. Après un vide de 7 mbar pendant une durée de 15 minutes appliqué à l'aide d'une pompe à vide munie d'un manomètre, le mélange est laissé au repos à pression atmosphérique pendant 2 heures.

Après imprégnation de la biomasse, cette dernière est filtrée et séchée avant l'étape de la pyrolyse (17).

RICHARDSON (17) utilise les planches de chêne qui sont prédécoupées en bâtonnets puis broyés tamisée entre 0,4 et 1,6 mm puis séchées à 105°C pendant au minimum 24 h.

Le protocole d'imprégnation fut le même que celui utilisé par Bru *et al.* (16). Environ 11 g de sciure séchée sont placés dans 125 ml de solution aqueuse de nitrate de fer ou de nitrate de nickel à différentes concentrations. La suspension obtenue est mise sous agitation à température ambiante. Après trois jours de temps de contact, la suspension est filtrée sous vide et les particules de bois imprégnées sont séchées à nouveau pendant au moins 24 h à 105°C. Les durées de séchage de la sciure avant et après imprégnation furent initialement de 5 jours comme dans le protocole utilisé par Bru *et al.* . Cette durée a été réduite à 24 h après avoir vérifié par pesée que la perte totale de l'humidité s'opère dans les premières 24 h.

Pour une même concentration de 0,52 mol/l dans les mêmes conditions, la teneur en nickel obtenue par Bru *et al* est de 27,33 mg/g de biomasse et 18,05 mg/g de biomasse pour RICHARDSON. Pour l'étude de reproductibilité de l'imprégnation, RICHARDSON obtint un CV de 4,6%.

I- 5 Modélisation de l'adsorption des précurseurs métalliques

Il est intéressant de modéliser l'adsorption des précurseurs métalliques par la biomasse de manière à prévoir les paramètres expérimentaux permettant de fixer une concentration précise de métal dans la biomasse.

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité Q_e d'entités adsorbées à l'équilibre sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_e . Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation entre Q_e et C_e [Volesky (2003)]. Plusieurs autres types d'isothermes permettant de reproduire les équilibres d'adsorption des métaux traces sont répertoriés dans la littérature (Marquardt, 1963 ; Cheng, 1973 ; Nelson *et al.* 1981 ; Brown *et Lester*, 1982 ; Fristoe *et Nelson*, 1983). Les modèles développés par Langmuir (1915) et par Freundlich (1906) demeurent néanmoins les plus utilisés (18).

I-5-1 Isothermes de Langmuir

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz et a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution (19):

$$Q_e = \frac{Q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 1$$

où Q_e est la quantité de métal adsorbé (mg/g) à l'équilibre, C_e sa concentration à l'équilibre (mg/l), Q_o la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et K_L la constante de Langmuir, constante liée à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude. Avec l'équation de Langmuir on peut tracer des courbes $Q_e = f(C_e)$ en fixant une température. Ces courbes sont des isothermes d'adsorption de Langmuir.

Une augmentation de concentration de concentration ionique cause une diminution d'enlèvement en métal (20).

I-5-2 Isothermes de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Le modèle de Freundlich consiste en un ajustement de l'isotherme à l'aide d'une loi de puissance sa formule empirique est (19) (21).

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 2$$

Où Q_e et C_e ont les mêmes définitions que ci-dessus, K_F et n des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 3$$

Avec cette formule on peut tracer des courbes en fixant une température. Ces courbes sont des transformées linéaires des isothermes de Freundlich.

Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples.

Ce modèle est initialement purement mathématique, des études ont montré un lien entre la valeur de n et l'affinité du matériau adsorbant pour la molécule considérée.

Les Équations d'isotherme d'adsorption de Langmuir et de Freundlich (22). Tous les deux équations contiennent deux paramètres réglables et assument l'adsorption qui se produit à la solution constante de pH.

Dans la littérature pour $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration et pour $1/n < 1$ le cas le plus courant, l'isotherme correspond à un type de Langmuir tandis que si $1/n > 1$, cela révèle de fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans notre cas l'adsorbat est l'eucalyptus et solution des précurseurs métalliques comme adsorbant.

I-6 Analyse de la pyrolyse.

I-6-1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (TGA ou ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière qui est utilisée pour mesurer la cinétique des décompositions thermiques de solides et est réalisée à l'aide d'une thermobalance. Elle consiste à mesurer de manière continue les variations des masses des constituants solides participant à une réaction donnée en les soumettant à un régime de température.

Elle permet aussi de mesurer le changement de masse d'un échantillon sous une variation de température (chauffe ou refroidissement), ou sur un palier de température. Cette mesure permet de caractériser la composition du matériau. L'observation de ses pertes de masse peut se faire sous différentes atmosphères (23) (24).

Dans le cas de la pyrolyse de la biomasse, cette méthode permet de suivre l'évolution de la perte de masse, de déterminer la température du maximum de décomposition et la teneur en charbon en fin de réaction.

I-6-2 Analyse des produits de pyrolyse.

L'analyse thermique différentielle (DTA ou ATD) ou la calorimétrie à balayage différentiel (DSC), qui mesurent les variations de température et les flux de chaleur, que l'on trouve fréquemment associé à la thermogravimétrie au sein d'appareils commerciaux, ainsi que l'analyse des gaz émis par spectroscopie de masse (MS), chromatographie gazeuse (GC) ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR ou IRTF) [23] .

- Le FTIR donne des gaz condensable ou incondensable ;
- Le MS permet de mesurer la quantité d'eau ;
- Le GC ne donne que des gaz incondensable et fait l'analyse de ce qui a été formé tous les 105 S.

Conclusion

La biomasse est une énergie renouvelable dont l'exploitation a des conséquences sociales, politiques et économiques. En effet, la conversion de celle-ci pour la production de carburants ou produits chimiques pourrait revitaliser les économies rurales, limiter la dépendance des importations aux pétroles de l'étranger et protéger l'environnement en réduisant la consommation de combustibles fossiles et donc les gaz à effet de serre.

II-MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre fait l'objet de récapitulatif de tous les matériels et méthodes utilisés dans le cadre de ce mémoire de fin d'étude.

L'insertion des précurseurs métalliques dans la biomasse au cours de cette étude a pour objectif de vérifier la productibilité de la méthode d'imprégnation en comparant nos résultats avec ceux de Bru *et al.*, Yohan RICHARDSON et d'étudier l'influence de divers paramètres choisis en fonction de l'étude bibliographique menée en parallèle.

II-1 Matériels

II-1-1 La biomasse exploitée pour cette étude est du bois d'eucalyptus.

Ces végétaux se sont adaptés aux milieux dans lesquels ils évoluent, des zones froides (ils résistent à des températures même négatives jusqu'à moins 20° C en France [a]) à la zone tropicale très humide en passant par les régions désertiques.

Utilisé dans la fabrication du papier il ne se limite pas là, son utilisation comme bois de chauffage est très apprécié. Son pouvoir calorifique est très important, le charbon qu'il fournit fume peu et les braises durent longtemps [a].

Cet arbre est à croissance rapide car il peut déjà être coupé sept ans après sa plantation, peut repousser encore après sept ans d'abattages et finit par être plus rentable qu'un champ de blé. L'inconvénient majeur à l'exploitation d'eucalyptus est que chaque arbre consomme chaque jour plus de 300 L d'eau.

L'eucalyptus est une plante qui a été introduite au Burkina Faso, dans le but de produire très rapidement une forêt exploitable en bois de chauffe.



Figure 2: Bois d'eucalyptus

II-1-2 Prétraitement de la biomasse

Les différentes manipulations nécessitent des copeaux de biomasse de différentes dimensions. Pour cette étude, les copeaux de biomasse utilisés ont des tailles qui sont soit inférieure à 1mm soit comprise entre 1mm et 1.6 mm. La biomasse a été broyée à l'aide d'un broyeur à couteaux en utilisant un tamis de fond ayant des trous carrés de 4 mm. Les copeaux ont ensuite été répartis par tamisage selon leur taille :

- Moins de 1 mm pour l'analyse immédiate;
- Entre 1 mm et 1,6 mm pour les tests d'imprégnation.
- Pour les expériences de pyrolyse, les échantillons ont été broyés manuellement et tamisés pour utiliser les particules de taille inférieures à $212\mu m$.

II-2 Méthodes

II-2-1 Caractérisation de la biomasse

La valorisation de la biomasse comme source d'énergie dépend de sa nature ainsi que de ses propriétés physico-chimiques.

II-2-1-1 Analyse immédiate

L'analyse immédiate permet de déterminer le taux de cendre, le taux d'humidité, le taux de matière volatile et le taux de carbone fixe de la biomasse considérée.

a- Le taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité, l'échantillon de biomasse est séché dans une étuve Heraeus à une température de 105°C et maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. La teneur en humidité est calculée à partir de la masse initiale et de la masse perdue de l'échantillon.

b- Le taux de cendre

Les cendres sont les résidus (matières minérales) qui proviennent du biocombustible après la combustion. L'échantillon est chauffé à l'air à un premier palier de 250 °C en 50 minutes puis à (550 ± 10) °C en 60 minutes. Il est maintenu à cette température jusqu'à obtention d'une masse constante. Le pourcentage de cendre est calculé à partir de la masse du résidu après incinération.

c- Taux de matière volatile

La teneur en matières volatiles est déterminée par la perte de masse déduite de celle provoquée par l'humidité lorsque le biocombustible solide est chauffé sans contact avec l'air dans des conditions normalisées. Pour déterminer le taux de matière volatile, une masse de 1g de biomasse est mise dans un creuset de 4 cm de diamètre, fermée avec un couvercle. L'ensemble des échantillons dans les creusets est déposé sur un support résistant à des hautes températures. Ce dernier est introduit dans le four à 900 ± 10°C pendant 7min±10s, puis retiré et placé après 5mn dans un dessiccateur pendant un quart d'heure, avant d'être pesé.

d- Taux de carbone fixe

Le carbone fixe est le carbone restant après élimination des matières volatiles et des cendres du biocombustible solide sec. Le pourcentage en masse de carbone fixe est calculé mathématiquement selon l'équation suivante :

$$C_{\text{fixe}} = 100 - (V + A)$$

V est la teneur en matières volatiles, exprimée en pourcentage de masse de produit sec, A est la teneur en cendre exprimée en pourcentage de masse de produit sec.

II-2-2 Imprégnation de la biomasse

II-2-2-1 Précurseurs métalliques

Les précurseurs métalliques proviennent du fabricant VWR. Ce sont des nitrates de différents métaux, tels que le fer et, le nickel dont les formes sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 2: Précurseurs métalliques utilisés

Métal	Fer (Fe)	Nickel (Ni)
Solution	$[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$
Degrée d'oxydation	3	2
Masse molaire (g/mol)	404	290,81
Impact environnemental	Non nocif	Nocif

Les imprégnations de la biomasse ont été faites à partir des solutions aqueuses de ces sels métalliques à différentes concentrations variant de 0.1M à 1M.

II-2-2-2 Méthodes d'imprégnation

Pour cette étude, trois méthodes d'imprégnation ont été expérimentées :

- ✓ L'imprégnation à pression atmosphérique sous agitation qui est la plus couramment utilisée (14) (16).
- ✓ L'imprégnation sous vide, qui a été mise au point par Richardson dans le but d'optimiser la quantité de métal adsorbée tout en diminuant la durée d'imprégnation (21).
- ✓ L'imprégnation sous vide avec agitation, inspirée de la méthode de Richardson.

L'agitation de la solution d'imprégnation a été ajoutée avec pour objectif une meilleure diffusion des métaux dans la biomasse.

Avant chaque imprégnation, la biomasse est séchée à l'étuve à 105°C pendant 24h.

a- Imprégnation à pression atmosphérique (IA)

- Dans un erlenmeyer de 250ml, 100ml de solution de sels métalliques sont versés sur 10g de biomasse
- Un bouchon est posé sur l'erlenmeyer qui est placé sur une plaque pendant 72 heures sous agitation magnétique à 120 tr/min.

b- Imprégnation sous vide (IV)

- Dans un bécher de 500 ml, 10g de biomasse sont introduits.
- Une grille métallique est ajustée afin de maintenir la biomasse bien au fond du bécher.
- Un objet lourd est posé sur la grille.
- 100 ml d'une solution aqueuse de sels métalliques sont versés dans le bécher.
- Le bécher est placé dans une enceinte où il est maintenu sous vide pendant 15 mn après l'obtention de la pression la plus basse qui est comprise entre 7 mbar et 9 mbar,
- Le tout est maintenu 2h sous pression atmosphérique.

c- Imprégnation sous vide avec agitation (IVA)

Le protocole est le même que le précédent jusqu'à la sortie de l'enceinte sous vide. Ensuite, le mélange est placé pendant 2h sous agitation magnétique à 120 tr/min.

Il faut noter que toutes les imprégnations sont faites à la température de 28 °C au laboratoire. Après chaque imprégnation, la biomasse est filtrée sur Büchner. La solution non imprégnée est versée dans une fiole de 100 ml complétée jusqu'au trait de jauge. Selon les échantillons, deux traitements différents ont ensuite été effectués : soit la biomasse a été lavée avec 40 ml d'eau distillée, soit elle a été placée directement à l'étuve. Dans le cas du lavage, l'eau de lavage a été récupérée dans une fiole de 50 ml complétée jusqu'au trait de jauge. Dans les deux cas, la biomasse est séchée un minimum de 48 h à l'étuve à 105 °C. Cette durée a été réduite à 24 h après avoir vérifié par pesée que la perte totale de l'humidité s'opère dans les premières 24 h.

II-2-3 Etude de la cinétique d'imprégnation

La méthode d'imprégnation pour étudier la cinétique est celle sous pression atmosphérique avec agitation (voir 2-b). Pour cette partie, la masse de biomasse utilisée est 5g et le volume de la solution d'imprégnation est de 50 ml. La concentration en métal de la solution d'imprégnation est de 1M et la durée d'imprégnation varie de 2h à 96h. La solution non imprégnée est reprise dans une fiole de 50 ml et le lavage est réalisé à partir de 40 ml d'eau distillée repris dans une fiole de 50 ml.

II-2-3-1 Préparation d'échantillons pour les tests de pyrolyse catalytique

Le protocole utilisé est celui de l'imprégnation avec agitation sous pression atmosphérique (voir 2b) avec 25g de biomasse et 250ml de solution d'imprégnation à une concentration dépendant de la quantité de métal à fixer (5-a). Le lavage de l'échantillon est réalisé avec 200ml d'eau distillée. Le séchage est réalisé 48h à l'étuve à 105°C.

Un échantillon de référence a également été préparé avec le même protocole, mais sans catalyseur afin de s'assurer que les variations au cours de la pyrolyse sont dues aux métaux et non à l'imprégnation en milieu aqueux. L'échantillon a été préparé à partir d'une solution d'imprégnation à pH 4,1 (intermédiaire entre ceux des solutions de fer et de nickel). Le pH ajusté à l'aide d'une solution d'acide nitrique.

II-2-3-2 Détermination de la teneur en métaux dans la biomasse

Pour comparer la qualité de l'imprégnation, deux types de dosage ont été effectués :

- Dosage direct en quantifiant directement la teneur en métal dans la biomasse suite à sa minéralisation ;
- Dosage indirect en déterminant la quantité d'ions métalliques dans la solution d'imprégnation après filtration et dans l'eau de lavage de la biomasse.

II-2-3-3 Dosage de la teneur en métaux dans la biomasse

Un échantillon de biomasse est brûlé dans un four à moufle à 500 °C pendant une nuit de manière à obtenir plus de 20 mg de cendres (soit 1 à 4g de biomasse selon la concentration de la solution d'imprégnation). Une prise d'essai de 20 mg est dissoute dans 40 ml d'acide

chlorhydrique à 20% (préparé par dilution de 540,5g d'HCl à 37% dans une fiole jaugée de 1l. Pour faciliter la dissolution, il est possible de placer l'échantillon sur une plaque chauffée à 105°C. La solution est ensuite filtrée puis récupérée dans une fiole de 50 ml complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

II-2-3-4 Dilution pour le passage au spectromètre d'absorption atomique

Les solutions étant trop concentrées, elles doivent être diluées dans une solution d'acide nitrique à 1% avant d'être analysées par le spectromètre d'absorption atomique.

Dilutions réalisées :

- ✓ **Solution non imprégnée** : Une dilution de $1/5000^{\text{ème}}$ de la solution est faite avec une solution d'acide nitrique à 1%.
- ✓ **Eau de lavage**: La procédure est faite exactement de la même manière avec la solution non imprégnée sauf qu'on fait une dilution de $1/625^{\text{ème}}$.
- ✓ **Biomasse** : Une dilution de $3/200^{\text{ème}}$ est faite avec une solution d'acide nitrique à 1%.

II-2-3-5 Dosage par spectromètre atomique d'absorption.

La solution diluée obtenue peut être analysée suite à un étalonnage de l'appareil avec des solutions ayant des concentrations en métal comprises entre 1 et 10mg/l. L'appareil utilisé est le spectromètre perkin Elmer AAnalyst 200.

Principe

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour détecter et quantifier la présence d'éléments dans des solutions. Cette technique repose sur la capacité des atomes à absorber la lumière à certaines longueurs d'onde λ ; ces longueurs d'onde dépendent des positions des niveaux d'énergie des différents éléments et leur sont donc spécifiques. La mesure est effectuée en faisant traverser par un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée une flamme contenant l'élément à doser sous forme ionisée.

La détermination spectroscopique des métaux est réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels sont nettement séparés les uns des autres. Pour ce faire on dispose d'une flamme alimentée par de l'acétylène et de l'air pour nébuliser l'échantillon liquide. La source de mesures est une lampe à décharge sans électrode, qui contient un sel de l'élément ou l'élément à mesurer. Pour les mesures il faut au préalable

passer des étalons de l'élément à mesurer et les repasser toutes les 10 mesures. S'il y a variation des valeurs mesurées, on réalise un nouvel étalonnage.

II-2-4 Adsorption des précurseurs métalliques

Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont couramment utilisés pour décrire les équilibres entre une solution d'ion métallique et une matrice solide. Les équations de Freundlich et de Langmuir, présentées dans la partie 4- b de la recherche bibliographique, ont été utilisées pour modéliser l'adsorption des métaux à partir des résultats expérimentaux.

II-2-4-1 Isotherme de Langmuir

L'équation correspondante à ce modèle est rappelée dans l'encadré suivant:

Equation :

$$Q_e = \frac{Q_o K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Q_e : quantité de métal adsorbé (mg/g) à l'équilibre,

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l),

Q_o : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K_L : constante de Langmuir.

II-2-4-2 Isotherme de Freundlich

Les équations correspondantes à ce modèle sont rappelées dans l'encadré suivant :

Equation générale :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

K_F : constante de Freundlich

n : paramètre de Freundlich

Forme linéarisée :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

II-3 Etude de la pyrolyse de la biomasse par ATG (Analyse thermogravimétrique)

La pyrolyse des échantillons est réalisée dans l'ATG Setsys Evolution 16/18 de marque SETARAM. Le gaz de balayage est de l'argon à 20ml/min. Environ 40mg d'échantillon sont introduits dans un creuset. Un vide d'environ 20mbar est imposé dans le four afin d'évacuer l'oxygène résiduel du four. Ensuite, l'échantillon est soumis à un gradient de température de 20°C/min jusqu'à 700°C où un palier de 10min est effectué.

Le logiciel Setsoft 2000 permet de connaître tout au long de l'expérience la température dans le four, la masse de l'échantillon (signal TG), et de tracer le signal dTG (dérivé du signal TG).

II-RESULTATS

III-1 Analyse immédiate

Les résultats de l'analyse immédiate du bois d'eucalyptus sont mentionnés dans le tableau ci-dessous. L'humidité est calculée par rapport à la matière fraîche, tandis que les autres constituants sont exprimés en fonction de la matière sèche.

Tableau 3: Résultat de l'analyse immédiate du bois d'eucalyptus

Biomasse	Humidité	Matières volatiles	Cendre	Carbone fixe
Eucalyptus	7,34%	82,55%	0,53%	16,92%

III-2 Mesures de la teneur en métaux

Des essais de répétitivités ont été effectués à la fois pour caractériser la méthode de détermination de la teneur en métaux, mais également l'homogénéité et la répétitivité de l'imprégnation.

A partir d'une biomasse imprégnée de métaux, une combustion a été réalisée. Les minéraux ont été répartis en 3 échantillons pour tester la répétitivité de la mesure. Cette expérience a été réalisée avec le fer et avec le nickel. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4: Résultat de la répétitivité des mesures de la teneur en métaux pour des échantillons imprégnés à 0,3M de métal.

	0,3M-1	0,3M-2	0,3M-3	Moyenne	Ecart type	CV en %
Teneur de Fe en mg/g	0,206	0,213	0,232	0,217	0,014	6,25
Teneur de Ni en mg/g	0,147	0,142	0,150	0,146	0,004	2,62

Les coefficients de variation sont respectivement de 6,25% et 2,62% pour les mesures des teneurs en fer et en nickel.

A partir de deux séries d'expériences, le bilan massique complet en métal a été réalisé. La 1^{ère} série d'expériences a été effectuée avec 100ml d'une solution d'imprégnation à 0,5M en fer et la 2^{nde} avec 50ml d'une solution à 1M en fer.

Tableau 5: bilan massique en métal

	Nbre d'exp	Masse de Fe initiale en g	m de Fe totale en g quantifiée					% moyen de masse de fer dosé
			min	max	moy	ecartype	CV	
EFe 0.5M	12	2,79	2,50	2,73	2,66	0,07	2,63	95,34
EFe 1M	14	2,79	2,76	2,88	2,83	0,03	1,06	101,43

Le tableau ci-dessus montre que le pourcentage en masse de fer fixé est proche de 100 % dans les deux cas.

III-3 Répétitivité des expériences d'imprégnations

Quatre expériences d'imprégnation sont faites exactement dans les mêmes conditions. Deux échantillons sont simplement filtrés, tandis que les deux autres suivent un lavage après la filtration. Pour s'assurer de la précision de la méthode d'analyse, un bilan massique complet a été effectué pour le métal utilisé comme précurseur. En plus de la teneur dans la biomasse, la concentration du métal a aussi été mesurée dans la solution non imprégnée et dans l'eau de lavage. Ce protocole a été réalisé trois fois, un exemple est présenté dans le Tableau 6.

Tableau 6: Résultat de répétitivité sur les expériences d'imprégnations

Imprégnation	masse de fer fixé en g pour la solution non imprégnée	Masse de fer fixé en g pour la biomasse	Masse de fer fixé en g pour l'eau de lavage
Fe 0,5M 1	2,44	0,16	0,21
Fe 0,5M 2	2,34	0,15	0,22
Fe 0,5M 3	2,39	0,14	
Fe 0,5M 4	2,33	0,17	
Ecartype	0,05	0,011	0,0039
Moyenne	2,38	0,16	0,14
CV	2,12%	6,96%	2,67%

- ✓ Pour la solution non imprégnée, trois expériences ont été faites avec 4 répétitions et sur l'ensemble des tests de répétitivités, le coefficient de variation moyen est de 4,28%.
- ✓ Pour la solution de l'eau de lavage trois expériences avec deux répétitions ont été effectuées et sur l'ensemble des tests de répétitivités, le coefficient de variation moyen est de 6,92%.
- ✓ Pour la biomasse, six expériences avec deux répétitions ont été faites, et sur l'ensemble des tests de répétitivités le coefficient de variation moyen est de 3,80%.

III-4 Comparaison des méthodes d'imprégnations

Dans l'optique de sélectionner une méthode d'imprégnation de la biomasse, des essais ont été réalisés pour comparer 3 méthodes. Lors de chaque expérience, les concentrations en fer dans la biomasse, dans la solution non imprégnée et dans l'eau de lavage ont été mesurées et sont présentées en annexe 2. La figure ci-dessous illustre la quantité de fer fixé sur l'eucalyptus avec une solution d'imprégnation à 0,5M pour les trois méthodes utilisées à savoir IA, IV et IVA.

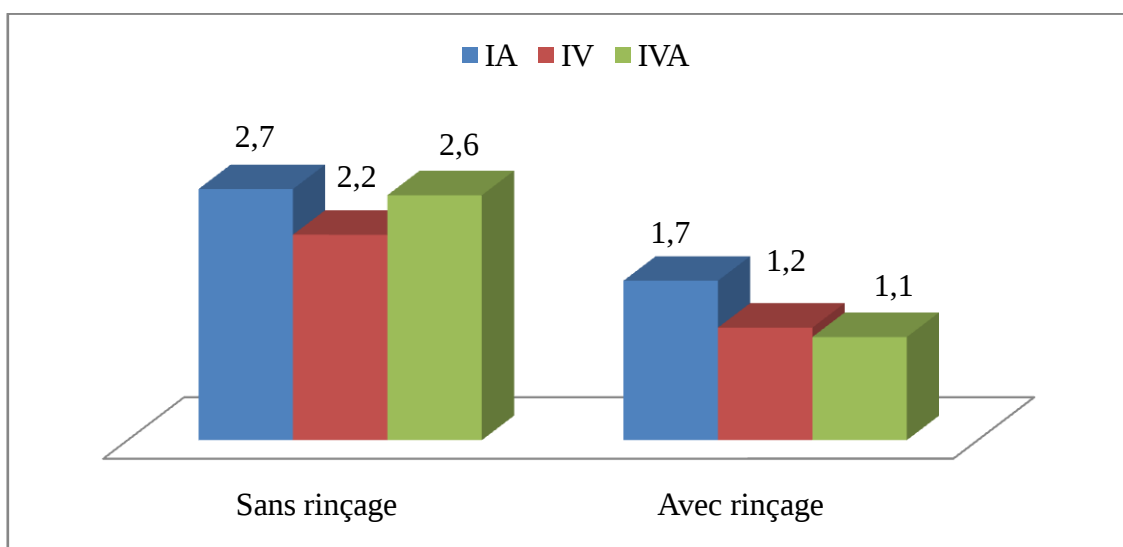


Figure 3: Quantité de fer fixé dans l'eucalyptus à 0,5 M en mg/g de biomasse.

Sans rinçage, les méthodes IA et IVA permettent l'adsorption d'une plus grande quantité de métal que la méthode IV. Avec rinçage, la méthode qui conduit à la plus forte imprégnation est IA.

III-5 Etude de la cinétique d'imprégnation

Dans le cas de la méthode IA (imprégnation avec agitation sous pression atmosphérique), une étude cinétique de l'adsorption des précurseurs métalliques a été effectuée afin de déterminer la durée optimale d'imprégnation.

Tableau 7 : Masse de fer en gramme pour l'imprégnation de Fe 1M.

Nbre d'heure d'imprégnation	masse de fer dans l'eau de filtration	masse du fer dans l'eau rinçage	masse de fer fixé dans la biomasse (mg/g)	Somme de masse fer
96h - 1	2,449	0,269	30,6	2,872
96h - 2	2,539	0,181	30,8	2,874
48h - 1	2,4455	0,1780	28,6	2,766
48h - 2	2,4405	0,182	29,8	2,772
24h - 1	2,484	0,237	24,575	2,850
24h - 2	2,591	0,181	21,774	2,885
16h - 1	2,539	0,124	24,656	2,796
16h - 2	2,5815	0,151	21,256	2,843
8h - 1	2,642	0,142	24,5129	2,865
8h - 2	2,561	0,139	11,724	2,796
4h - 1	2,6035	0,139	14,552	2,815
4h - 2	2,583	0,152	14,372	2,806
2h - 1	2,608	0,169	11,879	2,841
2h - 2	2,622	0,154	14,447	2,845

En supposant que la durée optimale d'imprégnation est proche pour le fer et le nickel, les résultats obtenus avec le fer ont conduit au choix d'étudier des temps d'imprégnation compris entre 16h et 96h pour le nickel.

Tableau 8: Masse de fer en gramme pour l'imprégnation de Ni 1M.

Nbre d'heure d'imprégnation	masse de fer incrusté dans la biomasse en mg/g
Ni -96h- 1	16,7
Ni -72h- 1	17,7
Ni - 72h- 2	1,59
Ni - 48h- 1	1,79
Ni - 48h- 2	1,65
Ni - 16h- 1	1,07
Ni - 16h- 2	1,162

III-6 Résultat de l'adsorption des métaux

Dans cette partie, les imprégnations ont été réalisées par la méthode IA, avec différentes concentrations initiales en précurseur métalliques, avec pour objectif de modéliser la quantité de métaux insérés dans la biomasse. Cette modélisation a été effectuée à l'aide des isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Les courbes de tendance de Freundlich et de Langmuir ci-dessous ont été tracées à partir des données des tableaux en annexe 2 et 3.

III-6-1 Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le Fer

Les concentrations initiales de fer dans les solutions d'imprégnation sont 0,25M, 0,5M, 0,75M et 1M. Pour chaque concentration, deux expériences ont été réalisées

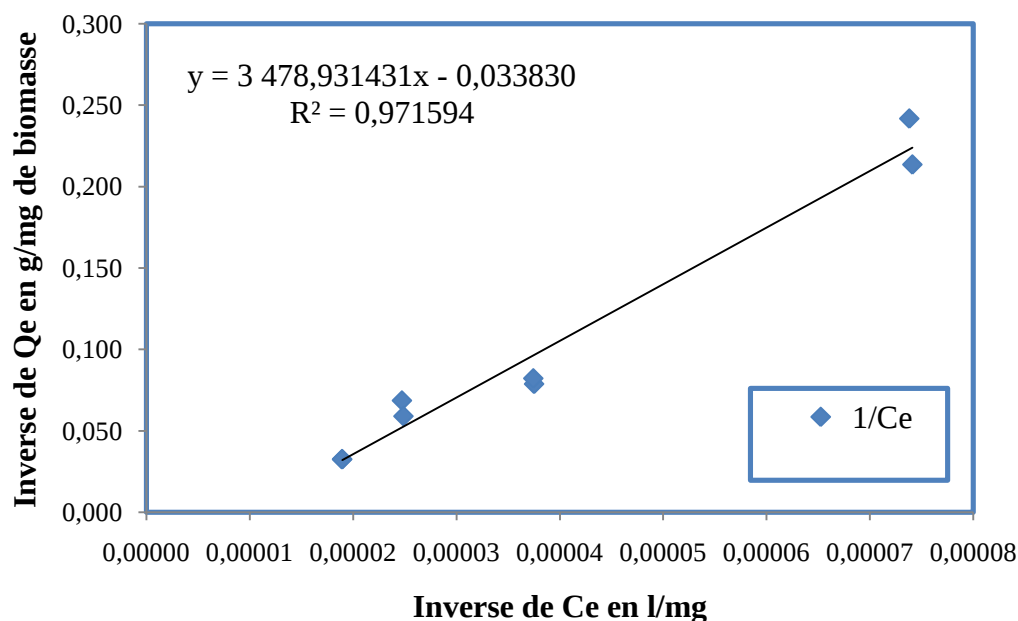


Figure 4: isotherme de Langmuir avec le fer

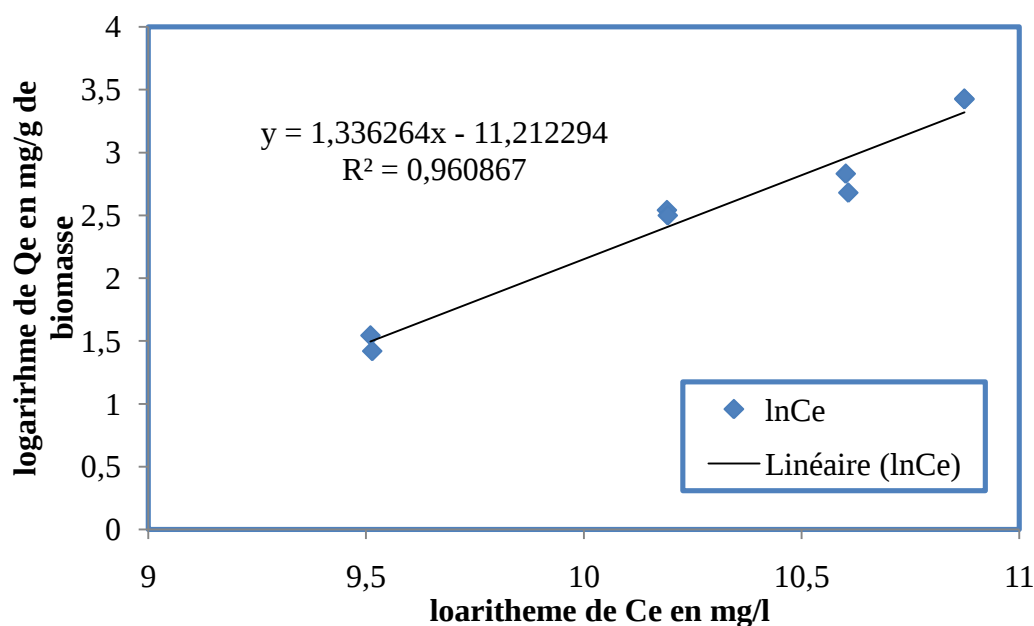


Figure 5: Isotherme de Freundlich avec Fer

Les méthodes de modélisation donnent respectivement des coefficients de corrélation (R^2) de 0,971 et 0,961 pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

III-6-2 Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour le Nickel

Les concentrations initiales de nickel dans les solutions d'imprégnation sont 0,25M, 0,5M et 1M. Pour chaque concentration, 2 expériences ont été réalisées.

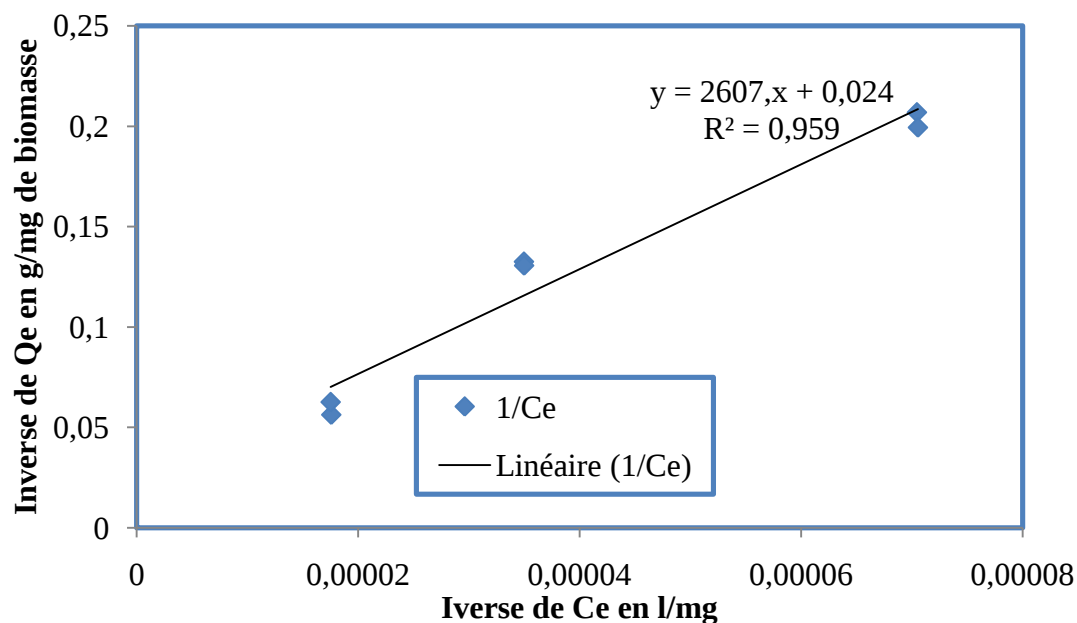


Figure 6: Isotherme de Langmuir avec le Nickel

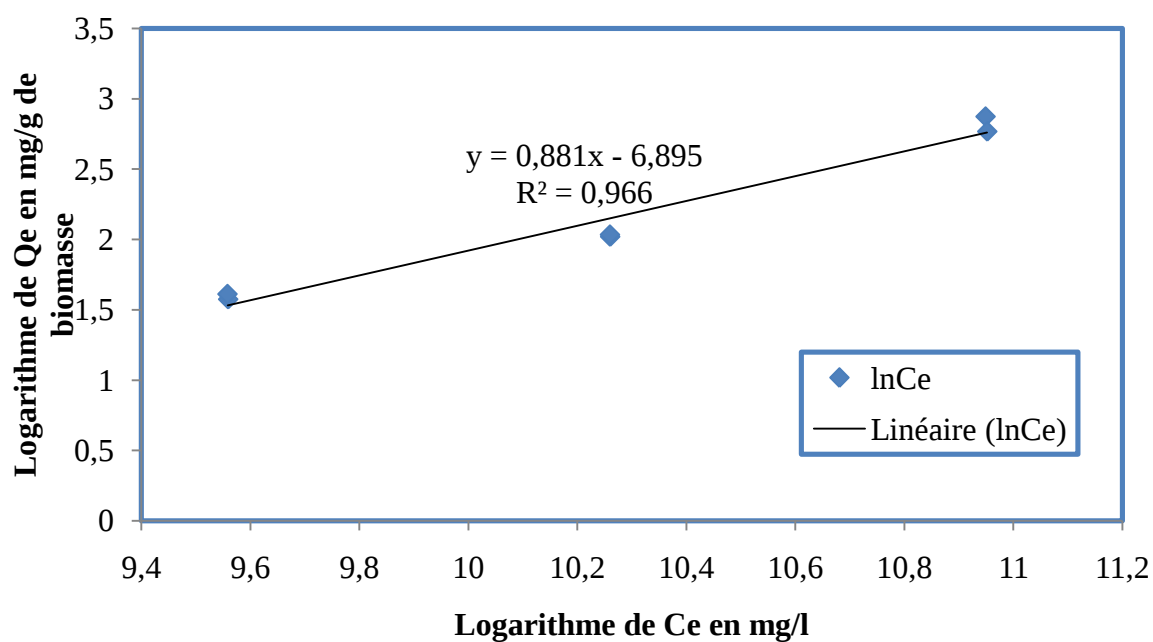


Figure 7: Isotherme de Freundlich avec le Nickel

Les méthodes de modélisation donnent respectivement des coefficients de corrélation de 0,959 et 0,966 pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

III-7 Pyrolyse

Afin de tester l'effet des précurseurs, la décomposition de quatre échantillons d'eucalyptus a été étudié : brut, imprégné dans une solution à pH 4,1, contenant 0,08mmol/g de fer ou de nickel respectivement nommés brut, pH 4,1, Fe et Ni par la suite.

Les courbes en bleu représentent les dérivées (DTG) des courbes de perte de masse (TG). Les sommets des pics correspondent donc aux températures de perte de masse maximum.

On constate que les courbes des échantillons avec les deux types de précurseurs métalliques, l'imprégnation au pH 4,1 et de l'eucalyptus pur ont les mêmes allures, ce qui est conforme aux résultats obtenus dans la littérature. Ces courbes DTG présente trois pics. La perte d'eau intervient autour de 105°C. Les pics suivants sont caractéristiques des décompositions des hémicelluloses (vers 300°C) et de la cellulose (vers 360°C). Pour les lignines, aucun pic n'est assez intense pour pouvoir repérer leur température de décomposition.

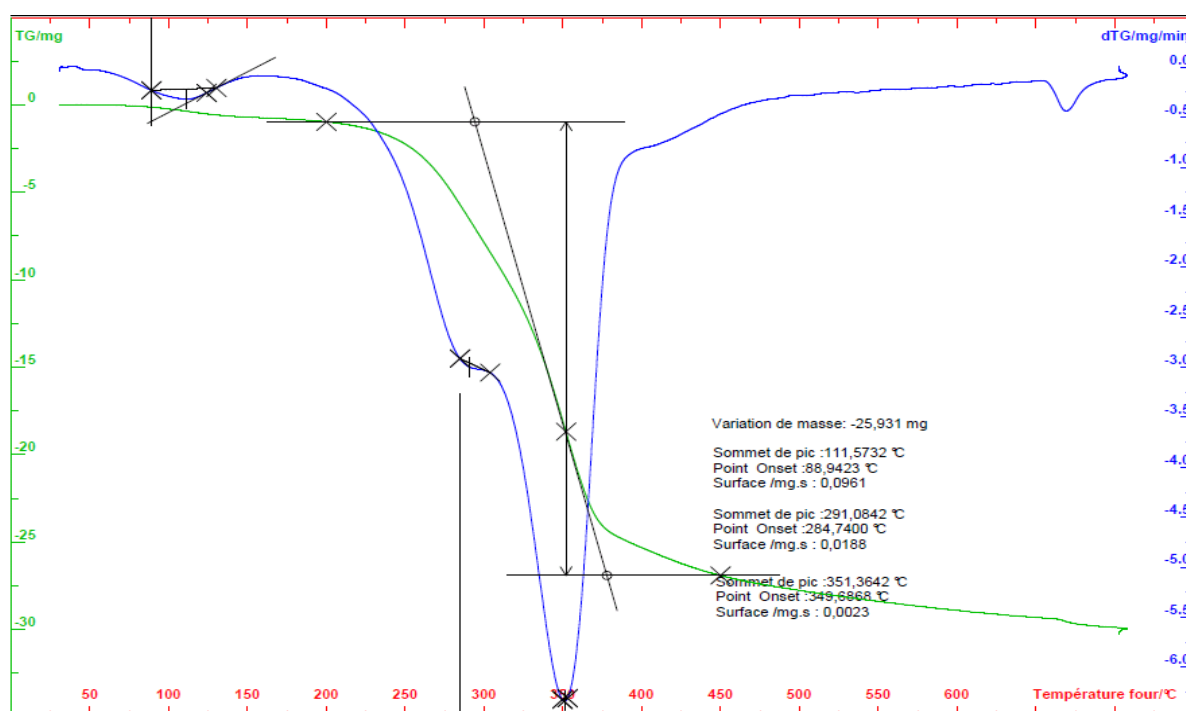


Figure 8: Signal TG, DTG et perte de masse de l'eucalyptus avec le fer à 0,5M

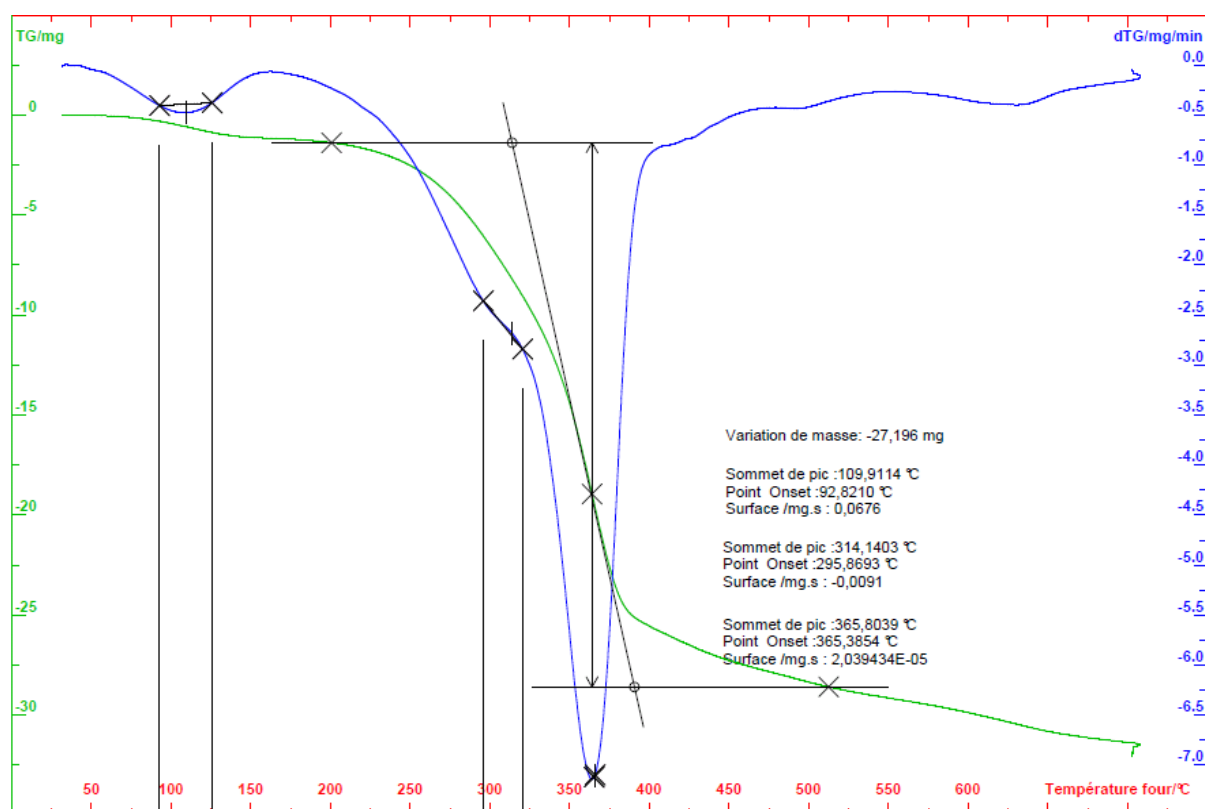


Figure 9: Signal TG, DTG et perte de masse de l'eucalyptus avec le Nickel à 0,5M

IV-DISCUSSION ET ANALYSES

IV-1 Analyse immédiate

Les résultats d'analyse immédiate présentés dans le tableau N° 3 montre que le taux de cendre de l'eucalyptus est faible et le taux de carbone fixe assez proche des valeurs connues pour les bois (10), ce qui veut dire que ce bois est une bonne biomasse pour des conversions énergétiques par voie thermochimique.

IV-2 Mesures de la teneur en métaux

La méthode d'analyse de la teneur en métaux dans la biomasse élaborée au LBEB ne permettant pas d'obtenir des résultats avec une répétabilité suffisante (Kabore, 2009), quelques modifications y ont été apportées. Suite à la combustion de la biomasse, lors des expériences réalisées en 2009, 5mg de cendres étaient dissoutes dans 10ml d'acide chlorhydrique avec chauffage et agitation magnétique. Pour toutes les expériences présentées dans ce mémoire, la quantité de cendres dissoutes a été augmentée (20mg) pour diminuer l'incertitude par rapport à la pesée et la dissolution a été réalisée sans agitation magnétique pour éviter une perte de métal susceptible de s'accrocher au barreau magnétique

Pour la répétabilité, par rapport à la méthode d'analyse des métaux dans la biomasse, les résultats trouvés donnent un CV, moyen de 6,25% avec le fer et 2,62% avec le nickel. Avec la méthode de 2009, le CV avec le nickel était de 8,67%, ce qui montre que la répétabilité de la méthode a bien été améliorée.

Au niveau de la détermination de la teneur en métal dans la solution non imprégnée et l'eau de lavage, les CV sont respectivement de 4,28% et 6,92%. Une valeur inférieure à 5% est satisfaisante pour la solution non imprégnée. La valeur légèrement plus élevée pour l'eau de lavage vient du fait qu'il semble plus difficile de reproduire un lavage exactement dans les mêmes conditions (temps de lavage, vitesse d'écoulement de l'eau distillée...) et que la concentration mesurée est plus faible.

IV-3 Bilan massique sur la mesure du métal

Le tableau 5 ci-dessus, montre que sur l'ensemble des imprégnations, les valeurs de pourcentage en masse de fer sont proches de 100%, donc on peut dire que cette méthode est

fiable car elle permet de retrouver presque l'intégralité des précurseurs métalliques initialement en solution. Pour EFe0,5M, la valeur moyenne inférieure à 100% peut s'expliquer par le fait que certaines molécules de fer sont sans doute restées dans le filtre lors de la filtration sur Büchner (notamment pour les échantillons sans rinçage de la biomasse).

IV-4 Répétitivité des expériences d'imprégnations

A partir d'expériences d'imprégnation réalisées exactement dans les mêmes conditions, la mesure de la concentration en métal dans la biomasse donne un CV moyen de 3,80%, ce qui est très satisfaisant car celui-ci était 11,65% lors des expériences de 2009 (17). La méthode d'imprégnation de la biomasse présente donc une répétitivité satisfaisante.

IV-5 Comparaison des méthodes d'imprégnations

La figure 3 montre que la quantité de fer fixé sur l'eucalyptus avec la méthode IA est supérieure à celle avec les méthodes IV et IVA que ce soit avec rinçage ou sans rinçage. La quantité de fer fixé avec rinçage est supérieure à ceux sans rinçage. Il est probable que le métal qui se désorbe de la biomasse lors du lavage soit juste déposé sur la biomasse et non fixé par des liaisons chimiques. L'effet catalytique est généralement plus prononcé lorsque le précurseur est réparti de manière homogène dans la matrice solide. Ainsi, il semble préférable d'effectuer un lavage pour éliminer les cations qui ont peu d'interaction avec la biomasse, dans le but d'obtenir une meilleure efficacité de l'effet catalytique par mole de métal. Par la suite toutes les expériences seront faites avec la méthode d'imprégnation IA avec rinçage pour avoir les meilleures quantités de précurseur métallique fixée.

IV-6 Etude de la cinétique d'imprégnation

La méthode d'imprégnation IA permet la meilleure adsorption de métaux mais se révèle assez longue. Une étude cinétique a été réalisée pour déterminer la durée optimale de l'imprégnation. Les graphiques de nuage de points qui suivent avec les précurseurs métalliques Fe, Ni sont obtenus grâce aux résultats des expériences (voir tableau N° 7 et 8).

▪ Nuage de point avec le fer

La courbe ci-dessous présente la masse de fer fixé en fonction de la durée d'imprégnation.

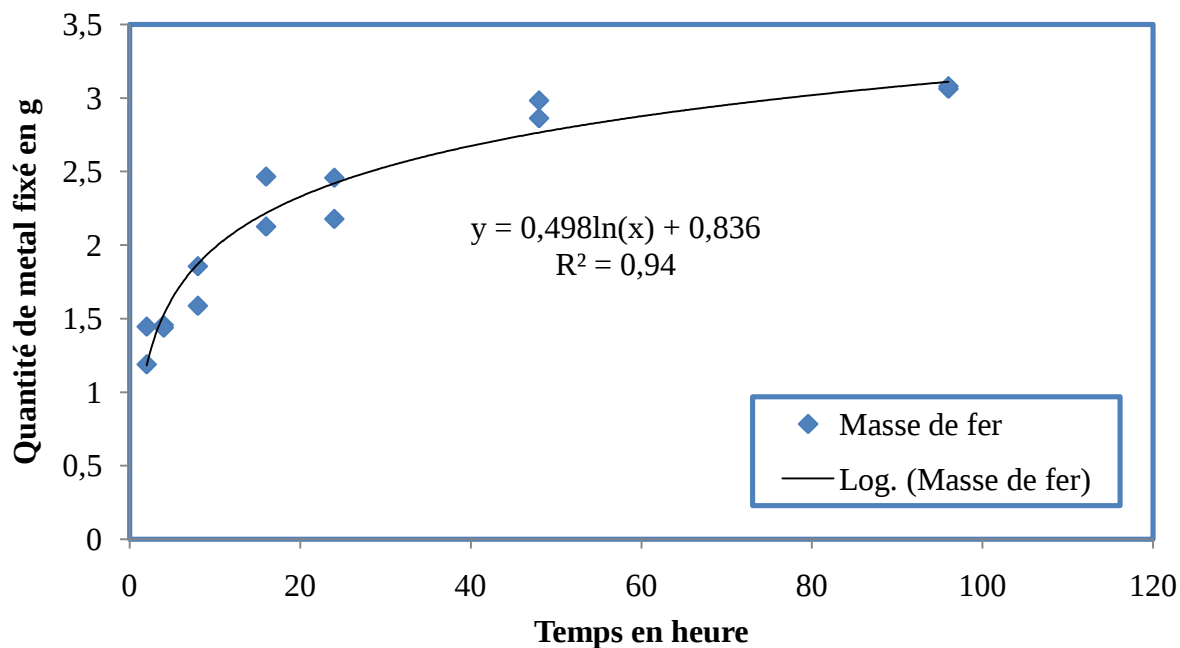


Figure 10: Courbe logarithmique de l'IA avec le fer à 1M

R^2 : coefficient de détermination

▪ Nuage de point avec le Nickel

La courbe ci-dessous donne la masse de Nickel fixé dans la biomasse pour des durées d'imprégnations allant de 16h a 96h.

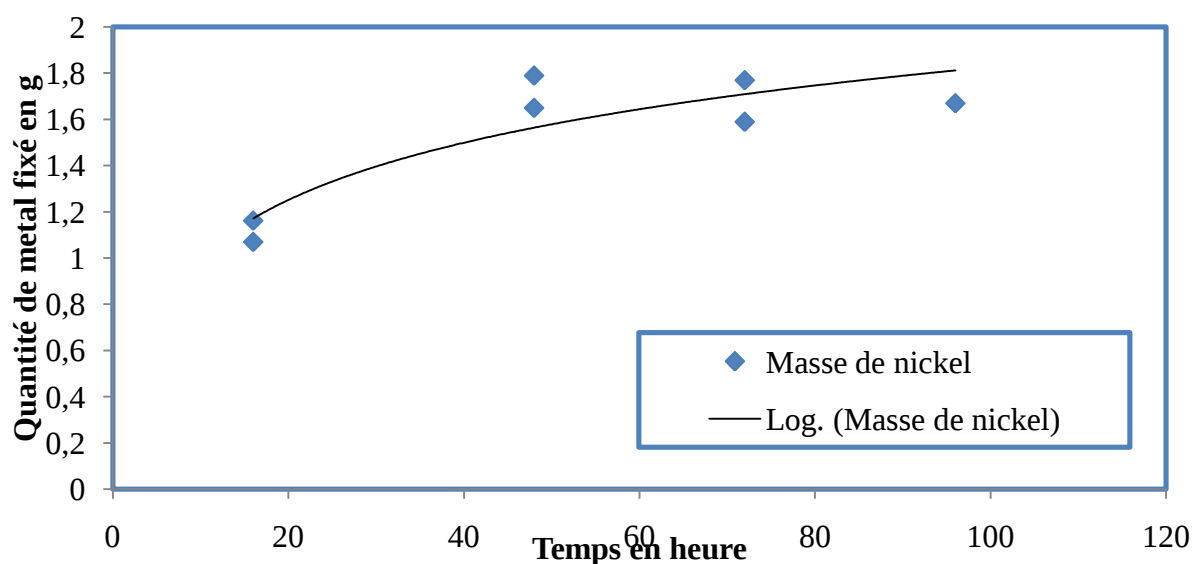


Figure 11: Courbe logarithmique de l'IA avec le Ni à 1M

La courbe obtenue avec le fer est de type logarithmique, ce qui signifie que l'adsorption est très rapide au début puis diminue pour atteindre une valeur presque constante.

Les graphes ci-dessus nous montre que plus le nombre d'heures est élevé plus la quantité de fer fixé augmente. Au terme de cette étude le nombre d'heure retenu pour l'imprégnation sera entre 48h et 96h car au bout de 48h, la quantité de fer fixé représente 95% de celle fixée après 96h. Ces résultats nous ont poussé à étudier la cinétique d'adsorption avec le nickel pour des durées d'imprégnation comprises entre 16h et 96h.

Avec le nickel (Figure 11), on constate que la masse de métal fixée après 72h d'imprégnation est aussi élevée que pour 96h, ce qui nous a permis de choisir un temps d'imprégnation de 72h pour toutes les expériences qui suivent. Cette durée correspond d'ailleurs à celle utilisée par Bru pour l'imprégnation des mêmes métaux dans le chêne (14).

IV-7 Adsorption des métaux

Les paramètres de l'équation de Langmuir et de Freundlich sont regroupés dans les tableaux ci-dessous. Ces résultats sont calculés à partir des courbes de tendances voir III-5 elles mêmes obtenues grâce aux résultats présentés en annexes 2 et 3.

Tableau 9: Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Ni^{2+} sur l'eucalyptus

Paramètre de Langmuir			Paramètre de Freundlich		
Q0	K	r^2	K_F	1/n	r^2
mg.g-1	l.mg-1		$\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$		
408.163	9.39E-07	0.959	1.01E-3	0.88	0.966

Tableau 10: Paramètres de Langmuir et de Freundlich relatifs aux isothermes de fixation des ions Fe^{3+} sur l'eucalyptus

Paramètre de Langmuir			Paramètre de Freundlich		
Q0	K	r^2	K_F	1/n	r^2
mg.g-1	l.mg-1		$\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$		
23	1.20E-05	0.971	5.74E-6	1.426	0.960

Les valeurs de r^2 sont proches de l'unité, ce qui confirme la bonne description de fixation des ions Fe et Ni sur l'eucalyptus par les deux modèles et confirme la faiblesse des erreurs commises sur les manipulations.

➤ Eude de paramètre de Freundlich

Les résultats de cette étude montrent que la valeur de 1/n de Fe est supérieure à l'unité. Ce qui veut dire que nous avons une bonne fixation des ions métalliques (Fe^{3+}) sur le bois d'eucalyptus.

On peut conclure pour cette étude que l'eucalyptus fixe mieux le fer que le Nickel par rapport au modèle de Freundlich.

Ces valeurs sont semblables aux valeurs trouvées par Osnick JOSEPH (18) qui trouve un K_F de $0,021 \text{mmol}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$ et $1/n=1$ en utilisant la bagasse comme biomasse et le Nickel

comme précurseur métallique or nous trouvons un $1/n=1,426$ et $K_F= 0,0156 \text{ mmol}^{1-1/n} \cdot \text{l.}^{1/n} \text{ g}^{-1}$

➤ Etude des paramètres de Langmuir

Au vu des résultats obtenus avec l'isotherme de Langmuir, nous constatons que la valeur de K pour le fer est plus élevée par rapport au nickel ce qui montre que pour cette isotherme il ya une meilleure affinité du fer que du nickel incrusté vis-à-vis de l'eucalyptus. Mais ces valeurs sont petites par rapport à la valeur trouvée par Osnick JOSEPH (18).

IV-8 Effet catalytique vu par la pyrolyse

Les courbes dTG correspondants aux 4 échantillons analysés ont été tracées et superposées dans le graphique ci-dessous.

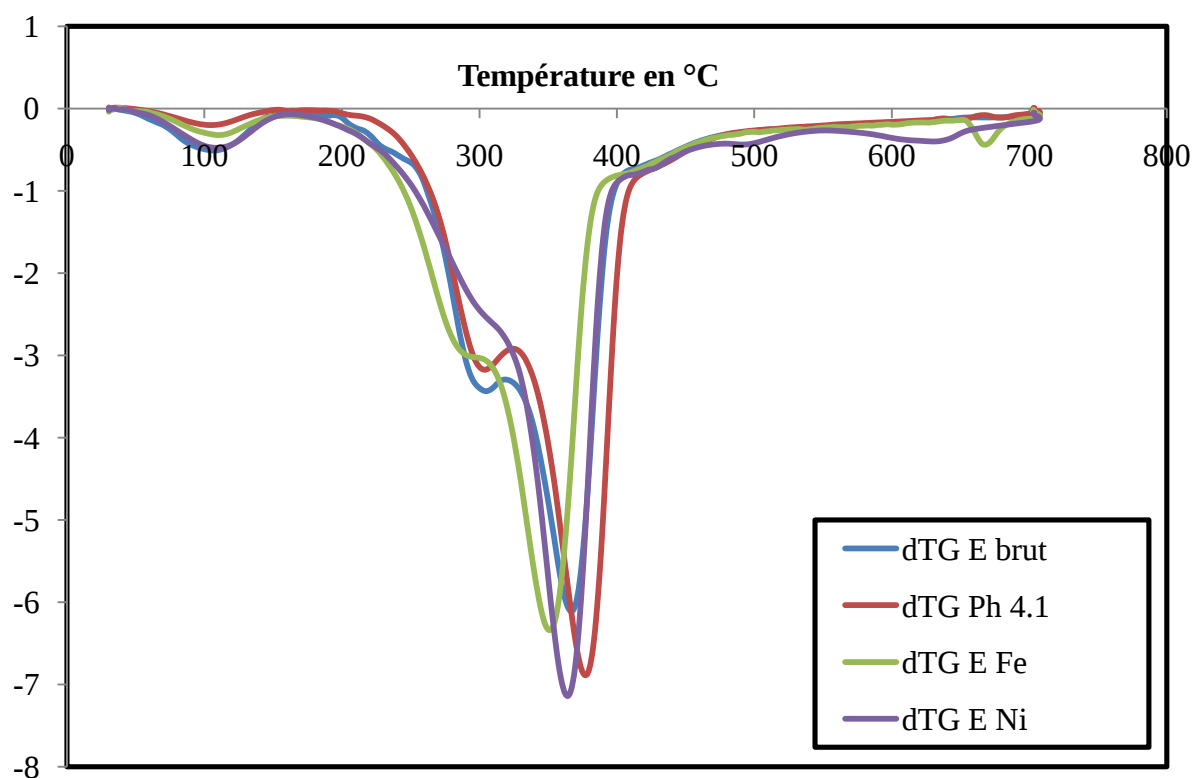


Figure 12: Courbe dTG pour E brut, E Ni, E Fe et E pH 4,1

Ces courbes sont obtenues en dérivant les courbes TG de l'annexe 4.

➤ Pic dTG

On remarque que l'insertion de catalyseur fait baisser la température du maximum de perte de masse.

Le pic DTG à une température de 350,9°C pour le fer, 363,9°C pour le nickel, 366,9°C pour l'eucalyptus brut et 377,1°C avec le pH 4,1. Au vu de ces résultats, nous dirons que le fer a l'effet catalytique le plus fort pour accélérer la décomposition de la cellulose.

➤ Perte de masse

La perte de masse est étudiée par rapport à la matière sèche de biomasse. Ainsi, les masses due à l'humidité (perdue lors de la mise sous vide et du chauffage en début de pyrolyse) et aux métaux imprégnés ont été retranchées à la masse initiale de biomasse pour les calculs.

Tableau 11: Perte de masse au cours de la pyrolyse

	E Brut	E PH 4.1	E Ni	E Fe
Masse de départ	39.874	37.649	37.967	38.52
Masse métal			0.192	0.190
Perte par mise sous vide	2.01	0.249	1.82	1.958
Perte d'eau	1.223	0.3563	0.3132	0.753
Masse de biomasse sèche initiale	36.641	37.043	35.641	35.618
Perte totale	29.659	30.155	31.339	30.259
Perte pyrolyse	27.649	29.906	29.519	28.301
% perte pyrolyse	75,459	80,731	82,821	79,455

Les résultats du tableau ci-dessus illustre bien les pertes de masse au cours de la pyrolyse, l'augmentation de la masse de charbon en présence de fer est un résultat semblable à ceux de Bru et al (14).**CONCLUSION ET PERSPECTIVE**

Les études que nous avons réalisées lors de ce mémoire de fin d'étude, confirment l'intérêt de la communauté scientifique sur l'utilisation des catalyseurs lors des procédés de pyrolyse gazéification. Notre travail s'est d'abord porté sur la détermination de la teneur en métaux dans la biomasse. La méthode d'analyse mise au point au laboratoire a été améliorée. Cette méthode a permis d'étudier l'optimisation de l'insertion de précurseurs métalliques dans la biomasse. En premier lieu, trois méthodes d'imprégnations ont été testées et la méthode retenue est l'imprégnation à pression atmosphérique. Une étude cinétique a permis de montrer qu'un temps d'imprégnation de 72 heures était suffisant.

Des imprégnations avec des solutions à différentes concentrations de fer ou de nickel ont permis de constater que les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont exploitables pour modéliser l'adsorption des métaux dans la biomasse. Ainsi, cette modélisation peut être utilisée pour préparer des échantillons contenant la même teneur en métal. L'analyse thermogravimétrique a été employée pour étudier la pyrolyse catalytique. L'effet catalytique se manifeste par la baisse des températures d'activation des réactions et une augmentation des rendements en charbon avec le fer.

Pour compléter cette étude il serait très intéressant de déterminer l'impact de l'effet des précurseurs métalliques sur la composition des produits volatiles (gaz incondensables et molécules organiques contenues dans les goudrons)

BIBLIOGRAPHIE

1. **COUHERT, Carole.** *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés-production de gaz de synthèse.* 30 Novembre 2007.
2. **V. Sricharoenchaikul.** *Thermal decomposition study on Jatropha curcas L. waste using TGA and fixed bed reactor.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2009.
4. **An overview Jun Han, Heejoon Kim.** *The reduction and control technology of tar during biomasse gasification/pyrolysis.*
5. **B.B. Miller, D.R.Dugwell, et al.** *Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor,**Fuel,*. 2002. *Fuel*, 81, pp.159-171.
6. **I. Obernberger, F. Biendermann, et al.,.** *Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash, .* 1997. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 12, N° 3, pp. 211-224.
7. **M.J. Fernandez Lorente, J.E. Carrasco Garcia.,** *Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature.* 2006. *Fuel*, 85, pp. 1273-1279.
8. **R. Richaud, A.A. Herod, et al.,.** *Comparison of trace element contents in low temperature and high-temperature ash from coals and biomass.* 2004. *Fuel*, 83, pp. 2001-2012.
9. **Mohan D, Pittman CU, Steele PH.** *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review.* 2006. *Energy Fuels* 20: 848-89.
10. **Mustafa Balat, Mehmet Balat, Elif Kirtay, Havva Balat.** *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems.*
11. **H. B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena,** *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources..* 2006. A review. p.504-517. *Renewable and Sustainable Energy.*
12. **Gerun, Luc.** *Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique du bois par gazéification.* Ecole des Mines de Nantes : s.n., 15 juin 2007.
13. **Mustafa Balat, Mehmet Balat, Elif Kirtay, Havva Balat** *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems..*

14. **K. Bru et. al**, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 78, 2007, Vol. 291-300.
15. **D. B. K Sutton, Julian R.H. Ross**. *Review of literature on catalysts for biomass gasification*. 2001. 19: p. 155-173.
16. **K. Bru, J.Blin, A.Julbe, G. Volle**, *Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel.*. 2007, Vol. 291. Fuel. J. Appl. Pyrol.78.
17. **kabore, M**. *Pyrolyse catalytique de la biomasse imprégnée*. 2009.
18. **JOSEPH, Osnick**. *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles Haitiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollué*. Lyon : s.n., 2009. 2009-ISAL-0108.
19. **J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L.Matip, P. Germain**. *Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale*. Villeurbanne : s.n. 69621 .
20. **Nuria Fiol, Isabel Villaescusa, Maria Martinez, Nura Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols**: *Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste.*.
21. **Rocher, Vincent**. *Billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants*. 2008.
22. **Elrashidi, M. A. and G. A. O, Connor**. *Boron sorption and desorption in soils*. . 1982. Soil Sci. Soc. Am. J.46: 27-31.
- 23 **F. Kifani-Sahban, L. Belkbir, A. Zoulalian b..** *Determination des paramètres cinétiques de la pyrolyse lente de l'eucalyptus Marocaine*.
24. **REVERTE, Cédric**. *Strategie experimentale pour la determination de modèles stoechio-cinétiques des reactions de degradation thermique*.
25. **Mustafa Balat, Mehmet Balat, Elif Kirtay, Havva Balat**. *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*.

[a] : www.eucalyptus-passion.com

ANNEXES

ANNEXE 1 Masse de fer incrusté dans la biomasse, l'eau non imprégné et l'eau de lavage

Pour la solution de l'eau non imprégné, une quantité de la solution de IA-Fe 0.5M- 1 à été perdu, c'est pour quoi la masse de fer dans l'eau non imprégné pour IA-Fe 0.5M-1 est petite par rapport aux autres.

Imprégnation	masse de fer incrusté dans la biomasse	masse du fer dans l'eau rinçage	masse de fer dans l'eau non imprégné	Somme de masse de fer fixé
IA-Fe 0,5 M 1	0.158	0.222	1.539	1.920
IA-Fe 0,5 M 2	0.176	0.241	2.209	2.627
IA-Fe 0,5 M 3	0.256		2.434	2.691
IA-Fe 0,5 M 4	0.278		2.344	2.623
IV-Fe 0,5 M 1	0.2162		2.512	2.728
IV-Fe 0,5 M 2	0.221		2.309	2.531
IV-Fe 0,5 M 3	0.126	0.162	2.3835	2.672
IV-Fe 0,5 M 4	0.121	0.144	2.239	2.505
IVA-Fe 0,5 M 1	0.112	0.167	2.443	2.722
IVA-Fe 0,5 M 2	0.113	0.151	2.3445	2.609
IVA-Fe 0,5 M 3	0.253		2.398	2.652
IVA-Fe 0,5 M 4	0.268		2.334	2.603
ecartype	0.064	0.040	0.440	0.406
moyenne	0.192	0.181	2.234	2.517

ANNEXE 2 Calcul des concentrations à l'équilibre pour déterminer les paramètres de Langmuir et Freundlich avec le nickel

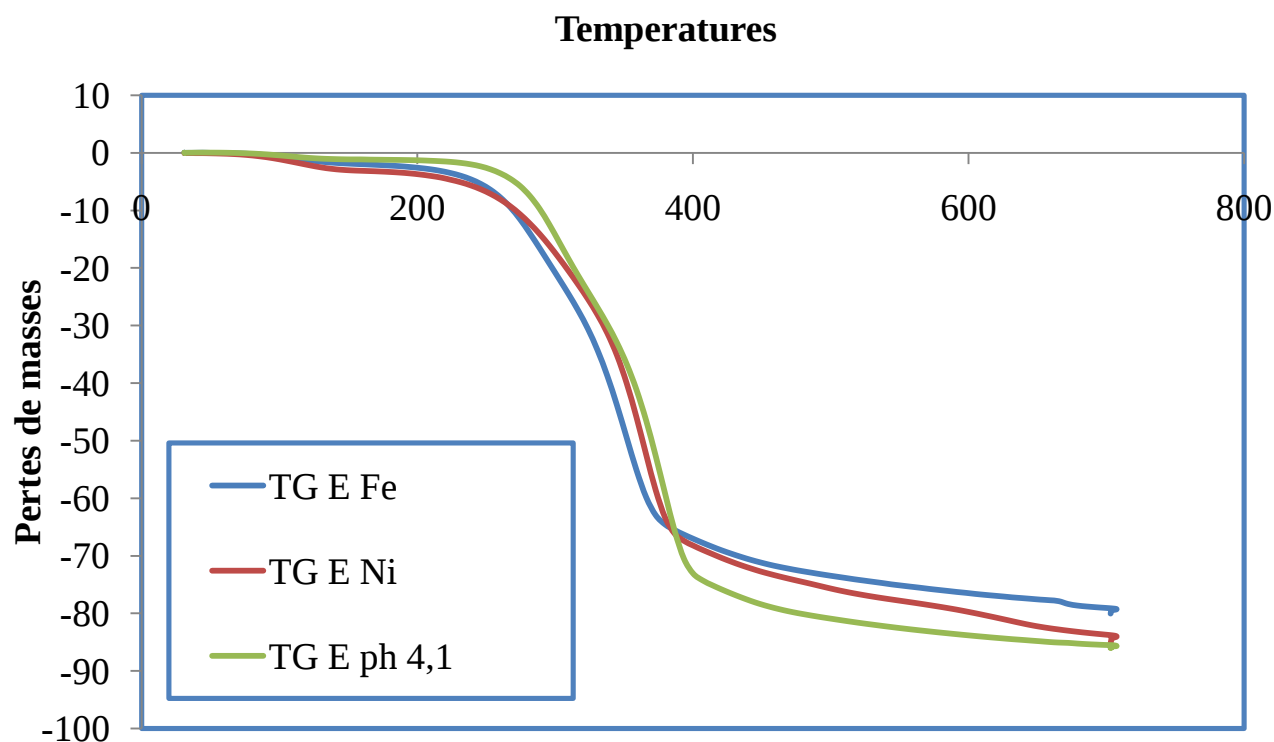
	Ce (mg/L)	Ci (mg/L)	Qe (mg/g)	Langmuir		Freundlich	
				1/Ce	1/Qe	lnQe	lnCe
Ni-0.25M-1	14190.07	14673.35	4.83	0.000070	0.207	1.575	9.560
Ni-0.25M-2	14171.80	14673.35	5.01	0.000071	0.199	1.612	9.558
Ni 0,5M-1	28592.59	29346.70	7.54	0.000035	0.133	2.020	10.260
Ni 0,5M-2	28581.56	29346.70	7.65	0.000035	0.131	2.035	10.260
Ni-1M- 1	56921.29	58693.40	17.72	0.000018	0.056	2.875	10.949
Ni-1M- 2	57099.64	58693.40	15.94	0.000018	0.063	2.769	10.952

ANNEXE 3 Calcul des concentrations à l'équilibre pour déterminer les paramètres de Langmuir et Freundlich avec le fer

	Ce (mg/L)	Ci (mg/L)	Qe (mg/g)	Langmuir		Freundlich	
				1/Ce	1/Qe	lnQe	lnCe
Fe-0.25M-1	13493.542	13962	4.682	0.214	0.00007	1.544	9.510
Fe-0.25M-2	13548.197	13962	4.135	0.242	0.00007	1.420	9.514
Efe 0,5M-1	26654.714	27924	12.687	0.079	0.00004	2.541	10.191
Efe 0,5M-2	26707.398	27924	12.160	0.082	0.00004	2.498	10.193
Fe-0.75M-1	40427.594	41885	14.575	0.069	0.00002	2.679	10.607
Fe-0.75M-2	40190.164	41885	16.951	0.059	0.00002	2.830	10.601
Fe-1M- 1	52783.868	55847	30.631	0.033	0.00002	3.422	10.874
Fe-1M- 2	52766.590	55847	30.802	0.032	0.00002	3.428	10.874

ANNEXE 4

Pertes de masse en fonction de la température pour le Fer et Nickel à 0.08 mmol/g de biomasse.



ANNEXE 5

Sortie des eucalyptus contenus dans des creusets au four VECSTAR FURNACES.

