

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur

et de la recherche scientifique

Centre universitaire Larbi Ben M'HIDI

Oum El Bouaghi

Institut des sciences exactes

Departement chimie

Soutenance de magister

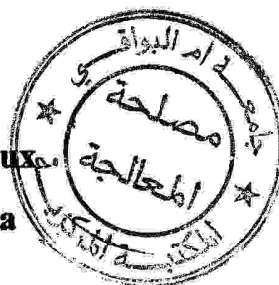
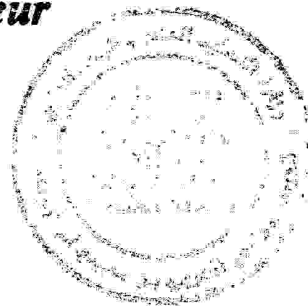
Spécialité : chimie

Option : chimie des matériaux

Présenté par : Allaoua Amira

N°= de série.....

1^{er} exp CH-161-165



**VALORISATION DES MELANGES
POLYMERES-BOIS
PAR LE PROCEDE DE LA PYROLYSE**

Date de soutenance 22/01/2006

Le jury de soutenance :

A.Bouchema	M.C	C.U.O.E.Bouaghi	Président
K.Lamara	Pr	C.U.O.E. Bouaghi	Examineur
M.Feughiche	Pr	U.Guelma	Examineur
S .Hafsi	M.C	C.U.O.E. Bouaghi	Rapporteur

Remerciement

Je remercie sincèrement monsieur **Hafsi.S** docteur au centre universitaire d'oum el bouaghi , a qui j'exprime toute ma reconnaissance et mes vifs remerciements pour avoir accepter de superviser ce travail , pour l'accueil qu'il reserve, ainsi que tous les membres de jury(**Mr laamara K, bouchemma .A, Teughiche .M**) qui m'ont honoré d'accepter de juger mon travail .

Je remercie vivement le professeur **Mallik Rassoul Y.AL Hillo** et Mr **Lamine Mahlaine**, pour avoir accepter de donner une partie de leur précieux temps pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

J'aimerai mes collègues qui ont contribué au bon souvenir. Ainsi
toute les membres de la famille

ملخص

الهدف من هذا البحث هو دراسة حركية التفكك الحراري لخشب الكلييتوس ممزوج مع بولمر صناعي (PTFE) polytetrafluoroethylene و هذا بتسب مختلفة .

تتبع حركية التفكك للخليط (خشب/ PTFE) بوسائل التحليل الجاذبية الحرارية , تستخدم نتائج التحليل في تعيين الثوابت الحركية (رتبت التفاعل و طاقة التنشيط) . تفصل المركبات الناتجة بعد عملية التفكك بطريقتي الكروماتة غرافيا في الطور الغازي وتحلل بواسطة طيف الكتلة .

الكلمات المفتاحية :

الكتلة الحيوية ، التفكك الحراري ، ثفلون ، الجاذبية الحرارية ، الكلييتوس .

Résumé :

Le but de ce travail de recherches est l'étude cinétique du comportement thermique de mélange du bois- PTEF. Bois utilisé cela du globulus d'eucalyptus.

La cinétique du comportement thermique du bois-PTFE de mélange a été étudiée par la méthode de la thermogravimétrie d'analyse (ATG) avec les diverses proportions (bois / PTFE). Les résultats thermogravimétriques ont été employés pour la détermination des paramètres cinétiques (ordre de la réaction, énergie d'activation). Les composés libérés pendant la dégradation de ces matériaux (Bois-PTFE) ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse et ont été analysés par spectrométrie de masse.

Mot clé : Biomasse, Pyrolyse, Téflon, ATG, Eucalyptus.

Abstract

The goal of this research work is the kinetic study of the thermal behavior of the mixture wood- PTEF. Wood used in this study is eucalyptus globulus.

The kinetics of the thermal behavior of mixture wood-PTFE was studied by the method of thermogravimetry analysis (TGA) with various proportions (Wood/PTFE). The thermogravimetric data were used for the determination of the kinetic parameters (order of the reaction, energy of activation). The compounds released during the degradation of these materials (Wood-PTFE) were separated by gas chromatography and analyzed by mass spectrometry.

Key word: Biomass, Pyrolysis, Teflon, TGA, Eucalyptus.

SOMMAIRE

Titre	Page
Introduction générale	
Chapitre I : Aperçus sur la biomasse	01
I.1. Introduction	02
I.2. Les principales catégories d'énergies relatives à la biomasse	02
I.2. 1. Cogénération	02
I.2.2. Incinération des déchets	03
I.2.3. Biogaz	03
I.2. La biomasse végétale	03
I.3. Types de biomasse végétale	04
I.4. Propriétés chimiques de la biomasse	05
I.4.1. La teneur en humidité	05
I.4.2. Le pouvoir calorifique	06
I.4.3. Les proportions de carbone fixe et de matières volatiles	06
I.4.4. Teneur en cendres et résidus	07
I.4.5. Le rapport de cellulose/lignine	08
I.5. Exploitation de la biomasse	08
I.6. Débouchés potentiels de la biomasse	09
I.7. Les atouts de la biomasse	10
I.7.1. Les atouts socio-économiques	10
I.7.2. L'intérêt environnemental	12
I.7.2.1. La pollution de l'air	12
I.8. Structures chimiques des constituants chimiques du bois	14
Chapitre II : La valorisation de la biomasse	
II.1. Introduction	21
II.2. Sources de pollution	21
II.3. Les déchets	21

II.4. La valorisation de déchets	22
II.4. 1. La valorisation des déchets en verre	22
II.4. 2. La valorisation des déchets en plastique	23
II.5. La valorisation de déchets de la biomasse végétale	24
II.6. Conversion biochimique de la biomasse végétale	26
I.6.1. Biométhanisation	26
II.6.2. La fermentation alcoolique	26
II.7. La conversion thermochimique de la biomasse végétale	27
II.7.1. La combustion	29
II.7.2. La gazéification	31
II.7.3. La pyrolyse	33
II.8. Historique de la de la pyrolyse	33
II.9. La pyrolyse de la biomasse	34
II.10. Le principe de la pyrolyse	34
II.11. La pyrolyse de bois	34
II.12. Décomposition thermique des constituants principaux de bois	36
II.12. 1. Décomposition thermique de la cellulose	37
II.12.2. Décomposition thermique d'hémicellulose	38
II.12.3. Décomposition thermique de la lignine	39
II.13. L'analyse thermogravimétrique	39
II.14. L'application de la thermogravimétrie	40
Chapitre III : partie expérimentale et discussions des résultats	
III.1. Introduction	42
III.2. Partie expérimentale	42
III.2.1. PY-GC-MS du bois d' <i>Eucalyptus globulus</i>	43
III.2.2. Matières soumises à l'analyse	43
III.3. Résultats et discussions	44
III. 3.1. Analyse par Py-GC/MS	44
III.3.2. L'analyse thermogravimétrique	69
III. 3.2.1. La thermogravimétrie d' <i>Eucalyptus globulus</i> sous azote et sous air	69

Le sommaire

III. 3.2. 2. La thermogravimétrie du polytetrafluoroethylene (PTFE)	71
III. 3.2. 3. La thermogravimétrie des mélanges (Bois/PTFE)	74
III. 3.3 L'étude cinétique	77
Conclusion	
Annexe	
La bibliographie	

l'introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Le comportement thermique des polymères est un sujet d'étude très instructif (important). Ainsi de nombreuses recherches ont été diligentées, et ce dans les dernières années, afin de réaliser cette étude.

Plusieurs techniques ont été réalisées à ce propos dans le but de bien cerner les problèmes et d'en déterminer avec certitude les paramètres et produits de la technique utilisée. Parmi elles on évoque le meilleur procédé appelé " L'analyse Thermogravimétrique (ATG)". Cette dernière nous permettra alors de déterminer le mécanisme de la dégradation thermique ainsi que la cinétique ou simplement les données thermogravimétriques seront orientées pour la détermination des paramètres cinétiques.

La pyrolyse est l'une des méthodes d'analyse thermique, qui nous permettra d'en déterminer le comportement et la stabilité des déchets organiques, ainsi que les polymères. Elle peut être considérée comme un sujet d'investigation très important pour la détermination des conditions appropriées (adéquates) de la dégradation thermique des polymères, tel que la matière lignocellulosique [cellulose, hémicellulose, lignine], ainsi elle peut être présentée comme la technique la plus prometteuse dans l'élimination des déchets.

Dans ce travail nous avons étudié la pyrolyse lente et dynamique d'une espèce de bois algérien (*Eucalyptus globulus*). La pyrolyse non-isotherme de l'eucalyptus a été effectuée dans une thermobalance sous atmosphère inerte (azote) entre la température ambiante et 950°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Nous avons également étudié la pyrolyse d'un autre polymère qui est le Polyterafluoroéthylène (PTFE), et des mélanges avec le bois d'*Eucalyptus globulus*, avec différentes proportions. Le mécanisme de la dégradation, et les paramètres cinétiques sont déterminés à partir des résultats thermogravimétriques.

Ce travail est divisé en trois chapitres, dans le premier chapitre, on a présenté la définition de la biomasse, les différentes énergies issues de la biomasse, les atouts de la biomasse (économiques et environnemental), ainsi que la composition chimique de la biomasse. Le deuxième chapitre décrit sur les différentes voies de la conversion biologique et thermique de la biomasse. Dans le troisième chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus par le procédé de la pyrolyse lente du bois d'*Eucalyptus globulus* et polyterafluoroéthylène avec différentes proportions.

Chapitre I
Aperçu sur la biomasse

I.1. Introduction

Les énergies renouvelables sont potentiellement inépuisables, la nature peut les reconstituer assez rapidement contrairement au gaz, le charbon, et le pétrole, les énergies solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, et de la biomasse en sont les formes les plus courantes.

La biomasse est le terme utilisé pour décrire l'ensemble des êtres vivants (végétale ou animal). Elle peut être employée comme combustible solide, ou être convertie en formes liquides ou gazeuses pour la production de l'électricité, de la chaleur, des produits chimiques, ou des carburants. La biomasse lignocellulosique représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre. L'homme, pendant des milliers d'années, a exploité la biomasse pour extraire de l'énergie et des aliments [01].

I.2. Les principales catégories d'énergies relatives à la biomasse

I.2.1. Cogénération

La cogénération consiste à produire simultanément deux formes d'énergie utile à partir d'une seule source de combustible, par exemple, de l'électricité et de la vapeur à partir de la biomasse. La centrale de cogénération se compose habituellement d'une turbine à gaz et d'une unité de récupération de chaleur. La turbine à gaz brûle la biomasse pour créer de l'énergie électrique. On récupère ensuite la chaleur issue des gaz chauds d'échappement en vue de son utilisation dans les procédés industriels.

Lors de la conception de ces centrales de cogénération, l'accent sur l'efficacité énergétique. Grâce à leur excellent rendement thermique, les centrales de cogénération consomment moins de combustible, ce qui permet d'économiser de l'argent et de réduire les émissions.

Des recherches sont en cours pour étudier la possibilité de transférer la méthode de cogénération de l'échelle industrielle à des usages domestiques, tel le chauffage central. Le potentiel est là et fort, mais il y a un besoin très clair de sensibiliser le public à la valeur de l'énergie dérivée des déchets primaires, particulièrement où cette énergie peut être produite et utilisée localement [01].

I.2.2. Incinération des déchets

L'incinération des déchets domestiques et commerciaux est une manière commune d'éliminer les déchets, et elle peut être utilisée directement pour le chauffage ou pour la production d'énergie électrique. Deux tonnes et demi de déchets ménagers peuvent contenir autant d'énergie qu'une tonne de charbon. Cela aide aussi à réduire la quantité des déchets envoyés en décharge, ce qui est salubre (à condition qu'il y ait un fort contrôle des émissions polluantes dans l'air) [01].

I.2.3. Biogaz

La dégradation des déchets émet de grande quantité de méthane et de gaz carbonique dans l'atmosphère. Le méthane est un gaz combustible qui, avec de faible quantité d'oxygène, être utilisé comme source d'énergie. Le biogaz a une valeur énergétique moins importante que le gaz naturel, mais il est quand même capable de produire de l'électricité et du chauffage, en étant simplement un produit issu de la dégradation bactérienne de la matière organique des déchets [01].

Le bioéthanol est couramment considéré comme le combustible du futur, sa production provient de la fermentation alcoolique du sucre de cane, des betteraves à sucre, du maïs et des oligosaccharides (pommes de terre, céréales, raisin, etc....). L'avenir du bioéthanol sur les sources d'énergies non renouvelables, tels le pétrole et le gaz naturel, est estimé à réduire les émissions globales de CO₂, avec une réduction significative du CO, COVs (composé organique volatiles), CHs (hydrocarbures) et AHs (hydrocarbures aromatiques) dans les zones urbanisées [01].

I.3. La biomasse végétale

Les végétaux accumulent dans leurs cellules de l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique (liaisons chimiques) par le processus de la photosynthèse qui réalise la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique (**Fig. 1**) [02,03]. Cette énergie est restituable en grande partie sous forme d'énergie, avec les différentes techniques thermo-chimiques (combustion, gazéification, pyrolyse) [04].

Lorsque la biomasse végétale est utilisée dans un processus de valorisation, (processus biologique ou thermochimique), on extrait de l'énergie par oxydation des atomes de carbone pour produire du CO₂ et de l'eau. Le processus est cyclique (Fig. 1), car le CO₂ est alors disponible pour produire la nouvelle biomasse [05].

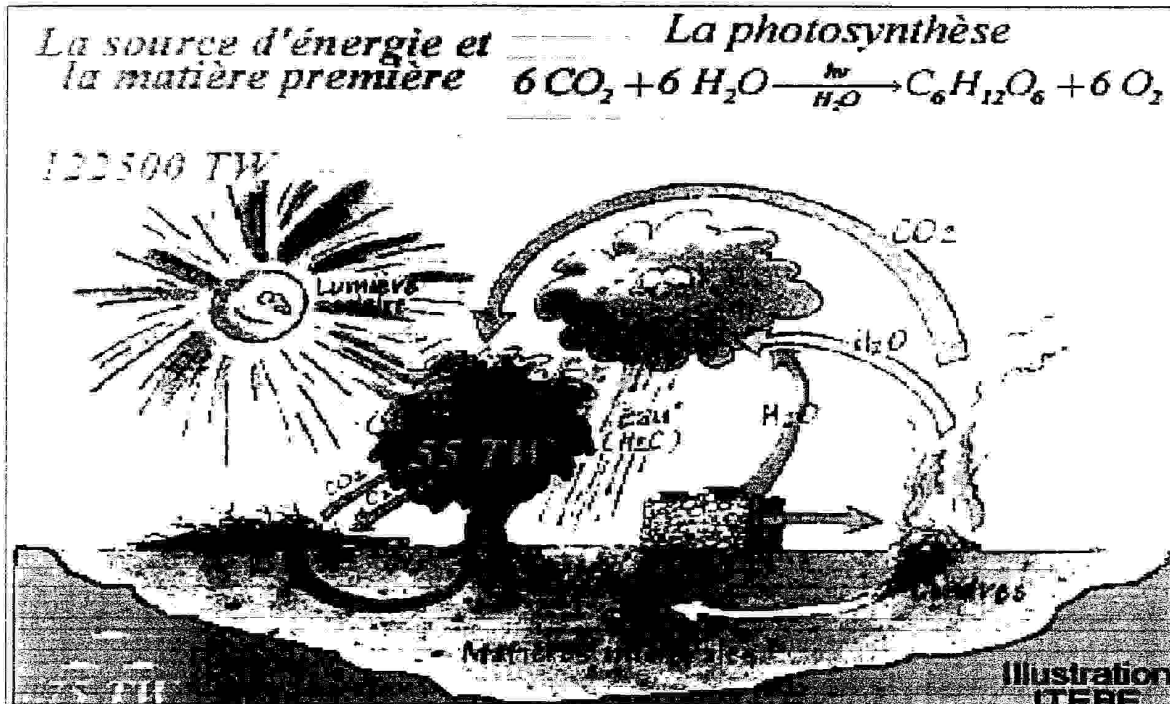


Fig. 1 : Processus de la photosynthèse et le cycle du carbone de la biomasse.

I.3.1. Types de biomasse végétale

Les chercheurs caractérisent les divers types de biomasse de différentes manières, on constate alors quelques types principaux :

- Plantes de type bois
- Plantes herbacées
- Plantes aquatiques

La catégorie des plantes herbacées peut encore être divisée en deux types (sèche et humide). Dès lors, les catégories des plantes aquatiques et herbacées humides sont naturellement dirigées vers les procédés humides, tels que la fermentation, tandis que les catégories herbacées sèches et de type bois, sont dirigées vers les procédés secs tels que gazéification.

combustion et la pyrolyse. En règle générale, le processus de la valorisation humide sera choisi, lorsque les besoins en énergie de séchage pour le processus sec, sont trop importants par rapport à l'énergie contenue dans le produit sec [05].

I.4. Propriétés chimiques de la biomasse

Les propriétés chimiques de la biomasse déterminent le choix du processus de conversion et toutes les difficultés opérationnelles qui peuvent apparaître. Le choix de la source de biomasse est également dépendant de la forme de l'énergie demandée. Les principales propriétés intéressantes sont :

- La teneur en humidité (intrinsèque et extrinsèque)
- Pouvoir calorifique
- Les proportions de carbone et de matières volatiles
- La teneur en cendres ou en résidus
- Le rapport cellulose/lignine

Pour les processus de conversion secs, les quatre premières propriétés sont importantes, alors que pour les processus humides, la première et la dernière propriété sont essentielles [05].

I.4.1. La teneur en humidité

Il existe deux formes d'humidité :

1. L'humidité intrinsèque

C'est la teneur en humidité du matériau sans tenir compte des influences des conditions climatiques.

2. L'humidité extrinsèque

Les conditions climatiques régnantes influent sur la teneur en humidité de la biomasse

En pratique, c'est la teneur extrinsèque qui est pertinente, la teneur intrinsèque est habituellement utilisée par les laboratoires. La conversion thermique exige une biomasse à faible teneur en humidité (typiquement $\leq 50\%$), alors que la bioconversion peut utiliser de la biomasse à haute teneur en humidité

Bien que les technologies de la conversion thermique peuvent employer de la biomasse à haute teneur en humidité, le bilan énergétique global du processus de conversion s'en trouve gravement affecté [05].

I.4.2. Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique (PC) d'un matériau est l'expression du contenu énergétique du matériau, ou encore de la quantité de chaleur libérée lors de la combustion dans l'air de ce matériau. Le PC est habituellement mesuré en terme d'énergie par unité de masse ou de volume, soit MJ/kg pour des solides, MJ/l pour des liquides ou MJ/Nm³ pour des gaz. Le PC d'un combustible peut être exprimé de deux manières :

1. Le PC brut ou pouvoir calorifique supérieur (PCS)
2. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

Le PCS est l'énergie libérée lorsque l'on brûle la biomasse dans l'air, y compris la chaleur latente contenue dans la vapeur d'eau. Le PCS représente donc la quantité maximum d'énergie potentiellement récupérable d'une source de biomasse. La quantité réelle d'énergie récupérée changera avec la technologie de la conversion utilisée. En pratique, la chaleur latente de la vapeur d'eau ne peut être récupérée, par conséquent, c'est le pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui devient la valeur pertinente à utiliser lorsque l'on parle du pouvoir calorifique.

La valeur du PCI se détermine dans une bombe calorimétrique qui mesure la quantité de chaleur libérée par une quantité précise de matière

I.4.3. Les proportions de carbone fixe et de matières volatiles

Les analyses du combustible ont historiquement été développées sur la base des combustibles solides, tel que le charbon, qui se compose d'énergie chimique stockée sous deux formes : le carbone fixe (CF) et les matières volatiles (MF).

Le carbone fixe (CF), est la masse restante après dégagement des volatiles, à l'exclusion des cendres et de l'humidité. L'analyse basée sur le contenu en MV, cendres et humidité, le CF étant déterminé par différence [05].

La matière volatile (MV) d'un combustible solide, est la partie du solide qui s'échappe sous forme de gaz (humidité comprise) lorsque l'on chauffe le combustible à 950°C pendant 7 minutes.

1.4.4. Teneur en cendres et résidus

La décomposition d'un combustible biomasse par un processus thermochimique ou un processus biologique, produit un résidu solide. Lorsqu'il est produit par la combustion à l'air, ce résidu s'appelle (cendre) et est utilisé comme paramètre de référence pour les combustibles solides et liquides. La teneur en cendres a une très grande influence sur la manutention de la biomasse, ainsi que sur les coûts opérationnels d'un processus de conversion. Pendant la conversion biochimique, le pourcentage du résidu solide sera généralement plus important que celui des cendres formées lors de la combustion du même matériau. Pour un processus biochimique, le résidu représente la quantité de carbone non biodégradable dans la biomasse, ce résidu sera plus important que la teneur en cendres, parce qu'il représente le carbone récalcitrant, qui ne peut plus être dégradé biologiquement, mais qui pourrait être brûlé pendant la conversion thermochimique. La teneur en cendres influe directement sur le contenu énergétique disponible de la biomasse. De plus, dans un processus thermochimique, la composition chimique des cendres peut présenter des problèmes opérationnels significatifs. Cela est particulièrement vrai pour des processus de combustion, où les cendres peuvent réagir pour former une phase liquide à haute température, qui peut réduire la section de passage de la sortie et augmenter les coûts opérationnels de l'installation. Un autre aspect important, est les conditions climatiques, du fait que, lors de la récolte, la biomasse peut être contaminée par le sol ou tout autre débris. Cela peut avoir un impact négatif important sur les propriétés des matériaux, principalement la teneur en cendres et la teneur en métaux alcalins.

L'influence de la teneur en cendres (matières minérales) et de l'humidité sur le PCI d'un combustible n'est pas négligeable [05].

1.4.5. Le rapport de cellulose/lignine

La biomasse végétale sèche est constituée de 38% à 99.9% de la matière organique. La structure de base de toute biomasse végétale se compose de la cellulose, hémicelluloses, Lignine et matériaux étrangers (extractifs), ainsi que la matière inorganique. Ses propriétés physiques et chimiques se différencient selon l'espèce et le type de la biomasse [06].

Malgré cette diversité, toutes les espèces de la biomasse sont pratiquement semblables sur le plan de la chimie élémentaire, puisqu'elles se composent de matières organiques généralement constituées de 51% de carbone, 6% d'hydrogène et 43% d'oxygène. Ces éléments se combinent entre eux pour former les principaux constituants de la matière organique de la biomasse [07].

Les proportions de ces constituants se varient d'une espèce à l'autre. On distingue deux types de bois, durs et tendres. Le bois dur a des proportions plus élevées en cellulose, hémicellulose et des extractifs, tandis que le bois tendre a une proportion plus élevée de lignine. Les proportions moyennes (%) de ces constituants sont illustrées dans le tableau 1 [08].

Types de bois constituants	Bois tendres	Bois durs
Cellulose	40-44	43- 47
Hémicellulose	25-29	05-35
Lignine	25-31	06-24
Extractives	01- 05	02- 08

Tableau 1: Constituants chimiques du bois selon l'espèce (%)

1.5. Exploitation de la biomasse

L'objectif mondial est de promouvoir la production et la valorisation de la biomasse, et l'exploitation de ses sources d'énergie renouvelables. Le contexte socio-économique et

environnemental est ensuite décrit pour donner une vision claire des tenants, aboutissant à des débouchés potentiels de la biomasse. Ces ressources, doivent donc répondre aux attentes du marché et du consommateur. des objectifs sont alors fixés et des actions concrètes sont proposées pour obtenir un développement industriel intégré de la biomasse (Fig. 2) [09].

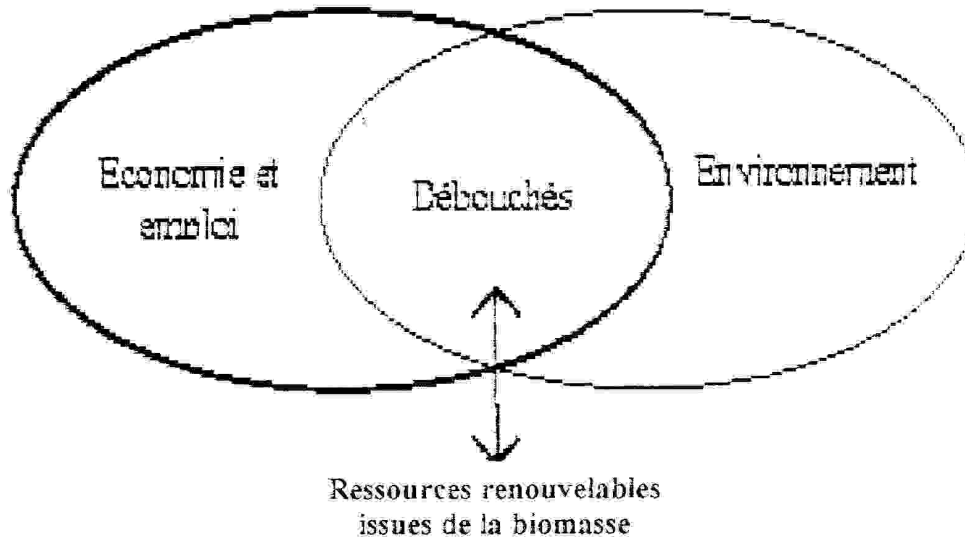


Fig. 2 : Développement des ressources issues de la biomasse

1.6. Débouchés potentiels de la biomasse

Il n'y a pas si longtemps, avant l'exploitation intensive des ressources minérales, le soleil, le vent, l'eau et surtout la biomasse constituaient les seules sources de matériaux et d'énergie disponibles. Le bois était essentiel pour la construction, la cuisine et le chauffage. la laine était une matière première importante dans la fabrication des vêtements. les plantes procuraient la plupart des remèdes médicaux, et d'autres exemples d'utilisation sont innombrables [10].

Au niveau mondial, la biomasse représente 14% de l'énergie consommée [11]. Dans les pays industrialisés, il s'agit surtout des produits connexes et des sous produits de l'industrie du bois, utilisés localement pour la production de chaleur et d'électricité, et du bois de chauffage domestique. Demain, la biomasse redeviendra une matière première essentielle,

notamment lorsque les ressources fossiles perdront de leur accessibilité physique ou économique.

A cette fin, la recherche et le développement de nouvelles techniques et de nouveaux matériaux s'intensifient, pour exploiter au mieux les propriétés de la biomasse. Des matériaux composites comme les garnitures, les produits cosmétiques, lubrifiants, détergents, polymères plastiques ou peintures ne sont que quelques exemples de nouveaux matériaux biodégradables en pleine expansion [12].

La production d'énergie par co-combustion (charbon et bois) ou par gazéification, les réseaux de chaleur ou la cogénération de chaleur et d'électricité à partir de bois, la production de biogaz à partir de déchets et les biocarburants sont également des techniques en émergence [13].

I.7. Les atouts de la biomasse

I.7.1. Les atouts socio-économiques

Le niveau d'utilisation actuelle ou future des ressources renouvelables issues de la biomasse dépend des choix des consommateurs. Ces choix résultent de la politique menée par les entreprises productrices et par les pouvoirs publics. Aujourd'hui, le rapport qualité/prix, l'efficacité du produit, sa fonctionnalité, sa présentation, la sécurité et l'effet sur la santé lors de son utilisation sont les principaux critères qui déterminent le choix des consommateurs [14].

On constate également quelques succès, mais ils sont plus rares, pour des produits qui s'appuient non seulement sur leurs caractéristiques techniques mais aussi sur des performances environnementales incontestées (non-toxicité, meilleure biodégradabilité, produits issus de ressources renouvelables, meilleur écobilan).

Depuis plus d'un siècle, les ressources fossiles considérées comme illimitées et neutres pour les écosystèmes, ont été largement privilégiées. C'est ainsi, par exemple, la pétrochimie a massivement investi pour développer des plastiques et des lubrifiants de plus en plus

performants. Aujourd'hui, de nombreuses sociétés petites ou grandes remettent en cause cette vision et redécouvrent les propriétés intrinsèques des molécules d'origine biologique [14]. On peut raisonnablement espérer que cet intérêt traduit en termes d'investissements dans le développement et dans la production concurrentielle des dérivés de la biomasse (Fig. 3) [14].

Grâce aux propriétés fonctionnelles et environnementales de la biomasse, cette dernière participe à la création de valeur ajoutée et d'emplois dans des entreprises, y compris les entreprises agricoles. La biomasse est une ressource renouvelable qui peut participer à divers objectifs, au niveau de sa dépendance vis-à-vis des ressources fossiles et de son potentiel à l'exportation.

La biomasse est actuellement sous-exploitée, disponible en grande quantité et renouvelable. Sa valorisation permet de créer des emplois, notamment dans les zones rurales, et dans certains cas elle est un facteur d'intégration sociale pour des personnes peu qualifiées ou défavorisées [14].

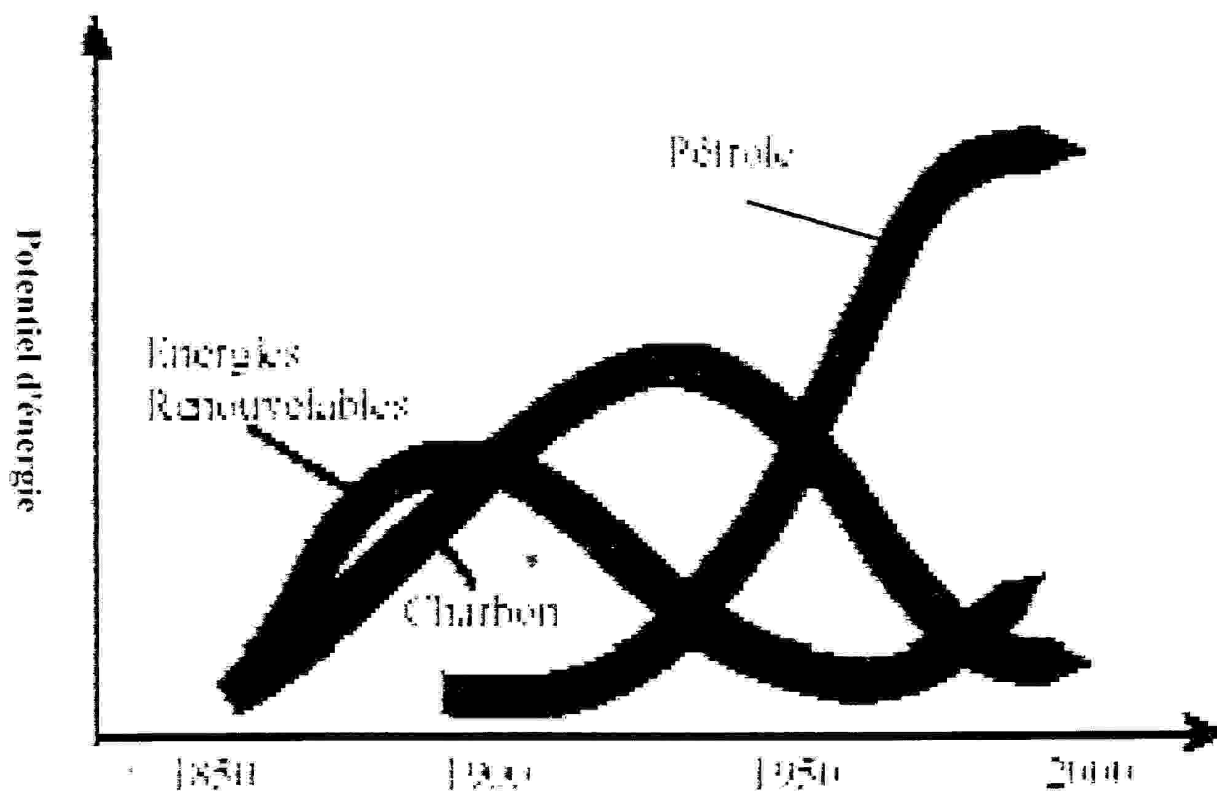


Fig. 3: Le nouveau intérêt de l'industrie pour les ressources Renouvelables [14]

1.7.2. L'intérêt environnemental

L'intérêt environnemental auquel nous devons faire face, repose sur les deux constats suivants : d'une part, certaines ressources naturelles ne sont pas illimitées et, d'autre part, notre milieu est pollué suite à l'activité socio-économique. L'air, l'eau et le sol en sont quelques exemples [15].

1.7.2.1. La pollution de l'air

1. CO₂ et effet de serre

La température à la surface de la terre est maintenue grâce aux gaz à effet de serre qui retiennent la chaleur réémise dans l'infrarouge par le sol. A cause de l'augmentation de la teneur atmosphérique en ces gaz à effet de serre (Fig. 4), il existe un risque d'augmentation de la température moyenne de la terre et d'élévation du niveau des mers, avec des conséquences climatiques locales très importantes, des inondations et une difficulté d'adaptation de la faune et de la flore pouvant mener à une perte de biodiversité. La durée de vie relativement longue des gaz à effet de serre pourrait rendre la situation irréversible. Même, si la situation est controversée, le principe de précaution nous incite à agir [16].

Au niveau mondial, le CO₂ contribue pour 61% à l'aggravation de l'effet de serre. Il est issu principalement de notre consommation d'énergie fossile, la figure 5 représente l'élévation de CO₂ dans l'atmosphère [17].

2. SO_x, NO_x et pluies acides

Parmi les gaz rejetés dans l'air par les activités humaines, ce sont les oxydes d'azote et les dioxydes de soufre, qui proviennent essentiellement de la combustion des combustibles fossiles et de quelques procédés industriels [18]. Les NO_x et les SO_x sont considérés comme source de pluie acide. Les pluies acides se forment lorsque les oxydes de soufre et d'azote s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et l'acide nitrique, qui sont ensuite transportés très loin de leur source avant d'être précipités par les pluies. Un autre gaz polluants, qui est l'acide chlorhydrique HCl, étant produit à partir chlore qui est lié principalement à la combustion des déchets municipaux [19,20]. L'acide chlorhydrique joue un rôle très important dans la formation de la dioxine pendant la combustion [21].

3. Autres pollution

Le CO_2 n'est malheureusement pas le seul effluent, dont la concentration atmosphérique augmente significativement à cause des activités humaines. Le méthane (CH_4), l'oxyde nitreux (N_2O) et les chlorofluorocarbones (CFC) en sont quelques exemples [22]

Il est maintenant démontré que, la couche d'ozone qui protège la biosphère des rayonnements ultraviolets, peut être détériorée par la pollution atmosphérique, notamment les CFC ou fréons et les solvants chlorés. Les composés organiques volatils (COV) qui proviennent principalement de la combustion des carburants et de l'évaporation des solvants sont très nocifs pour la santé. La recherche de substituts aux CFC et aux COV a ouvert de nouveaux marchés pour les dérivés d'huiles végétales. Les émissions de particules quant à elles ont un impact sur la santé et sur l'effet de serre [23].

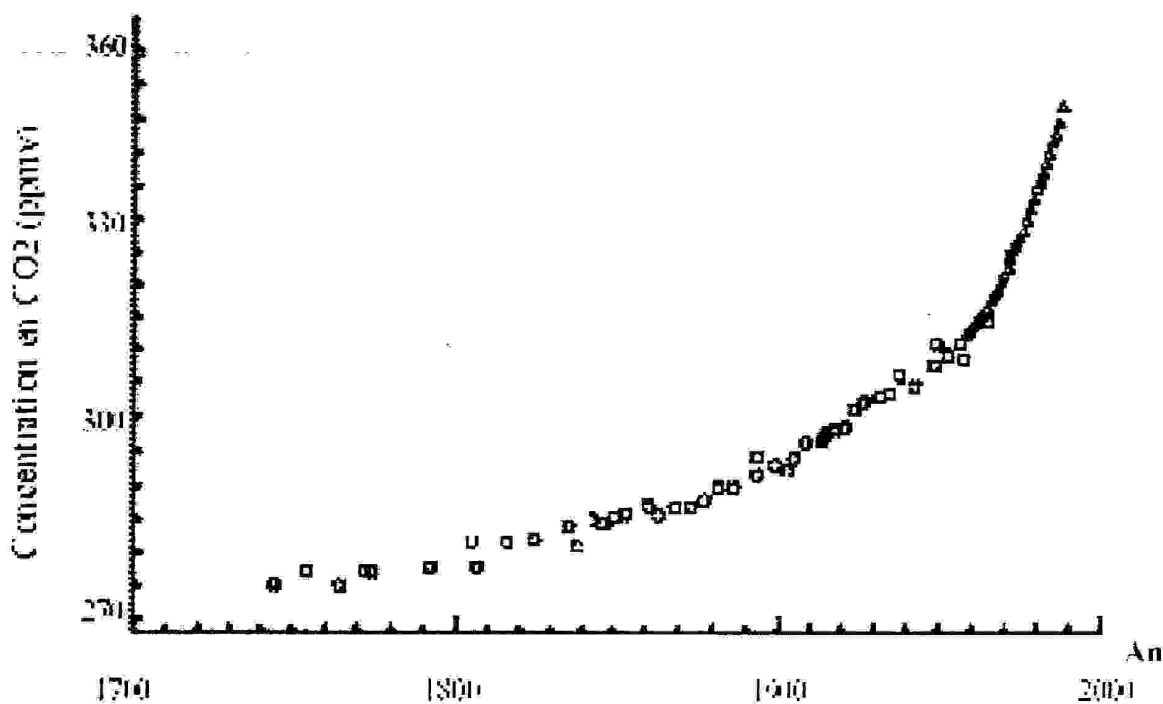


Fig. 5 : Concentration en CO₂ dans l'atmosphère [17]

I.8. Structures chimiques des constituants du bois

Le bois est une matière carbonée naturelle et renouvelable. Ses propriétés physiques et chimiques diffèrent selon l'espèce, l'âge de l'arbre et la partie considérée.

Malgré ces différences tous les bois sont semblables sur le plan de la chimie élémentaire puisqu'ils se composent de matières organiques généralement constituées de 51% de carbone, 6% d'hydrogène et 43% d'oxygène. Ces éléments se combinent entre eux pour former les principaux constituants de la matière organique: cellulose, hémicelluloses et de lignine, ainsi que d'autres constituants tel que les extractives [24].

La cellulose est un polymère linéaire homopolysaccharide [25,26], constitué par des unités de β -D-glucopyranose liée par des liaisons β -(1-4) glycosidique, pour former l'unité structurale de la cellulose qui est cellobiose (**Fig. 6**).

L'hémicellulose est un polymère hétéroropolysaccharide, ayant un degré de polymérisation inférieur à celui de la cellulose, constituée de différentes unités polymériques,

qui sont des hexoses (principalement D-glucose, D-mannose, D-galactose), ou des pentoses (D-xylose et L-arabinose). Sa structure moléculaire est légèrement embranchée. Quelques monomères d'hémicelluloses sont montrés dans la figure 7. La classe la mieux étudiée, correspond aux xyloglucanes, ils sont constitués d'une chaîne de glucose β -(1-4) et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fuctose (**Fig. 8**) [27].

La lignine est un polymère aromatique tridimensionnel dont les unités sont trois alcools : l'alcool coumarylique, l'alcool coniferylique et l'alcool sinapylique (**Fig. 9**) [25, 26]. Leurs structures tridimensionnelles sont très variées et sont largement fonction de l'espèce végétale. Nous en donnons un exemple sur la figure 10.

Les extractifs sont des composés chimiques beaucoup plus différents que les constituants principaux de bois. Certains des extractifs sont les hydrocarbures volatils (par exemple terpène dans le pin), des composés aliphatiques non polaires et beaucoup de composés phénoliques polaires [28]. La quantité de ces extractives dépend de la nature du bois (**Tableau 1**).

En fin la partie inorganique est habituellement très faible et elle se compose de métaux alcalin tel que Na, K, d'alkalino-terreux tel que Mg, Ca et d'autres composés, comme : S, Cl, N, P, ainsi que les métaux lourds Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg. La combustion totale de la biomasse conduit à la production de cendres [29].

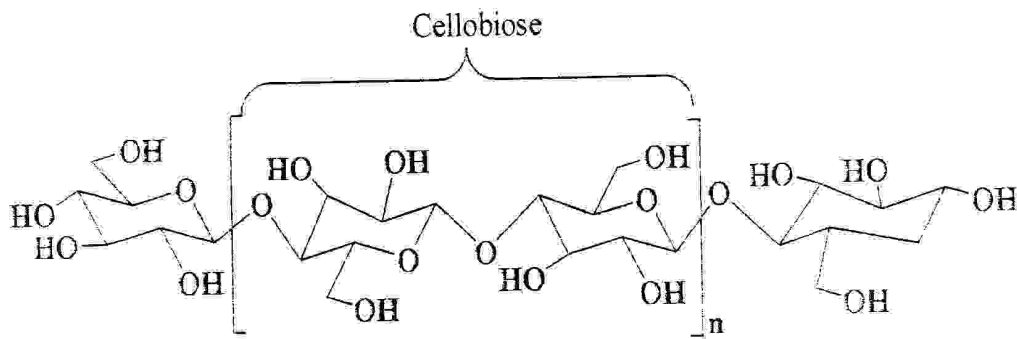
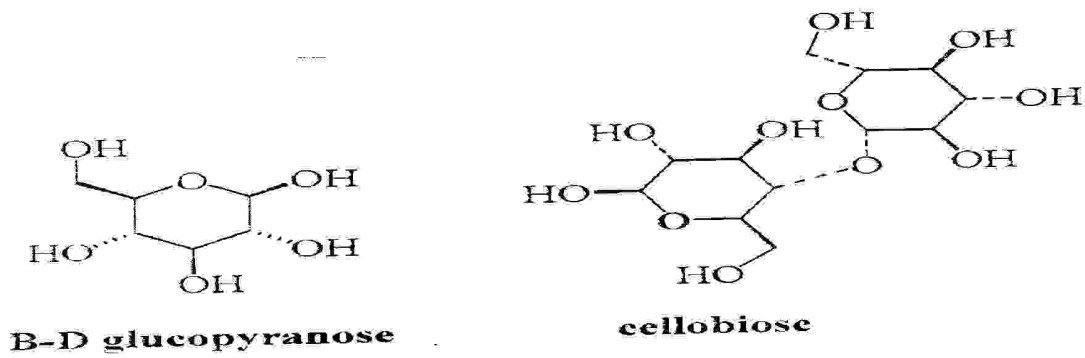


Fig. 6 : La chaîne de la cellulose

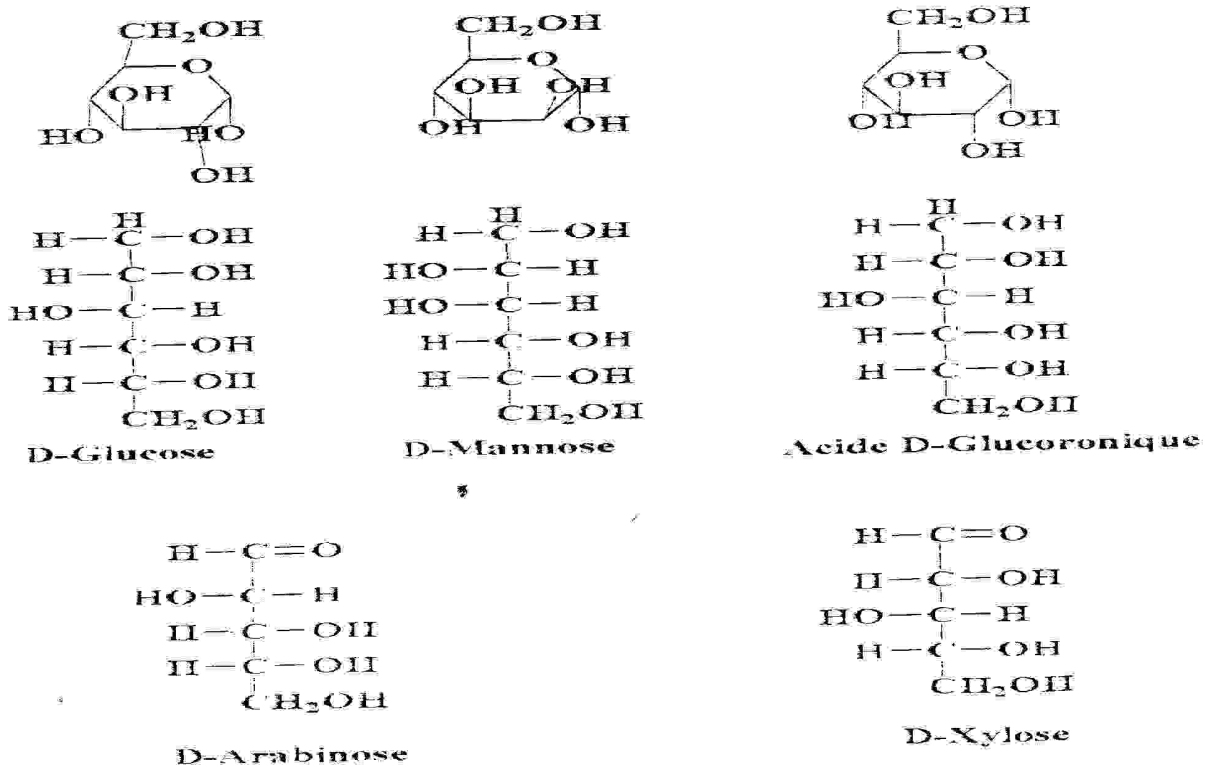


Fig. 7 : Les différents monomeres d'hémicelluloses

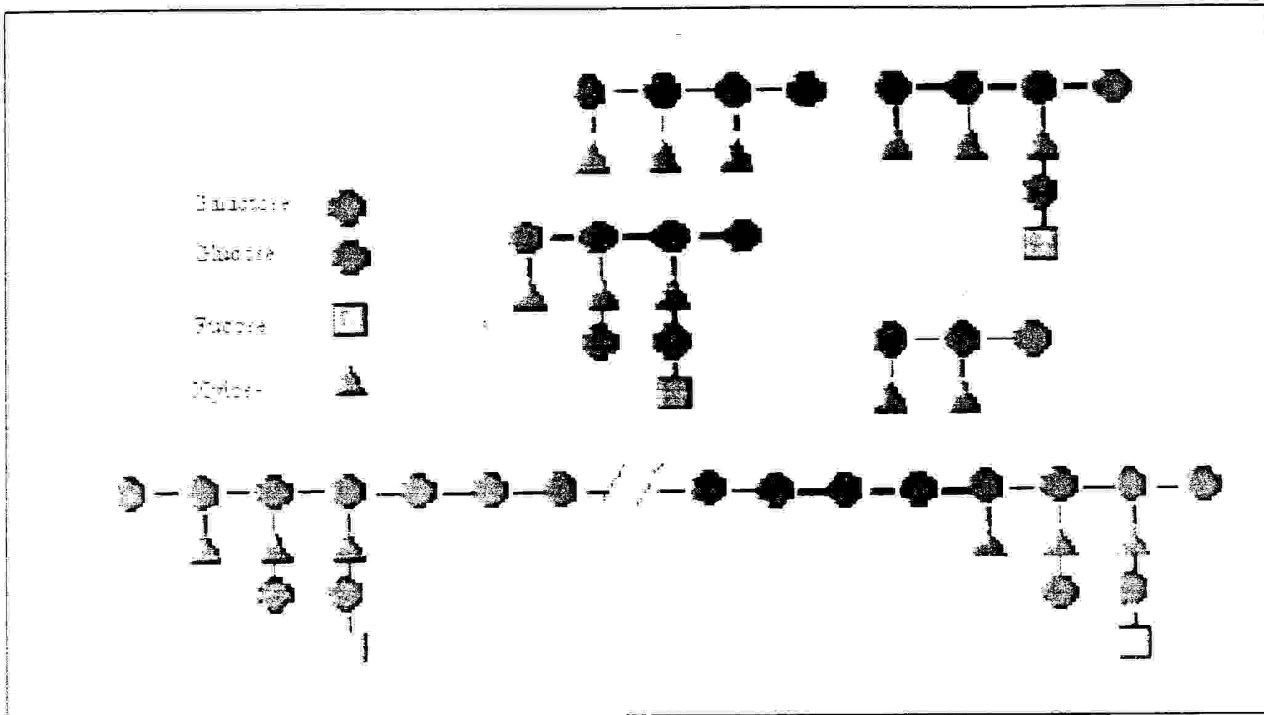


Fig. 8 : Structure chimique des xyloglucanes

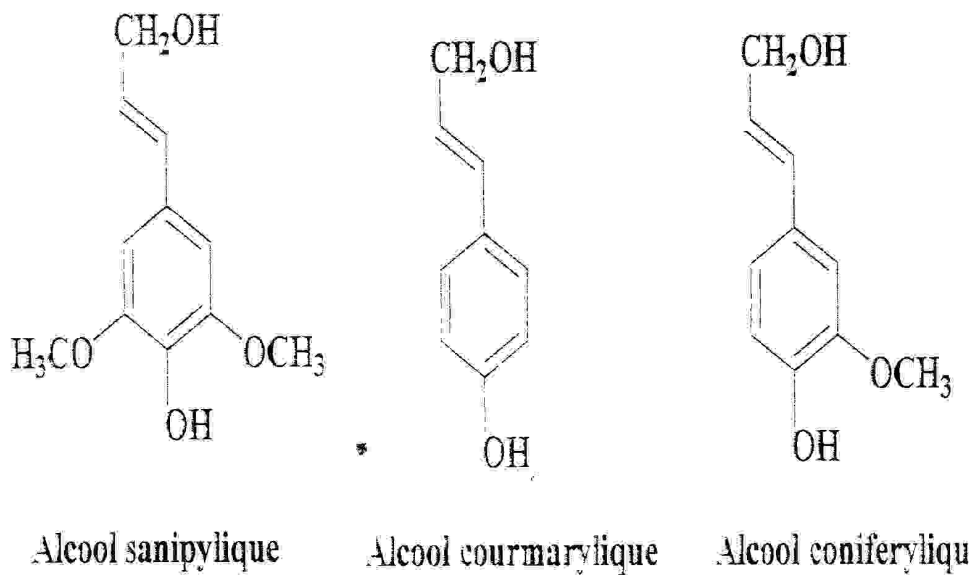


Fig. 9 : Représentation des trois unités composant la lignine

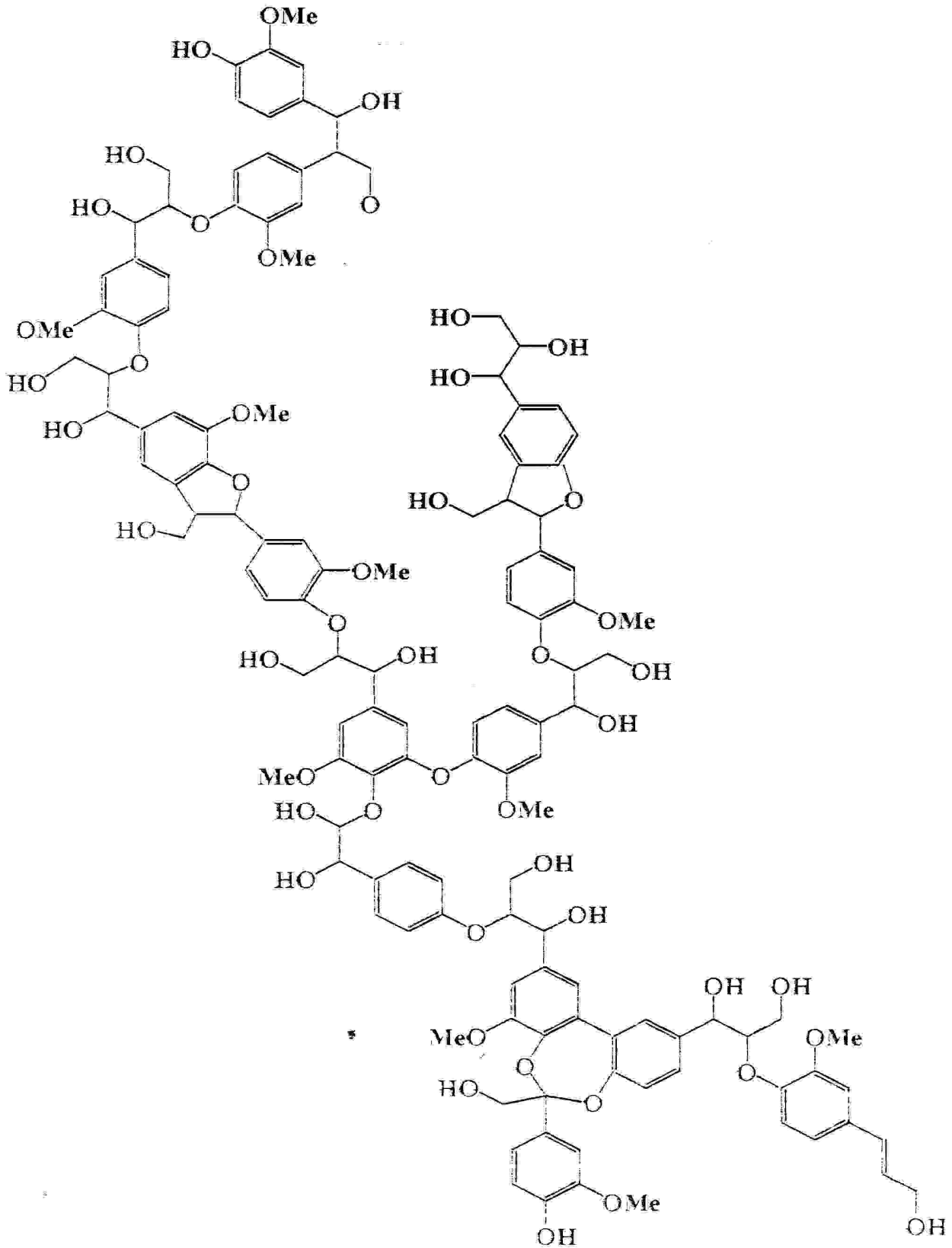


Fig. 10 : Structure tridimensionnelles de la lignine

Chapitre II
Valorisation de la biomasse

II.1. Introduction

L'état de l'environnement mondial montre une dégradation progressive et dangereuse à tous les niveaux (pollution de l'air et des eaux). Cette forte dégradation a imposé la mise en œuvre d'une stratégie globale de protection de l'environnement, et de préservation des ressources naturelles. Il s'agit d'initier et d'appliquer un véritable plan d'action de développement durable. Cette stratégie aide à la lutte contre la pollution, l'amélioration de la gestion des déchets, la protection de la biodiversité et de faire la promotion du Mécanisme de Développement Propre (MDP). Ceci contribue à résoudre les principales contraintes environnementales au monde à travers le développement des énergies renouvelables et propres, le boisement et le reboisement forestier, la gestion saine des déchets [30].

II.2. Sources de pollution

La liste des polluants atmosphérique est longue. Les polluants classiques habituels tels que les poussières, SO_2 , NO_x , et CO , les métaux lourds, les composés organiques volatils COV, le fluor, l'acide chlorhydrique, etc... sont venus s'ajouter progressivement d'autres substances telles que les gaz à effet de serre : CO_2 , CH_4 , N_2O , CFC (Les chlorofluorocarbones), HFC (Hydrofluorocarbures), PFC (Perfluorocarbures) et SF_6 (Hexafluorure de soufre) et d'autres substances telles que l'ozone, les organochlorés (dioxines et furannes), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), etc.

Bien entendu les sources émettrices de polluants dans l'atmosphère sont fort nombreuses et concernent tous les secteurs relatifs aux activités humaines (domestique, industrie, agriculture, transports, etc.) ainsi que la nature [31].

II.3. Les déchets

Un déchet est un résidu que les hommes jugent inutile. Des milliards de tonnes de ces déchets sont produits annuellement dans le monde. A cause de leur excès, des efforts sont entrepris pour prévenir l'apparition de ces déchets, encourager leur recyclage, la récupération de matières et d'énergie et organiser leur élimination.

Les problèmes des déchets sont considérés comme une question d'élimination nécessitant l'utilisation des solutions technologiques avancées, tels que les centres d'enfouissement technique ou les incinérateurs, sans se soucier des conséquences écologiques, sanitaires et économiques qui leur sont associées.

Parmi les problèmes de déchets concernant les décharges d'ordures ménagères, la contamination des ressources en eau. Quand aux incinérateurs, même si les normes ont été renforcées, et qu'ils utilisent de meilleurs filtres, ceux-ci continuent à empoisonner l'air, l'eau et le sol avec des polluants persistants et mortifères [32].

II.4. La valorisation de déchets

La diversification des techniques de traitement des déchets amène à des choix parfois complexes. Chaque mode de traitement présente des avantages et des inconvénients, donc il faut déterminer le mode de traitement le plus adapté au contexte socio-économique local. Les méthodes de valorisation tendent à être considérées comme des processus industriels, soumises à des normes de plus en plus rigoureuses qui, dès lors qu'elles seront respectées, devraient contribuer à dépassionner le débat social autour de la question des déchets [33].

II.4. 1. La valorisation des déchets en verre

Le verre est le seul matériau qui soit recyclable indéfiniment, sans perdre aucune de ses qualités. Pour recycler le verre, il faut d'abord qu'il ait été séparé des autres déchets. Arrivé au centre de traitement, il est trié selon sa composition, lavé puis concassé pour donner le calcin (c'est à dire du verre déjà utilisé, broyé en fins cristaux et refondu). Celui-ci est fondu afin d'être moulé et de produire de nouvelles bouteilles.

Le recyclage du verre permet d'économiser une grande quantité de combustible nécessaire à la fabrication habituelle du verre. Par la même occasion, il permet de diminuer les rejets de dioxyde de carbone (gaz à effet de serre) dans l'atmosphère [34].

II.4. 2. La valorisation des déchets en plastique

Plusieurs millions de tonnes de matières plastiques sont jetées chaque année. Or, les matières plastiques ne sont pas très biodégradables, car elles ne s'oxydent pas et ne réagissent que très peu avec les solutions chimiques utilisées. Si on les incinère, elles produisent une grande quantité d'énergie, mais certaines d'entre elles dégagent des gaz toxiques. Le recyclage est techniquement possible mais difficile à développer, car il nécessite des centres de tri performants selon la nature de déchets plastiques, pour se développer il devra être économiquement valable. Pour le moment, seuls trois types de matières plastiques, utilisées notamment pour la confection de bouteilles plastiques, sont recyclés. Il s'agit du PVC (polychlorure de vinyle), du PET (polyéthylène téréphtalate) et du PEHD (polyéthylène de haute densité) [35]. Il y a différentes manières de valoriser chimiquement un produit plastique [36]:

- **Pyrolyse:** C'est la décomposition thermique de la matière plastique sous atmosphère inerte (en absence d'oxygène). On obtient des produits liquides ou gazeux utilisables en chimie industrielle (pétrochimie, pharmaceutique).
- **Hydrocraquage:** C'est le procédé de craquage sous hydrogène, permettant généralement, de convertir un distillat sous vide en produits plus légers, utilisable dans le raffinage des pétroles bruts.
- **Hydrolyse:** réaction au cours du quelle une liaison chimique est rompue sous l'action de l'eau.

II.5. La valorisation de déchets de la biomasse végétale

La biomasse végétale représente une part très importante de déchets qui peuvent être recyclés, ou valorisés sous forme d'énergie.

La conversion énergétique de la biomasse végétale permet de récupérer l'énergie dégagée par les processus thermochimiques ou biologiques [05]. La biomasse est un combustible difficilement exploitable dans son état brut. Sa transformation permet d'obtenir des combustibles plus intéressants, sous forme de :

- Solide, comme les plaquettes, les poudres, etc.
- Liquide, comme le l'éthanol, le biodiesel, les huiles pyrolytiques.

- Gazeuse, comme les gaz de décharge, biogaz, le gaz de bois ou d'autres résidus utilisables dans des moteurs, chaudières ou turbines. Cette transformation peut se faire par voie thermochimique ou par voie biochimique.

Le choix des procédés de la valorisation dépendra du type et de la quantité de biomasse disponible, type d'énergie finale souhaitée, des conditions économiques, environnementales et d'autres facteurs. La plupart des filières de conversion peuvent être classées en deux groupes [05] :

1. Filière de conversion thermochimique (combustion, gazéification, pyrolyse).
2. Filière de conversion biochimique (digestion, fermentation).

Le schéma de la figure 1 illustre les différents procédés de la conversion de la biomasse et les produits finaux obtenus.

Conversion biochimique de la biomasse végétale

La conversion biochimique de la biomasse est un processus naturel de décomposition par des bactéries, mais elle peut être contrôlée de façon à obtenir un combustible facilement utilisable [05].

Les deux principales voies de conversion biologique sont, la digestion anaérobie et la fermentation alcoolique. Ce procédé se distingue des conversions thermochimiques par la production d'un co-produit résiduel permettant l'amendement et la fertilisation des sols [37].

6.1. Biométhanisation

Le processus de digestion anaérobie se déroule dans un réacteur fermé appelé digesteur et aboutit à la formation de deux co-produits, le biogaz et un résidu méthanisé. Le biogaz produit, est constitué essentiellement de méthane (CH_4 : 50 à 80 %) et de dioxyde de carbone (CO_2 : 20 à 50 %). Le méthane, par son caractère combustible, confère au biogaz sa valeur énergétique. C'est une fermentation naturelle résultant d'une activité microbienne complexe qui s'établit en trois étapes principales [37]:

1. Hydrolyse, par laquelle les macromolécules organiques se trouvent décomposées en produits plus simples (action des bactéries fermentaires).
2. Acidogénèse, qui conduit à la formation de divers acides volatils, en particulier l'acide acétique par action des bactéries acidogènes et essentiellement acétogènes.
3. Méthanogène, étape ultime pendant laquelle le biogaz est produit à partir des acides gras volatils, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène issus des étapes précédentes (action des bactéries méthanogènes).

II.6.2. La fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique ne concerne que certaines catégories de biomasse. Il s'agit principalement des sous produits à forte teneur en glucides, surtout les amidons et les sucres libres. Il est également possible d'utiliser certains résidus végétaux, tels que le maïs ou encore les papiers-cartons.

Le principe de la fermentation est basé sur trois opérations principales, dans des installations de type industriel [37] :

1. **Hydrolyse** : hydrolyse enzymatique par macération dans une solution contenant une ou plusieurs enzymes hydrolytiques. On travaille à 50°C, parfois jusqu'à 80-90°C, en milieu acide. On obtient après neutralisation et filtration un sirop de sucre et des résidus.
2. **Fermentation** : le sirop est introduit dans le fermenteur puis inoculé à l'aide d'une culture de levures. On opère classiquement à 30-40°C. Des recherches sont en cours pour permettre de travailler avec des souches thermophiles et à des hautes pressions afin de permettre une extraction continue de l'alcool produit.
3. **Distillation** : c'est l'opération classique de récupération de l'alcool éthylique produit par vaporisation. Il convient de noter qu'elle engendre un investissement de la même importance que celui du fermenteur.

Finalement, on obtient de l'alcool éthylique, valorisable comme carburant de substitution ou comme produit de base pour l'industrie chimique. Les autres co-produits sont un effluent et un résidu solide.

II.7. La conversion thermochimique de la biomasse végétale

La biomasse est convertie en énergie, en utilisant les processus thermochimiques (sous l'action de la chaleur), on distingue plusieurs processus de conversion qui sont la combustion, la gazéification ou la pyrolyse. La technologie de combustion est déjà bien établie, la gazéification et la pyrolyse ne sont pas nouvelles, mais leur utilisation en produisant de l'énergie est toujours dans l'étape de développement [05].

La quantité d'air nécessaire pour la conversion thermochimique de la biomasse dépend du type de processus utilisé, le tableau ci-dessous présente les différents procédés thermochimiques selon la valeur de λ (λ indice d'air) [05].

Procédé	Excès d'air	Température (°C)	Produit principal	Principale utilisation possible
Combustion	$\lambda \geq 1$	800 - 1300	g a z d'échappement chauds	Production d'eau chaude, de vapeur ou de gaz chauds, y compris pour la production d'électricité
Gazéification	$0.2 < \lambda < 0.5$	700 - 900	gaz à PCI faible à moyen	gaz combustible pour moteurs à gaz et dual - fuel, turbines à gaz et piles à combustible
Pyrolyse Carbonisation	$0 < \lambda < 0.2$	400 - 700	huiles pyrolytiques, liquide PCI moyen	* carburants pour moteurs Diesel ou pour turbines à gaz. Production de charbon de bois

Tableau 1 : Principes de base des transformations thermochimiques
de la biomasse végétale [05]

II.7.3. La combustion

La combustion de la biomasse correspond à son oxydation complète en présence d'air ; c'est la manière la plus économique de produire de la chaleur. La chaleur émise peut être employée directement (par exemple pour produire l'eau chaude dans un système de chauffage central), ou elle peut soulever la vapeur et entraîner un moteur de vapeur ou turbine pour produire de l'électricité.

Le processus de combustion comprend trois étapes, comme représentées dans la figure 2 [38].

1. L'évaporation

Toute l'humidité s'évapore à des températures inférieures à 100°C, le besoin d'énergie pour l'évaporation varie selon le taux d'humidité existant dans le bois, comme montre la figure 3.

2. La pyrolyse et la gazéification

C'est l'étape de la dégradation thermique (devolatilisation). La biomasse végétale est constituée de près de 85% en poids de matières volatiles et presque de 15% de charbon.

Le mécanisme de la dégradation thermique est étudié par les méthodes d'analyse thermogravimétriques TG et DTG. La dégradation thermique du bois commence généralement à 200°C et se termine à 400°C. Cette dégradation apparaît sur la courbe thermogravimétrique différentielle (**Fig. 3**), sous forme de deux pics, le premier pic situé à des faibles températures est dû à la dégradation de l'hémicellulose, par contre le pic situé à environ de 400 °C est dû à la dégradation de la cellulose. La dégradation de la lignine est masquée par les deux pics précédents [38].

Les produits principaux produits par la pyrolyse de la biomasse sont : le goudron, le charbon et produits gazeux de faible masse moléculaire, ainsi que d'autres gaz tel que le CO et le CO₂.

3. Oxydation

Les principales réactions de la combustion proprement dite sont :

- Réactions homogènes en phase gazeuse :

C'est l'oxydation des produits gazeux issus de l'étape de la pyrolyse et la gazéification pour produire CO₂ et H₂O.

- Réactions hétérogènes:

C'est la combustion hétérogène de charbon de bois avec l'oxygène pour produire les cendres. Le processus global de la combustion de la biomasse végétale est résumé dans la figure 4.

La quantité d'air doit être contrôlée, car si elle est insuffisante, la combustion est incomplète ; et il y a production du CO (gaz toxique) ; mais si elle est excédentaire, elle emporte une partie de la chaleur dans la fumée.

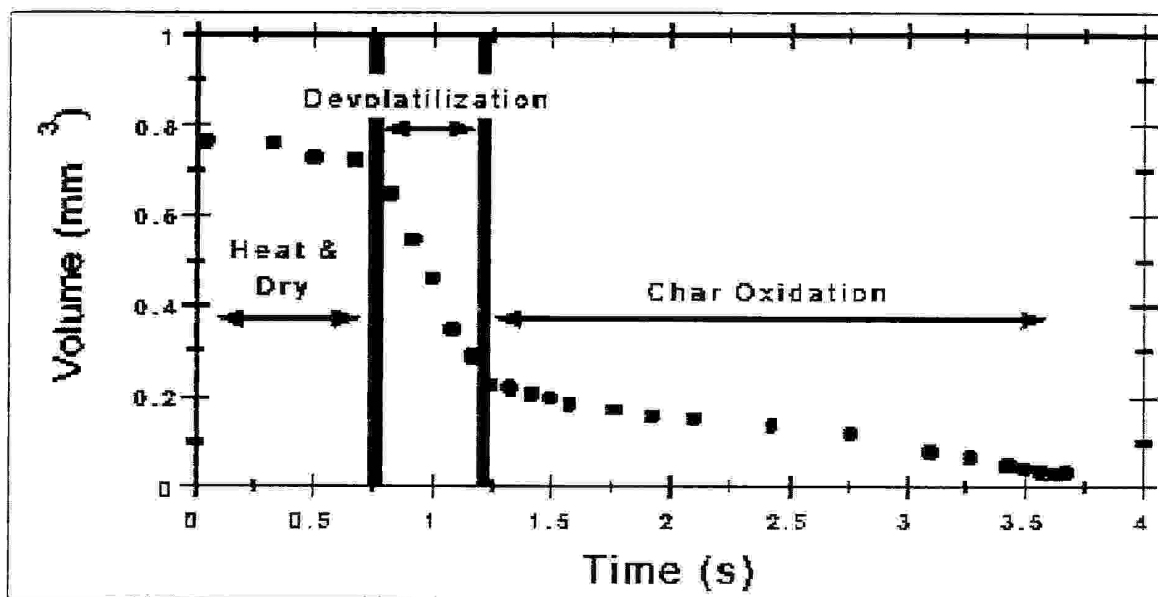


Fig. 2 : Les étapes de la combustion de la biomasse végétale [38]

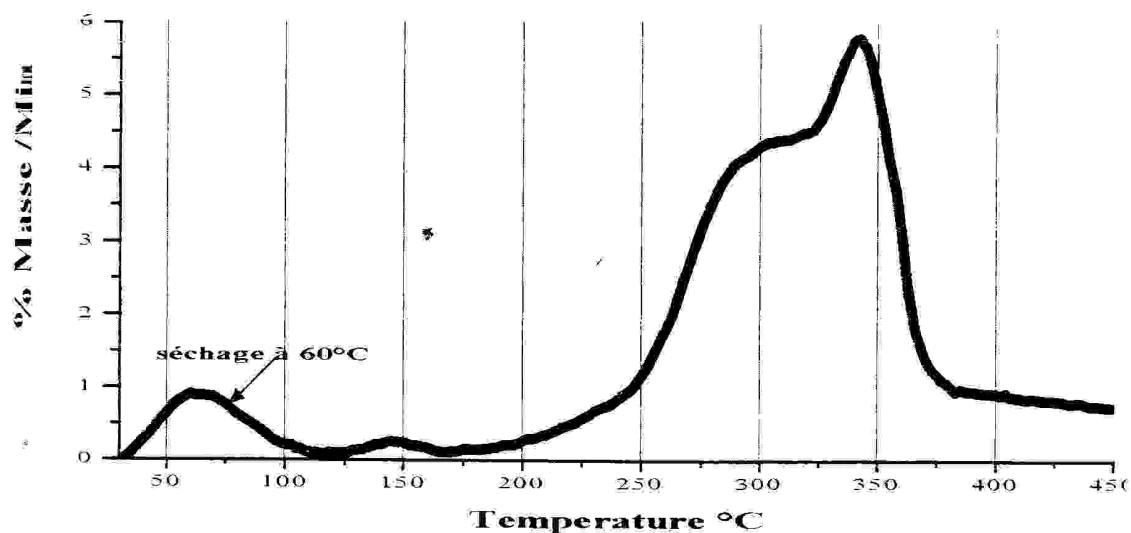


Fig. 3 : Courbe DTG de la biomasse végétale [38]

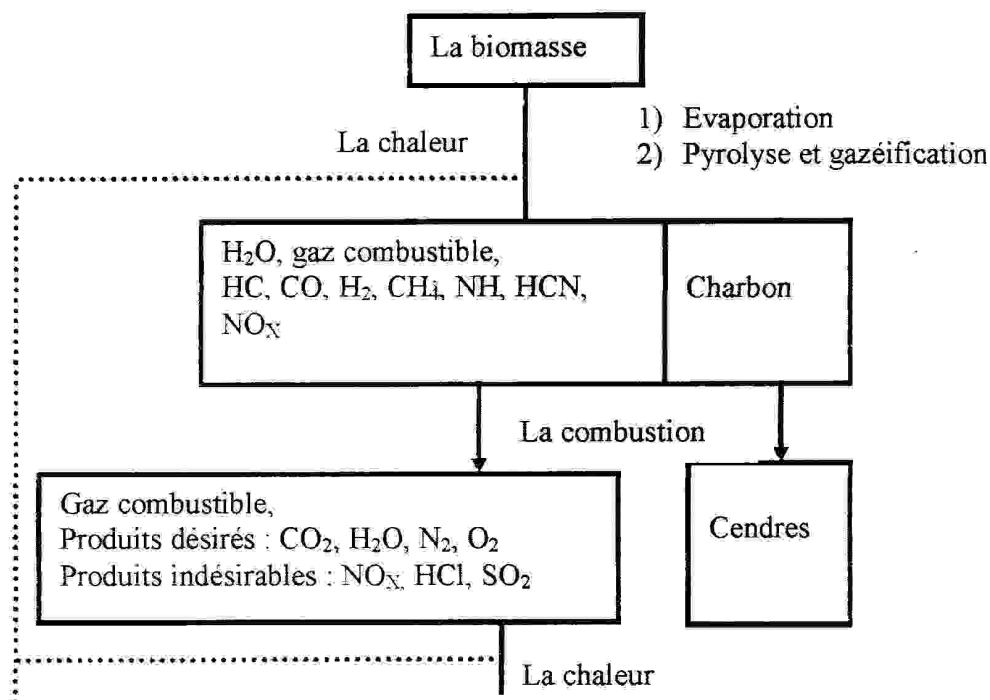


Fig. 4 : Combustion de la biomasse végétale [38]

II.7.2 . La gazéification

La gazéification est une transformation thermochimique d'un solide combustible (charbon, bois, paille, ...) en présence d'un composé gazeux (O_2 , air, CO_2 , vapeur d'eau...). Le but de cette transformation est généralement de convertir le solide en un mélange gazeux combustible. Elle se distingue donc de la pyrolyse, opération thermique s'effectuant en absence de gaz réagissant avec le solide, et de la combustion dans laquelle la plus grande partie du carbone contenu dans le solide est transformée en CO_2 [39].

Les procédés traditionnels de gazéification à l'air, à faible température et à faible pression, produisent du gaz pauvre. Ce dernier est composé d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, et près de 50% d'azote et de gaz carbonique qui sont incombustibles. Avec le faible pouvoir calorifique de ce gaz, l'avantage de ce procédé est de valoriser des déchets du bois en alimentant en gaz un moteur pour produire de l'électricité [39].

Les procédés modernes de gazéification à l'oxygène, à haute température et à haute pression, sont des procédés d'épuration de gaz pour produire un gaz de qualité pour la production d'électricité. Les avantages de la gazéification sur la combustion directe, résident dans une plus grande propreté de la combustion (absence de cendres et de goudrons). La conversion thermochimique (gazéification) de la biomasse peut être représentée en trois phases [05] :

1. **Séchage** : C'est l'évaporation de l'humidité résiduelle dans la partie supérieure du gazogène.
2. **Pyrolyse** : C'est la production du charbon, des goudrons et des gaz, par la biomasse solide chauffée à 300-500°C en absence d'air.
3. **Gazéification**: proprement dite : les produits de pyrolyse vont réagir avec l'agent oxydant (air) pour produire un gaz de PCI égale à 5-6MJ/Nm³ composé de CH₄, CO, H₂, CO₂, N₂, de fines particules de poussières et de goudrons.

En plus des réactions de carbonisation, on observe la réduction du charbon en CO et la production de H₂ par la réaction de shift [01].

Réduction du charbon de bois

Réaction de shift



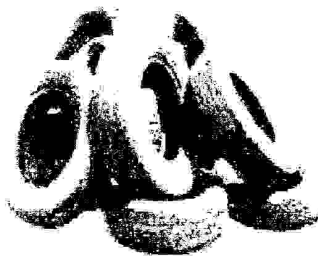
Le gaz pauvre ainsi obtenu, peut être utilisé après épuration et éventuellement refroidissement dans les turbines ou moteurs pour la production d'électricité et/ou chaleur, ou comme gaz de synthèse pour la production des produits chimiques (ex. méthanol, hydrogène). La gazéification semble être la voie la plus prometteuse de la thermochimie de la biomasse, pour produire conjointement chaleur et électricité grâce à son rendement élevé. Toutefois, des recherches restent à mener pour optimiser ce procédé.

II.7.3. La pyrolyse

Le procédé de pyrolyse permet de valoriser différents types de déchets : déchets urbaines, pneumatiques usagés, déchets de la matière plastique (mélangés, souillés, dégradés), résidus pétroliers, biomasse (Fig. 5). Ce procédé peut être adapté aux capacités des gisements de déchets, et ceci pour éviter des coûts de transport trop importants [40].



Films agricoles usagés



Pneus usagés



Déchets emballages
polystyrène expansé

Fig. 5: Déchets pyrolysables

II.8 . Historique de la de la pyrolyse

L'origine du procédé du Pyrocyclage, développé par le Dr Christian Roy, remonte à 1976, quand celui-ci a commencé ses études de doctorat à l'Université de Sherbrooke. Au cours de ses recherches, il a découvert le principe de la décomposition thermique (pyrolyse) sous vide, et a compris l'importance de l'emploi du vide sur la qualité des produits pyrolytiques. Il a perçu l'application pratique de cette découverte pour la conversion de tous les déchets industriels solides en produits de grande valeur commerciale. Ceci répondait à un besoin pressant puisque jusqu'alors l'incinération et l'enfouissement étaient à peu près les seules méthodes employées pour se débarrasser des déchets. On assiste donc à la naissance d'une nouvelle technologie, qui sera baptisée plus tard le Pyrocyclage. Ce procédé permet de transformer en produits utiles, de nombreux déchets industriels et municipaux comme, les pneus usés, les résidus d'écorces, les déchets urbains, les boues pétrolières et les sols

contaminés. La pyrolyse des produits organiques, appliquée depuis longtemps aux polymères, est une méthode d'élimination productive des résidus et déchets de polymères [41].

II.9. La pyrolyse de la biomasse

La biomasse peut aussi être renouvelée en produits chimiques de haute valeur commerciale. Par exemple, les huiles pyrolytiques peuvent servir à la fabrication de résines de type phénol-formaldéhyde employées dans l'industrie. Le charbon de bois pourra être employé comme matière première dans l'industrie métallurgique et minérale [42]

II.10. Le principe de la pyrolyse

La pyrolyse consiste à soumettre un matériau organique à l'action de la chaleur (décomposition thermique) et sous vide ou en présence d'un gaz inerte (absence d'air ou air fortement réduit), ce qui provoque la rupture de certaines liaisons et l'apparition d'autres composés ou la libération de la matière volatile (monomères, oligomères, produits de réarrangement ou de dismutation...), ayant des masses moléculaires plus faibles que celles des produits de départ [43].

II.11. La pyrolyse de bois

En l'absence de produits oxydants et sous l'action de la chaleur, la biomasse se décompose en trois phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires (Tableau 2).

1. Une fraction gazeuse non condensable (principalement le CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , etc.).
2. Une fraction liquide (eau, hydrocarbures ayant des masses moléculaires très élevés, goudron) séparée en deux phases, une phase aqueuse, communément appelée pyroligneux (huile pyrolytique) et une phase lourde, les goudrons.
3. Un résidu solide, le charbon. C'est le cas de la pyrolyse conventionnelle ou pyrolyse lente et si l'opération a lieu dans les fours

de carbonisation. Dans le cas de la pyrolyse rapide (flash), on obtient des huiles pyrolytiques.

Suivant les conditions opératoires et les conditions de transfert, on distingue deux grands types de pyrolyse :

1. Une pyrolyse lente souvent associée également à de basses températures (<400°C), et favorisant la fraction solide et liquide.
2. Une pyrolyse rapide favorisant la production de liquides à basse température (<600°C), ou de gaz à haute température (>1000°C).

Vitesse de chauffage, (°C/s)	Temps de séjour	Température maximale, °C	Produit principal
<< 1	heures/jours	400	gaz, bio-huile, charbon
	5 - 30 minutes	600	
500 - 100 000	0,5 - 5 s	650	huile
> 10 ⁵	< 1 s	< 650	huile
	< 1 s	> 650	gaz

Tableau 2 : Différents types de la pyrolyse [44]

La pyrolyse constitue par ailleurs la première étape du processus réactionnel thermochimique (gazéification et combustion), quelque soit l'option technologique retenue [45].

Les techniques et le matériel développés pour la production de charbon de bois sont connus depuis de très nombreuses années. Malgré l'apparition de nouveaux matériaux, ils n'ont pas fondamentalement évolués depuis l'antiquité du fait des utilisations généralement plutôt artisanales du charbon de bois, qui ne sont donc pas compatibles avec des d'investissements élevés [45].

On distingue trois modes opératoires de carbonisation :

1. La carbonisation par combustion partielle : l'énergie nécessaire à la carbonisation est fournie par la combustion d'une partie de la charge.
2. La carbonisation par chauffage externe : l'énergie nécessaire est fournie à la charge par un foyer de chauffage externe, par l'intermédiaire d'une surface d'échange.
3. La carbonisation par contact de gaz chauds : l'énergie est fournie par la mise en contact direct de la charge et d'un gaz chaud provenant d'un foyer externe.

Les procédés modernes de pyrolyse utilisent des températures plus élevées et récupèrent l'énergie des produits volatils. Ils mènent à la production de produits liquides qui, du fait de leur acidité, doivent être traités avant d'être utilisés comme combustibles éventuels. Enfin, la pyrolyse rapide à haute température (de 800 à 900 °C) permet de transformer 10 % de l'énergie contenue dans le bois utilisé en combustible solide et 60 % en combustible gazeux de bonne qualité (gaz de synthèse riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Techniquement, il serait possible de transformer ce gaz de synthèse en méthane ou en méthanol (utilisable comme carburant), mais actuellement ce n'est pas envisageable économiquement. On conclut, la composition des produits de pyrolyse dépend de la vitesse de chauffage, du temps de séjour et de la température, aussi bien que sur la composition du carburant [46].

II.12. Décomposition thermique des constituants principaux de bois

Le rendement de produits gazeux issus de la dégradation de bois, ainsi que les données cinétiques indiquent que, la décomposition de bois peut être considérée comme la superposition des mécanismes de la décomposition des constituants individuels (cellulose, d'hémicellulose, lignine) [47].

Le processus global de la décomposition de bois suit le chemin suivant:

A environ 160°C, l'évaporation de toute l'humidité (déshydratation), l'hémicellulose se décompose entre 200°C-260°C, la cellulose est plus stable thermiquement que l'hémicellulose, et elle se dégrade entre 280°C-360°C. L'intervalle de dégradation de la lignine s'étend de 280°C à 500°C. Compte tenu des zones de température où s'effectue la pyrolyse des principaux constituants du bois, le composant le moins stable est l'hémicellulose et le plus stable est la lignine. La cellulose et l'hémicellulose sont les principales sources de la

matière volatiles, alors que le charbon provient essentiellement de la lignine avec un rendement de 55% [48]. Les produits de la décomposition du bois sont très nombreux, de l'ordre de 230 produits [49]. Parmi ces produits, il y a généralement un résidu solide (le charbon), quand aux autres produits, ils constituent une fraction volatile contenant des matières condensables (goudron et jus pyrolygneux) et d'autres non condensables (gaz) [49].

II.12.1. Décomposition thermique de la cellulose

La décomposition de la cellulose comporte au moins quatre processus en plus de la déshydratation simple de l'eau. La première c'est la dépolymérisation des chaînes cellulosiques, avec élimination de l'eau (déshydratation), la deuxième réaction concurrente est l'ouverture de la chaîne de cellulose et levoglucosan est formé à partir de l'unité de monomère (Fig. 6), la troisième réaction c'est la décomposition du produit déshydraté (déhydrocellulose) avec formation de produits volatils et de charbon. Finalement, le levoglucosan se décompose pour produire de molécules volatiles de petite taille, comprenant le goudron et l'oxyde de carbone. Le composant principal du goudron est leavoglucosan qui se vaporise et puis se décompose avec l'augmentation de la température de chauffage. Une fraction de levoglucosan se repolymérise avec formation de composés aromatiques polynucléaires et le monoxyde de carbone [50,51].

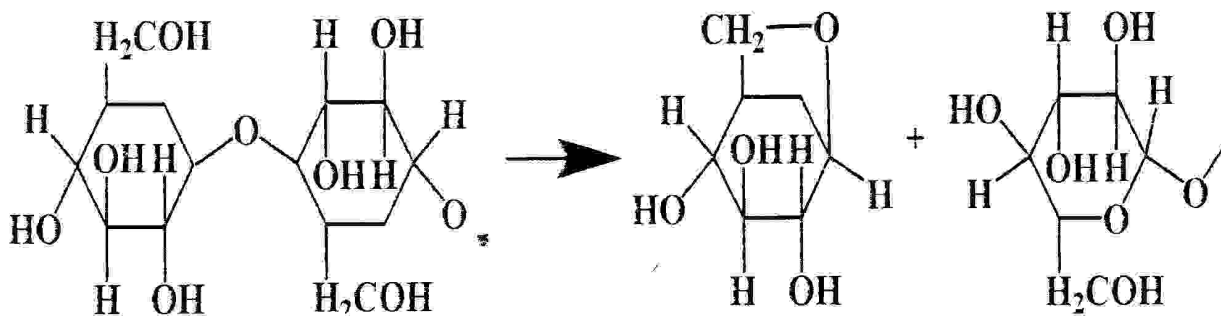


Fig. 6 : Formation de levoglucosan à partir de cellulose

Les principaux produits issus de la dégradation de la cellulose sont :

1. Des produits volatiles (principalement : monoxyde carbone, dioxyde de carbone, méthanol, acetaldehyd, acide acétique, hydroxyacetaldehyde (glycoaldehyde), 1-hydroxy-2-propanone (acétol) et certain $<C_5$ -hydrocarbures et/ ou leur dérivés.
2. Anhydroglucopyranose (1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (levoglucosan)).
3. Anhydroglucofuranose (1,6- anhydro- β -D -glucofuranose).
4. Dianhydroglucopyranose (1,4 ; 3,6 dianhydro - α -D- glucopyranose).
5. Furanes (principalement (2H) furan-3-one, 5-methyl - (3H) furan-2-one (α -angelicalactone) ,2-furaldehyde (furfural) ,5-methyl-2-furaldehyde, et 5 hydroxymethyl-3- furaldehyde.
6. Autres (compris des pyrans : 5-hydroxy -2-(hydroxyméthyl)-2,3-dihydro-(4H)-pyran-4-one (1,5-anhydro-4-deoxy-D-glycero-hexoxypent-1-en-3-ulose)).

II.12.2. Décomposition thermique de l'hémicelluloses

La décomposition d'hémicellulose passe par deux étapes :

1. Décomposition du polymère (dépolymérisation) en unités de monomère.
2. Décomposition des unités de monomère en produits volatils.

Par rapport à la cellulose, l'hémicellulose produit plus de volatiles, moins de goudron et charbon. Les composants du goudron sont, les acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide formique et quelques dérivés de furfural [51].

Les principaux produits issus de la dégradation d'hémicellulose sont :

1. produits volatiles, essentiellement, le monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, acide formique, acide acétique ,1-hydroxy -2-propanone, hydroxyacetaldehyde, et certain $<C_5$ -hydrocarbures et/ ou leur dérivés.
2. Anhydroglucopyranose (levoglucosan).
3. Autres anhydroglucose (1,6- anhydro- β -D -glucofuranose et 1,4 ; 3,6 dianhydro - α -D- glucopyranose).
4. Autres anhydrohexoses (1.6-anhydro-3,4-dideoxy- β -D-glycero-hex-1-enopyranos-2-ulose).
5. Furanes (principalement (2H) furan-3-one ,2-furaldehyde, acide 2-furoique méthyl ester, et 5-methyl-2- furaldehyde).

II.12.3. Décomposition thermique de la lignine

La plupart des travaux de la littérature [49,52-53] indiquent que l'hémicellulose se dégrade avant la cellulose et la lignine, mais d'autres recherches [52-59] indiquent que la lignine subit une faible dégradation à basse température inférieure de 200°C. La pyrolyse de la lignine conduit à la production de différents composés aromatiques substitués sur diverses positions du noyau aromatique [60-65]. Les produits issus de pyrolyse de la lignine sont :

1. Produits volatils (CO, CO₂, diethyl éther et l'acide acétique).
2. Catéchols (principalement catéchols, 3-methyl catéchols, 4-méthylcatéchols).
3. Vanilline (principalement vanilline, homovanilline, et l'acide vanillique).
4. Quelques guaiacols (principalement guaiacols, 3- methyl guaiacols 4- methyl guaiacols, 4- éthyleguaiacols et 4-vinille guaiacols).
5. Propylguaiacols (principalement l'alcool dihydroconiferyl, l'alcool coniferyl, et l'aldéhyde conifral).
6. Quelques composés phénoliques (phénol ,2- methyl phénol (o-cresol), 3-4-methyl phénol (m-p-cresol), 2,4-2,5-dimethyl phénol, 3,5-dimethyl phénol ,4- vinyl phénol, 4-hydroxybenzaldehyde,4-allyl-2-methoxy phénol,2-methoxy-4-(1-propnyl)phénol et naphтол)
7. Les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, styrène, ethylbenzène, 1,2-dimethylbenzène (xylène), 1,3-1,4- dimethyl benzène (m-p-xylène) ,2-propylbenzène ,1-butylbenzène ,1-ethynyl-4-methylbenzène, naphталène ,1-methyl naphталène et 2-methyl naphталène.
8. Et d'autre produits.

Le processus de la dégradation thermique (la pyrolyse) est suivi par des méthodes d'analyse thermogravimétriques (TG et DTG) [66].

II.13. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure le changement de poids des matériaux en fonction du temps de séjour et de la température. Les mesures fournissent des informations de base sur la stabilité thermique d'un produit, ainsi que sa composition

chimique. L'ATG est l'une des techniques thermiques les plus généralement utilisées, et elle est employée pour caractériser les matériaux inorganiques et organiques, y compris les polymères. La mesure est typiquement effectuée sur des échantillons de taille de l'ordre du milligramme avec différentes vitesses de chauffage, dans différentes atmosphères (inerte ou oxydée) [67].

II.14. L'application de la thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est largement répandue pour étudier la décomposition thermique des polymères et de détecter leurs stabilités thermiques relatives. En outre, une attention considérable a été orientée sur l'exploitation des données thermogravimétriques à différentes vitesses de chauffage pour la détermination des différents paramètres cinétiques tels que l'ordre de la réaction, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Une fois ces paramètres sont déterminés, il est très aisé de proposer le mécanisme réactionnel de la dégradation thermique [68].

CHAPITRE III
PARTIE EXPERIMENTALE
RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

La décomposition thermique du bois est considérée comme un processus prometteur et efficace dans l'avenir, avec une profitable économie dans la conversion de la matière première pour produire des produits chimiques de haute qualité énergétique ou pour l'élimination des déchets qui s'avèrent polluants.

La dissociation thermique d'un solide est un processus très complexe. Puisque la réaction se produit dans un système hétérophase dans lequel, plusieurs étapes peuvent être distinguées. Généralement, une nouvelle phase solide se forme à la fin de la réaction.

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement thermique du polytétrafluoroéthylène (PTFE) en présence de la biomasse végétale (bois d'*Eucalyptus globulus*). La technique utilisée, est la thermogravimétrie (ATG). Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température. A partir des résultats de l'ATG, il est très aisé de calculer les paramètres cinétiques de l'expression d'Arrhenius.

Le mécanisme de la cinétique de la décomposition thermique d'un solide est déterminé par la méthode thermogravimétrique, qui peut être effectuée en conditions quasi-isotherme ou dynamique. La constante de vitesse de la réaction, la température et le temps, est déterminée plus exactement en conditions isothermes [69, 70], et donc, la majorité des recherches sur la cinétique de la décomposition thermique des matières premières lignocellulosiques est basée sur ce type de mesures [71-77]. Néanmoins, certains modèles sont basés sur les mesures dynamiques, ce qui permet de calculer les paramètres cinétiques sur la base d'une courbe de ATG [75, 78-80].

III.2. Partie expérimentale

Le comportement thermique des matériaux étudiés, a été suivi par analyse thermogravimétrique (ATG). L'appareil d'ATG est un SETARAM 92, fonctionnant avec un débit de diazote, à raison de 60ml par min⁻¹.

Les matériaux ayant fait l'objet de cette étude sont, le bois d'*Eucalyptus globulus*, le polytetrafluoroéthylène (PTFE) et leurs mélanges avec différentes proportions (1:1, 1:2, 2:1). Les échantillons sont initialement broyés, puis introduits dans un creuset en silice. Toutes les expériences ont été effectuées en conditions dynamiques avec une vitesse de chauffage constante, de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de la température ambiante jusqu'à 950°C .

III.2.1. PY-GC-MS du bois d'*Eucalyptus globulus*

Les expériences ont été réalisées avec un pyrolyseur, type CDS pyroprobe 2000, couplé à un chromatographe en phase gazeuse type HP Agilent 6890, équipé d'une colonne capillaire HP-5Ms (5 % de ph-Me siloxane, de longueur de 30 m, diamètre de 0.25 mm, et une épaisseur de 0.25 μm), reliée à un détecteur de masse (HP Agilent 5973) opérant en mode électron avec une énergie de 70eV. La gamme de balayage de la masse est entre 20-450 uma. La phase mobile est du hélium avec un débit de 1 ml min^{-1} .

Environ 3 mg d'échantillon ont été placés dans un tube en quartz. Ce dernier est introduit dans le pyroprobe. La pyrolyse a été réalisée à des différentes températures (300, 400, 500 et 600°C) avec un temps de pyrolyse de 60 s. La température de transfert entre GC et MS est de 280°C . Ce chauffage permet d'éviter toute condensation de produits entre GC et MS. La température du four du chromatographe était programmée de 50°C jusqu'à 150°C avec une vitesse de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ puis de 150°C à 300°C avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

III.2.2. Matières soumises à l'analyse

Les matières soumises à l'analyse sont :

1. Polytetrafluoroethylene PTFE fabriqué par la firme across organics.
2. L'*Eucalyptus globulus* de la forêt d'Oum El Bouaghi. Le bois d'*Eucalyptus* est traité sous forme de sciure obtenue à partir d'un morceau de bois sans écorce.
3. Trois mélanges de bois d'*Eucalyptus* et de PTFE avec différentes proportions (1:1, 1:2, 2:1).

III.3. Résultats et discussions

III. 3.1. Analyse par Py-GC/MS

Le comportement thermique du bois reflète celui de ses constituants. D'après la littérature [49,52-53], l'hémicellulose se dégrade dans un domaine de température situé entre 200°C et 260°C et donne essentiellement des matières volatiles et un rendement en charbon de 8 à 15%. La cellulose se décompose entre 240°C et 360°C avec des rendements en matières volatiles et en charbon identiques à ceux de l'hémicellulose. Quant à la lignine, son intervalle de décomposition s'étend de 280°C à 500°C et son rendement en charbon atteint 50 à 55%.

Les produits issus de la pyrolyse du bois sont très nombreux, de l'ordre de 230 produits [49]; ils représenteraient la somme des produits de la pyrolyse des différents constituants du bois considérés séparément [54, 57, 58]. Parmi ces produits, il y a généralement un résidu solide, le charbon. Quant aux autres produits, ils constituent une fraction volatile contenant des matières condensables (goudron et jus pyrolygneux) et d'autres non condensables (gaz).

Les résultats des analyses par Py-GC/MS du bois d'*Eucalyptus globulus* à différentes températures (300°C, 400°C, 500°C, 600°C) sont présentés sur les figures 1,2,3,4 successivement. Ces résultats montrent que, la température au quelle est soumis le bois influe considérablement sur la nature des composés volatils émis (**Tableau 1, 2, 3, 4**). A 300°C, se sont l'hémicellulose et une grande partie de la cellulose qui se décomposent en premier. Par contre, la lignine qui est le constituant, thermiquement le plus stable, sa décomposition commence à des températures assez élevées. A 600°C, on aura une dégradation complète du bois.

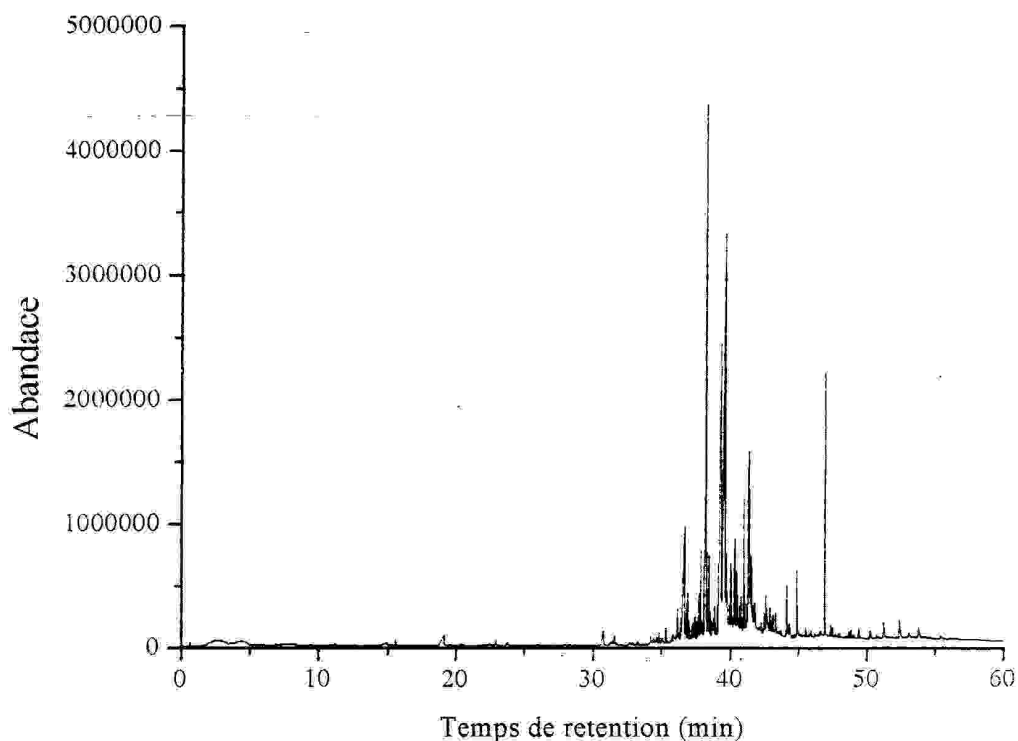


Fig. 1 : PY-GC-MS d'*Eucalyptus* à 300°C

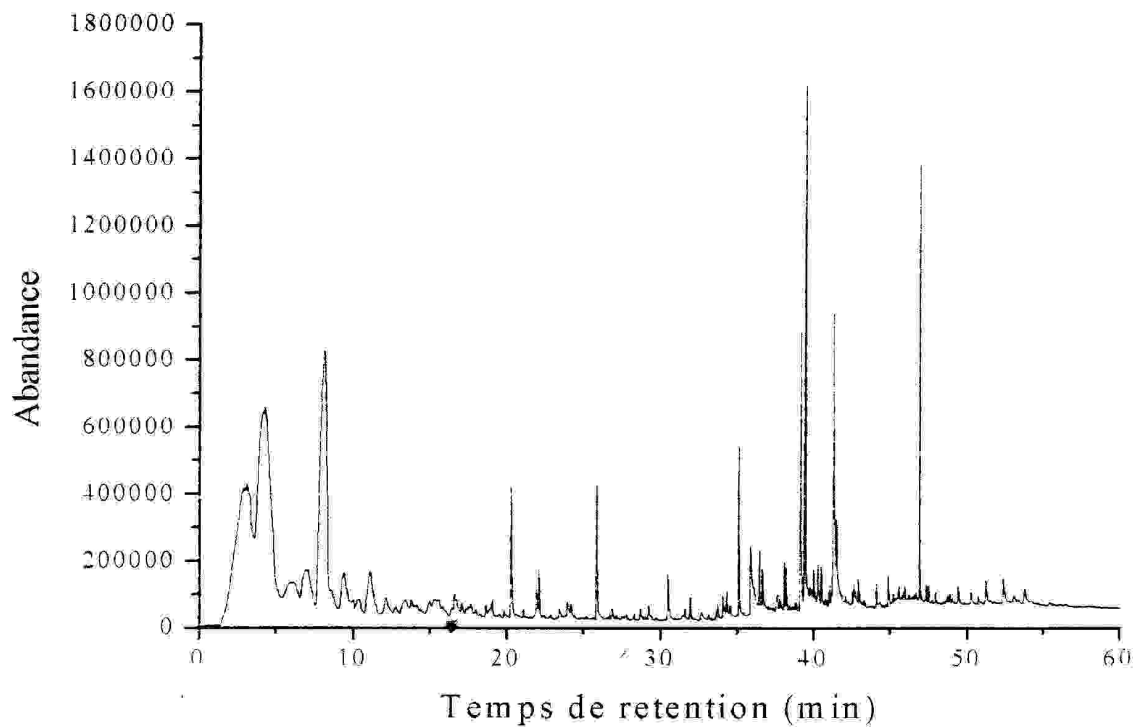


Fig. 2 : PY-GC-MS d'*Eucalyptus* à 400°C

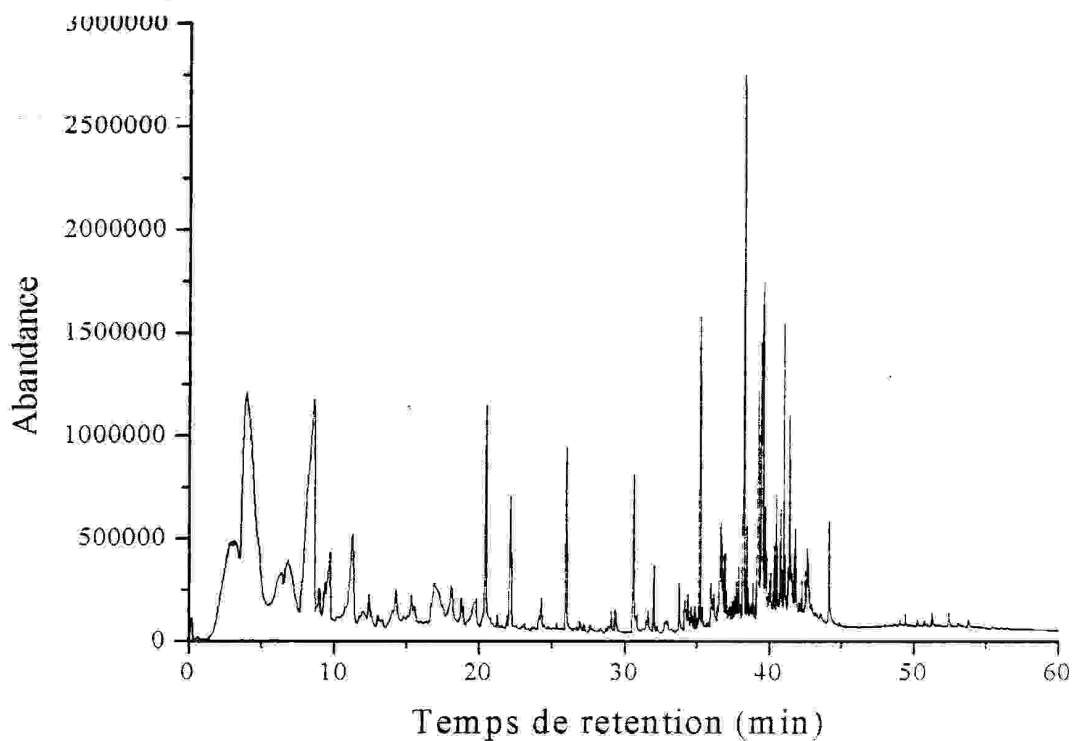


Fig. 3: PY-GC-MS d'*Eucalyptus* à 500°C

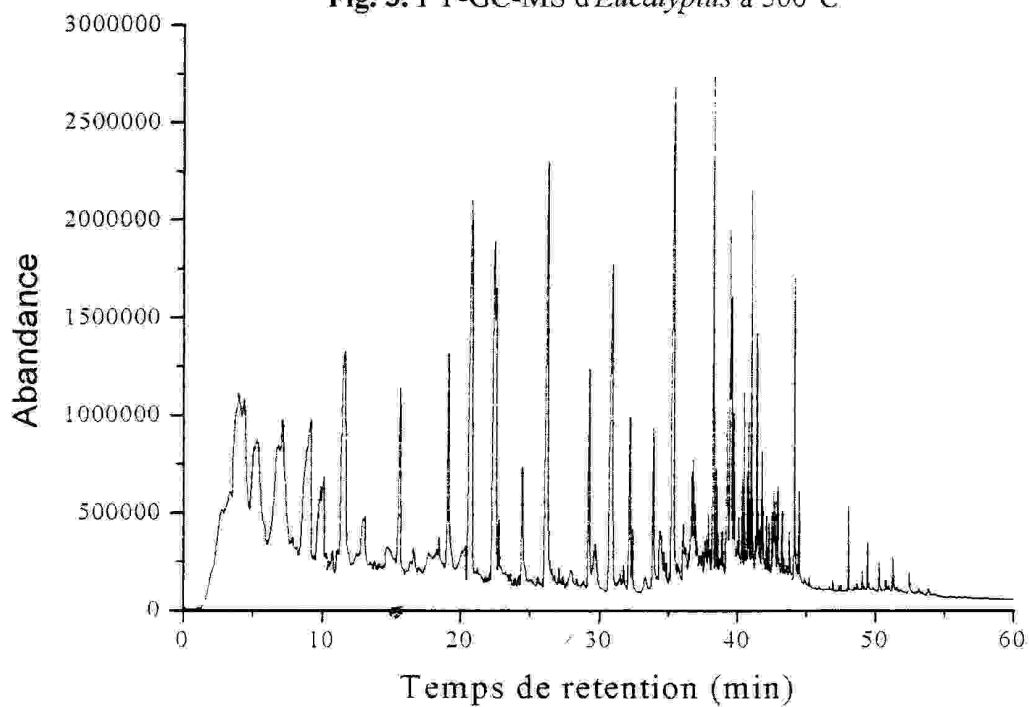


Fig. 4 : PY-GC-MS d'*Eucalyptus* à 600°C

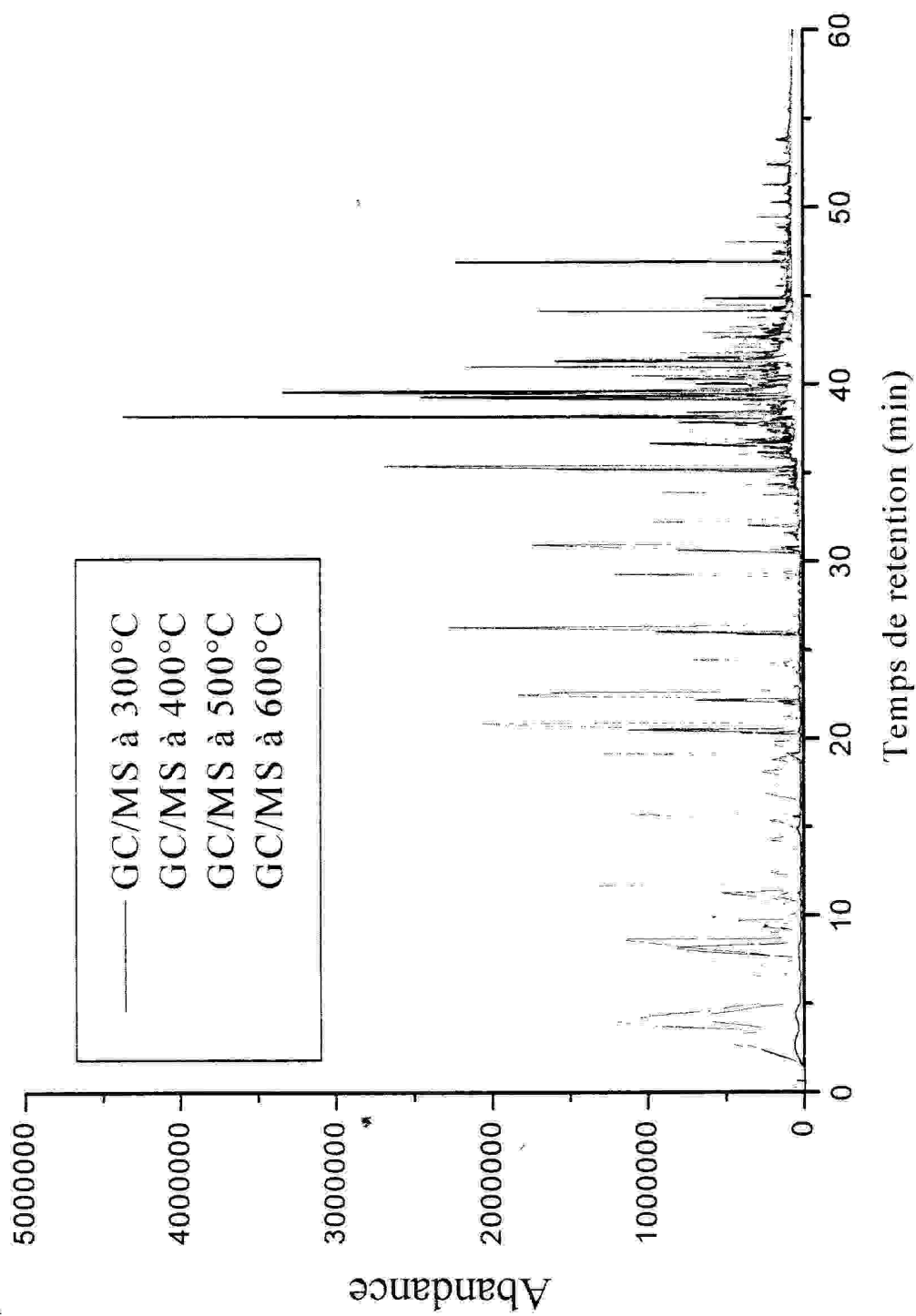
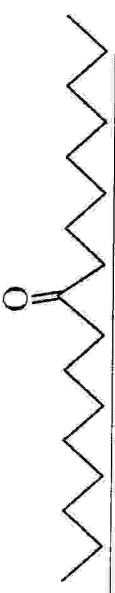

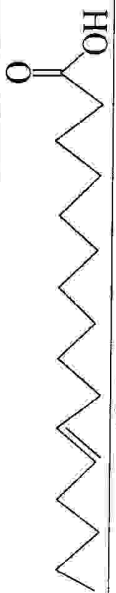
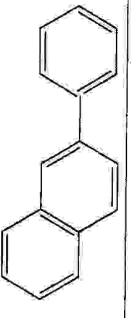
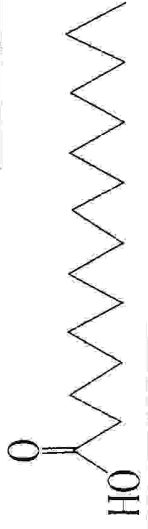
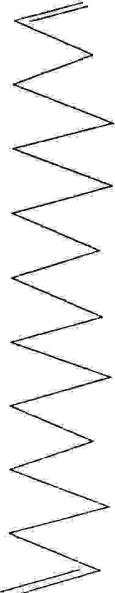


Fig. 5 : Superposition des PY-GC-MS d'*Eucalyptus globulus* ; à 300, 400, 500, 600°C

Tableau N°= 1

Les produits volatils de la pyrolyse de bois d'eucalyptus identifié par Py-GC-MS à 300° C.

N° de pic	Temps de retention (min)	Masse moléculaire	Composés	Structure	Origine
01	38.240	254	9-Heptadecanone		
02	38.529	268	Nonadecane		
03	39.231	254	(Z) Acide 11-hexadécénique		Extractive
04	39.419	204	2-phenyl Naphtalène		
05	39.616	256	n-Acide hexadécanoïque		Extractive
06	40.730	278	1,19-eicosadiène		

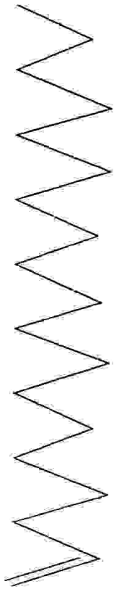
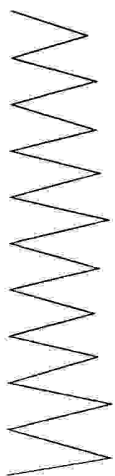
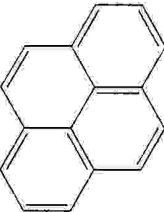
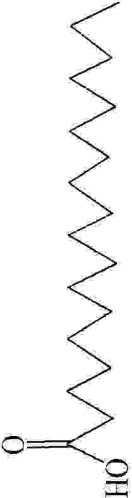
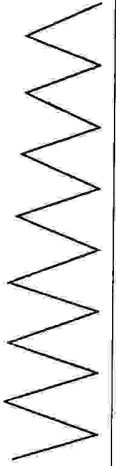
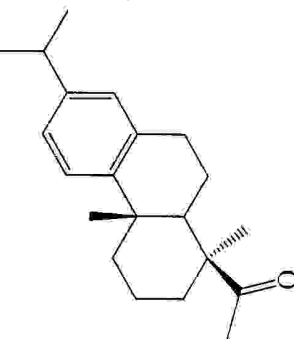
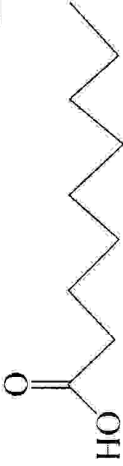
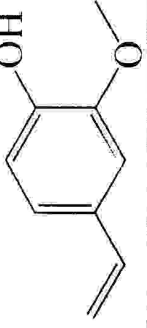
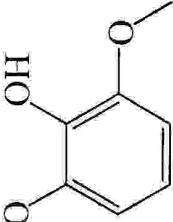
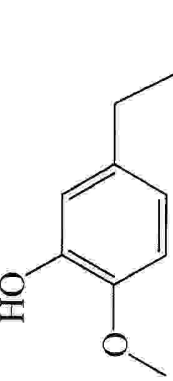
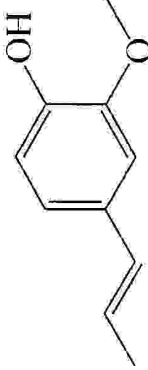
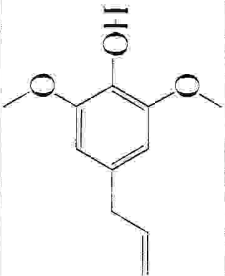
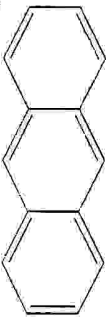

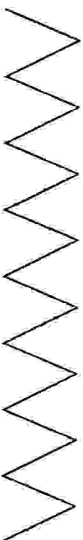
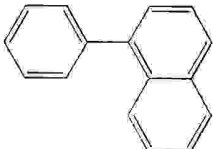

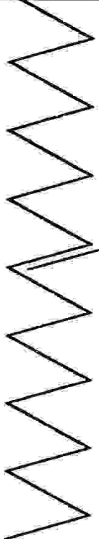
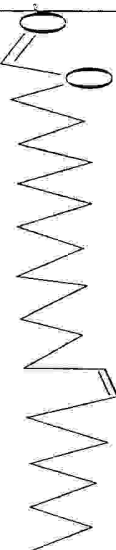
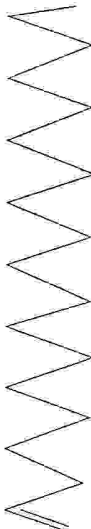
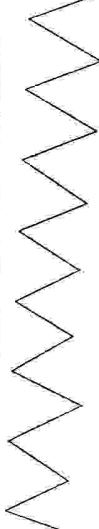

07	40.787	266	1-nonadecene		
08	40.847	296	Heptacosane		
09	41.055	202	Pyrene		
10	41.303	282	Acide octadecenoïque		Extractive
11	41.831	226	Hexadecane		
12	44.113	300	Acide-8, 11, 13-trien-15-oi-que, 13-isopropyl podocarpa		Hémicellulose

Tableau N°=2

Les produits volatils de la pyrolyse de bois d'eucalyptus identifié par Py-GC-MS à 400° C.

N ° de pic	Temps de rétention (min)	Masse moléculaire	composé	Structure	L'origine
01	19.291	158	Acide nanoïque		Extractive
02	20.306	150	2-methoxy-4-vinyl phenol		Lignine
03	21.960	154	2,6-dimethoxy Phenol		Lignine
04	22.119	164	3-allyl-6-methoxy phénol		Lignine
05	25.877	164	2-methoxy-4-[1-propenyl] Phénol		Lignine

06	35.099	194	2,6-dimethoxy-4-[2-propenyl]-Phenol		Lignine
07	36.468	178	Anthracene		
08	36.650	228	Acide tetradecanoïque		Extractive
09	37.035	254	Octadecane		
10	37.849	204	1-phényl Naphthalène		

11	38.052	242	Acide pentadécanoïque		Extractive
12	38.193	238	9-heptadécène		
13	38.270	266	(Z) 14-tricosényl formate		
14	38.433	266	1-nonadécène		
15	38.557	268	Nonadécane		
16	39.148	254	(Z) Acide 11-hexadécénoïque		Extractive

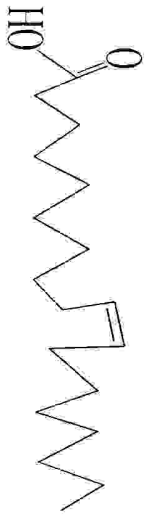
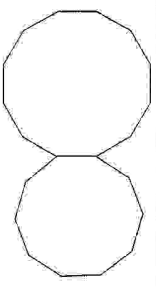
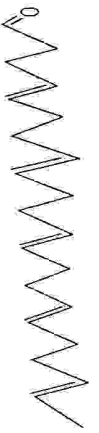
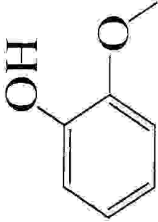
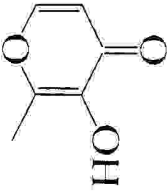
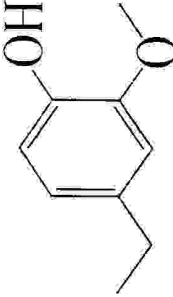
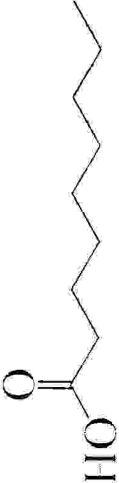
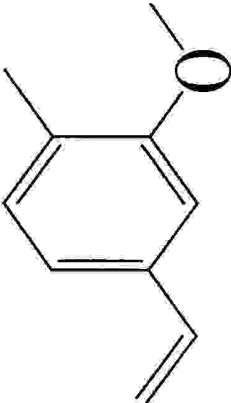
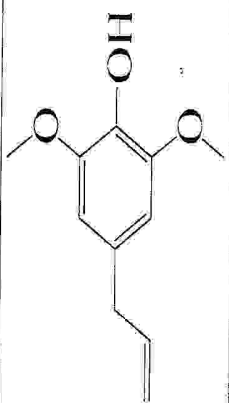
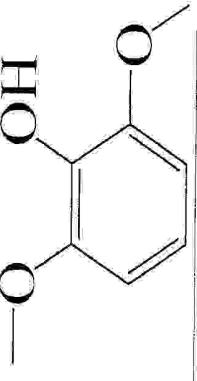
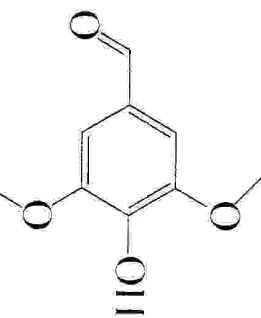
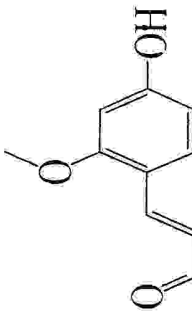
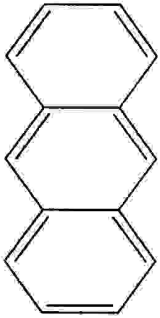
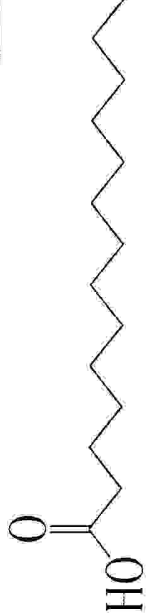
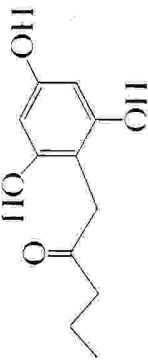

23	+1.284	282	(Z)Acide 9-Octadecenoïque		Extractive
24	+1.727	278	(Z)Bicyclo [10,8,0] eicasane		
25	+6.915	314	Docosa -2,6,10,14,18-pentaen-22-al		

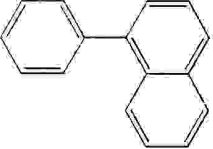
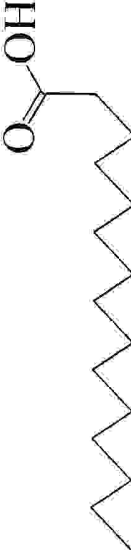
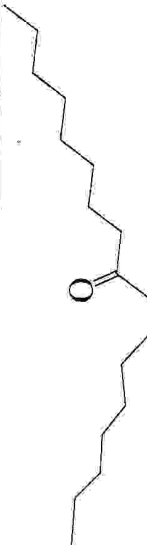
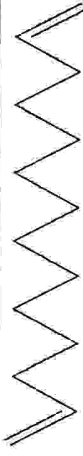

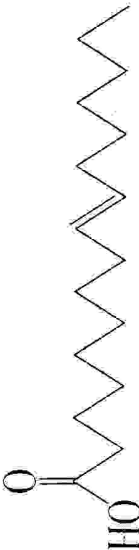
Tableau N°= 3

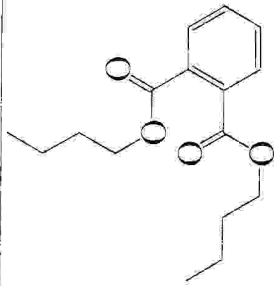
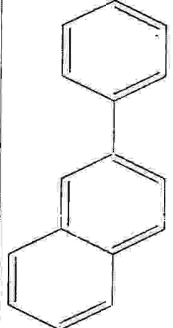
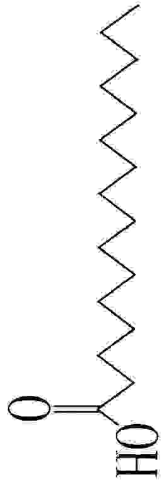
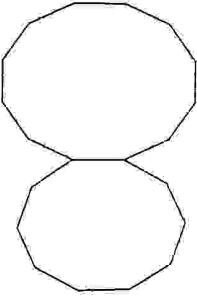
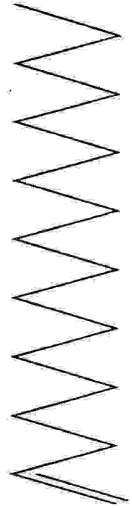
Les produits volatils de la pyrolyse de bois d'eucalyptus identifié par Py-GC-MS à 500° C.

N° de pic	Temps de retention(min)	Masse moléculaire	Composés	structure	Origine
01	11.284	124 *	2-methoxy Phénol		Lignine
02	12.390	126	3-hydroxy- 2-methyl- 4H- pyran -4-one		Cellulose
03	18.915	152	4-ethyl ,2-methoxy Phénol		Lignine
04	19.813	158	Acide nanoïque		Extractive

05	20.500	150	2-methoxy-4-vinyl phénol		Lignine
06	32.022	194	2,6-diméthoxy-4-[2-propényl] Phénol		Lignine
07	33.775	154	2,6- diméthoxy Phénol		Lignine
08	34.146	182	4-hydroxy-3,5-diméthoxy Benzaldéhyde		Lignine

09	35.220	194	2,6-diméthoxy-4-(2-propényl) Phénol		Lignine
10	35.954	178	4-hydroxy-2-méthoxycinnamaldehyde		Lignine
11	36.136	178	*		
12	36.4444	178	Anthracène		
13	36.649	228	Acide tétradécanoïque		Extractive
14	36.704	210	1-[2,4,6-trihydroxyphényl]-2- pétanone		
15	37.014	254	Octadécane		

16	37.865	204	1-phenyl Naphthalene		:
17	38.157	242	Acide pentadecanoïque		Extractive
18	38.244	*254	9-heptadecanone		
19	38.363	194	1,13-tetradecadiene		
20	38.458	266	1-nonadecene		
21	39.271	254	Acide 9-hexadécénoïque		Extractive

22	39.374	278	Dibutyl phthalate		
23	39.437	204	2-phenyl Naphthalene		
24	39.595	256	n-Acide hexadecanoique		Extractive
25	39.634	278	(Z) Bicyclo [10, 8, 0] eicosane		
26	39.713	252	1-octadecene		

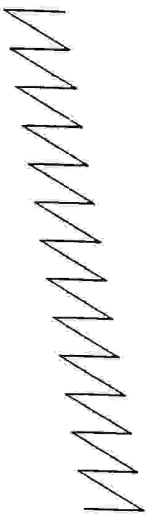
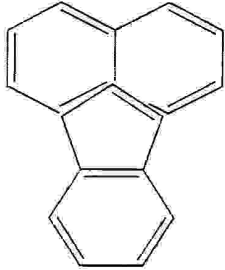
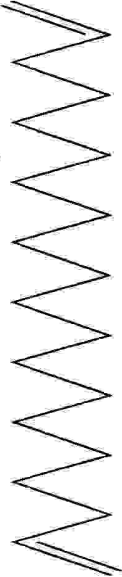
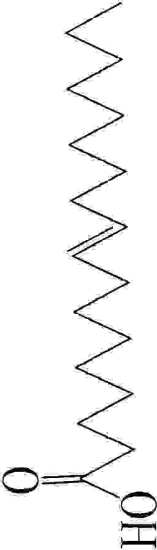
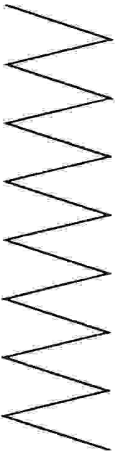
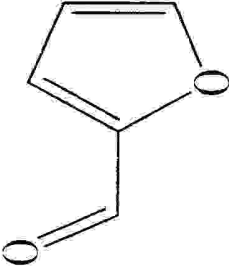
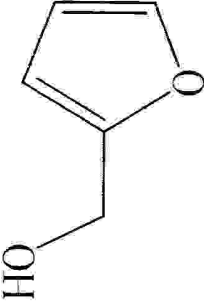
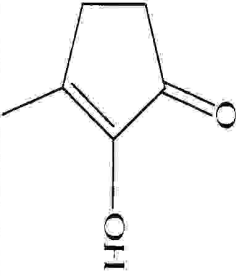
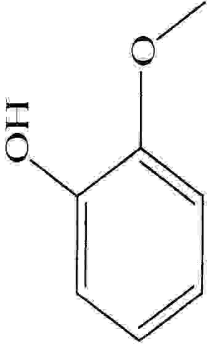
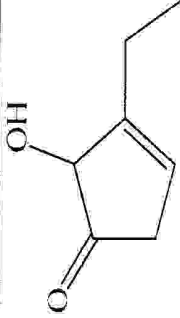
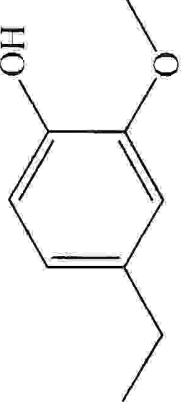
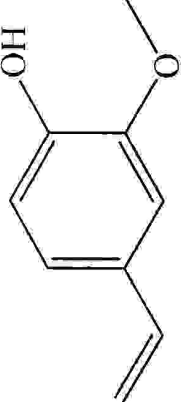
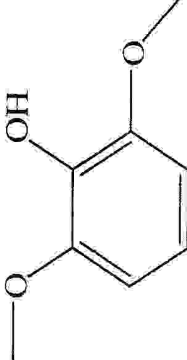
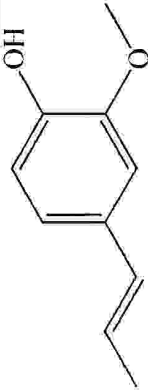
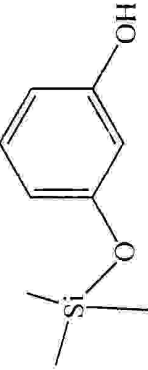
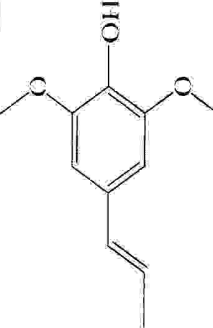
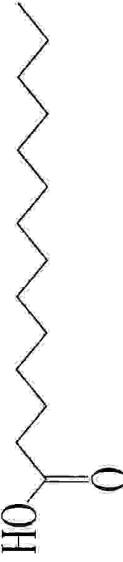
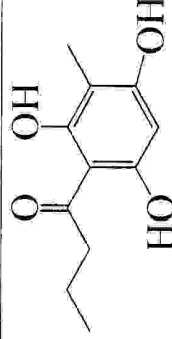
27	39.784	394	Octacosane		
28	40.329	202	Fluoranthene		
29	40.740	* 278	1,19-eicosadiène		I
30	41.308	282	Acide 9-octadécénoïque		Extractive
31	41.837	226	Hexadécane		

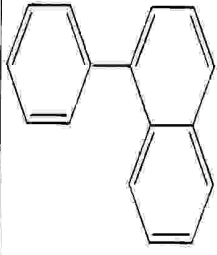
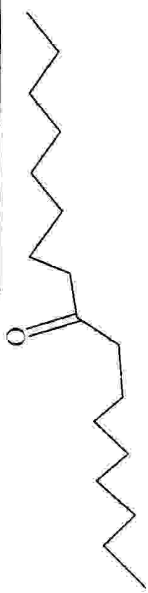
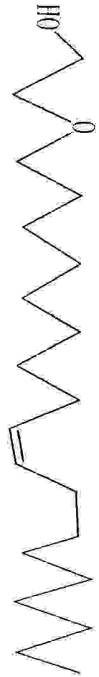
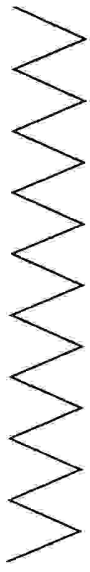
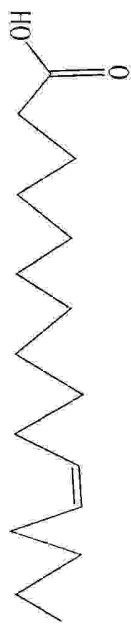
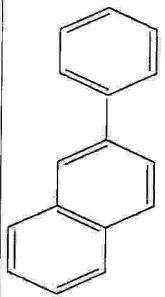
Tableau N°= 4

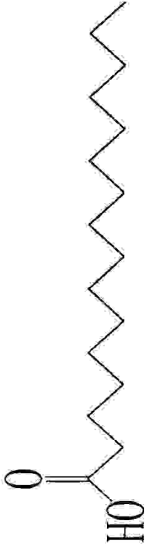
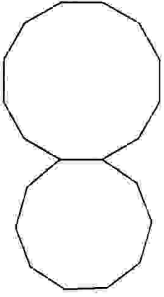

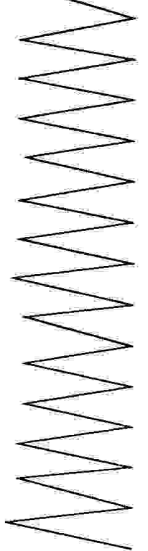
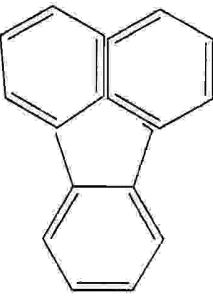
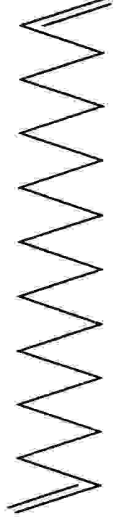
Les produits volatils de la pyrolyse de bois identifiés par Py-GC-MS à 600°C

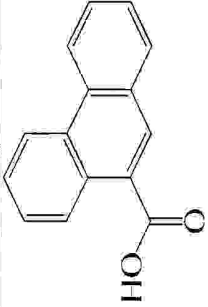
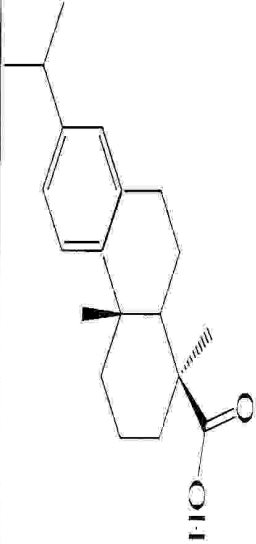
N°= de pic	Temps de rétention (min)	Masse moléculaire	Composés	Structure	Origine
01	40.406	96	furfural		Cellulose
02	5.227	98	2-furanmethanol		Cellulose
03	10.005	112	2-hydroxy-3-methyl, 2-cyclopentan-1-one		Cellulose

04	11.648	124	2-methoxy Phénol		Lignine
05	13.069	126	3-ethyl-2-hydroxy, 3-cyclopenten-1-one		Cellulose
06	19.150	152	4-ethyl-2-methoxy Phénol		Lignine
07	20.860	150	2-methoxy-4-vinyl phénol		Lignine
08 09	22.474 22.539	154	2,6-diméthoxy Phénol		Lignine

10	24.456	164	2-methoxy-4-[1-propenyl] Phénol		Lignine
11	26.265				
12	29.258	182	3-[(triméthyl silyl) oxy] Phenol		Interaction verre - bois
13	35.409	* 194	2,6-diméthoxy-4-[1-propenyl] Phénol		Lignine
14	36.681	228	Acide tétradécanoïque		Extractive
15	36.831	210	1-[2, 4,6-trihydroxy, 3-méthoxy phényl] 1-butanone		

16	37.881	204	1-phenyl Naphthalène		
17	38.276	254	9-heptadecanone		
18	38.379	* 312	(Z)- 2-[9-octadecenyloxy] Ethanol		
19	38.544	268	Nonadecane		
20	39.231	254	(Z)Acide 11-hexadecenoique		Extractive
21	39.453	204	1-phenyl Naphthalène		

						Extractive
22	39.571	256	n-Acide hexadecanoïque			
23	39.642	278	(Z)-Bicyclo [10, 8,0] eicosane			
24	39.705	252	1-octadécène			
25	39.784	394	Octacosane			
26	40.493	202	Fluoranthène			
27	40.748	278	1,19-eicosadiène			

34	43,251	222	Acide 1-phenanthrenecarboxylique		
35	44,135	300 *	Acide 13-isopropyl, podocarpa-8, 11, 13-trien-15- oïque		Hémicellulose

III.3.2. L'analyse thermogravimétrique

III. 3.2.1. La thermogravimétrie d'*Eucalyptus globulus* sous azote et sous air

Dans la figure 6, sont illustrées les thermogrammes du bois d'*Eucalyptus globulus*, sous azote et sous air.

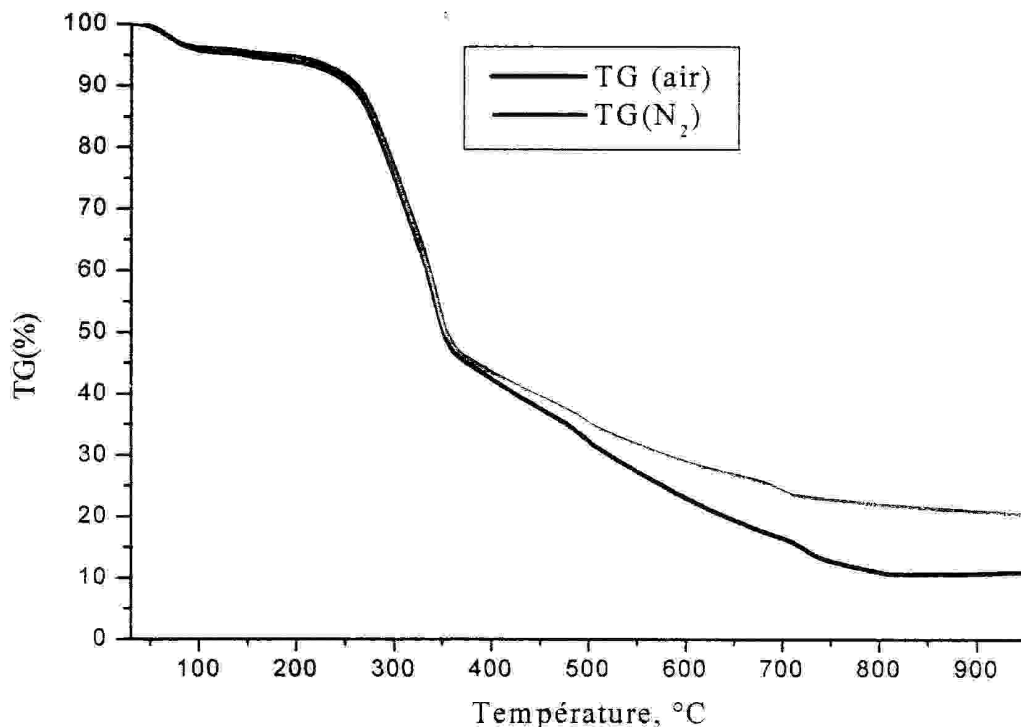


Fig. 6: TG d'*Eucalyptus globulus* sous air et sous azote

Les deux courbes ATG sont identiques entre 30°C-387°C. A partir de 387°C, les effets de air sont significatifs et plus précisément sur la quantité de la masse résiduelle. L'oxydation de la matière organique diminue considérablement le taux résidu. L'oxydation complète du bois nous permet de calculer la quantité de la matière inorganique. D'après les courbes ATG de la figure 1, nous constatons que, le résidu passe de 20,87% sous azote à 10,8% sous air (Tableau 5). Donc, la quantité de la matière carbonneuse contenu dans le bois est de 10,07%.

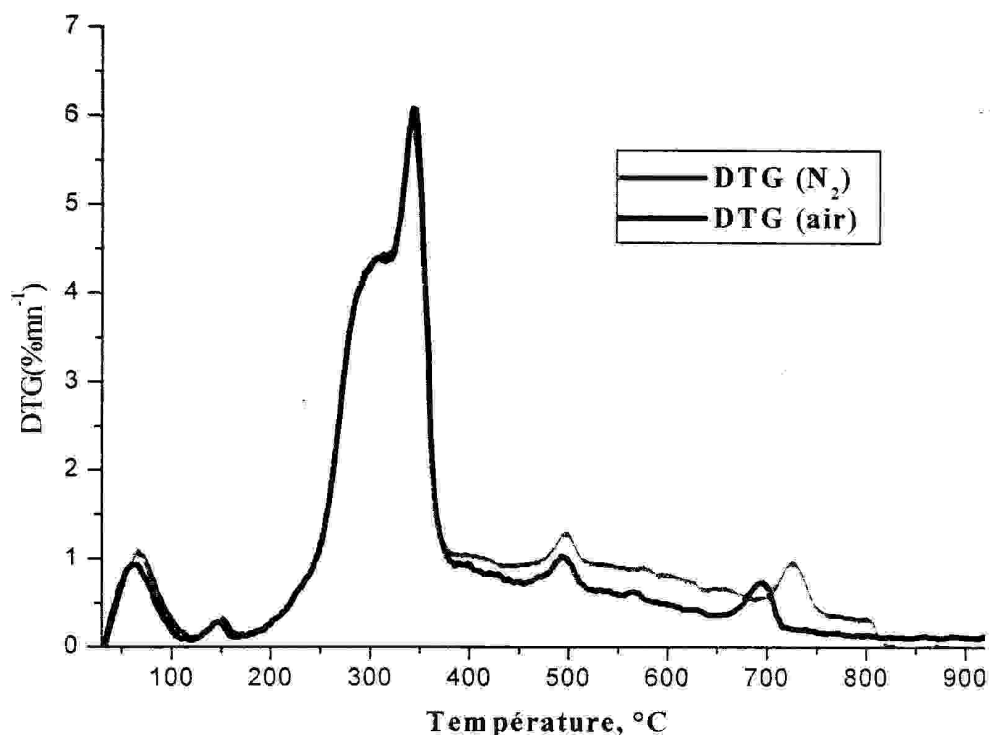


Fig. 7: DTG d'*Eucalyptus globulus* sous air et sous azote

Les courbes dérivées DTG du bois d'*Eucalyptus globulus*, sous air et sous azote sont très similaires (Fig. 7), ce qui implique que, la dégradation thermique du bois passe par les des étapes ressemblants. La première étape commence à 30°C et se termine vers 119°C. Cette étape correspond à l'évaporation de l'humidité. Le deuxième domaine de variation se situe entre 171 et 383°C. Ce domaine est le important, car il correspond à la dégradation thermique des constituant principaux du bois. D'après les courbes DTG, on constate que, le deuxième domaine comprend deux étapes, la première étape située dans le domaine de température 171-317°C est associée à la dégradation de l'hémicelluloses. Par contre la deuxième étape comprise entre 317 et 383 est associée à la dégradation de la cellulose et une grande partie de la lignine [81].

Les courbes DTG de la figure 7, montrent l'existence d'autres changements de moins d'importance. Ce, située entre 125°C et 161°C est attribuée aux produits volatils. Ces produits sont principalement, l'eau, l'acide acétique, formique et le méthanol [81]. Les changements situés à 458-520°C et à 651-760°C sont attribués à la volatilisation de produits siliconés. Ces produits se forment à haute température par l'intermédiaire des réactions entre les produits de dégradation du bois et des traces du silicium du creuset.

III. 3.2. 2. La thermogravimétrie du polytetrafluoroethylene (PTFE)

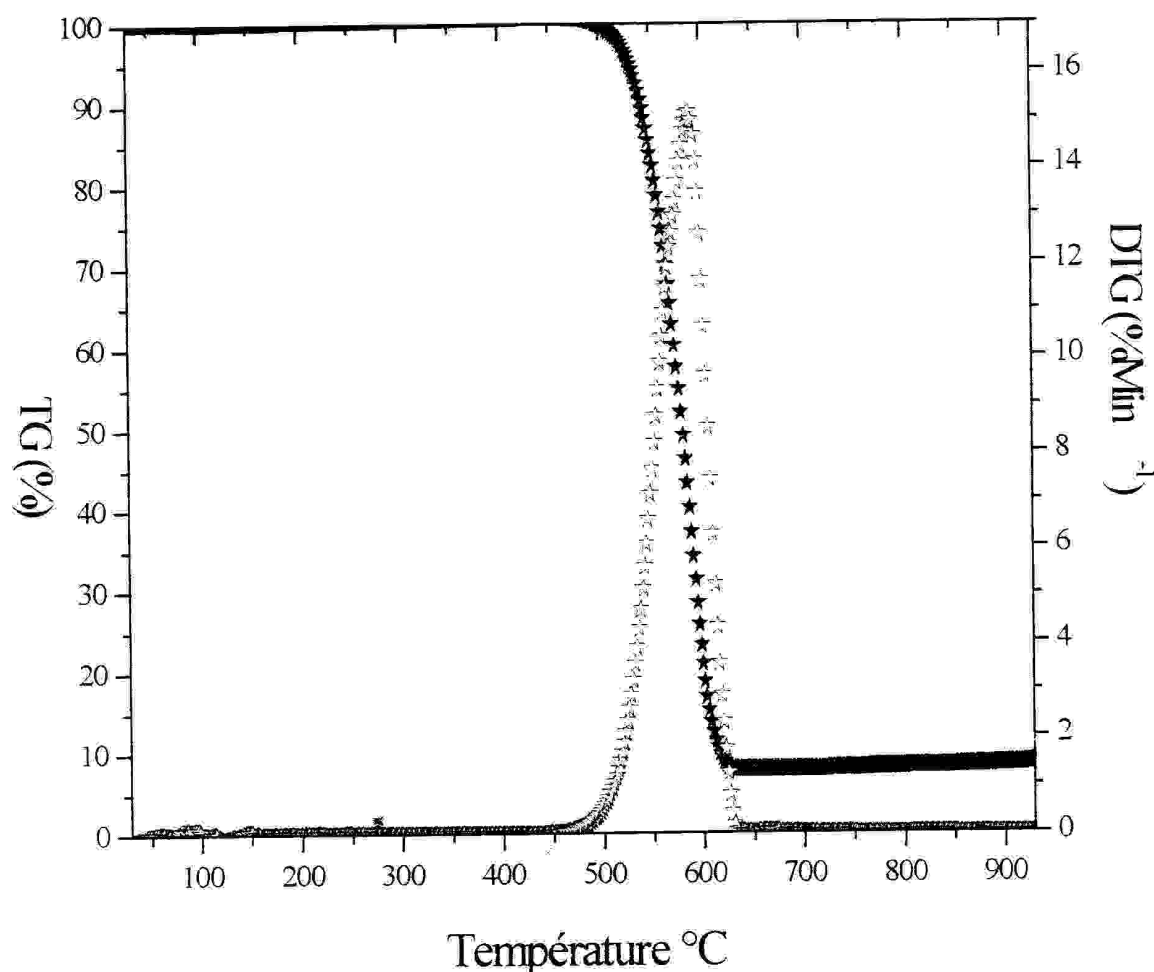


Fig. 8 : Courbes TG et DTG de PTFE sous azote

L'analyse thermogravimétrique de PTFE montre que, la température de sa dégradation thermique est très élevée, elle commence vers 487°C et se termine vers 630°C (Fig. 8). L'origine de cette stabilité thermique est due à l'électronégativité de l'atome de fluor, qui offre à la liaison C-F une force très importante. Le produit principal de la dégradation est le monomère, le tétrafluorométhane (CF₄), avec une faible quantité de HF et le hexafluoropropène (C₃F₆). L'étape initiale de la décomposition est la dépolymérisation de polymère [82].

La dépolymérisation du polytétrafluoroéthylène peut également donner d'autres produits fluorés tels que, le hexafluoropropylène (HFP), octafluorocyclobutane (OFCB) et iso-octafluorobutylène. Ces composés ayant une importance dans la production d'autres polymères fluorés [83]. L'octafluorocyclobutane est utilisé en médecine comme propulseur inoffensif, et dans l'industrie alimentaire comme agent moussant. Le HFP peut être utilisé comme produit intermédiaire dans la préparation de l'oxyde perfluoropropylène, perfluoroacétone. Le schéma général et le mécanisme de la dépolymérisation de PTFE sont représentés dans la figure 9.

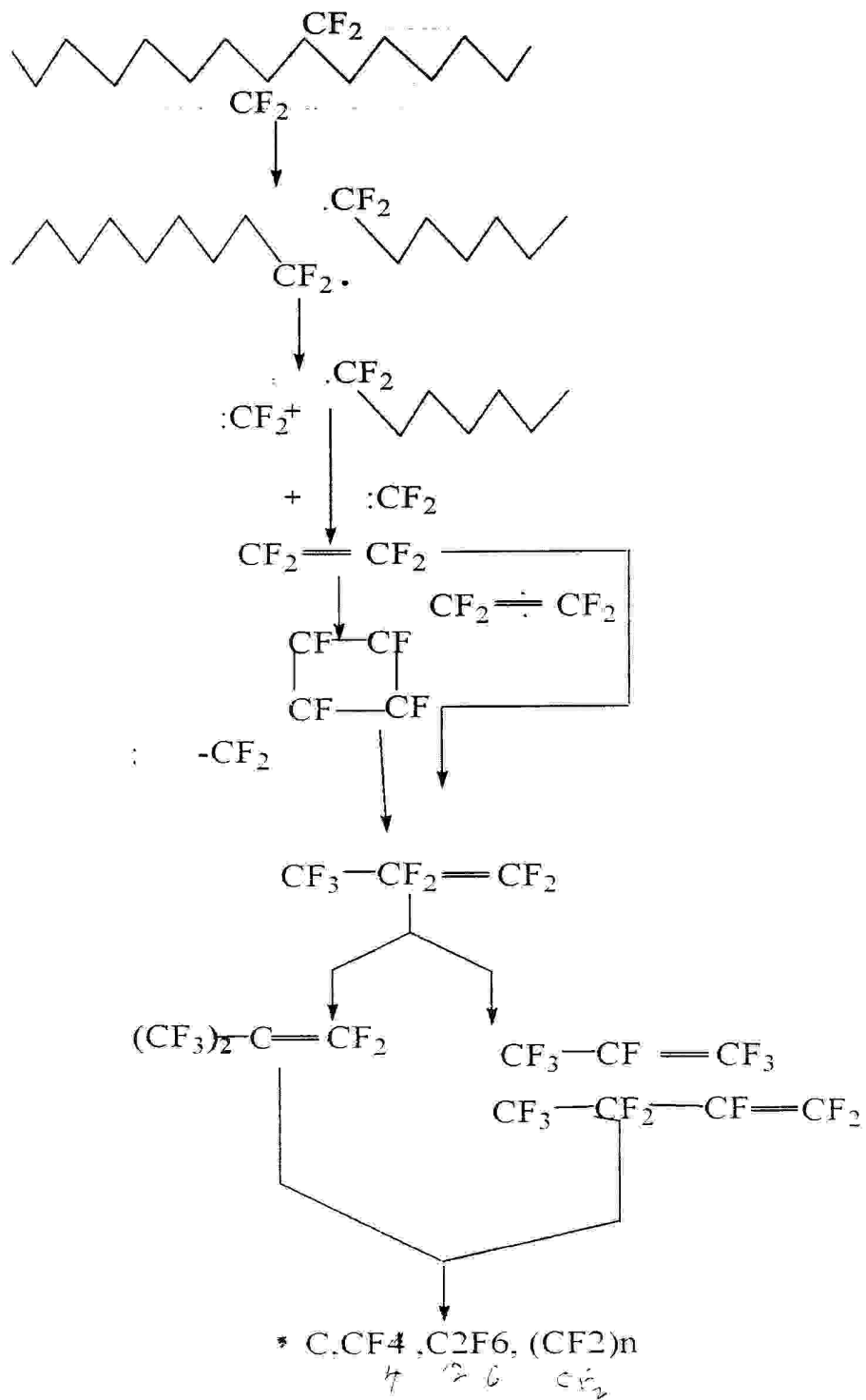


Fig. 09 : Mécanisme de la dégradation thermique du PTFE

III. 3.1. 1. La thermogravimétrie des mélanges (Bois/PTFE)

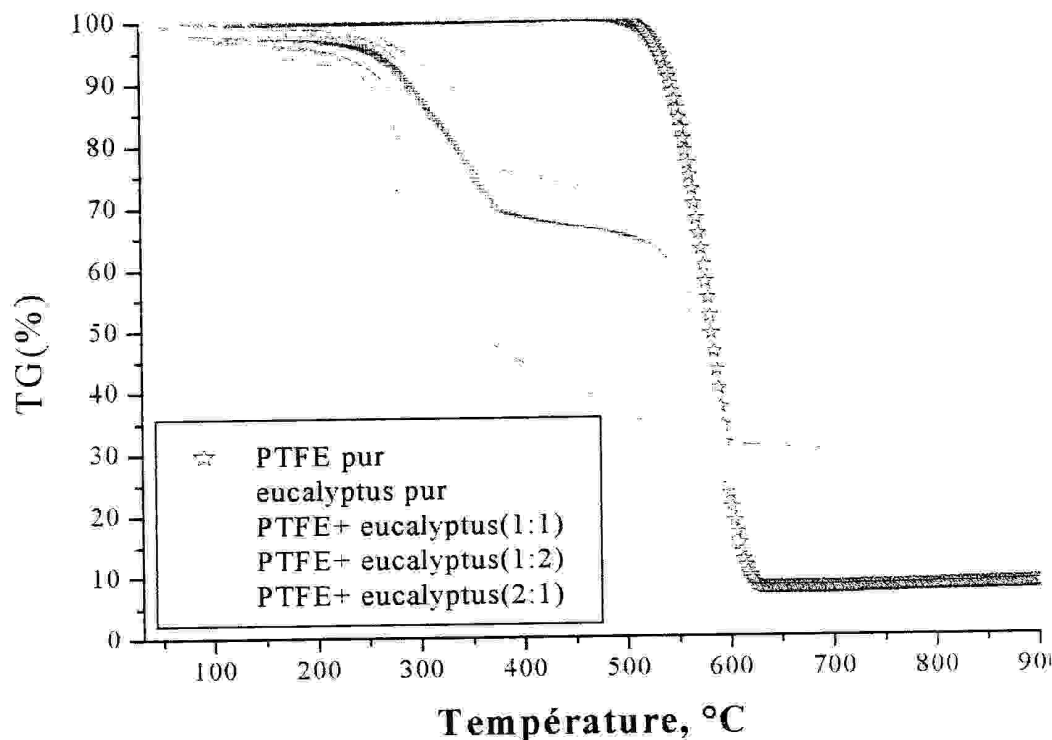


Fig. 10: TG d'*Eucalyptus globulus*, du PTFE et leurs mélanges, sous azote

Les analyses thermogravimétriques d'*Eucalyptus globulus* mélangé avec le PTFE à différentes proportions (1:1, 1:2, 2:1) et sous atmosphère inerte (azote) sont présentées dans la figure 10. La comparaison de ces courbes, montre une différence significative du taux de résidu. Ce dernier varie dans le sens de l'augmentation de la quantité du bois (tableau 5).

Tableau 5 : Taux du résidu des matériaux pyrolysés

Matériau	Résidu, %
PTFE (N₂)	8.43
Eucalyptus (air)	10.80
Eucalyptus (N₂)	20.87
Eucalyptus+ PTFE (1:2)	11.60
Eucalyptus+ PTFE (1:1)	20.24
Eucalyptus+ PTFE (2:1)	29.34

Les courbes de vitesse de la dégradation du bois d'*Eucalyptus*, et de ses mélanges avec le PTFE dans proportions (1:1, 1:2, 2:1) sont représentées dans les figures (11-14) respectivement. A partir de ces courbes, on remarque que la température au maximum de dégradation du PTFE est influencée par l'addition du bois, dans le sens de la diminution. Donc, on peut conclure que le bois rend le polymère moins résistant à la chaleur.

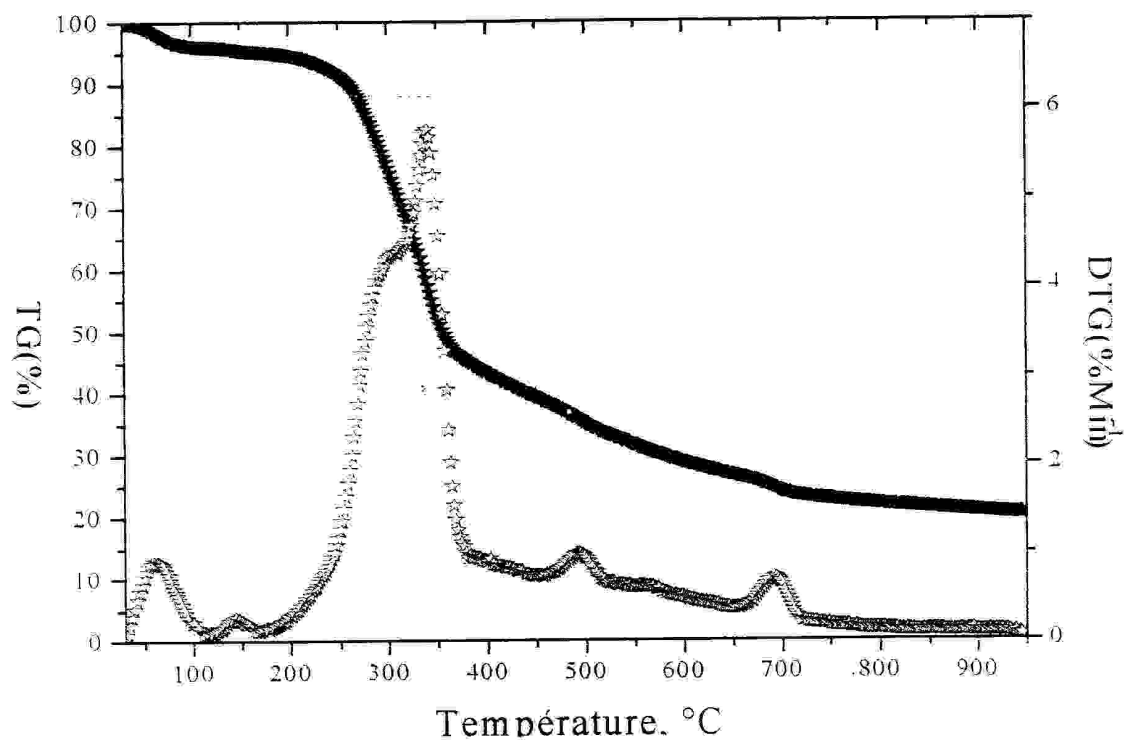


Fig. 11 : Courbes TG et DTG d'*Eucalyptus globulus* sous azote

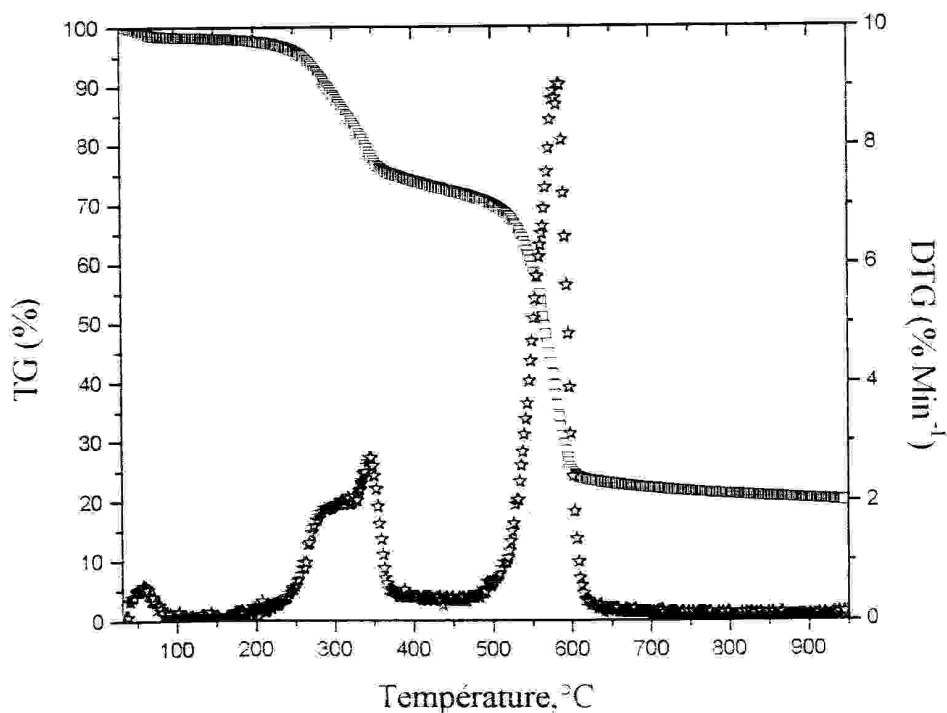


Fig. 12: Courbes DTG et TG d'*Eucalyptus*+PTFE (1:1) sous azote

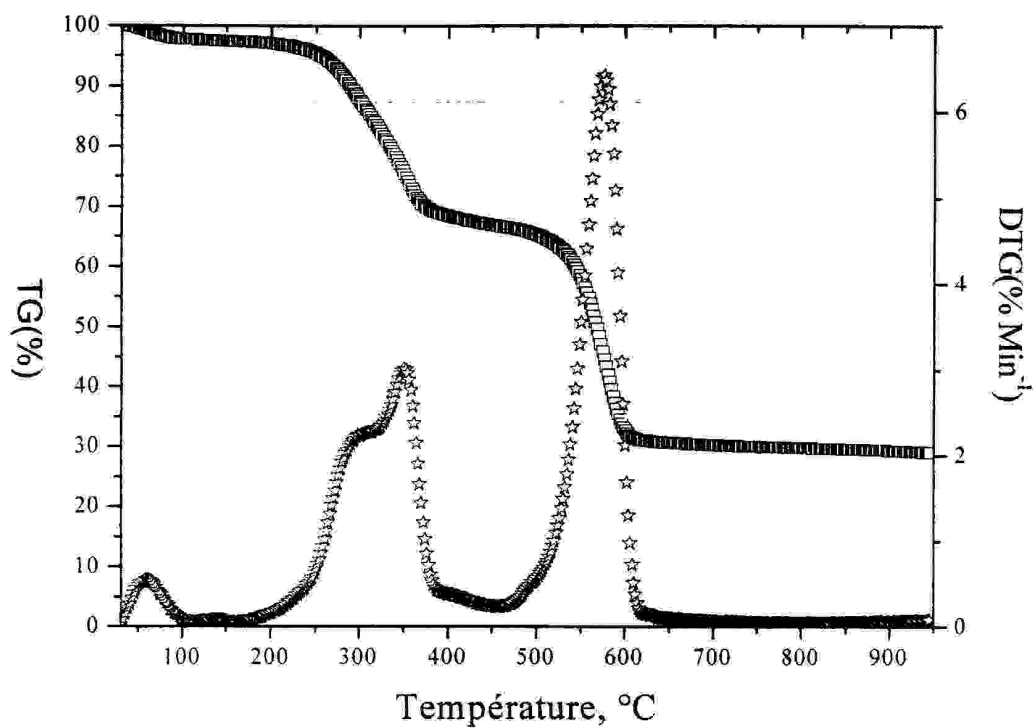


Fig. 13: Courbes TG et DTG d'*Eucalyptus*+PTFE (1:2) sous azote

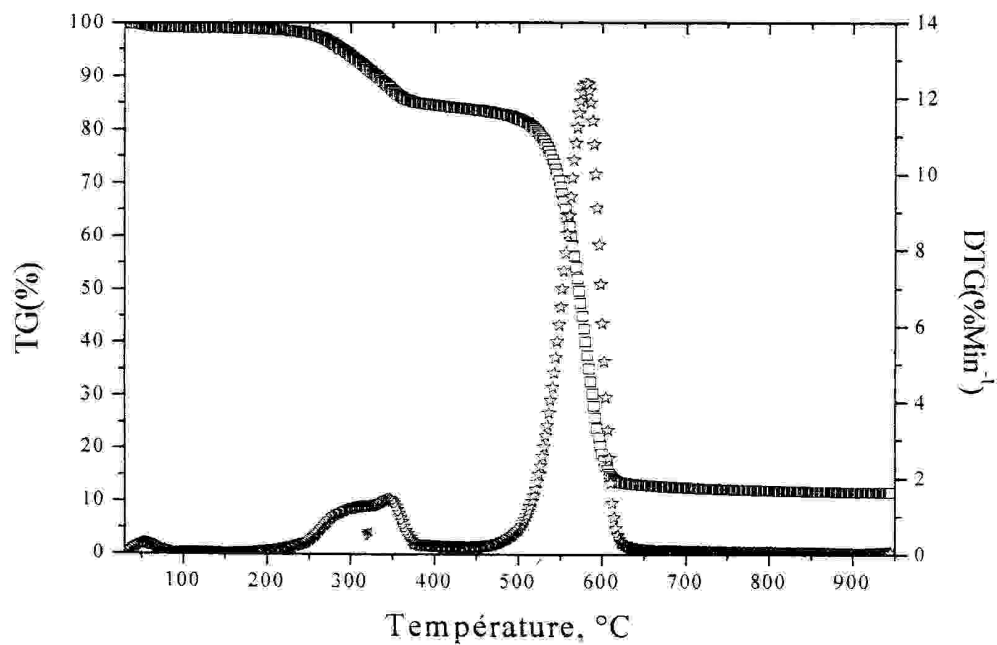


Fig. 14: Courbes TG et DTG d'*Eucalyptus*+PTFE (2:1) sous azote

Tableau 6: Les vitesses de la dégradation des matériaux

Caractéristiques Matériau	Température de maximum de dégradation T_{max} (°C)		
	PTFE	/	/
Eucalyptus	302	340	/
Eucalyptus +PTFE (1:1)	294	344	584
Eucalyptus + PTFE (1:2)	298	350	576
Eucalyptus+ PTFE (2:1)	292	346	580

III. 3.2.L'étude cinétique

Généralement, il est difficile de déterminer les paramètres cinétiques par les méthodes isothermiques. A ce propos, d'autres méthodes dynamiques sont utilisées pour résoudre ce problème. Ces méthodes basées sur les données thermogravimétriques, sont appliquées à l'étude cinétique de la décomposition thermique des polymères [84]. L'une de ces méthodes, est celle de Freeman et Carroll [85]. Soit un réactif **P**, sa décomposition thermique produit un solide **S** et un gaz volatil **G** selon la réaction :



L'expression générale de la vitesse de cette réaction est comme suit :

$$d\alpha/dt = A e^{-E_a/RT} (1-\alpha)^n \quad (02)$$

A : facteur pré-exponentiel

E_a : énergie d'activation

α est le taux de conversion de P, il est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty}$$

w_0 = masse initiale

w_t : masse à temps t

w_∞ : masse à la fin de la réaction

On introduit le logarithme népérien sur l'équation (02), on obtient:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln (1-\alpha) \quad (03)$$

L'équation 03 appliquée a deux points différents sur les courbes TGA et DTG donne l'expression suivante :

$$\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{E_a}{R\Delta(1/T)} + n \Delta \ln (1-\alpha) \quad (04)$$

Si l'intervalle de la température réciproque $\Delta (1/T)$ est bien choisi (constant), en traçant la variation de $\Delta \ln (d\alpha / dt) / \Delta \ln (1-\alpha)$ en fonction de $[\Delta (1/T) \Delta \ln (1-\alpha)]$, on peut calculer l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation.

Les paramètres cinétiques de la dégradation thermique de polytetrafluoroethylene mélangé avec le bois d'*Eucalyptus* avec les différentes proportions, sont déterminés par la méthode de Freeman et Carroll. Les tracées des courbes $\Delta \ln (d\alpha / dt) / \Delta \ln (1-\alpha)$ en fonction de $[\Delta (1/T) \Delta \ln (1-\alpha)]$ sont représentés dans les Figure (15, 16, 17, 18), et les résultats des calculs sont rassemblés dans le Tableau 7.

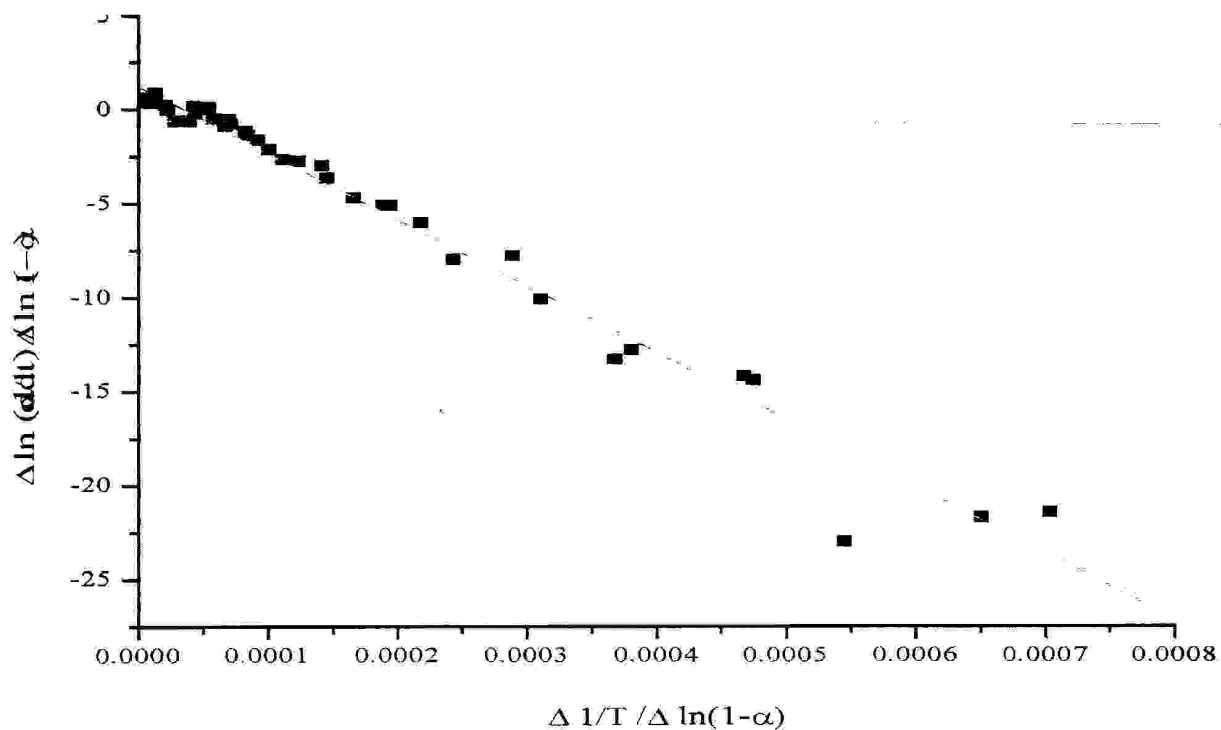


Fig. 15: Variation de $\Delta \ln(d\alpha/dt) / \Delta \ln(1-\alpha)$ en fonction de $\Delta 1/T / \Delta \ln(1-\alpha)$, cas du PTFE pur

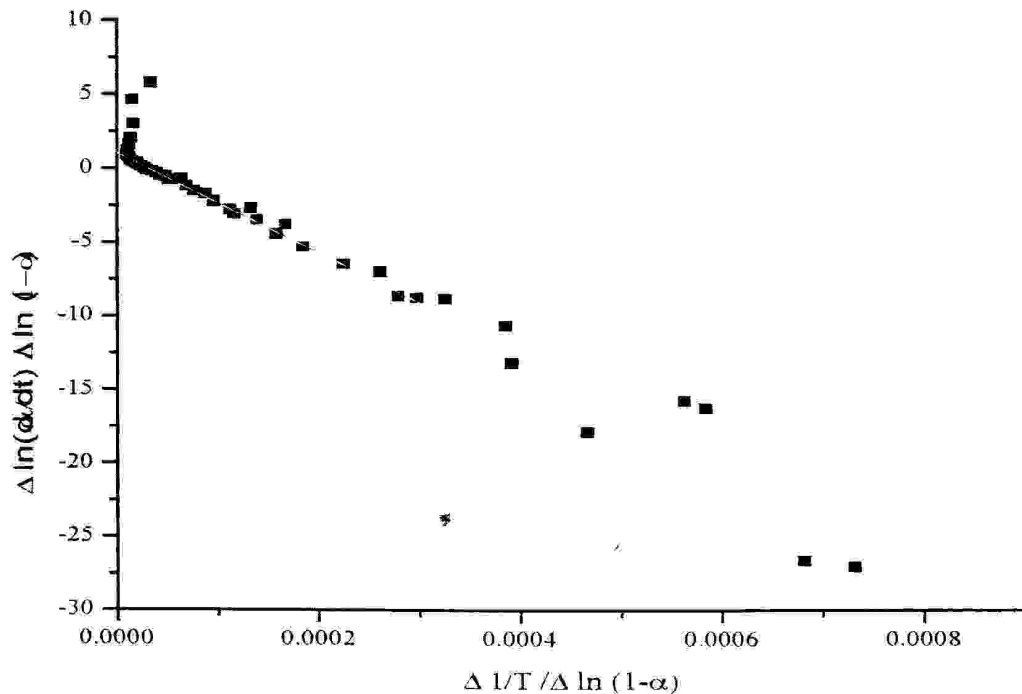


Fig. 16: Variation de $\Delta \ln(d\alpha/dt) / \Delta \ln(1-\alpha)$ en fonction de $\Delta 1/T / \Delta \ln(1-\alpha)$, cas mélange PTFE-Bois (2:1)

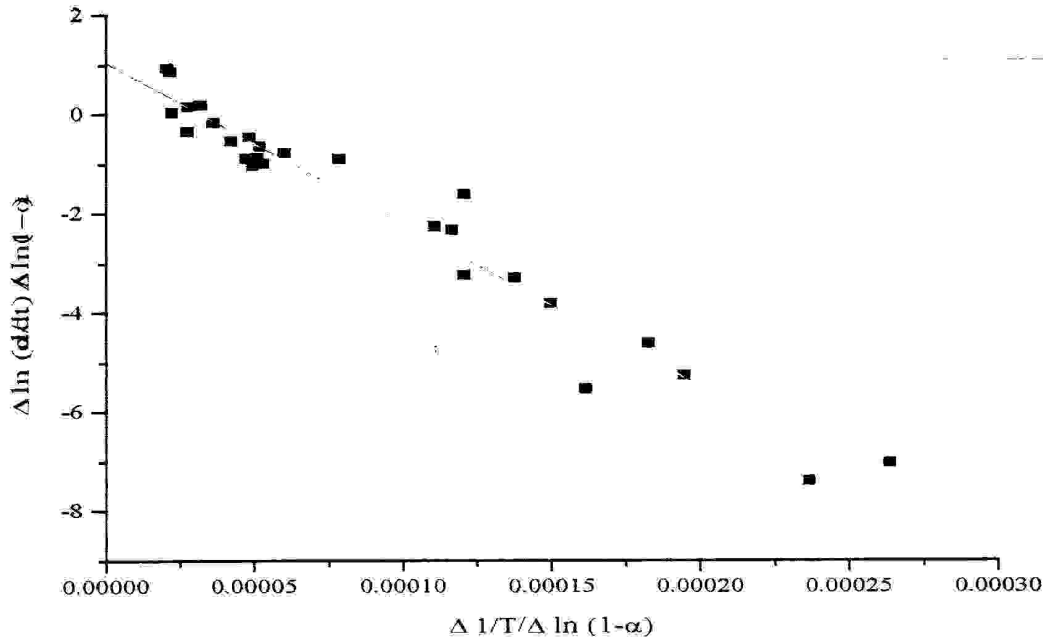


Fig. 17: Variation de $\Delta \ln(d\alpha/dt)/\Delta \ln(1-\alpha)$ en fonction de $\Delta 1/T/\Delta \ln(1-\alpha)$, cas du PTFE-Bois(1:1)

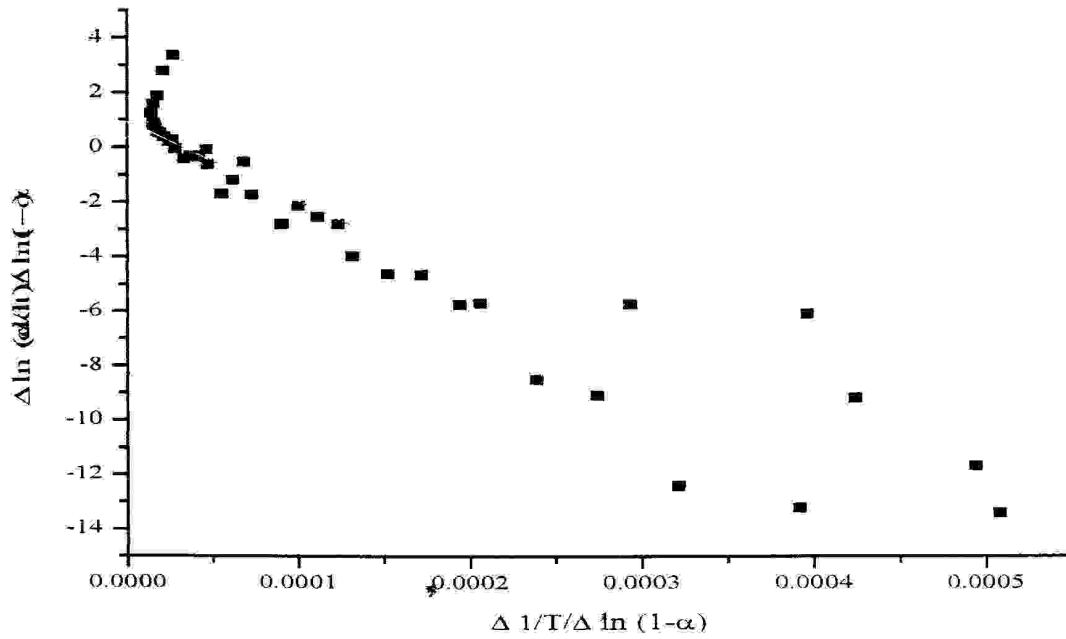


Fig. 18: Variation de $\Delta \ln(d\alpha/dt)/\Delta \ln(1-\alpha)$ en fonction de $\Delta 1/T/\Delta \ln(1-\alpha)$, cas du PTFE-Bois(1:2)

Tableau 7: Les paramètres cinétiques du PTFE et ses mélanges avec l'Eucalyptus

Paramètres cinétiques	R²	n	E_a
Matériau			
PTFE	0.97	1.20	294
PTFE + Eucalyptus (2 :1)	0.91	1.04	283
Eucalyptus+PTFE (1:1)	0.95	1.04	271
PTFE +Eucalyptus (1 :2)	0.87	0.93	244

R²: coefficient de détermination

n : ordre de réaction

E_a : énergie d'activation (kJ/mol)

D'après les résultats du tableau 7, on remarque que l'énergie d'activation du polymère PTFE diminue considérablement avec la quantité du bois rajouté. Ce qui implique que, le polymère perd de sa résistance à la chaleur et sa réaction de décomposition sera très rapide. Ces conclusions sont confirmées par la valeur de l'ordre de réaction. Ce dernier diminue au fur et à mesure que la quantité du bois augmente et tend vers un ordre simple égale à un (01).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de chimie et d'application de l'université de Metz –France –, il est consacré à la valorisation du bois, type *Eucalyptus globulus*, en présence d'un autre polymère (le polytetrafluoroethylene PTFE), par le procédé de pyrolyse lente.

La cinétique de la dégradation a été suivie par la méthode d'analyse thermogravimétrique(ATG). Les données thermogravimétriques obtenues sont exploitées pour la détermination des paramètres cinétiques du PTFE pur et mélangé au bois, en utilisant la méthode de Freeman et Carroll .

Les résultats obtenus, montrent que le bois se dégrade entre 200-400 °C. D'après l'analyse PY-GC-MS du bois d'*Eucalyptus globulus* à différentes températures, on constate que les produits issus de la pyrolyse sont très nombreux et variés.

La dégradation du PTFE est influencée par l'addition du bois. Plus la quantité du bois augmente, plus le polymère perd de résistance aux effets de la chaleur. Ces constatations sont confirmées par une diminution de l'énergie d'activation et de l'ordre de la réaction du PTFE.

ANNEXE

Annexe

La liste des symboles utilisés

A : facteur pré-exponentiel

E_a : énergie d'activation

α est le taux de conversion

w_0 = masse initiale

w_t : masse à temps t

w_∞ : masse à la fin de la réaction

R^2 : coefficient de détermination

n : ordre de réaction

E_a : énergie d'activation (kJ/mol)

La liste des abréviations utilisées

(ATG) : L'analyse thermogravimétrie

(DTG) : L'analyse thermogravimétrie différentiel

(PTFE) : Polytetrafluoroethylene

(HFP) : hexafluoropropylène

(OFCB) : octafluorocyclobutane

(Py-GC/MS) : pyrolyse – chromatographe en phase gazeuse/ spectroscopie de masse.

La bibliographie

La bibliographie

- [01] D .O. Hall., «Biomass for Energy in Developing Countries», Pergamon Press, Oxford (1982).
- [02] M. Jean., « La biomasse –énergie », pp 2.5.11, M E CA 2004.
- [03] A.Blazej and M.Kosik., « Phytomass. A raw Materials for Chemistry and Biotechnology », Ellis Horwood, Chichester (1993).
- [04] S.Sofer and O.R.Zaborsky., « Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels », Plenum Press, New York (1981).
- [05] T. H.Pépin., « Energies Renouvelables et Cogénération pour le Développement Durable en Afrique », pp 2-17.
- [06] Z.V.Rolando., «Pyrolysis of biomass, Rapid pyrolysis at high temperature, Slow pyrolysis for active carbon preparation», department of chemical engineering and technology, pp 2-11, Stockholm (2001).
- [07] F.S Kifani., L.Belkbir. , A.Zoulalian ., «Etude de la pyrolyse de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique», Therochimica acta 284pp 341-349,(1996).
- [08] R. S.John., C. B Frank, E.Dorothy., Mockus Lubin «Utilization Options for Woody Biomass», 1^{re} Ed, pp24-25, (2000).
- [09] B.Frédéric ., C.Jean., C.Jacques ., « Développement des ressources renouvelables issues de la biomasse», pp 3-30.
- [10] J.Bergans., J.Cornet (Faculté de Gembloux), «Chimie verte», étude réalisée à la demande de Monsieur Guy Lutgen, Belgique, pp 185, (1993).
- [11] B.Benabdallah., J.Carré., S.Khennas., L.Vergnet., P.Ossoukaii., «Guide Biomasse Energie», collection Etudes et filières, Edition Academia, Louvain-la-Neuve, Belgique, pp 320,(1994).
- [12] J.Bergans., et J. Cornet., (Faculté de Gembloux), «chimie végétale et biologie industrielle au coeur de l'Europe», pp 20, (1996).
- [13] C. Rakos., «Diffusion of Biomass District Heating in Austria», dans : Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry, 8th E.C. Conference, Elsevier Science Ltd, Angleterre, p 875-885, Vienne 3-5/10/1994.
-

La bibliographie

- [14] H. D. Winkhaus., «Chemistry based on renewable resources as a contribution to sustainable development», IVth Forum of the World Chemical Industry, Paris, April 25-26, pp 20, (1996).
- [15] Ministre de l'Environnement, des Ressources naturelles et de l'Agriculture, cabinet du Ministre Lutgen, «Plan d'Environnement pour un Développement durable en Région wallonne», Belgique, 347 pp, (1995).
- [16] A.Berger., «Le climat de la terre», De Boek Université, Belgique, pp 479, (1992).
- [17] E .Marie., « Biomass Feedstock Availability in the United States »: State Level Analysis. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. April 30, 1999. Updated January (2000).
- [18] V.Minkova., G.Marinov., .S.P.Zanzi., R.Bjornbom., E. Budinova., T. Stefanova., & L. Lakov.,« Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in mixture of steam and carbon dioxide », Fuel Processing Technology, **62**, pp45-52, (2000).
- [19] B. Castro., P.R.Bonelli., E.G.Cerella. , & A.L. Cukierman., «Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse from sugar cane. Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristic of Activated Carbons », Industrial and Engineering Chemistry Research, **39**, pp 4166-4172. (2000).
- [20] J. Laine., & S. Yunes., «Effect of the Preparation Method the Porsize Distribution of activation Carbon from Conconut Shell», Carbon, 30(4), pp601-604, (1992).
- [21] V.Minkova., M.Razvigorova. , L.Ljutzkanov. , & G.Angelova., « Effect of Water vapour on the pyrolysis of solid fuels », **71**,p713,(1991).
- [22] FERA. , Fire & Environmental Research Applications Team. Current Research, Photo Series of Natural Vegetation Types (1996). <http://sol.cfr.washington.edu/research>
- [23] A.Benachenhou., « Environnement et développement », Revue Tiers Monde, Tome XXXIII, n° 130, avril-juillet (1992).
- [24] O. Faix., I. Fortman., J .Bremer, and D, R.W Meier.,Holz **48**,pp 351-354, (1990).
- [25] D. Fengel ., and G. Wegener ., « Wood-Chemistry, Ultrastucture .Reaction, Walter de Gruyter», Berlin, (1989).
- [26] E .Sjostrom., «Wood Chemistry- Fundamentals applications», 2nd.Academic press, San Diego, California, (1993).
- [27] T. Higuchi.,«Biochemistry and Molecular Biology of Wood», Springer-Verlag, Berlin (1997).
-

La bibliographie

- [28] W. G. Glasser and S. Sarkanen., «Lignin. Properties and Materials», ACS Symp. Ser. 397, American Chemical Society, Washington, (1989).
- [29] J. F. D. Dean., «Methods in Plant Biochemistry and Molecular Biology».W. V. Dashek (Ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 199–215, (1997).
- [30] A.Kerdoun.,« Enjeux et défis de l'environnement au Maghreb : quelle politique de protection », in Economies du Maghreb. L'impératif de Barcelone (sous la direction de) A.SidAhmed , CNRS Editions. (1998)
- [31] A.Aftalion., «La protection de l'environnement», Editions France-Empire. (1995)
- [32]LGA. A Response to the Minister for the Environment's Green Paper on Waste Management. Local Government Association of New South Wales, Sydney, (1993).
- [33]CEPA. National Waste Minimisation and Recycling Strategy. Commonwealth Environment Protection Agency/AGPS, Canberra, (1992).
- [34]G.Mackey .,« A review of advantage recycling technologie , ACS symposium Ser 95-609, American chemical society », (1995).
- [35]H.Wanjek ., « Feedstock recycling of plastique waste », proc,17 th annual international conf. on advances in the stabilization and degradation of polymer,Lucerne, switzerland,12-14june,1995.p.351, H.Wanjek.,materials word, 3,p428(1995).
- [36]B.A.Eale., « rubber and plastics new », pp26, 48, (1994).
- [37] J.Pourquié., et J.P. Vandecasteele., «Conversion de la biomasse lignocellulosique par hydrolyse enzymatique et fermentation. Biotechnologie», 4^e édition, René Scriban, coordinateur Lavoisier TEC & DOC, Paris,pp 677-700(1993).
- [38]I.Obernbeberger.«Thermochemical biomass conversion ».3rd edition, pp7-13, (2000).
- [39] I. P.Garcia., Y .Garcia., desarrollo de Para. un de tecnologías de P.I. Nuevas «sostenible: aplicado de el proceso de gasificación un renovable combustible d'un, biomasa de La. Gestión Ambiental. ». N° 14, pp 15-26, (2000).
- [40] J.M.J. Challinor, Anal. Appl. Pyrolysis 16, pp323 (1989).
- [41] M. Wada, S. Fujishige, S. Uchino, N.J. Ohguri, Anal. Appl. Pyrolysis 33,pp 149, (1995).
-

- [42] N. Khosrow., « Co-Pyrolysis of Various Biomass Materials and Coal in a Quartz Semi-Batch Reactor », *Energy from Wastes*, XVI, Institute of Gas Technology, Chicago, pp857-900, (1993)
- [43] Shafizadeh F. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 3: pp283-305, (1982).
- [44] E.J., Soltes and T.J. Elder ., «Organic Chemicals from Biomass. Pyrolysis », CRC Press : 63-95, (1981).
- [45] P.V.R. Iyer., T.R.Rao., P.D Grover and N.P. Singh (eds)., «Biomass: Thermochemical Characterisation», 2nd edition, Biomass Gasification Action Research Centre, Dept. Of Chemical Engg, IIT, Delhi (1997).
- [46] C.A.Zaror., D.L. Pyle ., «The Pyrolysis of Biomass»: A General Review. *Proc. Indian Acad. Sci. (Eng. Sci).* 5: Part 4, pp269-285(1982).
- [47] A.F. Roberts and G.Clough. «Thermal Degradation of Wood in an Inert Atmosphere». 9th Symposium (Intl.) on Combustion, the Combustion Institute, Pitts:pp 158-167(1963).
- [48] H. Elsaid, Nada AMA. *Polym Degrad Stab*; 40:417,(1993).
- [49] X.Delise, « les conversion thermochimiques du bois » université de Nancy I, France, (1981).
- [50] P.C. Lewellen., W.A Peters., and J.B. Howard., « Cellulose Pyrolysis, Kinetics and Char Formation Mechanism ». 12th Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pitts: pp1471-1480, (1969).
- [51] R.Alen., E.Kuoppala .,P.Oesch.,«Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis» . *journal of analytical and applied pyrolysis* .36.(1996).137-148.
- [52] M.A. Connor and C.M. Salazar, "Kinetics studies of the pyrolysis of wood with particular reference to eucalyptus delegatensis", The 1 lth Australian Conference on Chemical Engineering, Brisbane, 4 7 September, 1983 p. 2-15.
- [53] M.A. Connor and C.M. Salazar, The Pyrolysis of wood at low heating rates, *Proc. Syrup.on Forest Products Res. Int. Ach. in the Future*, Pretoria, S, Africa, April 5, (1985) p. 12 2.
- [54] F. Guedira, A. Bennouna, P. Magne and D. Masson, Etude comparative de la Pyrolyse de Dbchets Agro-Alimentaires et de Bois, *Bois et for~ts des Tropiques*, no. 230,40. Trimestre, (1991) 67-76.
- [55] M.J. Antal, Jr, Biomass pyrolysis, in K.W. B6er and J.A. Duffy (Eds.), *Advances in Solar Energy*, 3 (1984) 175-255.
-

- [56] D.L. Pyle and C.A. Zaror, *Chem. Eng. Sci.*, **1** (1984) 147-158.
- [57] M.S. Duvvuri, S.P. Muhlenkamp, K.Z. Iqbal and I.R. Welker, The pyrolysis of natural fuels, *J. Fire and Flammability*, **6** (1975) 468.
- [58] A.J. Stamm, Thermal degradation of wood and cellulose, *Ind. Eng. Chem.*, **48**(3) (1956) 413-417.
- [59] A.F. Roberts, A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances, *Combustion and Flame*, **14** (1970) 261-272.
- [60] C. Di Blasi., « Modelling and Simulation of Combustion Processes of Charring and Noncharring Solid Fuels». *Prog. Energy Combust. Sci.* **19**, pp 71-104(1993).
- [61] T.R.Nunn., J.B.Howard., J.P. Longwell. and W.A. Peters .. *Ind. Eng. Process Chem. Des. Dev.* **24**; pp 836, (1985).
- [62] T.R.Nunn., J.B.Howard., J.P. Longwell. and W.A. Peters .. *Ind. Eng. Process Chem. Des. Dev.* **24**, pp 844, (1985).
- [63] R.L. Panton and J.G. Rittman., «Pyrolysis of a Slab of Porous Material. 13th Symposium (International.) on Combustion, The Combustion Institute», pp 881-891, (1971).
- [64] K.A. Murty and Jr. P.E., «Blackshear Pyrolysis Effects in the Transfer of Heat and Mass in Thermally Decomposing Organic Solids», 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pitts :pp 517-523,(1967).
- [65] K.Akita., Report of Fire Research Institute Japan, **9** : 1-2, 1-44, 51-54, 77-83, 95-96,(1959).
- [66] Rouquerol. J., *J. Therm. Anal.* **2** , p123,(1970).
- [67] I. C.J. Keatch., « Introduction to Thermogravimetry», Heyden, London, (1969).
- [68] Haines.P.J., «Thermogravimetry», in *Thermal Methods of Analysis.Principles, Applications and Problems*», ed. P.J. Haines, Blackie, Glasgow, 22-62, (1995).
- [69] Arnold M., Veress G. E., Paulik J, Paulik F., A critical reflection upon the application of the Arrhenius Model to non-~~I~~isothermal thermogravimetric curves. *Thermochim. Acta* **52**, 67-81,(1982).
- [70] Malecki A., Analiza kinetyki reakcji chemicznych zachodzących w warunkach politermicznych – zarys problemu «Analysis of kinetics reaction in polythermal conditions- in outline». *Mat. Konf. Szkoła Analizy Termicznej, Zakopane*, pp15-19.04, 71-94 [in Polish], (1996).
- [71] Agrawal R. K., «On the use of the Arrhenius equation to describe cellulose and wood pyrolysis». *Thermochim. Acta* **91**,pp343-349,(1985).
-

La bibliographie

- [72] Alves S. S., Figueiredo J. L., «Pyrolysis kinetics of lignocellulose materials by multistage isothermal thermogravimetry». *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **13**, pp123-134,(1988).
- [73] Bonnefoy F., Gilot P., Prado G., «A three-dimensional model for the determination of kinetic data from the pyrolysis of beech wood». *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **25**, pp387-394,(1993).
- [74] Herrera A., Soria S., Araya de C. P., « A kinetic study on the thermal decomposition of six hardwood species». *Holz a. Roh-u. Werkstoff* **44**, 357-360,(1986).
- [75] C. A. Koufopoulos, G.Maschio., A.Lucchesi., « Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components». *Can. J. Chem. Eng.* **67**, pp75-84,(1989).
- [76] Koufopoulos C. A., Papayannakos N.,. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *Can. J. Chem. Eng.* **69**, pp907-915,(1991).
- [77] C. A. Zaror., Pyle D. L.,. Competitive reactions model for the pyrolysis of lignocellulose: a critical study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **10**, pp1-12,(1986).
- [78] T.Hirata., H.Abe., «Pyrolyses of wood and cellulose, and effect of inorganic salts on the pyrolyses, measured by thermogravimetric and differential thermal analysis techniques. I. Kinetics of the pyrolyses of untreated wood and cellulose in vacuo» *Mokuzai Gakkaishi* **9**, 451-459,1973.
- [79] Kumagai Y., Ohuchi T., « Thermogravimetric analysis of woods». *Mokuzai Gakkaishi* **6**, pp265-270. (1973).
- [80] P. T. Williams, S. Besler, «Thermogravimetric analysis of the components of biomass. Advances in thermochemical biomass conversion». Edited by A.V. Bridgwater in Blackie Academic & Professional, (1993).
- [81] W.F. DeGroot, W. P. Pan, M.D. Rahman and G.N. Richards, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **13**, pp 221-231(1988).
- [82] L.A. Wall., editor . «Fluoropolymers» .New York John Wiley & Sons; 1979.
- [83] L. Craig ,Beyler and Marcelo.,M.Hirschler «Thermal decomposition of polymers». 1st edition , pp 110-123, (1998).
- [84] L.Reich.,W.D.Levi., *Macromol .Rev.*,
1,p.173 Ed.A.Peterlin,M.Goodman,S.Okamura,B.H.Zimm,H.F.Mark, Wiley,NK,(1967).
- [85] E.S.Freeman.,J.Carroll .*Phys.Chem .*, 62.394,(1958).
-