



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Valorisation d'une biomasse lignocellulosique par
pyrolyse et préparation d'un composite Zn/biochar et
application à l'adsorption du bleu méthylène

Réalisé par : -Ali Srihen Wiam
-Boukhobza Ryene

Soutenu le 23/06/2026

Devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Établissement d'affiliation	Qualité
1	Benkacem Samra	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrante
2	Krid Ferial	Professeur	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Présidente
3	Kouraichi Salim	MCB	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Examineur
4	Ali Messaid Faten	MCB	Université de 20 Août 1955 – Skikda	Examinatrice

Année Universitaire 2025- 2026

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Allah le Tout-Puissant pour la force, la patience et la persévérance qu'Il nous a accordées afin de mener ce travail à son terme.

Nous adressons nos remerciements à notre encadreur, Dr Benkacem Samra, pour son encadrement et ses orientations durant la réalisation de ce mémoire.

Nos remerciements vont aussi à Dr Saadi Chahra, pour son suivi et ses conseils.

Nous remercions également Dr Boultif Walid, pour l'aide qu'il nous a apportée au cours de ce travail.

Nous remercions le chef du département ainsi que l'ensemble des enseignants du département de Génie des Procédés pour la qualité de la formation reçue.

Nous adressons également nos remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Enfin, nous remercions toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Avec nos sincères remerciements et notre profond respect.

Dédicace

Je dédie ce travail en reconnaissance des efforts, de la persévérance et de la détermination dont j'ai fait preuve tout au long de ce parcours. Que ce mémoire soit le témoignage de mon travail et une étape importante dans la réalisation de mes objectifs.

À mon père,

Je te remercie pour tes sacrifices, ton soutien constant et les valeurs que tu m'as transmises. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir encouragée à aller de l'avant.

À ma mère,

Aucune expression ne saurait traduire ma gratitude pour ton amour, ta patience et tes prières. Merci pour ton soutien inconditionnel et ta présence à chaque moment de ma vie.

À ma sœur, Chaima

Merci pour ton affection, ton soutien et tes encouragements. Je te souhaite tout le bonheur et la réussite que tu mérites.

À mes frères, Moncef et Louai

En témoignage de mon affection, je vous remercie pour votre soutien, votre présence et votre confiance. Je vous souhaite un avenir plein de succès.

À ma binôme Ryene

Tu n'étais pas seulement un binôme de mémoire, mais une véritable sœur pour moi. Nous avons partagé la vie en résidence universitaire, les rires, les pleurs et les moments de folie. Merci pour ton soutien, ta présence et ta sincérité. Tu resteras toujours une belle partie de mon parcours et de mes souvenirs.

À la famille Ali Srihen

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour leur soutien, leur gentillesse et leur présence bienveillante tout au long de mon parcours. Merci pour vos encouragements et votre aide précieuse. Que Dieu vous protège et vous accorde bonheur, santé et réussite.

Wiam

Dédicace

Je dédie ce modeste travail,

Avant tout, à Allah le Tout-Puissant, pour la force, la patience et la réussite qu'Il m'a accordées tout au long de mon parcours.

À mon père,

Mon premier soutien, mon modèle de courage et de persévérance. Merci pour tous les sacrifices que tu as consentis afin de me voir réussir. Merci pour ton amour, tes conseils précieux et ta présence constante à mes côtés. Aucun mot ne pourra exprimer toute ma gratitude et mon respect envers toi. Que Dieu te protège et te garde pour nous.

À ma mère,

Source infinie de tendresse, d'amour et de bienveillance. Merci pour tes encouragements, tes prières et ton soutien inconditionnel. Ton affection et tes sacrifices ont été une source de motivation tout au long de mes études. Que Dieu te comble de bonheur et te préserve.

À mes chers frères et sœurs,

Mes compagnons de vie et mon véritable soutien. Merci pour votre présence, votre aide et vos encouragements dans les moments les plus difficiles. Je suis fière de vous avoir à mes côtés.

À mon encadreur, Dr Benkacem Samra,

Pour son accompagnement, sa disponibilité, ses précieux conseils et son soutien tout au long de la réalisation de ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon respect.

À ma chère binôme Wiam,

Pour sa collaboration, sa patience, son sérieux et tous les moments partagés durant ce projet. Merci pour ton engagement et ton esprit d'équipe. À toute ma famille boukhobza, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Ryene

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

DEDICACES

SOMMAIRE	I
----------------	---

LISTE DES FIGURES.....	VI
------------------------	----

LISTE DES TABLEAUX	IX
--------------------------	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS	X
------------------------------	---

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Biomasse et biocarburant

I.1. Biomasse	3
---------------------	---

I.1.1. Modes de conversion de la biomasse.....	3
--	---

I.1.2. Bois	4
-------------------	---

I.1.2.1. Origine et composition du bois	5
---	---

I.1.2.2. Différents types de bois et leurs utilisations	6
---	---

I.1.2.3. Qualité du bois : Propriété et variation	7
---	---

I.1.2.3.1. Constitution chimique.....	7
---------------------------------------	---

I.1.2.3.2. Propriétés physiques	8
---------------------------------------	---

I.1.2.3.2.1. Taux d'humidité et équilibre hygroscopique	8
---	---

I.1.2.3.2.2. Densité du bois.....	9
-----------------------------------	---

I.2. Biocarburant.....	10
------------------------	----

I.2.1. Origines du concept biocarburants.....	10
---	----

I.2.2. Objectif au développement de filières de biocarburants	11
I.2.3. Classification de biocarburant.....	11
I.2.3.1. Première génération	11
I.2.3.2. Deuxième génération	12
I.2.3.3. Troisième génération	12
I.2.4. Avantages et inconvénients apparents des biocarburants	13
I.2.5. Biocarburants de deuxième génération	14
I.2.5.1. Biogaz	14
I.2.5.1.1. Propriétés du biogaz.....	15
I.2.5.2. Bio-huile	15
I.2.5.2.1. Propriété physique de bio-huile	15

Chapitre II : Généralités sur la pyrolyse et l'adsorption

II.1. Pyrolyse	17
II.2. Types de pyrolyse.....	17
II.2.1. Pyrolyse lente	17
II.2.2. Pyrolyse rapide	18
II.2.3. Pyrolyse flash	18
II.3. Régimes de pyrolyse	19
II.4. Mécanismes fondamentaux de la pyrolyse.....	19
II.4.1. Pyrolyse de la cellulose	19
II.4.2. Pyrolyse des hémicelluloses	20
II.4.3. Pyrolyse des lignines	20
II.5. Traitements en vue d'une pyrolyse.....	20

II.5.1. Traitements physiques	21
II.5.2. Traitements thermiques	21
II.5.3. Traitements chimiques.....	22
II.6. Paramètres physiques susceptible d'influencer le processus de pyrolyse	22
II.6.1. Taille de la particule	22
II.6.2. Température externe	22
II.6.3. Conductivité thermique	23
II.6.4. Coefficient de transfert de chaleur par convection	23
II.6.5. Emissivité thermique	23
II.7. Paramètres susceptibles d'influencer la production d'espèces de pyrolyse	23
II.8. Définition de l'adsorption.....	23
II.8.1. Types d'adsorption.....	24
II.8.1.1 Adsorption physique (physisorption)	24
II.8.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)	24
II.8.2. Mécanisme d'adsorption	24
II.8.3. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption	25
II.8.4. Matériaux adsorbants.....	25
II.8.5. Cinétique d'adsorption	26
II.8.5.1. Modèle de pseudo premier ordre	26
II.8.5.2. Modèle de pseudo deuxième ordre	26
II.8.6. Thermodynamique de l'adsorption.....	27

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Mode opératoire	29
------------------------------	----

III.2. Matériels et méthodes.....	30
III.2.1 Matériels.....	30
III.2.2 Méthode de caractérisation de produits obtenues et utilisées	32
III.3. Préparation de l'adsorbant.....	35
III.3.1. Activation chimique par Acide chlorhydrique	35
III.3.2. Imprégnation de biochar par sulfate de zinc	36
III.4. Procédés d'adsorption de bleu de méthylène	37
III.5. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant bleu méthylène par biochar	37
III.6. Étude de l'adsorption du bleu méthylène.....	38
III.6.1. Effet de la masse du Zn/biochar.....	38
III.6.2. Effet de la concentration du BM	38
III.6.3. Effet du pH.....	39
III.6.4. Effet de la température	39

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Synthèse des produits obtenus	40
IV.2. Analyse des produits	41
IV.2.1. Test chromatographique.....	41
IV.2.2. Caractéristique de bio-huile	42
IV.3 Analyse de colorant.....	44
IV.3.1. Balayage spectral et détermination de $\lambda_{\max}$	44
IV.3.2. Courbe d'étalonnage	45
IV.4. Effet des paramètres opératoire sur le phénomène d'adsorption de BM	45
IV.4.1. Effet de la masse du Zn/biochar	45

IV.4.2. Effet de concentration du BM.....	48
IV.4.3. Effet de pH.....	51
IV.4.4. Effet de la température	54
IV.5. Étude cinétique	57
IV.5.1. Modèle de pseudo second ordre.....	57
IV.7. Étude thermodynamique	58
CONCLUSION GÉNÉRALE	60
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62
RESUMÉ	

LISTE DES FIGURES

Figures	Titres	Pages
Chapitre I : Biomasse et biocarburant		
Figure I-1	Principales voies de conversion énergétique de la biomasse en différents formes de combustibles.	4
Figure I-2	Structure générale du tronc et les différentes directions.	5
Figure I-3	Essence de bois étudiées.	6
Figure I-4	Composition chimique du bois.	8
Figure I-5	Filières des biocarburants de première génération.	11
Figure I-6	Filières des biocarburants de deuxième génération.	12
Chapitre II : Généralité sur la pyrolyse et l'adsorption		
Figure II-1	Produits issus de la pyrolyse de biomasse et leurs utilisations.	17
Figure II-2	Bilan massique de la carbonisation du bois.	18
Figure II-3	Représentation schématique d'une broyeuse à marteaux ou « Moulin à marteaux ».	21
Chapitre III : Matériel et méthode		
Figure III-1	Sciure de bois de pin.	29
Figure III-2	Dispositif de pyrolyse de bois.	30
Figure III-3	Tamis de laboratoire.	30
Figure III-4	Étuve de laboratoire.	30
Figure III-5	Balance analytique de laboratoire.	31
Figure III-6	Baudruche.	31
Figure III-7	Système de refroidissement.	31
Figure III-8	Réacteur chimique fermé.	32
Figure III-9	Appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de la masse.	33
Figure III-10	Structure chimique du bleu méthylène.	35

Figure III-11	Schéma de préparation d'adsorbant.	36
Figure III-12	Solution de bleu de méthylène préparées pour l'étude d'adsorption.	37
Figure III-13	Effet de la masse du Zn/biochar sur l'adsorption du bleu de méthylène.	38
Figure III-14	Effet de la concentration sur l'adsorption du bleu de méthylène.	38
Figure III-15	Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.	39
Figure III-16	Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène.	39
Chapitre IV : Résultat et discussion		
Figure IV-1	Le biogaz obtenu.	40
Figure IV-2	Les bio-huiles obtenues.	40
Figure IV-3	Le biochar obtenu.	40
Figure IV-4	Chromatogramme en phase gazeuse du gaz de pyrolyse de la sciure de bois.	42
Figure IV-5	Spectres UV-Visible du bleu méthylène.	44
Figure IV-6	Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant BM.	45
Figure IV-7	Effet de la masse du Zn/biochar sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène.	46
Figure IV-8	Effet de la masse du Zn/biochar sur le rendement d'adsorption du bleu de méthylène.	47
Figure IV-9	Effet de la masse du Zn/biochar sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.	48
Figure IV-10	Effet de la concentration de BM sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène.	49
Figure IV-11	Effet de la concentration de BM sur le rendement du processus d'adsorption du bleu de méthylène.	50

Figure IV-12	Effet de la concentration de BM sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.	51
Figure IV-13	Effet du pH sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène par Zn/biochar.	52
Figure IV-14	Effet du pH sur le rendement du processus d'adsorption du bleu de méthylène.	53
Figure IV-15	Effet du pH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.	54
Figure IV-16	Effet de la température sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène.	55
Figure IV-17	Effet de la température sur le rendement du processus d'adsorption du bleu de méthylène.	56
Figure IV-18	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.	57
Figure IV-19	Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.	58
Figure IV-20	Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titres	Pages
Tableau I-1	Avantages et inconvénients apparents des biocarburants	13
Tableau I-2	Composition générale du biogaz (% molaire)	15
Tableau III-1	Caractéristiques physico-chimiques de bleu méthylène	34
Tableau IV-1	Composition du gaz de pyrolyse obtenu par chromatographie en phase gazeuse (CPG).	41
Tableaux IV-2	Caractérisation des bio-huiles de pyrolyse.	43
Tableaux IV-3	Les caractéristiques des bio-huiles de pyrolyse comparée aux carburants conventionnels.	43
Tableaux IV-4	Représentation des paramètres thermodynamique.	59

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A_0 : Absorbance initiale

A_t : Absorbance au temps t

ATG : Analyse thermogravimétrique

Bi : Nombre de Biot

BM : Bleu de Méthylène

C : La concentration (mg/l)

C_0 : Concentration initiale (mg /l)

C_t : Concentration au temps t (mg /l)

CH₄ : Méthane

CO : monoxyde de carbone

CO₂ : Dioxyde de carbone

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

°C : Degré Celsius

PC : Pouvoir Calorifique

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur

pH : potentiel Hydrogène

EMHV : Esters Méthyliques d'Huiles Végétales

GES : Gaz à Effet de Serre

Gtep : Gigatonnes équivalent pétrole

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié

H : Taux d'humidité

H_{rad} : Coefficient de transfert thermique radiatif

H₂ : Dihydrogène

H₂S : Sulfure d'hydrogène

HF : Acide fluorhydrique

HNO₃ : Acide nitrique

HC : Hydrocarbures

kWh : kilowattheure

m : Masse de Zn/biochar (g)

MJ : Mégajoule

min : Minute

µm : Micromètre

N₂O : Protoxyde d'azote

NF : Norme Française

NO : Monoxyde d'azote

O₂ : Dioxygène

PAN : Nitrate de peroxyacétyle

PC : Pouvoir Calorifique

PSF : Point de Saturation des Fibres

P_y : Nombre de Pyrolyse

q_t : Capacité d'adsorption (mg/g)

R : Rendement (%)

rpm : Revolutions Per Minute (tr/min)

SM : Spectrométrie de Masse

SO₂ : Dioxyde de soufre

T : Température (°C)

t : temps de dégradation (min)

XVIIIe : 18^{ème} siècle

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

Xe : Xénon

ZnSO₄ : Sulfate de zinc

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

% : Pourcentage

ΔG : L'énergie libre

ΔS : L'entropie

ΔH : L'enthalpie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Nos sociétés sont profondément dépendantes de l'énergie, indispensable tant à la vie quotidienne qu'à l'activité économique. Les modes de production et de consommation énergétiques font aujourd'hui l'objet d'intenses débats. En effet, nos besoins sont encore majoritairement couverts par les énergies fossiles. Ce modèle montre aujourd'hui ses limites face à l'augmentation des besoins mondiaux, à l'épuisement des ressources, aux impacts environnementaux et au réchauffement climatique.

Face à ces enjeux, scientifiques, politiques et citoyens travaillent à la mise en place d'une transition énergétique visant à sortir du modèle actuel et à développer des alternatives durables, sûres et respectueuses de l'environnement. Cette transition repose sur deux piliers principaux : la maîtrise de la consommation d'énergie et le développement massif des énergies renouvelables.

Parmi ces dernières, la biomasse occupe une place particulière. Utilisée depuis des millénaires, elle constitue également une ressource d'avenir. Elle est notamment envisagée pour produire des biocarburants capables de remplacer les carburants fossiles, contribuant ainsi à réduire les émissions de gaz à effet de serre, dont le secteur des transports reste le principal émetteur.

En 2010, la France a atteint l'objectif européen d'incorporation de 7 % de biocarburants dans les carburants conventionnels. Elle doit désormais poursuivre ses efforts pour atteindre les 10 % visés en 2020. Plusieurs filières se développent à partir de biomasses non valorisées par l'industrie agroalimentaire. On les distingue généralement en deux grandes catégories : les filières biochimiques et les filières thermochimiques [1].

Avec l'intensification des activités de l'industrie textile, les rejets de polluants organiques dans les milieux aquatiques ont fortement augmenté, entraînant une pollution significative de l'eau. Cette situation rend indispensable le traitement de ces eaux contaminées avant leur rejet dans l'environnement.

Parmi les différentes techniques disponibles, l'adsorption s'est imposée comme une méthode à la fois efficace et économiquement avantageuse. Dans ce contexte, le biochar (charbon issu de la biomasse) apparaît comme un adsorbant particulièrement prometteur. Obtenu par pyrolyse de la biomasse en présence de peu ou pas d'oxygène, il se distingue par sa structure poreuse très développée, sa grande surface spécifique et la présence de nombreux groupes fonctionnels à sa surface, qui lui confèrent une excellente capacité à retenir les substances organiques polluantes [2].

L'objectif de cette expérience est d'étudier et de valoriser la biomasse (sciure de bois de pin) par le procédé de pyrolyse, afin de produire des gaz et des liquides valorisables ainsi qu'un résidu solide (biochar). Ce dernier a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse, tout en étudiant le comportement d'adsorption sur les plans cinétique et thermodynamique.

Ainsi, ce mémoire est structuré en quatre chapitres complémentaires.

Le premier chapitre est consacré à la présentation générale de la biomasse et des biocarburants. Il aborde leurs différentes classifications, leurs propriétés ainsi que leurs domaines d'application dans le contexte des énergies renouvelables et du développement durable.

Le deuxième chapitre traite des généralités sur la pyrolyse et l'adsorption. Il présente le procédé de pyrolyse de la biomasse, les paramètres influençant cette transformation thermochimique ainsi que les principaux produits obtenus, notamment le biochar. Ce chapitre introduit également le phénomène d'adsorption et les principes fondamentaux liés à l'utilisation du biochar comme matériau adsorbant.

Le troisième chapitre décrit les matériels et les méthodes utilisés dans cette étude. Il détaille les différentes étapes expérimentales de la pyrolyse, les équipements employés ainsi que les techniques de caractérisation appliquées aux produits obtenus.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux. Il analyse les produits issus de la pyrolyse et évalue l'efficacité du composite Zn/biochar dans l'adsorption du bleu de méthylène.

Ainsi, la problématique de cette étude consiste à évaluer la possibilité de valoriser la sciure par pyrolyse afin de produire un biochar capable d'adsorber efficacement le bleu de méthylène présent dans les eaux polluées. Cette étude vise également à déterminer les conditions favorables à l'obtention d'un Zn/biochar présentant de bonnes performances d'adsorption.

Chapitre I : Biomasse et biocarburant

I.1. Biomasse

La biomasse désigne la partie biodégradable des produits, déchets et résidus issus de l'agriculture (y compris les végétaux et animaux de la terre et de la mer), de la sylviculture, des industries connexes, ainsi que des déchets industriels et ménagers.

Chez les végétaux, elle provient de la photosynthèse : un processus qui synthétise des composés organiques (glucides) en utilisant l'énergie solaire pour oxyder l'eau et réduire le CO₂. Ainsi, la biomasse stocke l'énergie solaire. Cependant, son rendement énergétique reste faible (3% à 6% selon les plantes), bien inférieur à celui de l'énergie solaire directe (20% à 30%) [3].

I.1.1. Modes de conversion de la biomasse

La conversion énergétique de la biomasse repose sur deux grandes voies : biochimique et thermochimique (voir figure I-1). Les procédés biochimiques incluent la fermentation (pour produire de l'éthanol) et la digestion anaérobie (pour le biogaz). Les procédés thermochimiques se divisent en deux catégories :

Procédés secs : combustion, gazéification et pyrolyse.

Procédés hydrothermaux : gazéification, liquéfaction et carbonisation.

La combustion produit de l'énergie thermique (chaleur), tandis que la gazéification, la pyrolyse et les traitements hydrothermaux décomposent la biomasse en combustibles solides, liquides ou gazeux.

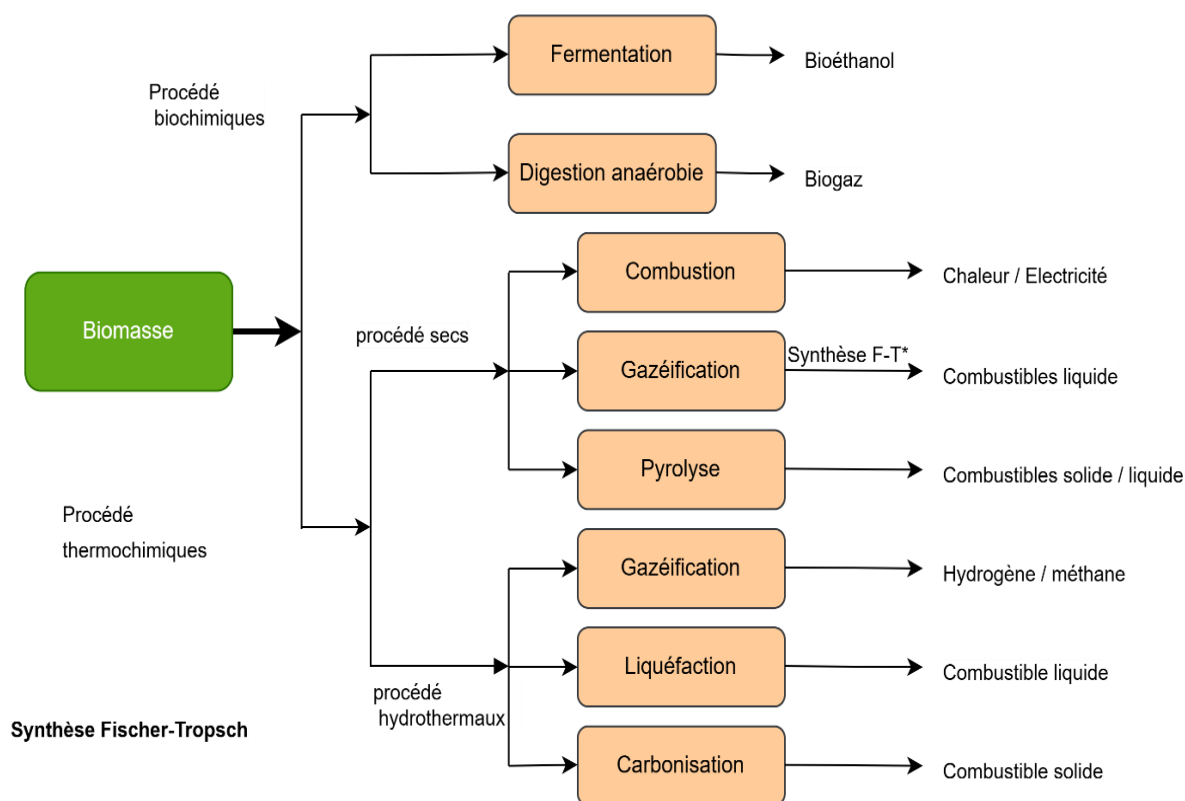


Figure I-1 : Principales voies de conversion énergétique de la biomasse en différents formes de combustibles [4].

Le choix du procédé dépend de plusieurs facteurs : nature de la biomasse, forme d'énergie visée, normes environnementales et contexte économique. Par exemple, une biomasse lignocellulosique très humide convient mieux aux conversions hydrothermales, tandis que les procédés secs exigent une humidité $< 50\%$. La norme française NF Biocombustibles Solides impose un taux d'humidité $< 15\%$ pour les granulés de bois et agricoles en combustion. Pour la gazéification, il est de $10\text{-}15\%$, et $< 10\%$ pour la pyrolyse [4].

I.1.2. Bois

Le bois, matériau naturel, écologique et renouvelable, offre de nombreux avantages environnementaux Biosourcé, il présente un bilan carbone négatif grâce à la photosynthèse, qui fixe le CO_2 (principal gaz à effet de serre) et produit de l'oxygène. Pour fabriquer 1 m^3 de bois, un arbre absorbe environ 1 tonne de CO_2 et libère 500 kg d'O_2 .

De plus, son empreinte énergétique est faible : 1 MJ par tonne de bois, contre 4 MJ pour le béton (4 fois plus), 60 MJ pour l'acier (60 fois plus) et 130 MJ pour l'aluminium (130 fois plus) [5].

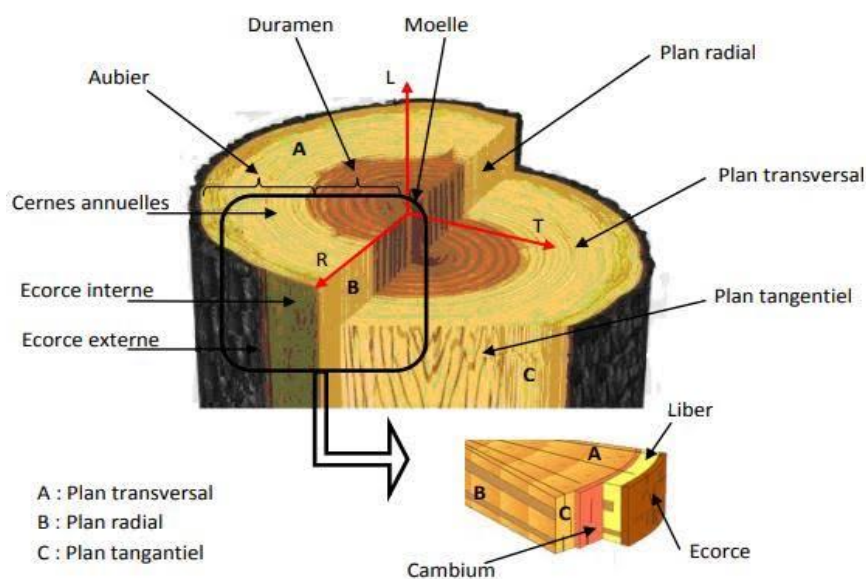


Figure I-2 : Structure générale du tronc et les différentes directions [6].

I.1.2.1. Origine et composition du bois

Le bois provient principalement de l'arbre, et plus spécifiquement du tronc.

Structure du tronc (de l'extérieur vers l'intérieur)

- Rhytidome : partie externe de l'écorce. Protège l'arbre contre les attaques biologiques (insectes), les gelées, le dessèchement (coup de soleil) et les blessures mécaniques (chutes de pierres).
- Liber : partie interne de l'écorce. Conduit la sève élaborée (descendante), issue du glucose transformé en amidon. Une blessure au liber (ex. : incision) peut stopper la croissance d'une branche entière.
- Cambium : tissu de croissance. Ses cellules vivantes se divisent, grossissent, se rigidifient (parois cellulaires) puis meurent. La croissance s'oriente en trois directions : longitudinale (hauteur), radiale intérieure (xylème, formation du bois) et radiale extérieure (phloème, formation du liber). Les vaisseaux s'encrassent progressivement (tanins, résines) et perdent leur fonction conductive.
- Aubier : assure la conduction ascendante de la sève brute (sels nutritifs dissous dans l'eau, puisés par les racines). Supporte aussi les charges mécaniques (vents, neige, poids de la couronne) en traction et compression.

- Bois de cœur (duramen) : élément central de soutien mécanique. Ne conduit plus les nutriments.
- Moelle : centre du tronc, souvent creuse chez les arbres âgés [7].

I.1.2.2. Différents types de bois et leurs utilisations

- Chêne : Feuillu très répandu, bois dur idéal pour la menuiserie et l'ébénisterie.
- Épicéa et sapin : L'épicéa (résineux indigène le plus haut, 30-50 m) fournit un bois de résonance pour les instruments de musique (violons). Le sapin est principalement utilisé pour les charpentes.
- Pin : Bois blanc, employé en charpentes classiques, menuiserie, parquets, papeterie et meubles.
- Érable : Arbre long-vivant (300-400 ans), cultivé depuis des siècles. Veines claires et régulières, parfait pour les ustensiles de cuisine, jouets et instruments de musique.
- Frêne : Apprécié pour sa résistance mécanique et sa flexibilité, surtout en articles de sport et outillage.
- Hêtre : Couleur du blanc au brun pâle. Utilisé pour meubles, parquets, jouets et articles de sport.
- Mélèze : Bois dur et blanchâtre, ressemblant à certains bois tropicaux. Exploité pour charpentes, poteaux, parquets et menuiserie intérieure.
- Merisier : Bois brun-rose virant au cuivré avec l'âge. Principalement pour décoration et ameublement (placages) [8].



Figure I-3 : Essence de bois étudiées [9].

I.1.2.3. Qualité du bois : Propriété et variation

La « qualité du bois » est une notion subjective et relativement difficile à définir de façon précise. Elle correspond à la capacité du bois à répondre aux exigences d'un usage particulier. En d'autres termes, chaque propriété du bois contribue à sa qualité selon l'application finale envisagée.

De nombreux facteurs influencent cette qualité, principalement liés aux propriétés physiques, chimiques et mécaniques du bois [10].

I.1.2.3.1. Constitution chimique

Comme tout matériau d'origine vivante, le bois est composé essentiellement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Plus précisément, les membranes cellulaires qui forment la masse du bois sont constituées principalement de cellulose, hémicellulose et lignine :

- La cellulose est un haut polymère du glucose qui s'écrit ($C_6H_{10}O_5$), avec n variant entre 1 000 et 10 000. Elle représente 40 à 50% de la masse anhydre.
- Les hémicelluloses sont composés d'hexoses ($C_6H_{12}O_6$) et de pentoses ($C_5H_{10}O_5$). Elles représentent entre 10 et 30% de la masse anhydre.
- La lignine est un polymère formé, chez les résineux à partir de coniférine, à laquelle s'ajoute, chez les feuillus la syringine, ces deux substances dérivantes elles-mêmes du glucose.

La cellulose et les hémicelluloses représentent ensemble les deux tiers de la masse du bois anhydre. La lignine est plus abondante chez les résineux que chez les feuillus : 33% contre 20% de la masse anhydre. On retrouve aussi dans le bois des protéines (résines, huiles essentielles, gommes, tanins, colorants, antiseptiques et antioxydants naturels) ainsi que des minéraux (silice, calcium et potassium notamment) [11].

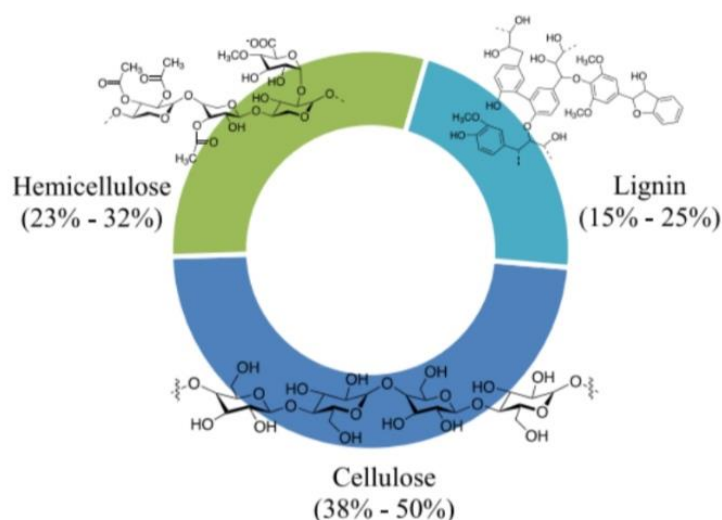


Figure I-4 : Composition chimique du bois [9].

I.1.2.3.2. Propriétés physiques

I.1.2.3.2.1. Taux d'humidité et équilibre hygroscopique

La nature chimique du bois lui confère une forte capacité d'absorption de l'eau. Les variations de l'humidité relative de l'air, associées à la température, entraînent des modifications de sa teneur en eau.

Partant de l'état anhydre ($H = 0\%$), le bois absorbe l'eau jusqu'à atteindre une limite située autour de 30 % de teneur en eau. Cette limite, appelée point de saturation des fibres (PSF), correspond à la saturation des parois des fibres en eau liée. Au-delà de 30 %, l'eau libre occupe également les cavités cellulaires (lumen). C'est pourquoi il est tout à fait normal de trouver des teneurs en humidité supérieures à 30 % dans le bois fraîchement abattu.

Les variations dimensionnelles du bois (retrait et gonflement) dépendent essentiellement des variations hygroscopiques situées en dessous de ce seuil de 30 %. Le bois tend en permanence à s'équilibrer avec l'atmosphère qui l'entoure, jusqu'à atteindre un taux d'équilibre hygroscopique.

Selon la norme NF B 51-004, le taux d'humidité du bois est défini comme le rapport de la masse d'eau qu'il contient sur la masse de bois anhydre.

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{I.1})$$

H : taux d'humidité (%)

m_H : masse du bois à l'humidité H (g)

m_0 : masse du bois à l'état anhydre (g)

$m_H - m_0$: masse d'eau contenue dans le bois (g) [12].

I.1.2.3.2.2. Densité du bois

La densité du bois est une propriété physique qui permet de comparer le poids de différents matériaux à volume égal. C'est l'une des caractéristiques les plus étudiées, car elle est fortement corrélée aux autres propriétés du bois et à de nombreuses caractéristiques technologiques.

La densité influence directement le coût du transport, le prix d'achat au poids, la résistance mécanique, le rendement en pâte à papier, ainsi que les propriétés acoustiques, thermiques et calorifiques du matériau. Elle constitue également un facteur essentiel dans l'évaluation de la biomasse forestière et de la bioénergie.

La masse volumique du bois correspond au rapport de la masse sur le volume, exprimé en kilogramme par mètre cube (kg/m^3). Elle est étroitement liée à la teneur en humidité du bois : la masse et le volume sont donc toujours précisés à une humidité donnée.

On distingue notamment la masse volumique basale, qui est le rapport entre la masse anhydre (masse sèche) et le volume du bois à l'état vert (frais). À noter que la densité de la paroi cellulaire elle-même est d'environ $1\,500\text{ kg/m}^3$, quelle que soit l'essence.

Les différentes essences présentent des densités variables en raison de leur porosité différente. La densité varie également au sein d'une même essence, d'un même arbre et même au sein d'un même cerne annuel.

La masse volumique est directement liée à la proportion de bois d'été (ou bois final) dans le cerne. Le cambium produit d'abord du bois de printemps (bois initial), puis du bois d'été une fois la croissance des feuilles et des pousses annuelles terminée. Le bois d'été possède des cellules plus petites et des parois plus épaisses, ce qui le rend plus dense.

Chez la plupart des résineux, une croissance rapide favorise la formation de bois initial, plus poreux et donc moins dense. Cependant, cette relation peut être modulée par d'autres facteurs tels que l'âge de l'arbre, sa vitalité, la proportion de cime vivante, la station (sol, humidité, pente) ou le climat.

À titre d'exemple, le Southern Pine Inspection Bureau aux États-Unis utilise une règle de classement visuel pour les pins de plantation basée principalement sur le nombre de cernes par pouce et sur la proportion de bois final. Un sciage est considéré de qualité supérieure s'il présente au moins 6 cernes par pouce avec un tiers de bois final, ou au moins 4 cernes par pouce avec la moitié de bois final [13].

I.2. Biocarburant

Les biocarburants sont des carburants liquides dotés d'une densité énergétique comparable à celle des produits pétroliers. Ils remplacent l'essence et le diesel, et leur atout principal réside dans leur origine : la biomasse, ressource renouvelable définie par la loi n° 2005-781 du 13 juillet 2005 comme « la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus issus de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales de la terre et de la mer), de la

Sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers » [14].

Les biocarburants, carburants alternatifs issus de la biomasse, servent principalement au transport. En 2020, ils étaient presque exclusivement employés dans le secteur routier, mais de nouvelles applications émergent dans les domaines maritime et aérien [15].

I.2.1. Origines du concept biocarburants

Face à l'épuisement programmé des ressources pétrolières, à la volatilité des cours du baril et à l'impact des émissions de gaz carbonique sur le réchauffement climatique, il devient indispensable de développer des sources d'énergie alternatives capables de remplacer le pétrole. Les biocarburants, dont le développement s'est fortement accéléré depuis une trentaine d'années aux États-Unis et au Brésil, et depuis le milieu des années 1980 en Europe, sont largement reconnus comme une source d'énergie renouvelable directement exploitable.

La géographie de la production de biocarburants reste centrée principalement sur le Brésil, les États-Unis et l'Europe. Cependant, de nouveaux acteurs émergent progressivement, notamment la Chine, l'Inde, l'Indonésie, la Malaisie, le Mexique, plusieurs pays africains (Congo, Kenya, Nigéria, Libéria) ainsi que certains pays d'Amérique du Sud (Paraguay, Argentine, Costa Rica, Colombie).

Par ailleurs, les énergies fossiles, principales émettrices de gaz à effet de serre (GES), représentent plus de 80 % de la production mondiale d'énergie primaire (12,27 Gtep). Parmi elles,

les combustibles liquides comptent pour environ 27 % de la consommation mondiale d'énergie totale, soit 8,43 Gtep [16].

I.2.2. Objectif au développement de filières de biocarburants

La majorité des études actuelles, ainsi que les tendances mentionnées précédemment, répondent au premier type de question. Le point de vue adopté est alors celui du secteur des transports : les carburants sont comparés sur la base de leur contenu énergétique (en mégajoules, MJ) ou de la distance parcourue (en kilomètres). Pour le second type, le regard se porte sur l'aménagement du territoire, avec une comparaison des filières par hectare mobilisé. Entre ces deux approches, deux paramètres clés interviennent : le rendement en biocarburant final des cultures, et la capacité des filières à produire, via la valorisation des coproduits, des aliments pour le bétail, libérant ainsi d'autres surfaces agricoles [17].

I.2.3. Classification de biocarburant

1.2.3.1. Première génération

Les biocarburants de première génération comprennent le bioéthanol et le biodiesel.

Le bioéthanol est produit par fermentation alcoolique de sucres fermentescibles. Ces sucres proviennent soit directement de plantes comme la canne à sucre ou la betterave sucrière, soit d'une hydrolyse enzymatique de l'amidon présent dans les grains de blé ou de maïs.

Le biodiesel, quant à lui, est un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (FAME, pour Fatty Acid Methyl Esters), obtenu par transestérification des triglycérides issus d'huiles végétales comestibles (colza, soja, palme), de graisses animales ou de graisses recyclées [18].

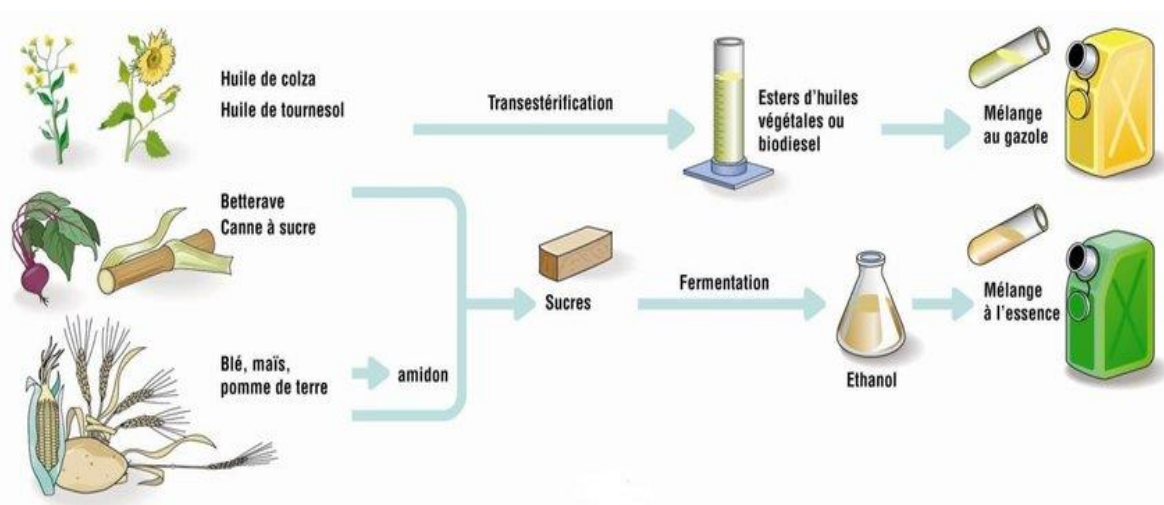


Figure I-5 : Filières des biocarburants de première génération [19].

I.2.3.2. Deuxième génération

Pour résoudre le problème de la concurrence entre usages agricoles (alimentation vs. Production d'énergie), les biocarburants de seconde génération ont émergé. Ils utilisent de la biomasse lignocellulosique sous forme de résidus non alimentaires : pailles et tiges de maïs, déchets forestiers, sous-produits du bois, ou déchets organiques des industries papetière et agroalimentaire. Leur transformation en carburants est en développement, via deux voies principales :

- Voie thermochimique (ou voie sèche) : la biomasse est convertie en huile par pyrolyse, ou en gaz de synthèse (riche en CO et H₂) par gazéification. Ce gaz est ensuite transformé en carburant liquide par synthèse Fischer-Tropsch, adapté aux moteurs diesel.
- Voie biochimique (ou voie humide) : la cellulose et les hémicelluloses sont fermentées en éthanol, tandis que la lignine fournit l'énergie nécessaire au procédé.

L'utilisation des EMHV (esters méthyliques d'huiles végétales) dans les moteurs diesel et des alcools nécessite une meilleure compréhension de leur oxydation. Ces dernières années, de nombreuses études ont analysé leur cinétique d'oxydation et la formation de polluants, pour évaluer l'impact sur les émissions [20].

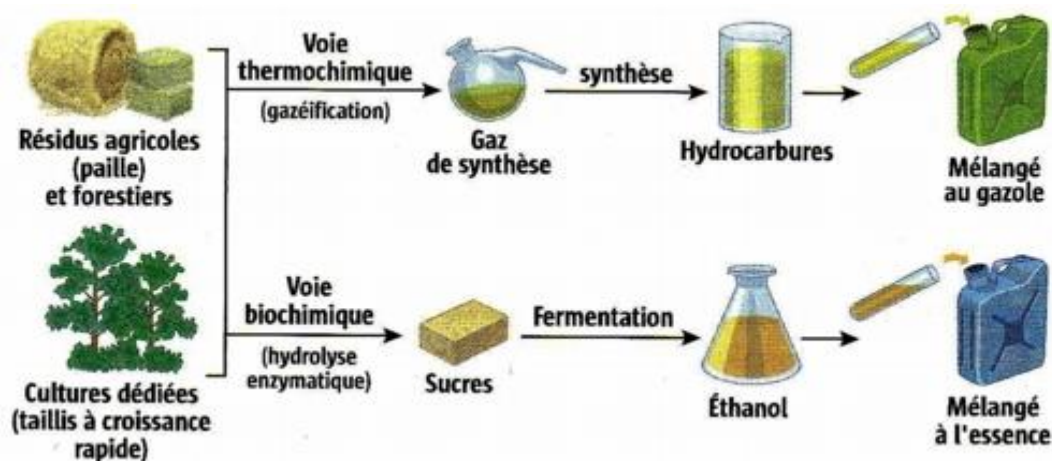


Figure I-6 : Filières des biocarburants de deuxième génération [19].

I.2.3.3. Troisième génération

Les biocarburants de troisième génération proviennent de la conversion de biomasse algale (microalgues, macroalgues ou organismes marins). Cette biomasse est particulière, car des milliers

d'espèces restent méconnues, bien que plusieurs microalgues aient été étudiées pour leur fort potentiel en biocarburants.

Le tableau I-1 présente quelques espèces de microalgues et celles actuellement utilisées pour produire divers types de biocarburants. Le processus de conversion dépend de facteurs clés : composition de la biomasse, type de biocarburant visé, durée du procédé, coûts et conditions opératoires.

De nombreuses recherches portent sur les biocarburants à base de microalgues, incluant bioéthanol, biodiesel, biohydrogène et gaz de synthèse. La biomasse cellulaire des microalgues sert aussi à produire du biohydrogène et du biométhane par digestion anaérobie ou fermentation [21].

I.2.4. Avantages et inconvénients apparents des biocarburants

Tableaux I-1 : Avantages et inconvénients apparents des biocarburants [22]

	Avantages apparents	Inconvénients apparents
Approvisionnement énergétique	• Réduction des factures pétrolières • Diversification et décentralisation des approvisionnements énergétiques	• Coûts de production et de distribution plus élevés que les hydrocarbures
Agriculture Alimentation	• Maintien/Amélioration des revenus et/ou emplois agricoles	• Pression inflationniste sur le prix des produits agricoles et alimentaires
Industrie	• Hausse de l'indice d'octane (éthanol) ou de cétane (biodiesel), meilleure viscosité (biodiesel) • Facilité d'utilisation (adaptation plus onéreuse	• Moindre pouvoir calorifique • Adaptation nécessaire des véhicules, carburants et/ou infrastructures au-delà de certains seuils d'incorporation, notamment (éthanol) pour palier l'instabilité du mélange avec l'eau, la corrosion plus rapide de certains

	des véhicules et/ou infrastructures au gaz ou à l'électricité)	métaux, l'augmentation de la volatilité et des risques associés
Environnement	• Réduction des émissions de GES • Réduction des émissions de CO, HC, particules solides (éthanol, biodiesel), SO₂, benzène, butadiène, isobutène, toluène, xylène (éthanol), soufre, composés aromatiques (biodiesel)	• Maintien/Accroissement des pollutions par les intrants agricoles, notamment de N₂O par les engrais azotés • Augmentation des émissions de NO, (éthanol, biodiesel), composés organiques volatiles, acétaldéhydes, PAN (éthanol) • Augmentation possible des surfaces cultivées au détriment d'autres espaces (forêts, jachère...)

I.2.5. Biocarburants de deuxième génération

I.2.5.1. Biogaz

Le biogaz est un gaz combustible produit par la fermentation de matières organiques en l'absence d'oxygène, sous l'action de bactéries. Son utilisation est ancienne : dès le Xe siècle, en Assyrie, il aurait servi à chauffer l'eau du bain. Toutefois, il a fallu attendre le XVIIIe siècle pour que les premières études scientifiques sur son pouvoir combustible soient menées. En 1776, A. Volta a montré que les gaz dégagés par un étang étaient inflammables. Plus tard, en 1884, Ulysse Gayon, élève de Louis Pasteur, a présenté ses recherches sur la fermentation et a conclu que le gaz issu de ce processus pouvait constituer une source d'énergie utile pour le chauffage et l'éclairage [23].

I.2.5.1.1. Propriétés du biogaz

Dans les mêmes conditions de température et de pression, et pour un volume égal, le biogaz est plus léger que l'air, avec une densité d'environ 0,7 par rapport à celui-ci. En cas de fuite, le biométhane a donc tendance à s'élever vers le haut, contrairement au butane et au propane, ce qui limite les risques d'accident.

Le pouvoir calorifique du biogaz dépend de sa richesse en méthane :

Le Pouvoir Calorifique Inférieur ou PCI est de $9,42 \times \text{X}$ kWh/m³

Le Pouvoir Calorifique Supérieur ou PCS est de $11,03 \times \text{X}$ kWh/m³,

X étant le % en CH₄

Si le biogaz contient 70% de CH₄ : Le PCI sera de 6,96 kWh/m³ et le PCS de 7,72 kWh/m³.

Tableau I-2 : Composition générale du biogaz (% molaire) [24].

Gaz	CH ₄	CO ₂	N ₂	H ₂	CO	O ₂	H ₂ S
%	54-70	27-45	0.5-3	1-10	0.1	0.1	Trace

I.2.5.2. Bio-huile

Les huiles de pyrolyse sont des dispersions liquides pseudo-homogènes, de couleur brun foncé, qui dégagent des vapeurs âcres susceptibles d'irriter les yeux en cas d'exposition prolongée. Elles résultent de la condensation des vapeurs issues d'une pyrolyse rapide, après séparation plus ou moins complète des particules de charbon. Le terme « huiles de pyrolyse » peut également être remplacé par « bio-huiles » (bio-oils) ou « liquides pyrolytiques » [25]

I.2.5.2.1. Propriété physique de bio-huile

La bio-huile contient entre 15% et 30% d'eau en masse, comme l'indique le tableau 18.4. Cette teneur en eau provient à la fois de l'humidité naturellement présente dans la biomasse et de l'eau formée au cours des réactions de pyrolyse. Elle peut être mesurée par titrage Karl Fischer, à l'aide d'un solvant Hydranal pour dissoudre l'échantillon, puis d'un réactif Hydranal composite 5 pour doser l'eau contenue dans la bio-huile. La présence d'eau diminue la viscosité du produit, augmente sa fluidité et facilite ainsi son atomisation dans les moteurs.

La bio-huile présente également une teneur en cendres supérieure à 0,1% en masse, ce qui peut entraîner l'empoisonnement des catalyseurs utilisés pour son amélioration, l'érosion et la corrosion des réservoirs, ainsi que la formation de scories et la détérioration des turbines. Le sodium et le potassium qu'elle contient provoquent en particulier une usure à haute température. Un filtre à vapeur peut toutefois être installé afin de ramener la teneur en cendres à un niveau acceptable.

Par ailleurs, la bio-huile renferme une quantité importante d'acides carboxyliques, notamment les acides acétique et formique, ce qui lui confère un pH très bas, compris entre 2 et 3. Cette acidité la rend fortement corrosive. Enfin, les acides organiques présents peuvent réagir avec des alcools pour former des esters par estérification [26].

Chapitre II :

Généralités sur la

pyrolyse et

l'adsorption

II.1. Pyrolyse

Dérivée étymologiquement de « pyro » (feu) et « lyse » (coupure), la pyrolyse désigne le processus primaire de décomposition thermique de la biomasse. Cette réaction génère des gaz permanents, des vapeurs condensables et un solide, en proportions variables selon les conditions opératoires ; ces produits peuvent être valorisés de diverses manières [27].

La pyrolyse est un processus complexe de conversion de la biomasse par l'action de la chaleur en atmosphère inerte. Elle est reconnue comme l'une des méthodes les plus efficaces, grâce à ses conditions opératoires flexibles, à la diversité de ses produits et à son faible impact environnemental. Ce procédé génère trois types de produits : le biochar (résidu solide), les gaz (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , etc.) et la bio-huile (liquide composé de centaines de composés organiques oxygénés et d'eau) [28].

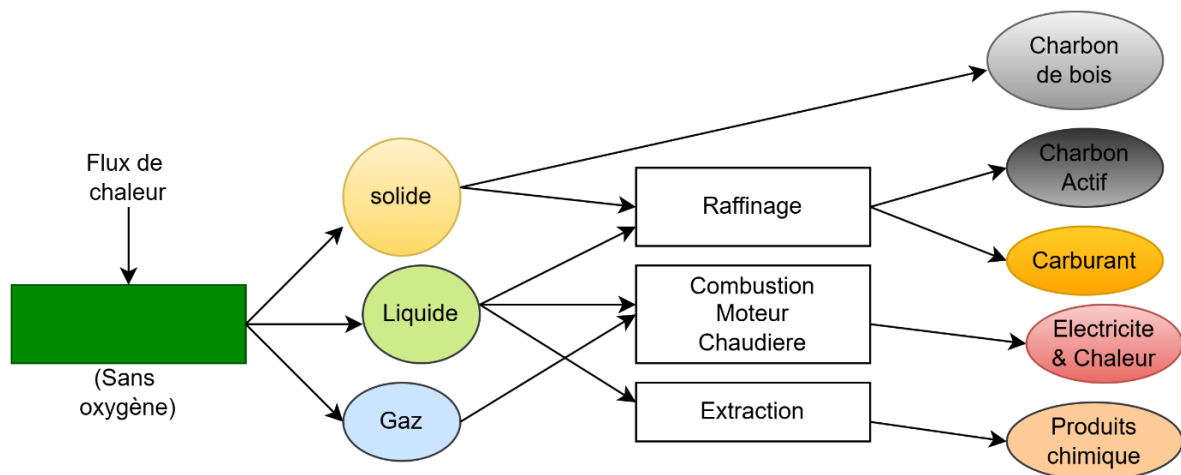


Figure II-1 : Produits issus de la pyrolyse de biomasse et leurs utilisations [27].

II.2. Types de pyrolyse

II.2.1. Pyrolyse lente

Il s'agit de la méthode traditionnelle de production de biochar. Ce procédé opère à des températures de 300 à 500 °C, avec un temps de séjour solide pouvant atteindre plusieurs heures. Il maximise la production de biochar par rapport aux autres produits (bio-huile et syngaz), d'où son autre nom de carbonisation, en raison de la grande quantité de solides carbonés potentiellement obtenus.

La répartition moyenne des produits (charbon, condensats, gaz, eau) est présentée à la Figure II-2.

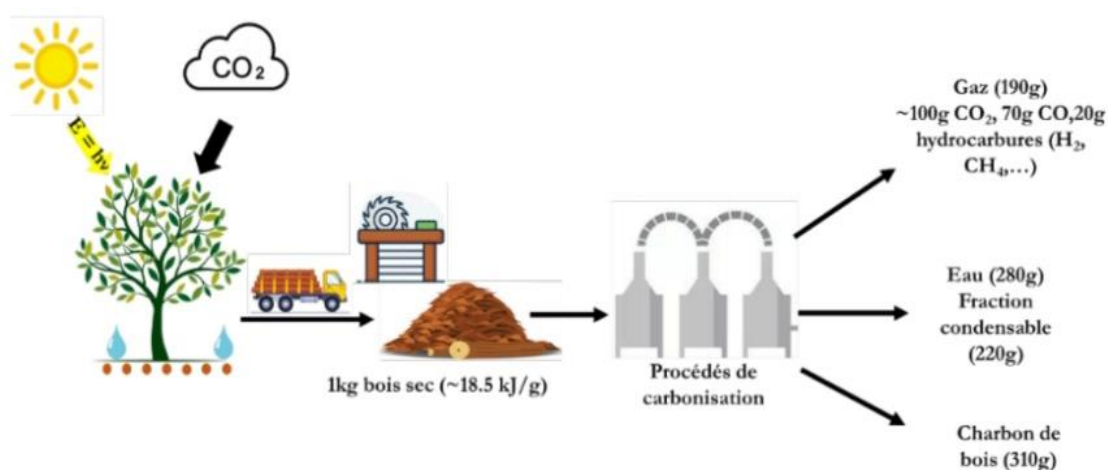


Figure II-2 : Bilan massique de la carbonisation du bois [29].

II.2.2. Pyrolyse rapide

La pyrolyse rapide est proche de la pyrolyse éclair, mais avec des vitesses de chauffage plus modérées. Ses principaux produits sont des fractions liquides et gazeuses, notamment la bio-huile et le biogaz. Elle se caractérise par des vitesses de chauffage élevées ($10\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C/s}$) et des temps de séjour courts ($0,5\text{--}10 \text{ s}$, généralement $<2 \text{ s}$), avec des rendements en bio-huile de 50 à 70% en poids des produits totaux. À l'inverse, la pyrolyse éclair utilise des vitesses de chauffage encore plus élevées et des temps de séjour ultra-courts ($<0,5 \text{ s}$), pouvant atteindre 75-80% en bio-huile.

Lors de la pyrolyse rapide, la biomasse se décompose rapidement en vapeurs et aérosols, avec une production minimale de charbon et de gaz. Ces vapeurs condensent en un liquide brun foncé, la bio-huile, dont le pouvoir calorifique supérieur (PCS) varie de 15 à 25 MJ/kg – soit environ la moitié de celui des combustibles fossiles comme l'essence ou le gazole (42-46 MJ/kg). Une biomasse à faible teneur en cendres, finement broyée ($<3 \text{ mm}$) pour un transfert de chaleur optimal, favorise des rendements élevés en bio-huile. Un temps de réaction court ($<2 \text{ s}$), un refroidissement rapide des vapeurs et une température d'environ $500 \text{ }^\circ\text{C}$ minimisent les réactions secondaires de craquage. L'intérêt pour la pyrolyse rapide croît grâce à son potentiel pour produire de la bio-huile à partir de biomasse à faible valeur, souvent via des réacteurs à lit fluidisé ou à lit fluidisé circulant [30].

II.2.3. Pyrolyse flash

Elle est généralement réalisée à des températures de 1050 à 1300 K, avec des vitesses de chauffage supérieures à 1000 K/s [31].

II.3. Régimes de pyrolyse

Les régimes de pyrolyse se classent en quatre catégories selon les ordres de grandeur des nombres adimensionnels caractérisant le transfert de chaleur et les réactions chimiques. Le nombre de Biot B_i mesure le rapport entre transferts thermiques externes et internes : un B_i élevé signale des gradients thermiques marqués dans la particule, les transferts internes étant alors lents par rapport aux externes. Le nombre de pyrolyse P_y est le rapport entre le temps caractéristique des réactions chimiques et le transfert thermique interne, tandis que $P_{y'}$ compare ce temps au transfert externe (représenté par le coefficient h_{rad} souvent radiatif).

- Régime cinétiquement contrôlé (ATG) : $B_i < 0.2$, $P_{y'} > 5$; réactions chimiques lentes vs. Transfert thermique $\rightarrow$ température homogène, décomposition par cinétique pure.
- Équilibre thermique rapide : Particule atteint l'équilibre avant réactions ; basses vitesses de chauffe, particules petites, température suit le milieu externe.
- Régime thermiquement fin : $B_i < 0.2$, $P_{y'} < 5$; particule petite, transferts internes et réactions $>$ transfert externe $\rightarrow$ montée rapide sans gradients.
- Efficacité du transfert fin : Pas de gradients grâce à finesse/haute conductivité ; cinétique chimique reste limitante.
- Régime front d'onde thermique : $B_i \approx 10$, P_y faible ; transfert interne lent vs. Réactions et transfert externe [32].

II.4. Mécanismes fondamentaux de la pyrolyse

Les mécanismes réactionnels de la pyrolyse de la biomasse ont été étudiés à la fois sur ses constituants principaux pris isolément (cellulose, hémicelluloses et lignine) et sur la biomasse entière. De manière simplifiée, les réactions de pyrolyse se divisent en primaires et secondaires. Les réactions primaires produisent majoritairement des intermédiaires organiques stables sous forme de vapeurs. Ces vapeurs primaires participent ensuite aux réactions secondaires, qui génèrent des produits solides (charbon de bois, coke, suies) et liquides (huiles de pyrolyse).

II.4.1. Pyrolyse de la cellulose

Parmi les constituants de la biomasse, la cellulose a fait l'objet du plus grand nombre d'études. Elle peut représenter jusqu'à 50% de la masse totale. Shafizadeh a proposé un schéma réactionnel général de sa pyrolyse, confirmé par la suite par Antal et Kilzer. Ces auteurs décrivent deux voies réactionnelles primaires concurrentes : la première, une déshydratation menant principalement à la formation de charbon végétal, de CO_2 et d'eau ; la seconde, une fragmentation et une

dépolymérisation produisant divers composés organiques. Ainsi, à des températures supérieures à 300 °C et des vitesses de chauffe élevées (> 100 °C/s), les réactions de fragmentation ou de Trans glycosylation prédominent, convertissant la cellulose en une phase liquide riche en lévoglucosane et autres sucres.

II.4.2. Pyrolyse des hémicelluloses

Des études ont été menées sur la pyrolyse des hémicelluloses, bien qu'elles aient suscité moins d'attention que celles consacrées à la cellulose. Plusieurs raisons expliquent cela : leur proportion minoritaire dans la biomasse, la grande variété de leurs structures chimiques, ainsi que leur réactivité élevée dès 150 °C, avec une décomposition complète autour de 350 °C.

On considère généralement que le lévoglucosane, produit majoritaire de la pyrolyse de la cellulose, est remplacé chez les hémicelluloses par un composé dérivé de type furane. Soltes et Elder proposent quant à eux un mécanisme de dégradation en deux étapes : une première phase de dépolymérisation des hémicelluloses en composés hydrosolubles, suivie de leur décomposition en composés volatils.

II.4.3. Pyrolyse des lignines

Les mécanismes de pyrolyse de la lignine restent mal élucidés, en raison de sa structure chimique complexe, variable selon son origine et les méthodes d'extraction. Polymère végétal aromatique et le plus stable thermiquement de la biomasse, elle montre une faible dégradation à 250 °C, avec une pyrolyse significative seulement au-delà de 600 °C. À ces températures, des réactions complexes s'enchaînent : cyclisation, polymérisation, condensation et craquage avec déshydrogénation. Les produits principaux incluent CO, CH₄, d'autres hydrocarbures gazeux, acide acétique, hydroxy acétaldéhyde et méthanol. Lorsque les réactions secondaires prédominent, on obtient des polyaromatiques, benzéniques, phénylphénols, benzofuranes et naphthalènes. Les lignines sont les principaux contributeurs aux produits solides (charbon de bois, coke), surtout en pyrolyse lente [33].

II.5. Traitements en vue d'une pyrolyse

La biomasse destinée à la pyrolyse fait généralement l'objet de prétraitements physiques et thermiques pour optimiser son efficacité (séchage, réduction de taille, etc.). Des traitements biologiques, chimiques ou physico-chimiques peuvent également être appliqués afin de modifier sa structure et de faciliter le procédé.

II.5.1. Traitements physiques

Le traitement physique le plus courant consiste en un broyage (Figure II-3) ou un fraisage de la biomasse afin d'obtenir des particules de plus petite taille.

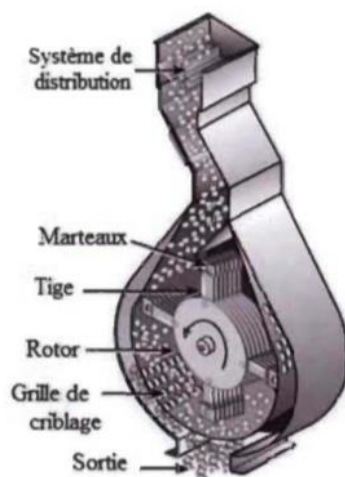


Figure II-3 : Représentation schématique d'une broyeuse à marteaux ou « Moulin à marteaux » [34].

Une réduction de la taille des particules facilite leur alimentation dans le réacteur et améliore globalement les performances du procédé. La biomasse étant un mauvais conducteur thermique, cette caractéristique constitue un inconvénient majeur pour les procédés thermiques tels que la pyrolyse. La réduction de taille permet d'améliorer significativement la conduction thermique au sein des particules, ce qui augmente la production de bio-huile. En effet, plus les composants de la biomasse, y compris ceux situés au cœur de la matrice interne du bois, sont chauffés rapidement, plus la pyrolyse s'effectue rapidement et avec un minimum de pertes.

Après le broyage, les copeaux obtenus sont souvent extrudés sous haute pression pour former des pellets. Cette opération permet d'augmenter la densité énergétique de la biomasse et de réduire son taux d'humidité. Bien qu'indispensable, ce prétraitement physique augmente les coûts de production. Il est donc essentiel de trouver un compromis optimal entre coût et efficacité.

II.5.2. Traitements thermiques

Les traitements de séchage ou de torréfaction réduisent le taux d'humidité de la biomasse, minimisant les risques de dégradation et d'auto-inflammation lors du stockage ou des prétraitements physiques, tout en évitant la formation d'agréats ou de concrétions. En pyrolyse, ce séchage optimise l'efficacité énergétique en évitant l'apport d'énergie pour l'évaporation de

l'eau. De plus, une faible teneur en humidité diminue la présence d'eau dans les bio-huiles produites, améliorant ainsi leur qualité.

II.5.3. Traitements chimiques

De nombreux procédés chimiques existent pour prétraiter la biomasse lignocellulosique avant pyrolyse. Il a été observé que la présence de minéraux inorganiques, tels que les alcalins, les alcalino-terreux et les sels minéraux, influence fortement le mécanisme de pyrolyse.

Par exemple, la présence de potassium favorise la formation de composés de faible poids moléculaire, tout en inhibant la production de lévoglucosane lors de la pyrolyse de la cellulose. Les cations issus de ces minéraux orientent généralement la réaction vers une production accrue de bio-charbon, au détriment des bio-huiles.

De plus, ces minéraux posent des problèmes pratiques : ils se déposent sur les parois du réacteur et peuvent provoquer une corrosion des matériaux. Pour remédier à cela, la biomasse est souvent lavée à l'eau afin d'éliminer les minéraux présents en surface ainsi que les cires et les particules indésirables (poussières, pollutions) accumulées lors de l'abattage, du découpage et du transport.

Elle peut également être traitée avec des acides tels que l'acide nitrique (HNO_3) ou l'acide fluorhydrique (HF). Ces acides, contrairement à l'eau, pénètrent à l'intérieur de la matrice de la biomasse et permettent une réduction plus importante du taux de cendres. Cependant, leur utilisation est fortement déconseillée en raison de leur forte toxicité. De plus, le lavage acide entraîne une dégradation partielle de la biomasse par hydrolyse acide, ce qui réduit le rendement en huiles pyrolytiques par rapport à un simple lavage à l'eau [34].

II.6. Paramètres physiques susceptible d'influencer le processus de pyrolyse

II.6.1. Taille de la particule

La taille des particules est proportionnelle à la masse de biomasse et allonge donc le temps de dégradation. Elle peut également influencer la production d'espèces volatiles.

II.6.2. Température externe

La température externe, ainsi que l'intensité du flux de chaleur, déterminent la cinétique du procédé : un flux élevé accélère la dégradation, tandis qu'un flux faible la ralentit.

II.6.3. Conductivité thermique

Liée au transfert de chaleur par conduction, la conductivité thermique accélère la pyrolyse à mesure qu'elle augmente, en favorisant un chauffage plus homogène.

II.6.4. Coefficient de transfert de chaleur par convection

Ce coefficient, proportionnel au transfert de chaleur par convection, module la vitesse de pyrolyse en fonction de son intensité.

II.6.5. Emissivité thermique

Apparaissant dans l'équation du flux radiant, l'émissivité thermique est directement proportionnelle au transfert de chaleur par rayonnement.

II.7. Paramètres susceptibles d'influencer la production d'espèces de pyrolyse

Parmi les paramètres influençant la production des différentes espèces issues de la pyrolyse, la température et la taille des particules jouent un rôle majeur.

Lorsque la température externe augmente, les effets suivants sont observés :

- Une augmentation du taux de pyrolyse.
- La couche de charbon s'épaissit (en l'absence de combustion), tandis que celle de biomasse non décomposée diminue. Les températures internes des différentes couches augmentent en conséquence.
- La production de gaz de pyrolyse augmente dans un premier temps, puis diminue avant de reprendre à la hausse suite au craquage de la couche de charbon formée.
- Le temps nécessaire à la pyrolyse diminue globalement [35].

II.8. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène par lequel des molécules d'un fluide se fixent à la surface d'un solide. Ce processus augmente la concentration de ces molécules à la surface du solide sans modifier le volume du milieu poreux.

Il s'agit d'un processus physique et/ou chimique au cours duquel une substance s'accumule à l'interface entre deux phases. Ces interfaces peuvent être de différents types : solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. On appelle adsorbat la substance qui est retirée de la

phase fluide (généralement liquide ou gazeuse), et adsorbant la phase solide sur laquelle cette accumulation se produit [36].

II.8.1. Types d'adsorption

Selon la nature des forces impliquées, on distingue deux principaux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.8.1.1 Adsorption physique (physisorption)

Il s'agit d'un processus faisant intervenir des forces non spécifiques (forces de Van der Waals). Aucune modification chimique n'affecte les molécules adsorbées. La chaleur d'adsorption est faible et du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation.

Ce type d'adsorption est généralement réversible et se produit en plusieurs couches : les molécules de la première couche servent de sites d'adsorption pour celles de la couche suivante.

II.8.1.2. Adsorption chimique (chemisorption)

Dans l'adsorption chimique (ou chemisorption), le processus résulte d'une véritable réaction chimique entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Cette réaction entraîne la formation de liaisons chimiques fortes, accompagnées de modifications des structures moléculaires des espèces adsorbées. Elle s'accompagne d'un dégagement d'énergie important, généralement compris entre 40 et 200 kJ/mol. Ce type d'adsorption conduit à la formation d'une monocouche et est le plus souvent irréversible [37].

II.8.2. Mécanisme d'adsorption

Lorsqu'un gaz ou un liquide entre en contact avec un solide, les molécules du soluté sont attirées et retenues par les atomes de la surface solide, s'accumulant ainsi à celle-ci. Ce phénomène d'adsorption se déroule en trois étapes distinctes :

- Diffusion externe : transfert des molécules dissoutes de l'intérieur de la solution jusqu'à la surface externe des particules adsorbants. Cette étape est gouvernée par les conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide à travers le lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : pénétration des molécules à l'intérieur des pores des particules. Elle dépend du gradient de concentration du soluté à l'intérieur du solide.
- Diffusion de surface : fixation finale des molécules sur les parois des pores, où elles se lient à la surface [38].

II.8.3. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, les plus importants sont

- La température du milieu

L'adsorption physique intervient principalement à basses températures (phénomène exothermique), tandis que l'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique). Il est donc essentiel de définir la température de fonctionnement dès le début du procédé

- Le pH de la solution

Le pH constitue un paramètre clé en adsorption, car il peut modifier à la fois la surface de l'adsorbant et l'état (ionisation) de l'adsorbat, influençant ainsi le mécanisme et l'efficacité d'adsorption.

- La masse d'adsorbant

Déterminer la masse minimale suffisante d'adsorbant pour éliminer un polluant donné est une étape cruciale. Cette quantité affecte directement le mécanisme d'adsorption et le coût du traitement, d'où son importance dans toute étude expérimentale.

- La concentration initiale du polluant

La concentration initiale du polluant influe sur la capacité d'adsorption et sur la cinétique du processus ; elle doit donc être prise en compte lors de la conception et de l'interprétation des essais [39].

II.8.4. Matériaux adsorbants

Le charbon actif est couramment employé pour retirer des polluants organiques et inorganiques des eaux contaminées. Cependant, son coût élevé limite son usage dans les installations de traitement à grande échelle. Pour cette raison, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à des adsorbants alternatifs qui soient écologiques, bon marché, naturellement abondants, efficaces et faciles à régénérer.

Parmi ces alternatives figurent des biomasses issues de déchets agricoles ou agro-industriels, ainsi que des polymères comme l'alginate ou la polyaniline, qui ont récemment suscité un intérêt croissant pour l'élimination des contaminants en milieu aqueux. Le développement de matériaux

composites, visant à associer les propriétés chimiques et physiques complémentaires de plusieurs composants, constitue également un axe de recherche important [40].

II.8.5. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique des opérations d'adsorption est d'un grand intérêt pratique pour optimiser l'utilisation d'un adsorbant et pour identifier les paramètres à améliorer afin d'obtenir la cinétique la plus rapide possible. Le processus d'adsorption se déroule par une suite d'étapes successives qui déterminent la vitesse globale :

- Transfert de masse externe : transport et diffusion de l'adsorbat à travers la couche liquide (film) jusqu'à la surface de l'adsorbant.
- Transfert de masse interne : pénétration de l'adsorbat dans le réseau poreux de l'adsorbant.

Lorsque l'adsorbant est non poreux, la vitesse d'adsorption est principalement contrôlée par le transfert de masse externe. En revanche, pour des adsorbants poreux, cas le plus fréquent, c'est le transfert de masse interne qui limite généralement la vitesse. Plusieurs modèles ont été proposés pour étudier le mécanisme d'adsorption d'un soluté en phase liquide sur une surface solide ; parmi ces modèles, on retiendra :

II.8.5.1. Modèle de pseudo premier ordre

L'équation du modèle cinétique du premier ordre (modèle Lagrangien) est de la forme :

$$\log(Q_e - Q) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{II-1})$$

Où Q_e et Q (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) représentent respectivement la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre et à un temps t , et k_1 (en min^{-1}) est la constante cinétique de la réaction d'adsorption.

II.8.5.2. Modèle de pseudo deuxième ordre

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q)^2 \quad (\text{II-2})$$

Avec k_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit [38]

$$\frac{1}{(Q_e - Q)} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (\text{II-3})$$

II.8.6. Thermodynamique de l'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques, notamment la chaleur d'adsorption ΔH et l'entropie d'adsorption ΔS , est essentielle pour mieux comprendre l'influence de la température sur le processus d'adsorption. Elle permet également, en principe, d'estimer la force des liaisons formées entre l'adsorbant et l'adsorbat.

De manière générale, le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un effet thermique : l'adsorption peut être exothermique $\Delta H < 0$ ou endothermique $\Delta H > 0$.

La variation de l'enthalpie libre de Gibbs ΔG d'un système subissant une transformation à température et pression constantes correspond à la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le solide) et celle des réactifs (solide + soluté en solution).

Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II-4})$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre K_d .

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (\text{II-5})$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquence :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{II-6})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II-7})$$

$$\text{Et} \quad K_d = \frac{V(C_0 - C_e)}{m \times C_e} \quad (\text{II-8})$$

Avec :

ΔG° : l'enthalpie libre ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔH° : variation de l'enthalpie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ΔS° : variation de l'entropie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : température (K)

K_d : La constante d'équilibre (coefficient de distribution)

R : la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction $1/T$ permet de déterminer les paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite.

Pour que l'adsorption se produise spontanément, l'énergie libre de Gibbs ΔG doit être négative.

Une valeur positive de l'enthalpie ΔH indique que le processus est endothermique. De plus, une valeur élevée de ΔH (supérieure à $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) suggère que l'adsorption est de nature chimique, c'est-à-dire une chimisorption [41].

Chapitre III :

Matériels et méthodes

III.1. Mode opératoire

Ce dispositif est utilisé pour réaliser la pyrolyse du bois. Il est composé d'un réacteur métallique hermétiquement fermé contenant le sciure bois préalablement séché et pesé. Le chauffage est assuré par un brûleur à gaz, permettant d'atteindre des températures comprises entre 300 et 350 °C, en absence d'oxygène afin d'éviter la combustion et de favoriser uniquement la décomposition thermique de la matière.

Le réacteur est relié à un tube en cuivre assurant l'évacuation des vapeurs et des gaz produits lors de la pyrolyse. Ces vapeurs peuvent être collectées dans un ballon élastique (baudruche), tandis qu'une partie est dirigée vers un système de condensation.

Après 1h 30 à 2h, une vanne est ouverte afin d'évacuer les biogaz formés. Ensuite, le système de refroidissement est mis en place. Les vapeurs chaudes passent à travers un bain d'eau, ce qui permet leur condensation partielle. Le liquide obtenu (condensats ou bio-huile) est ensuite récupéré dans un dispositif de collecte approprié.

Ainsi, les produits de la pyrolyse sont séparés en trois fractions principales : une fraction solide (biochar), une fraction liquide (bio-huile) et des biogaz non condensables, dont une partie peut être récupérée dans une baudruche.



Figure III-1 : Sciure de bois de pin.



Figure III-2 : Dispositif de pyrolyse de bois.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1 Matériels



Figure III-3 : Tamis de laboratoire.



Figure III-4 : Étuve de laboratoire.



Figure III-5 : Balance analytique de laboratoire.



Figure III-6 : Baudruche



Figure III-7 : Système de refroidissement.

Réacteur fermée (RF)

Le réacteur reçoit une charge initiale de réactifs. Pendant la réaction, il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur, les produits sont extraits en fin d'opération le fonctionnement est nécessairement discontinu.

Pour ce type de réacteurs la spécificité est que les constituants réactifs sont chargés au début de l'opération dans la cuve du réacteur. Une fois la transformation chimique accomplie, le mélange est ensuite soutiré. Pendant le temps où se déroule la réaction, il n'y a pas de flux de matière entrant ou sortant du réacteur.

Les hypothèses liées au modèle du réacteur discontinu sont les suivantes :

- Mélange homogène au niveau moléculaire.
- Température homogène du milieu.
- Volume constant (débit d'entrée et débit de sortie nuls)



Figure III-8 : Réacteur chimique fermé.

- ✓ Spectrophotomètre (UV visible) : Un spectrophotomètre d'absorption UV visible Shimadzu AUW2200 a été utilisé.
- ✓ Balance électrique : De la marque SHIMADZU AUW2200
- ✓ Centrifugeuse : De la marque DLAB
- ✓ Agitateur magnétique : De la marque DLAB
- ✓ pH mètre : De la marque INOLAB
- ✓ Four à moufle : De la marque Nabertherm
- ✓ Broyeur à bille céramique
- ✓ Les verreries et le matériel de laboratoire : Bêchers, Barreau Magnétique, Erlenmeyer, Pipettes, papier filtre, Entonnoir, Fiole jaugée, Tube à essai et Pissette d'eau.

III.2.2 Méthode de caractérisation de produits obtenues et utilisées

1. Analyse de biogaz

Les gaz collectés dans la baudruche sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

1.1 Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) :



Figure III-9 : Appareil de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de la masse.

2. Analyse des vapeurs condensables

2.1. Bio-huiles

- **Masse volumique**

La masse volumique des bio-huiles issues de la pyrolyse se situe généralement entre 1200 et 1300 kg/m³. Elle est donc nettement plus élevée que celle des combustibles fossiles, qui avoisine les 850 kg/m³. Cela implique que, sur une base massique, ces huiles ne contiennent qu'environ 42 % de l'énergie d'un combustible classique, tandis que sur une base volumique, cette proportion atteint près de 61 %. Cette densité varie principalement en fonction de leur teneur globale en eau.

- **Pouvoir calorifique inférieure**

Les pouvoirs calorifiques des liquides issus de la pyrolyse ont été mesurés à l'aide d'une bombe calorimétrique.

- **Viscosité**

La viscosité des huiles issues de la pyrolyse a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre.

- **Point d'inflammabilité**

La température la plus basse à laquelle les vapeurs deviennent inflammables en présence d'une source d'énergie (étincelle ou flamme).

- **La teneur en eau**

L'eau présente dans les huiles de pyrolyse provient essentiellement de l'humidité initiale du bois. Cette humidité, comprise généralement entre 15 et 30 % en masse dans le bois, varie principalement en fonction des conditions opératoires du procédé.

- **Eléments inorganiques totaux**

La présence de composés inorganiques dans la biomasse a une influence sur les rendements des produits de pyrolyse. Ces effets varient principalement selon la nature du cation présent.

3. Biochar

Le biochar est un matériau solide riche en carbone, obtenu à partir de la pyrolyse de matières organiques végétales. Il possède une structure poreuse et une grande surface spécifique, ce qui lui permet d'adsorber efficacement les polluants présents dans les solutions aqueuses.

Le biochar obtenu après la pyrolyse de la sciure de bois a été utilisé comme matériau adsorbant pour l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse. Cette étape a pour objectif d'évaluer la capacité de ce biochar à éliminer le colorant présent dans l'eau et à déterminer son efficacité en tant qu'adsorbant.

4. Polluant cible (bleu méthylène)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du bleu de méthylène (MB), un dérivé cationique de la phénothiazine. Il se présente sous forme de poudre vert foncé, à divers états d'hydratation : monohydraté, d'hydraté, tri hydraté et penta hydraté, le trihydraté étant le plus courant. Couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable, il est idéal pour les études de décoloration.

Lors d'une réaction de réduction, le MB se transforme en leuco-méthylène incolore, par perte du doublet libre de l'azote et addition d'un atome d'hydrogène [42].

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène

Caractéristiques	Colorants
Nom commercial	Bleu de méthylène
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Nom selon L'IUPAC	3.7-Bis (Diméthylamino) Phénothiazinylium Chloride
Masse molaire (g/mole)	319.85

λ_{max} (nm)	665
Famille	Colorant cationique
pH	6
Point de fusion (°C)	>360

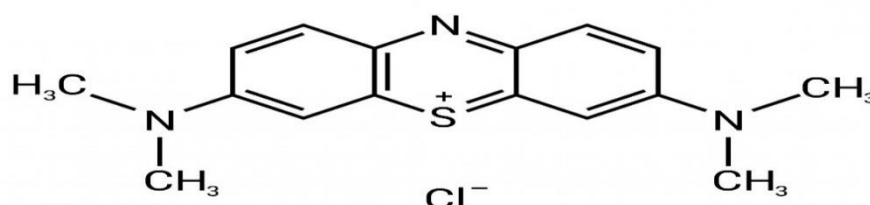


Figure III-10 : Structure chimique du bleu de méthylène.

III.3. Préparation de l'adsorbant

Au début, nous avons lavé le biochar à l'eau distillée afin d'éliminer la poussière et les autres impuretés susceptibles d'influencer l'expérience. Ensuite, nous l'avons séché dans une étuve à une température de 100 °C pendant 12 heures.

III.3.1. Activation chimique par acide chlorhydrique

Dans un premier temps, nous avons préparé une solution d'Hydrochlorique acide à 0,5 M. Ensuite, nous avons pesé 10 g de biochar brut issu de la pyrolyse, puis nous l'avons introduit dans 100 ml de la solution acide préparée. Le mélange a été agité pendant 2 heures à une vitesse de 300 rpm à température ambiante afin d'assurer l'activation acide du matériau. Après traitement, nous avons filtré le biochar puis l'avons lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH voisin de 7-8. Enfin, le matériau obtenu a été séché dans une étuve à 100 °C pendant 12 heures. Après séchage, le biochar activé a été broyé puis tamisé afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 250 μm (ou 125 μm lorsque cela était possible). Cette étape permet d'homogénéiser la taille des particules et d'augmenter la surface de contact du matériau. Le biochar activé obtenu présente ainsi une surface spécifique plus élevée, des pores mieux ouverts et, par conséquent, de meilleures capacités d'adsorption.

III.3.2. Imprégnation de biochar par sulfate de zinc

Une solution de sulfate de zinc (ZnSO_4) à 0,5 M a été préparée. Ensuite, 5 g de biochar activé ont été introduits dans 100 ml de la solution préparée. Le mélange a été agité pendant 4 heures à une vitesse de 300 rpm, puis laissé au repos durant 12 heures afin de favoriser l'imprégnation du matériau. Après cette étape, le solide a été filtré puis séché dans une étuve à 100 °C pendant 12 heures. Enfin, le matériau obtenu a subi une calcination à 400 °C pendant 2 heures. Afin d'assurer la dispersion de l'oxyde de zinc sur la surface de biochar.

Après imprégnation par le ZnSO_4 , le biochar obtenu constitue le composite final, noté Zn/biochar.

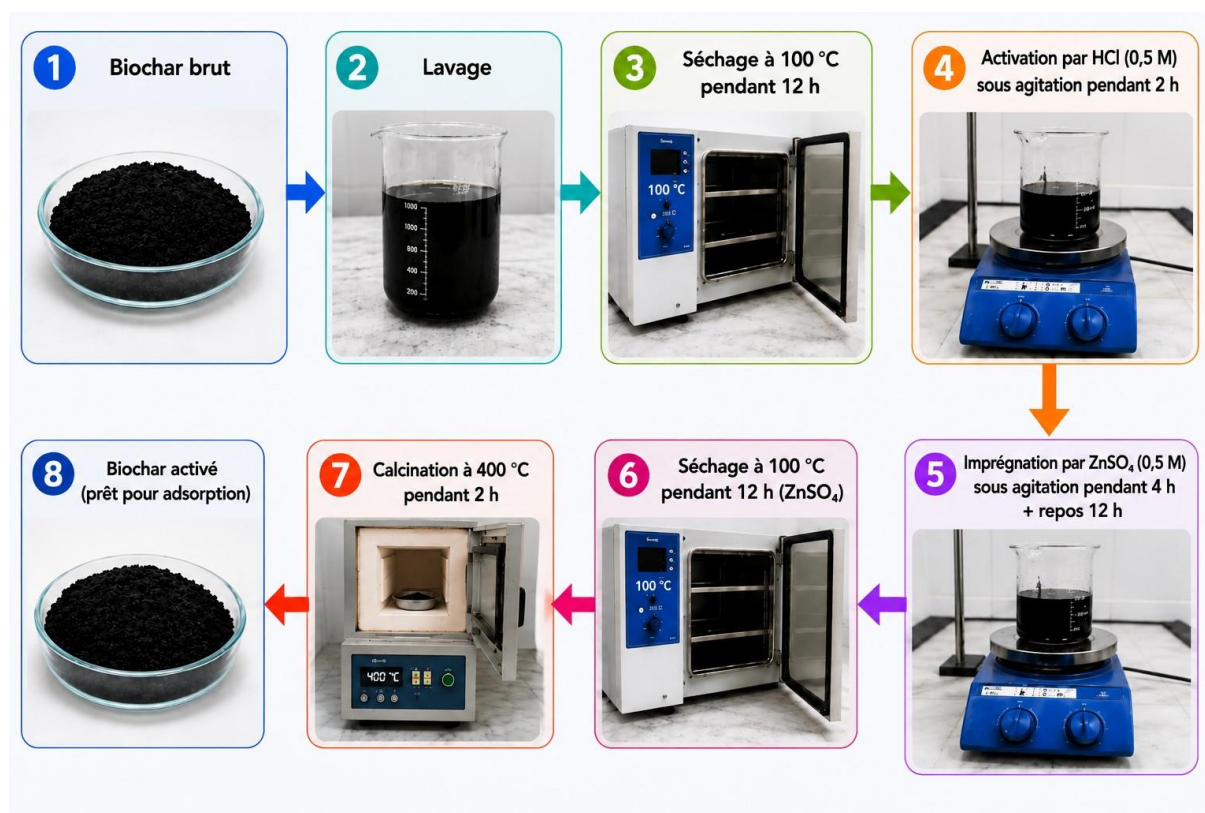


Figure III-11 : Schéma de préparation d'adsorbant.

Zhu et al [43], Ont synthétisé des biochars issus de bagasse de canne à sucre activés au ZnCl_2 . Les résultats ont montré que le matériau présentait les meilleures performances d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène. Les analyses ont confirmé que l'activation au zinc favorise le développement de la porosité ainsi que la formation de nouveaux sites actifs à la surface du biochar. Les auteurs ont également montré que le matériau pouvait être régénéré et réutilisé sur plusieurs cycles d'adsorption.

Ce travail confirme que la modification du biochar par des composés du zinc constitue une stratégie efficace pour améliorer la surface spécifique, la porosité et les propriétés de surface du matériau adsorbant. Cette amélioration se traduit généralement par une augmentation de la capacité d'adsorption des colorants organiques tels que le bleu de méthylène, ce qui justifie le choix du zinc dans la présente étude.

III.4. Procédés d'adsorption de bleu de méthylène

Une solution mère de bleu de méthylène de concentration 1 g/l a été préparée, puis le mélange a été homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant deux heures. La solution obtenue a été transférée dans une fiole jaugée de 1000 ml et complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les solutions diluées ont ensuite été préparées par dilution de la solution mère.



Figure III-12 : Solution de bleu de méthylène préparées pour l'étude d'adsorption.

III.5. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant bleu méthylène par Zn/biochar

Les essais d'adsorption sont réalisés dans des béchers sous des conditions fixes. Dans un premier temps, une quantité déterminée de Zn/biochar est introduite dans un bécher contenant une solution de bleu de méthylène de concentration connue, afin d'assurer le contact solide/liquide et le début du processus d'adsorption. Les essais de traitement sont ensuite effectués après ajustement du pH initial de la solution (le pH 8 correspond à la valeur obtenue après dissolution du colorant dans l'eau), sous une vitesse d'agitation fixée à 200 rpm pendant une durée de 1 h 20 min. Des échantillons sont prélevés toutes les 10 minutes afin de suivre l'évolution de l'adsorption en fonction du temps puis séparés par centrifugation à 3000 tr/min pendant 10 minutes avant l'analyse du surnageant. L'analyse consiste à mesurer l'absorbance des échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène.

III.6. Étude de l'adsorption du bleu méthylène

III.6.1. Effet de la masse du Zn/biochar

L'effet de la masse de Zn/biochar sur l'adsorption de bleu méthylène a été étudié en utilisant différentes masses de Zn/biochar (0,25 ; 0,35 ; 0,45 et 0,5 g). La concentration initiale a été fixée à 10 mg/l et le pH a été maintenu constant à 8 afin d'assurer des conditions expérimentales comparables. Cette étude permet d'évaluer l'influence de la quantité de Zn/biochar sur l'efficacité du processus d'adsorption.

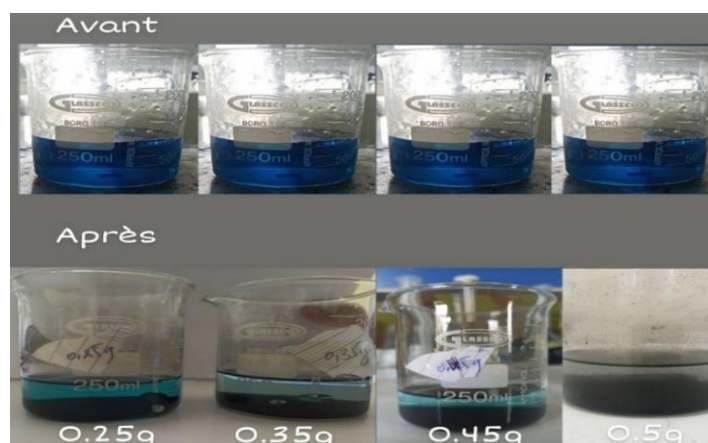


Figure III-13 : Effet de la masse du Zn/biochar sur l'adsorption du bleu de méthylène.

III.6.2. Effet de la concentration du BM

L'effet de la concentration sur l'adsorption de bleu méthylène a été étudié en utilisant des solutions de différentes concentrations (5, 10, 15 et 20 mg/l). La masse de Zn/biochar a été fixée à 0,45 g et le pH a été maintenu constant à 8 afin d'assurer des conditions expérimentales comparables. Cette étude permet d'évaluer l'influence de la concentration initiale sur l'efficacité du processus d'adsorption.

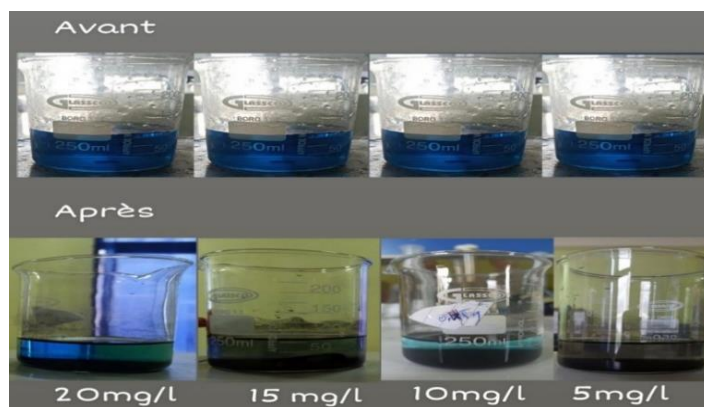


Figure III-14 : Effet de la concentration sur l'adsorption du bleu de méthylène.

III.6.3. Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption de bleu méthylène a été étudié en utilisant différentes valeurs de pH (5, 6, 7 et 8). La concentration initiale a été fixée à 10 mg/l et la masse de Zn/biochar à 0,45 g afin d'assurer des conditions expérimentales comparables. Cette étude permet d'évaluer l'influence du pH sur l'efficacité du processus d'adsorption.

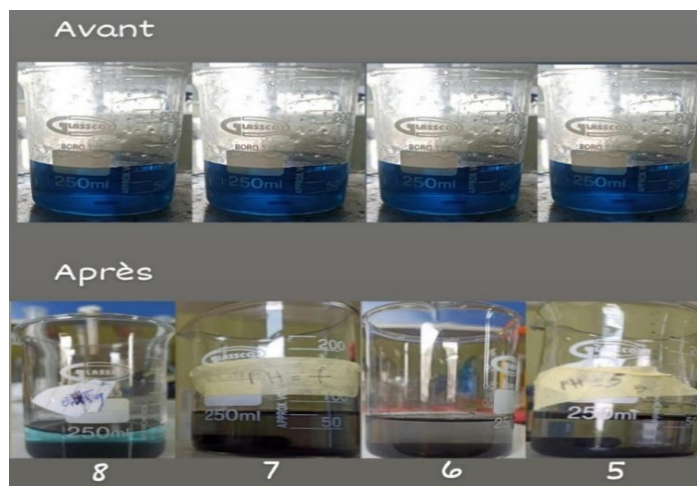


Figure III-15 : Effet de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.

III.6.4. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption de bleu méthylène a été étudié à trois températures différentes (25 ,35 et 45 °C). La concentration initiale a été fixée à 10 mg/l, le pH à 8 et la masse de Zn/biochar à 0,45 g afin de maintenir des conditions expérimentales constantes. Cette étude permet d'évaluer l'influence de la température sur l'efficacité du processus d'adsorption.

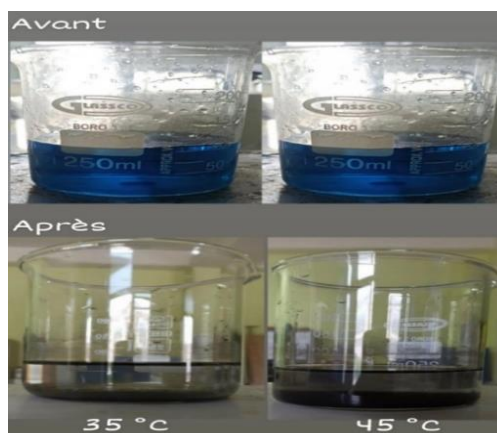


Figure III-16 : Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

IV.1. Synthèse des produits obtenus

À l'issue de l'opération de pyrolyse réalisée dans un réacteur fermé, trois fractions principales ont été obtenues :

- Une fraction gazeuse constituée des biogaz non condensables produits lors de la décomposition thermique de la matière première.
- Une fraction liquide appelée huile de pyrolyse (bio-huile), obtenue après condensation des vapeurs organiques.
- Un résidu solide carboné (biochar) demeurant à l'intérieur du réacteur après la fin du procédé de pyrolyse.



Figure IV-1 : Le biogaz obtenu.

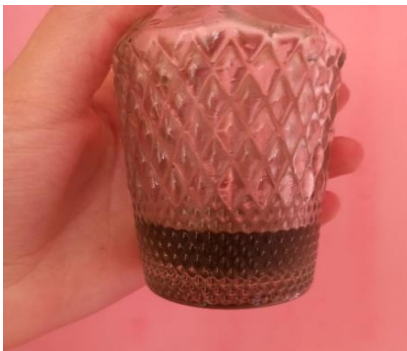


Figure IV-2 : Les bio-huiles obtenues.



Figure IV-3 : Le biochar obtenu.

IV.2. Analyse des produits

Une série de tests devra être menée pour ces produits, tels que l'analyse chromatographique des mélanges gazeux, la teneur en éléments inorganiques totaux, la masse volumique, la teneur en eau, la viscosité, le point d'inflammabilité ainsi que le pouvoir calorifique inférieur (PCI). En outre, Zn/biochar obtenu a été utilisé comme adsorbant afin d'évaluer sa capacité d'élimination du bleu de méthylène en fonction de différents paramètres opératoires.

IV.2.1. Test chromatographique

L'analyse chromatographique en phase gazeuse (CPG) du mélange gazeux obtenu par pyrolyse de la sciure de bois a permis d'identifier et de quantifier les différents hydrocarbures présents. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV-1 et illustrés par le chromatogramme de la Figure IV-4.

Tableau IV-1 : Composition du biogaz de pyrolyse obtenu par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Peak Table		Compound	Group	Calibration Curve				
ID	Name	Ret. Time	Conc.	Unit	Peak#	Area	Height	Area%
1	Methane	1.773	78.998	%	12	1498530	12144	45.177
2	Ethane	2.163	9.622	%	14, 15	357521	27286	10.778
3	Propane	3.005	9.727	%	27	514532	24814	15.512
4	iso-Butane	7.911	0.440	%	39, 40	23188	6635	0.699
5	n-Butane	8.498	0.602	%	41, 42	86188	23242	2.598
6	iso-pentane	12.859	0.411	%	58	21312	5115	0.643
7	n-pentane	13.259	0.201	%	59, 60, 61	54805	14199	1.652

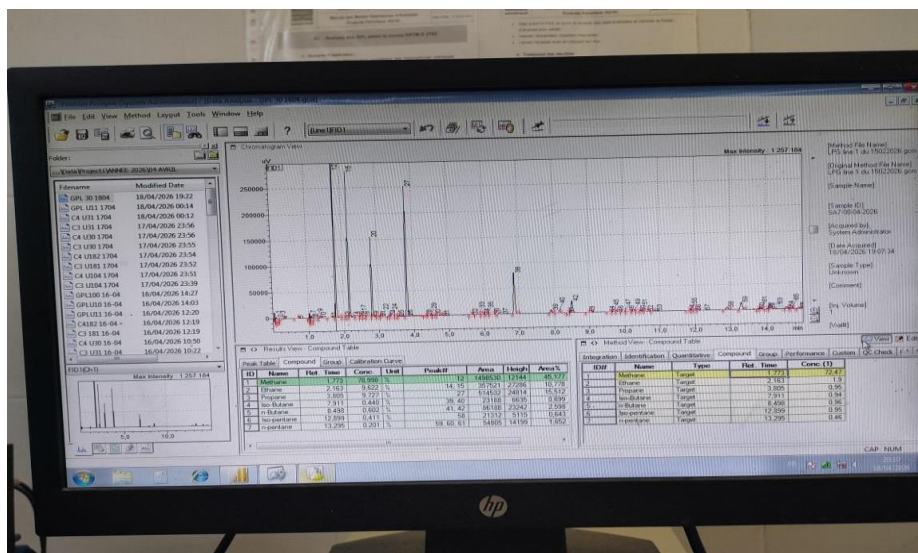


Figure IV-4 : Chromatogramme en phase gazeuse du biogaz de pyrolyse de la sciure de bois.

L'analyse révèle une dominance très nette du bio-méthane avec une concentration de 78,998 %, ce qui confère au biogaz produit un pouvoir calorifique élevé et une bonne qualité par rapport aux biogaz de pyrolyse classiques issus de la biomasse lignocellulosique.

On observe également des teneurs significatives en bio-éthane (9,622 %) et bio-propane (9,727 %), ce qui est intéressant car ces composés augmentent la valeur énergétique du biogaz. Les fractions plus lourdes (butanes et pentanes) restent minoritaires (moins de 2,5 % au total), ce qui est conforme aux résultats attendus dans la pyrolyse lente de la sciure de bois à haute température.

Ces résultats sont globalement cohérents avec ceux rapportés dans la littérature pour la pyrolyse de la biomasse, où le bio-méthane représente généralement le composé majoritaire dans la phase gazeuse. La présence de bio-éthane et de bio-propane en quantités non négligeables suggère une bonne sélectivité vers les hydrocarbures légers, probablement due aux conditions opératoires utilisées (température, temps de séjour, etc.).

IV.2.2. Caractéristique de bio-huile

Les analyses de la bio-huile que nous avons réalisée ont suivi les recherches publiées Naoufel JENDOUBI [25] pour confirmer la qualité de ses bio-huiles dans le domaine de la bioénergie. Cette quantité récupérée par le refroidissement rapide des vapeurs de pyrolyse contenant certaines produits chimiques dans des proportions très variables.

Ces principaux groupes chimiques sont essentiellement les acides, les esters, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les phénols, les sucres, les syringols, les guaiacols, les furanes, les alcènes, les aromatiques et autres composés azotés.

Le composé chimique majoritaire, après l'eau, est l'hydroxy acétaldéhyde (10% mass.), il est suivi par les acides acétiques et formiques (Respectivement 5% mass. Et 3% mass.) qui sont responsables du caractère acide des bio-huiles (pH généralement compris entre 2 et 3) ; Notons que les espèces oligomériques proviennent majoritairement de la lignine, et aussi de la cellulose.

Le tableau IV-2 Compare les différentes caractéristiques physico-chimiques des huiles de pyrolyse.

Tableaux IV-2 : Caractérisation des bio-huiles de pyrolyse.

	Unités	Bois	Bio-huile de pyrolyse
Composition	% masse sur base sèche C	50	48.5
	% masse sur base sèche H	6	6.4
	% masse sur base sèche O	44	42.5
	% masse sur base sèche S	Nd	0 à 0.05
Eléments inorganiques totaux	% masse sur base sèche C	<5	0.01 à 0.2
Masse volumique	$Kg.m^{-3}$ à 15 °C	550	1100 à 1300
Eau	% en masse	20 à 60	20 à 30
Viscosité	cSt à 50 °C	Nd	13
Point d'inflammable	°C	Nd	40 à 110
PCI	$MJ.Kg^{-1}$	18	13 à 18

Tableaux IV-3 : Les caractéristiques des bio-huiles de pyrolyse comparées aux carburants conventionnels.

	Bio-huiles de pyrolyse	Gazole	Fioul lourd
Composition massique	48.5	86.3	86.1
	6.4	12.8	11.8
	42.5	<<40	<<40
	0 à 0.05	0.9	2.1
Eléments inorganiques totaux	0.01 à 0.2	<0.01	0.03

Masse volumique ($Kg.m^{-3}$)	1100 à 1300	850	960
Eau (% en masse)	20 à 30	0.1	0.1
Viscosité (cSt)	13	2.5	350
Point d'inflammable (°C)	40 à 110	70	100
PCI ($MJ.Kg^{-1}$)	13 à 18	42.9	40.7

D'après le tableau IV-3, nous pouvons dire que la composition élémentaire des bio-huiles de pyrolyse, en définitive est très peu différente de la composition de la biomasse, et montre que celles-ci sont fortement oxygénées ce qui explique notamment la valeur basse du pouvoir calorifique, ce qui n'est pas le cas du gazole et du fioul lourd.

IV.3 Analyse de colorant

IV.3.1. Balayage spectral et détermination de $\lambda_{\max}$

La figure IV-7 représente un balayage spectral pour le colorant à température ambiante et à pH naturel. Sur les spectres apparait clairement le maximum d'absorption et on note que

$\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$.

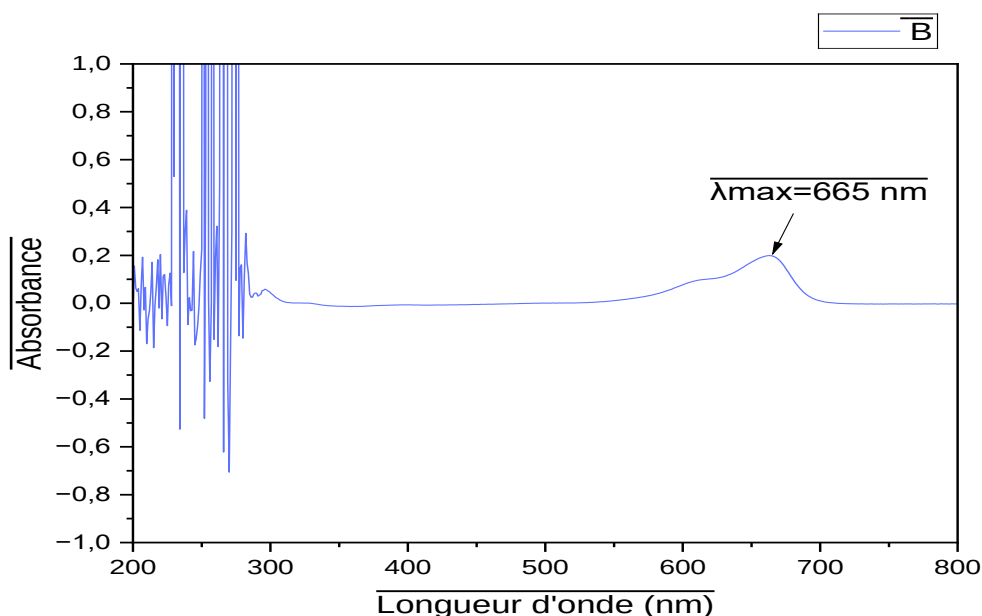


Figure IV-5 : Spectres UV-Visible du bleu méthylène.

IV.3.2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage pour le bleu méthylène à déterminée λ précédemment sont représentée sur la Figure IV-8. Les données expérimentales indiquent une bonne linéarité entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression égal à R^2 égale 0,99582, ce qui montre que la loi de Beer-Lambre est bien vérifiée.

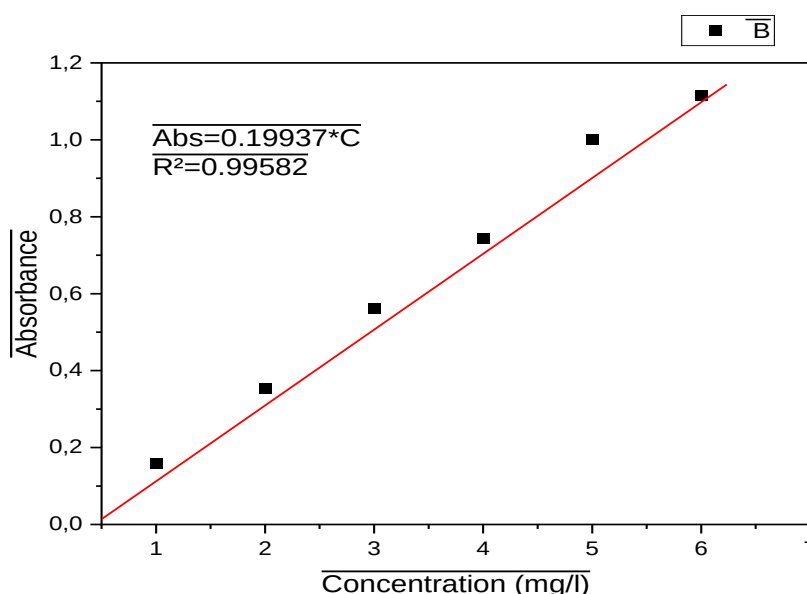


Figure IV-6 : Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant BM.

IV.4. Effet des paramètres opératoire sur le phénomène d'adsorption de BM

IV.4.1. Effet de la masse du Zn/biochar

L'influence de la masse du Zn/biochar sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en faisant varier la quantité d'adsorbant de 0,15 à 0,50 g, tout en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux (pH, concentration initiale et temps de contact). Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV-7, IV-8 et IV-9.

La Figure IV-7 montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour différentes masses de Zn/biochar. Une diminution progressive de l'absorbance est observée au cours du temps, traduisant l'élimination progressive du bleu de méthylène par adsorption. Cette diminution devient plus importante lorsque la masse du Zn/biochar augmente. Les faibles masses (0,15 et 0,25 g) présentent des valeurs d'absorbance relativement élevées, indiquant un nombre insuffisant de sites actifs pour fixer efficacement les molécules du colorant. En revanche, les masses plus élevées

(0,35 ; 0,45 et 0,50 g) conduisent à des absorbances plus faibles, ce qui traduit une amélioration significative du processus d'adsorption.

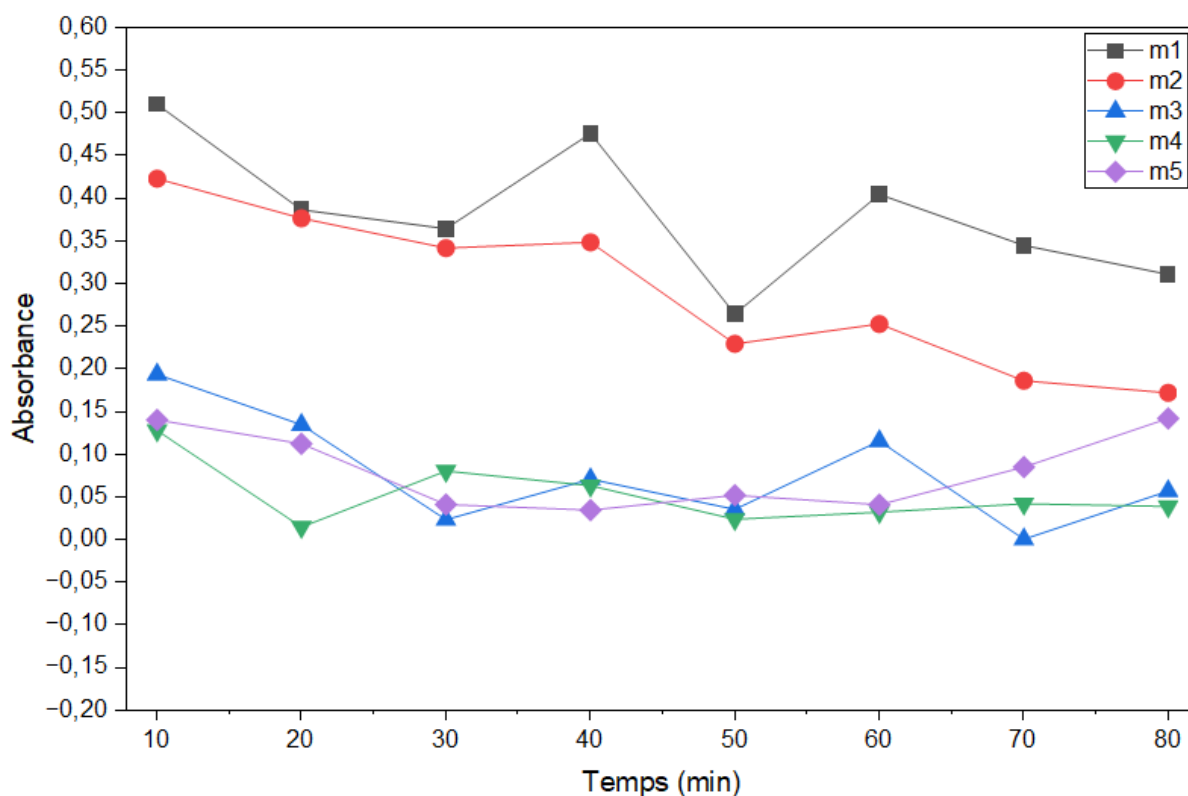


Figure IV-7 : Effet de la masse du Zn/biochar sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure IV-8 illustre l'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la masse du Zn/biochar. Les résultats montrent que le rendement augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Les rendements les plus faibles sont observés pour les masses de 0,15 et 0,25 g, tandis que les masses de 0,45 et 0,50 g permettent d'atteindre des rendements supérieurs à 90 %. Cette amélioration peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs ainsi qu'à l'accroissement de la surface spécifique disponible pour l'adsorption.

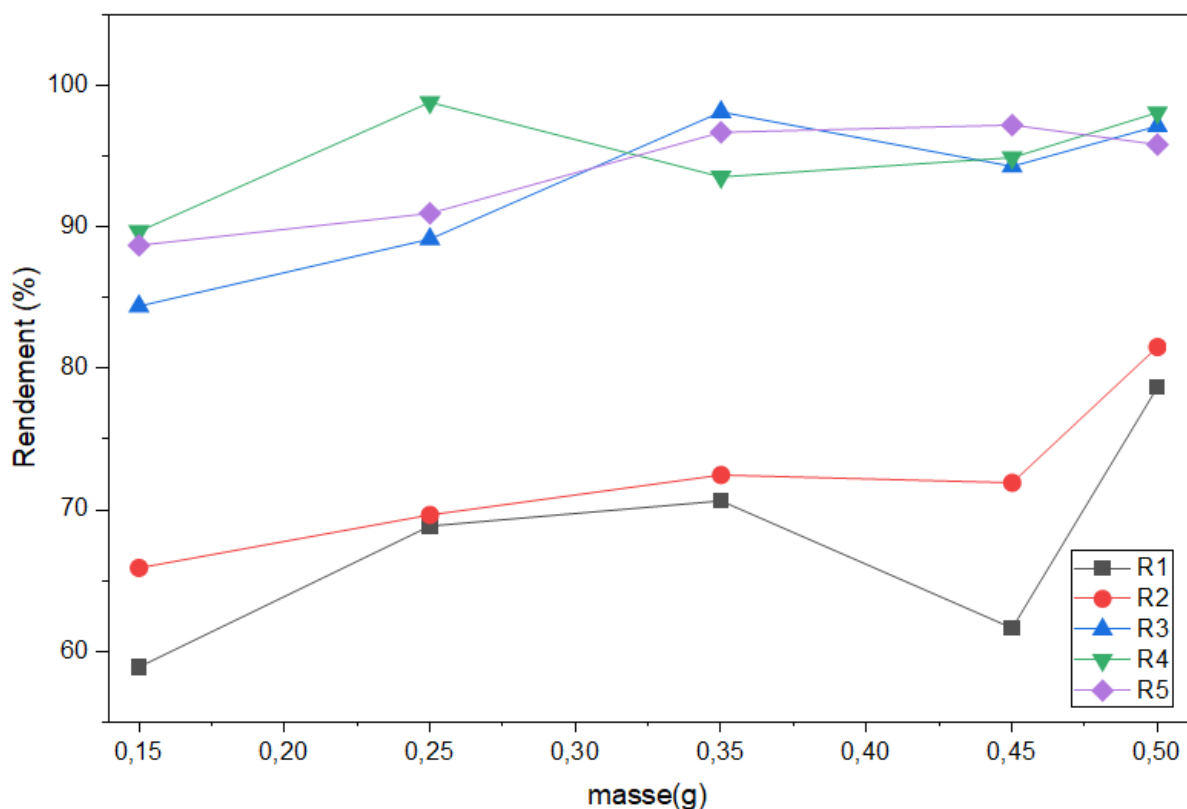


Figure IV-8 : Effet de la masse du Zn/biochar sur le rendement d'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure IV-9 présente l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différentes masses étudiées. Contrairement au rendement, la capacité d'adsorption exprimée en mg/g diminue lorsque la masse du Zn/biochar augmente. Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour la masse de 0,15 g, alors que les plus faibles correspondent à 0,50 g. Cette diminution s'explique par la répartition de la même quantité de colorant sur une masse plus importante d'adsorbant. De plus, l'augmentation de la masse peut favoriser l'agglomération des particules, réduisant ainsi l'accessibilité de certains sites actifs.

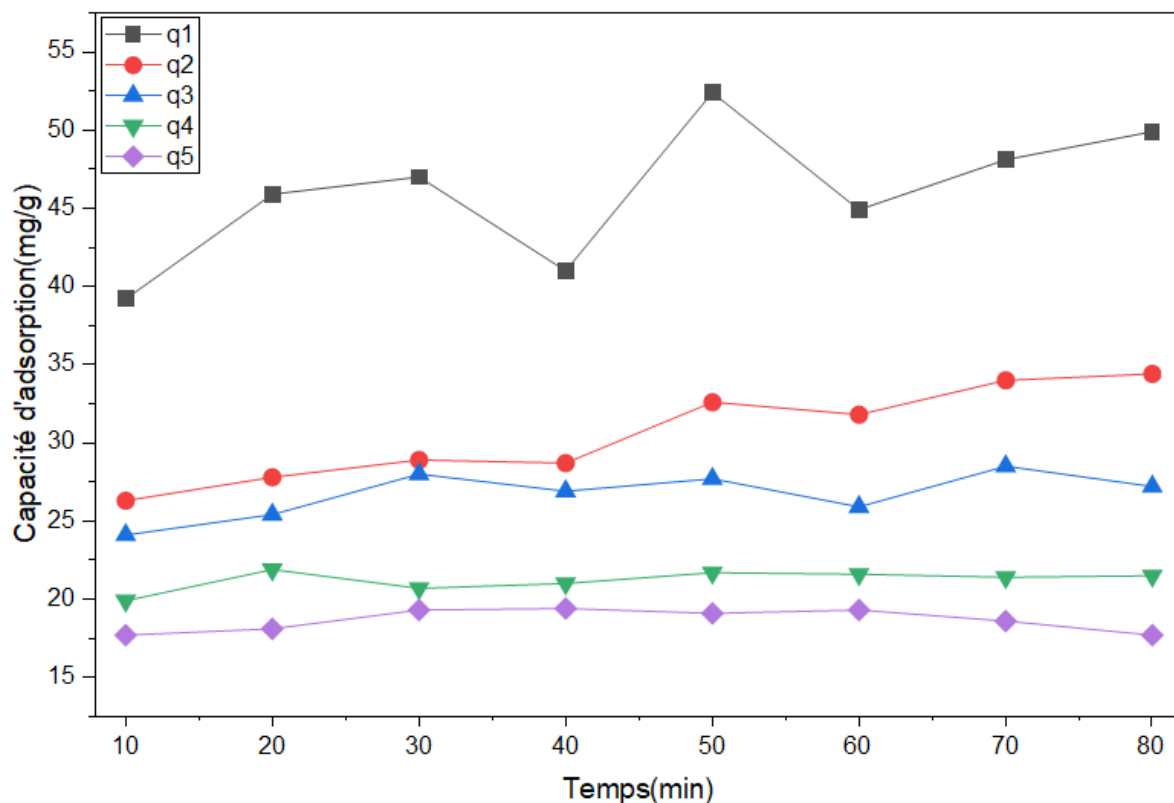


Figure IV-9 : Effet de la masse du Zn/biochar sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

Globalement, les résultats montrent que l'augmentation de la masse du Zn/biochar améliore le rendement global d'élimination du bleu de méthylène, mais entraîne une diminution de la capacité d'adsorption rapportée à l'unité de masse. La masse de 0,45g apparaisse comme les conditions optimales pour maximiser l'efficacité d'adsorption dans les conditions expérimentales étudiées.

IV.4.2. Effet de la concentration du BM

L'influence de la concentration du bleu de méthylène sur le processus d'adsorption par le Zn/biochar a été étudiée en faisant varier la concentration de la solution entre 5 et 20 mg/l, tout en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux (pH, masse de l'adsorbant et temps de contact). Les concentrations étudiées sont respectivement : $C_1 = 5$, $C_2 = 10$, $C_3 = 15$ et $C_4 = 20$ mg/l. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV-10, IV-11 et IV-12.

La Figure IV-10 montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour différentes concentrations. Une diminution progressive de l'absorbance est observée au cours du temps, traduisant l'élimination progressive du bleu de méthylène par adsorption sur le Zn/biochar. Cette diminution est plus importante pour les faibles concentrations initiales (5 et 10 mg/l), indiquant que le nombre de sites actifs disponibles est suffisant pour adsorber efficacement les molécules du colorant. En revanche, pour les concentrations plus élevées (15 et 20 mg/l), les valeurs

d'absorbance restent relativement importantes, ce qui traduit une saturation progressive des sites actifs du Zn/biochar et une diminution de l'efficacité d'adsorption.

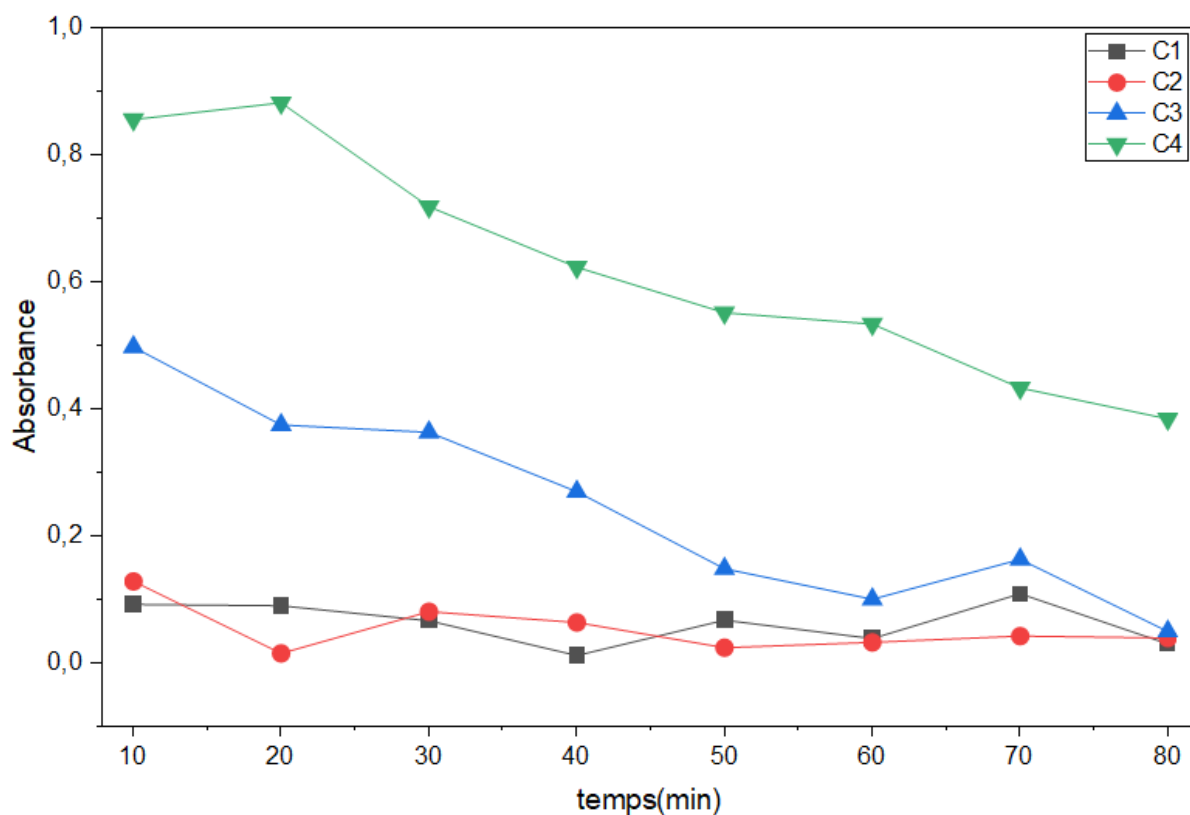


Figure IV-10 : Effet de la concentration sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure IV-11 présente l'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration. Les résultats montrent que le rendement augmente progressivement avec le temps de contact pour toutes les concentrations étudiées. La concentration de 10 mg/l présente les meilleurs rendements d'adsorption, traduisant une interaction favorable entre les molécules du colorant et les sites actifs du Zn/biochar. En revanche, les concentrations élevées (15 et 20 mg/l) conduisent à des rendements plus faibles en raison de la compétition accrue entre les molécules du bleu de méthylène pour les sites actifs disponibles. Ces observations montrent que l'augmentation de la concentration initiale influence fortement l'efficacité globale du processus d'adsorption.

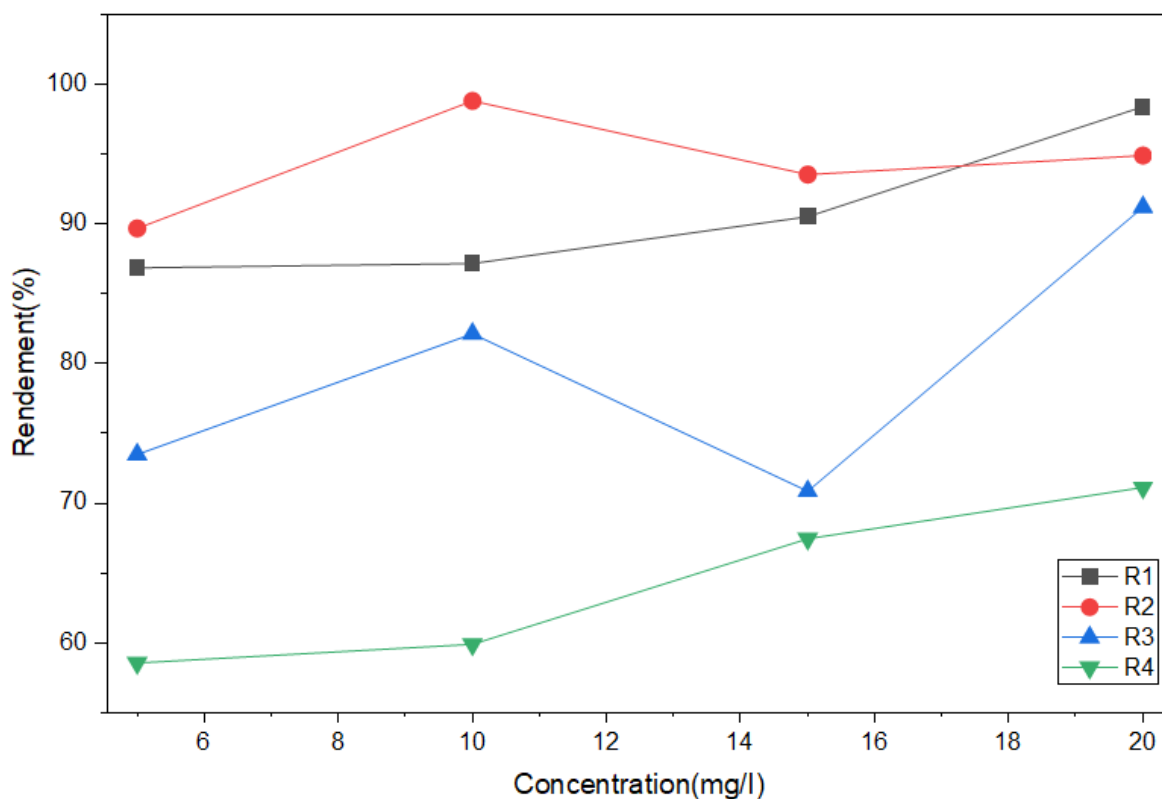


Figure IV-11 : Effet de la concentration sur le rendement du processus d'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure IV-12 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différentes concentrations étudiées. Contrairement au rendement, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Les plus faibles capacités sont observées pour 5 mg/l, tandis que la concentration de 20 mg/l présente les valeurs les plus élevées, dépassant 30 mg/g. Cette augmentation peut être expliquée par l'existence d'un gradient de concentration plus important, favorisant le transfert des molécules de bleu de méthylène vers la surface du Zn/biochar. Ainsi, plus la concentration initiale est élevée, plus la quantité de colorant adsorbée par unité de masse de biochar augmente.

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec le temps de contact avant d'atteindre un état proche de l'équilibre, correspondant à la saturation progressive des sites actifs du Zn/biochar.

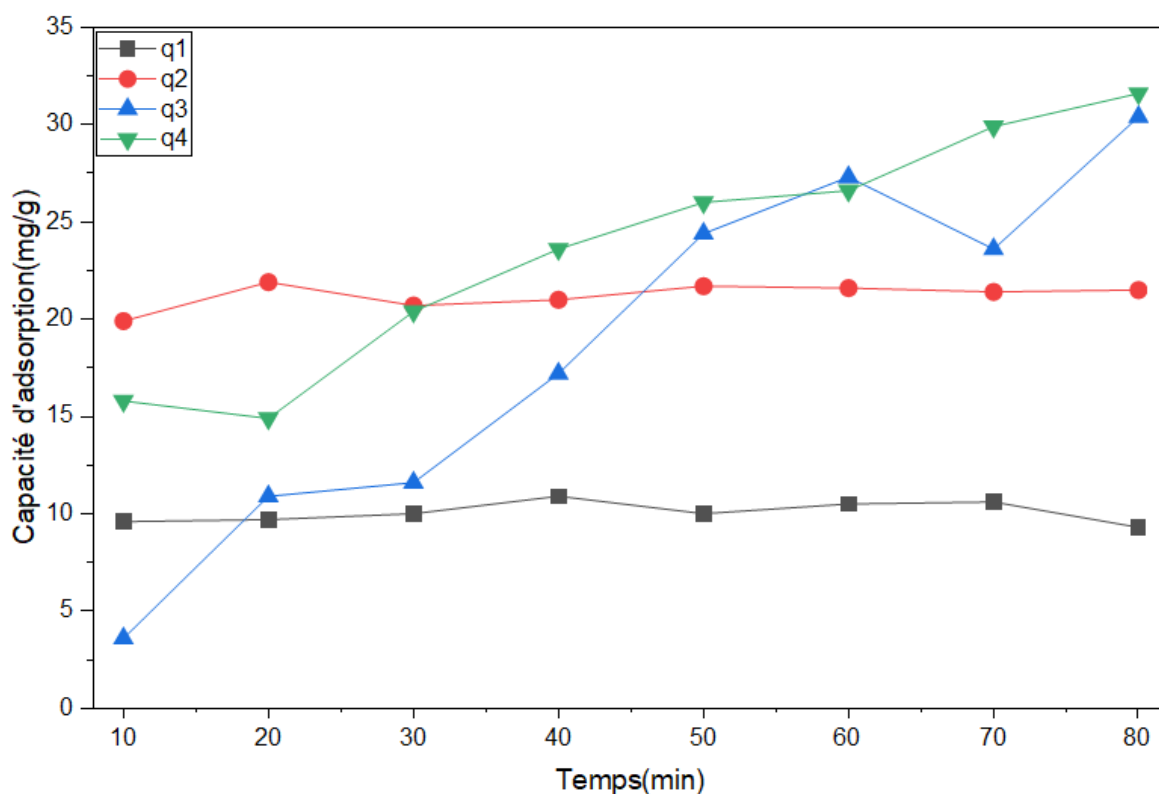


Figure IV-12 : Effet de la concentration sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

Globalement, les faibles concentrations favorisent le rendement d'élimination du bleu de méthylène, tandis que les concentrations élevées améliorent la capacité d'adsorption exprimée en mg/g. Les résultats obtenus confirment que la concentration $C_2 = 10$ mg/l comme une concentration optimale initiale constitue un paramètre important influençant les performances d'adsorption du Zn/biochar.

IV.4.3. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par le Zn/biochar a été étudiée en faisant varier le pH de la solution entre 5 et 8, tout en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV-13, IV-14 et IV-15.

La Figure IV-13 montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour différents pH. Une diminution progressive de l'absorbance est observée au cours du temps, traduisant l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur le Zn/biochar. Cette diminution devient plus importante lorsque le pH augmente. Les valeurs d'absorbance les plus élevées sont observées à pH 5 et pH 6, indiquant une adsorption moins efficace dans les milieux acides. En revanche, les milieux neutres

et légèrement basiques (pH 7 et pH 8) présentent des absorbances plus faibles, traduisant une amélioration significative du processus d'adsorption.

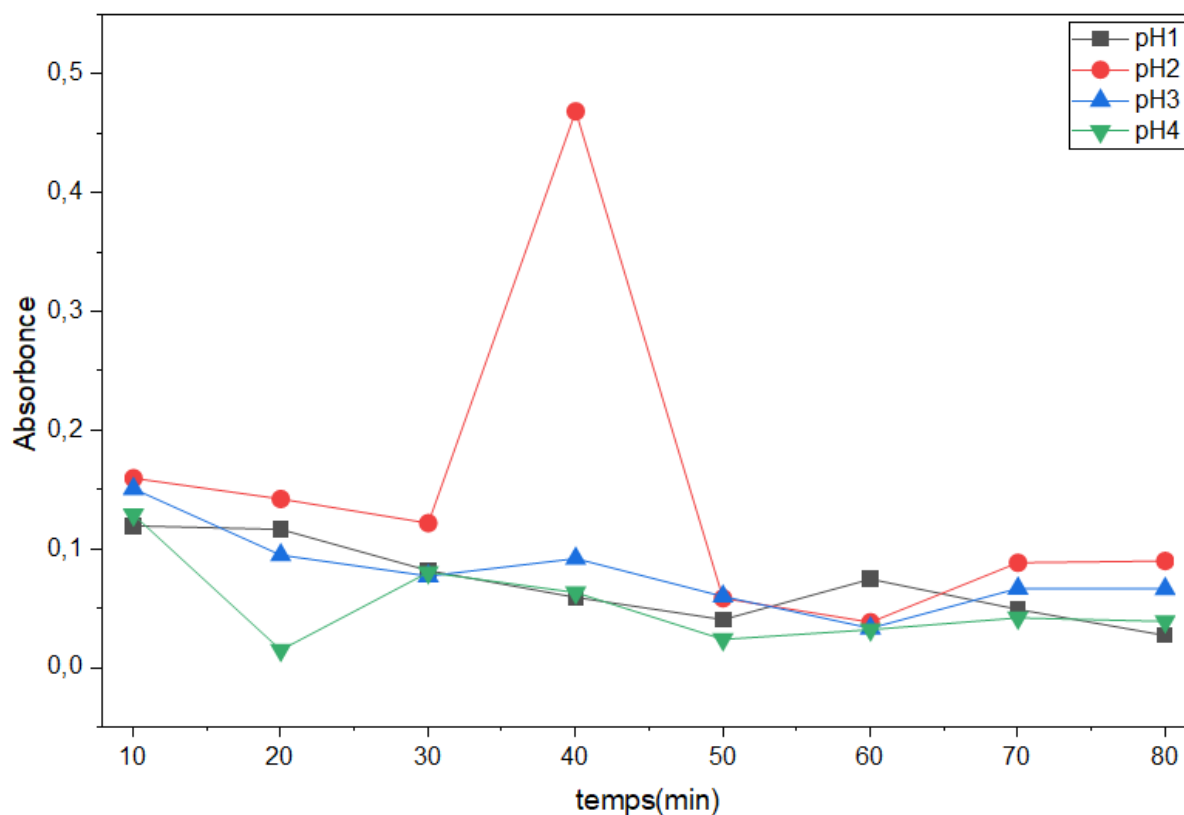


Figure IV-13 : Effet du pH sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur Zn/biochar.

La Figure IV-14 présente l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du pH. Les résultats montrent une augmentation globale du rendement pour tous les pH étudiés. Les meilleures performances sont obtenues à pH 8, avec des rendements élevés et relativement stables durant toute l'expérience. À pH 7, le rendement reste également important, traduisant des interactions favorables entre les molécules du colorant et la surface du Zn/biochar. En revanche, les milieux plus acides présentent des rendements plus faibles, notamment à pH 6 où une diminution du rendement est observée à certains temps de contact, probablement en raison d'une saturation partielle des sites actifs ou de phénomènes de désorption.

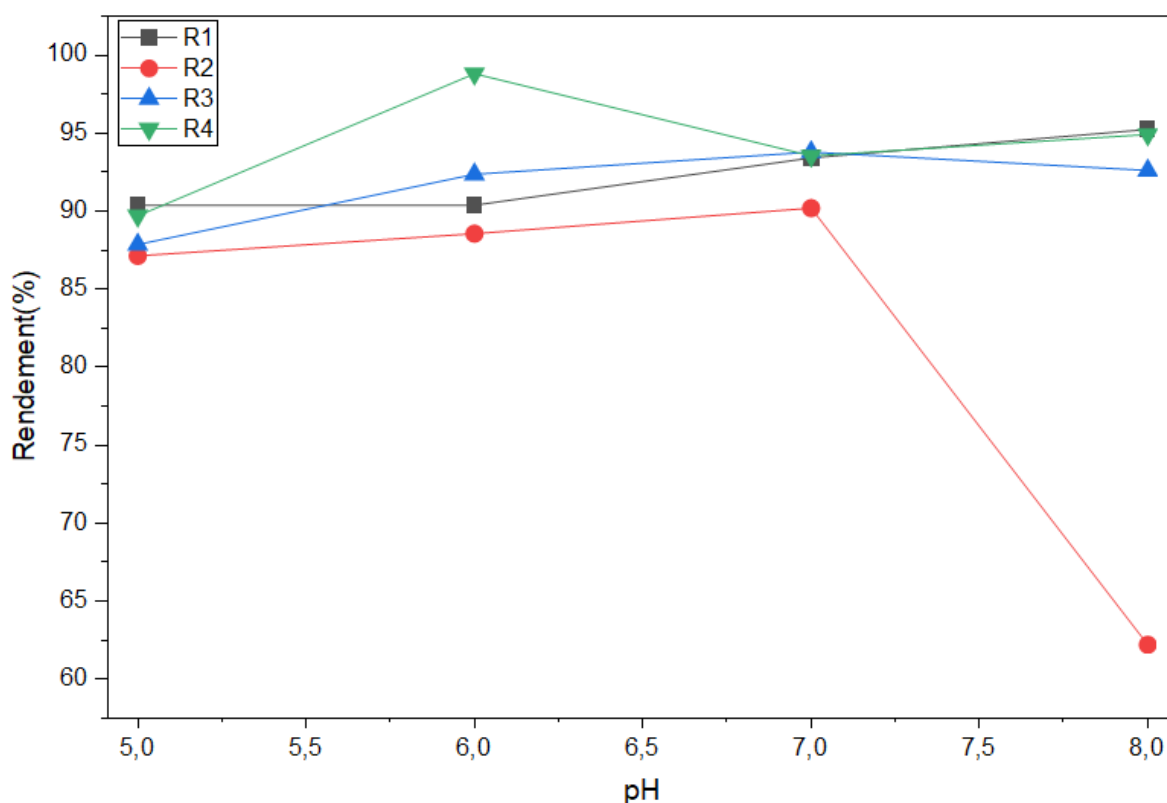


Figure IV-14 : Effet du pH sur le rendement du processus d'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure IV-15 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différents pH étudiés. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption augmente avec le pH. Les faibles capacités sont observées à pH 5, tandis que les valeurs les plus élevées sont obtenues à pH 8, avec une capacité maximale proche de 22 mg/g. Cette évolution indique que les conditions légèrement basiques favorisent le transfert des molécules de bleu de méthylène vers les sites actifs du Zn/biochar.

L'effet du pH sur l'adsorption peut être expliqué par la modification de la charge de surface du Zn/biochar ainsi que par l'état d'ionisation des molécules du colorant. En milieu acide, la surface du Zn/biochar est davantage protonée, ce qui limite l'adsorption des molécules cationiques du bleu de méthylène en raison de la compétition avec les ions H^+ . En revanche, lorsque le pH augmente, la surface du Zn/biochar devient plus négative, favorisant les interactions électrostatiques avec les molécules du colorant et améliorant ainsi les performances d'adsorption.

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec le temps de contact avant d'atteindre un état proche de l'équilibre après environ 50 à 60 minutes, correspondant à la saturation progressive des sites actifs du Zn/biochar.

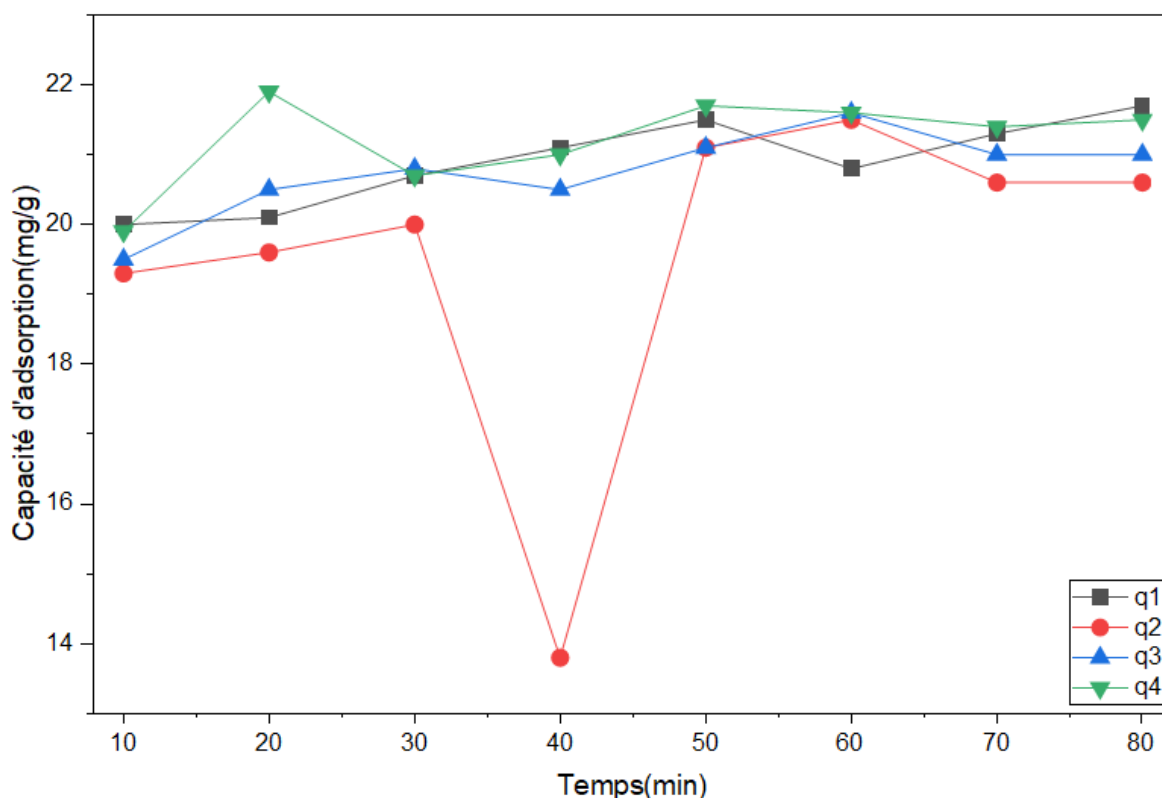


Figure IV-15 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

Globalement, le pH influence fortement le processus d'adsorption du bleu de méthylène. Les meilleures performances sont obtenues à pH 8, qui peut être considéré comme le pH optimal dans les conditions expérimentales étudiées.

IV.4.4. Effet de la température

L'influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par le Zn/biochar a été étudiée en faisant varier la température de la solution entre 25 et 45 °C, tout en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le temps de contact. Les températures étudiées sont respectivement : $T_1 = 25$, $T_2 = 35$ et $T_3 = 45$ °C. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV-16, IV-17 et IV-18.

La Figure IV-16 montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps pour les différentes températures étudiées. Une diminution progressive de l'absorbance est observée au cours du temps, traduisant l'élimination progressive du bleu de méthylène par adsorption sur le Zn/biochar. Cette diminution devient plus importante lorsque la température augmente. À 25 °C, les valeurs d'absorbance restent relativement élevées et présentent des fluctuations au cours du temps, indiquant une cinétique d'adsorption plus lente. En revanche, aux températures de 35 et 45 °C, les

valeurs d'absorbance deviennent plus faibles et plus stables, ce qui traduit une amélioration significative des performances d'adsorption.

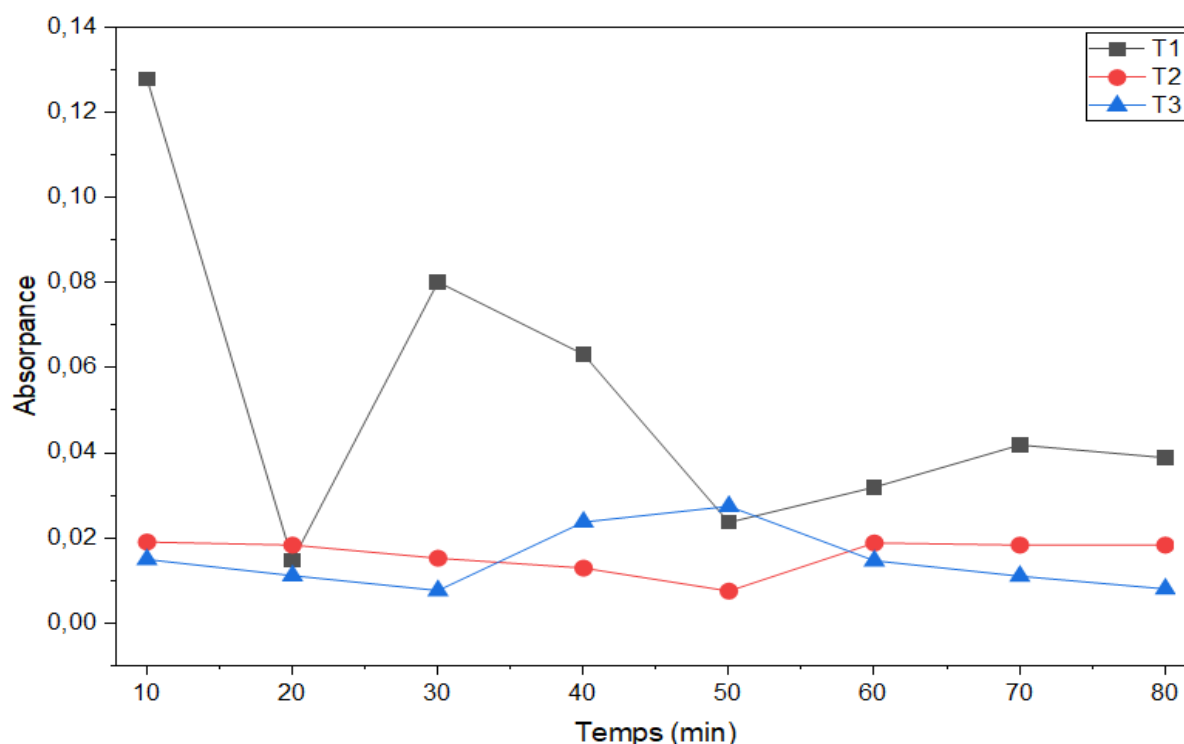


Figure IV-16 : Effet de la température sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure IV-17 présente l'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la température. Les résultats montrent que le rendement reste élevé pour toutes les températures étudiées, avec des valeurs supérieures à 96 %. Toutefois, une amélioration progressive du rendement est observée lorsque la température augmente. Les meilleurs résultats sont obtenus à 45 °C, où le rendement atteint des valeurs proches de 99 %. Cette évolution indique que l'augmentation de la température favorise le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur le Zn/biochar.

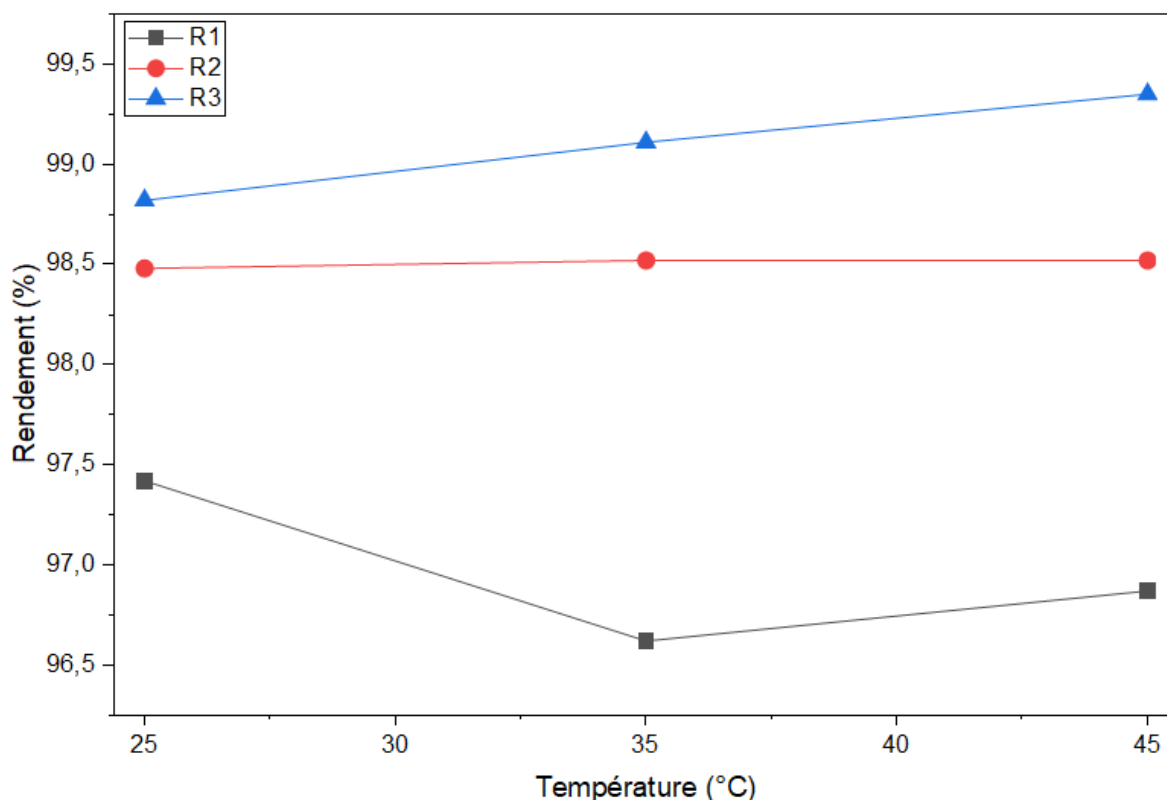


Figure IV-17 : Effet de la température sur le rendement du processus d'adsorption du bleu de méthylène.

La Figure IV-18 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différentes températures étudiées. Les capacités d'adsorption restent élevées pour l'ensemble des températures, comprises entre 19,9 et 22,2 mg/g. Cependant, les températures de 35 et 45 °C présentent les valeurs les plus importantes et les plus stables. À 25 °C, la capacité d'adsorption reste plus faible et présente davantage de fluctuations au cours du temps.

L'amélioration des performances d'adsorption avec l'augmentation de la température peut être expliquée par plusieurs phénomènes. L'élévation de la température augmente la mobilité des molécules du bleu de méthylène dans la solution, favorisant ainsi leur diffusion vers les sites actifs du Zn/biochar. Elle peut également provoquer la désorption des molécules d'eau présentes à la surface de l'adsorbant, libérant davantage de sites disponibles pour l'adsorption. Ces résultats suggèrent également que le processus d'adsorption présente un caractère endothermique.

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec le temps de contact avant d'atteindre un état proche de l'équilibre, correspondant à la saturation progressive des sites actifs du Zn/biochar.

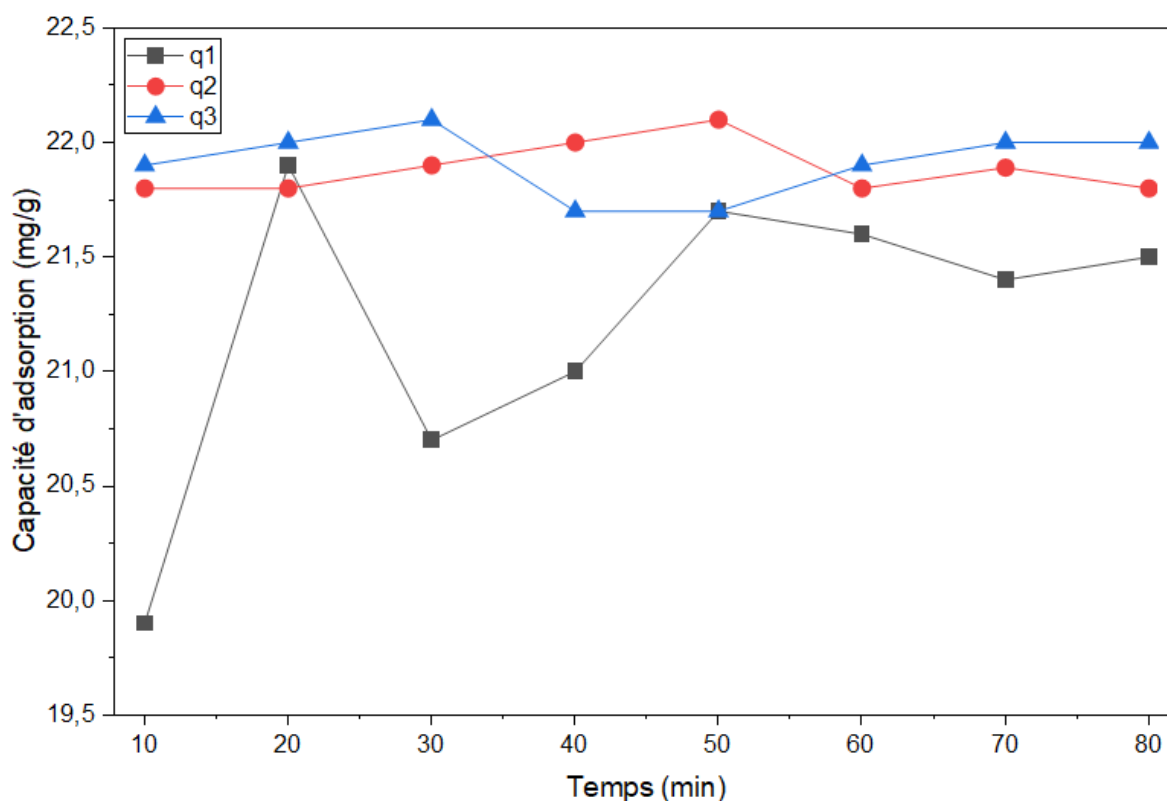


Figure IV-18 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

Globalement, l'augmentation de la température améliore significativement les performances d'adsorption du bleu de méthylène sur le Zn/biochar. La température 45 °C donne les meilleurs résultats et peuvent être considérées comme les conditions optimales dans les conditions expérimentales étudiées.

IV.5. Étude cinétique

L'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène a été réalisée à pH = 8 et à une concentration initiale de 10 mg/l. L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée en variant la quantité de matériau.

IV.5.1. Modèle de pseudo second ordre

Le modèle du pseudo-deuxième ordre a ensuite été utilisé pour analyser la cinétique d'adsorption. La représentation de t/q_t en fonction du temps a montré une excellente linéarité avec un coefficient de corrélation $R^2=0,99985$, ce qui indique une très bonne adéquation du modèle avec les données expérimentales.

Les résultats obtenus par le modèle pseudo-second-ordre sont présentées sur la figure IV-19.

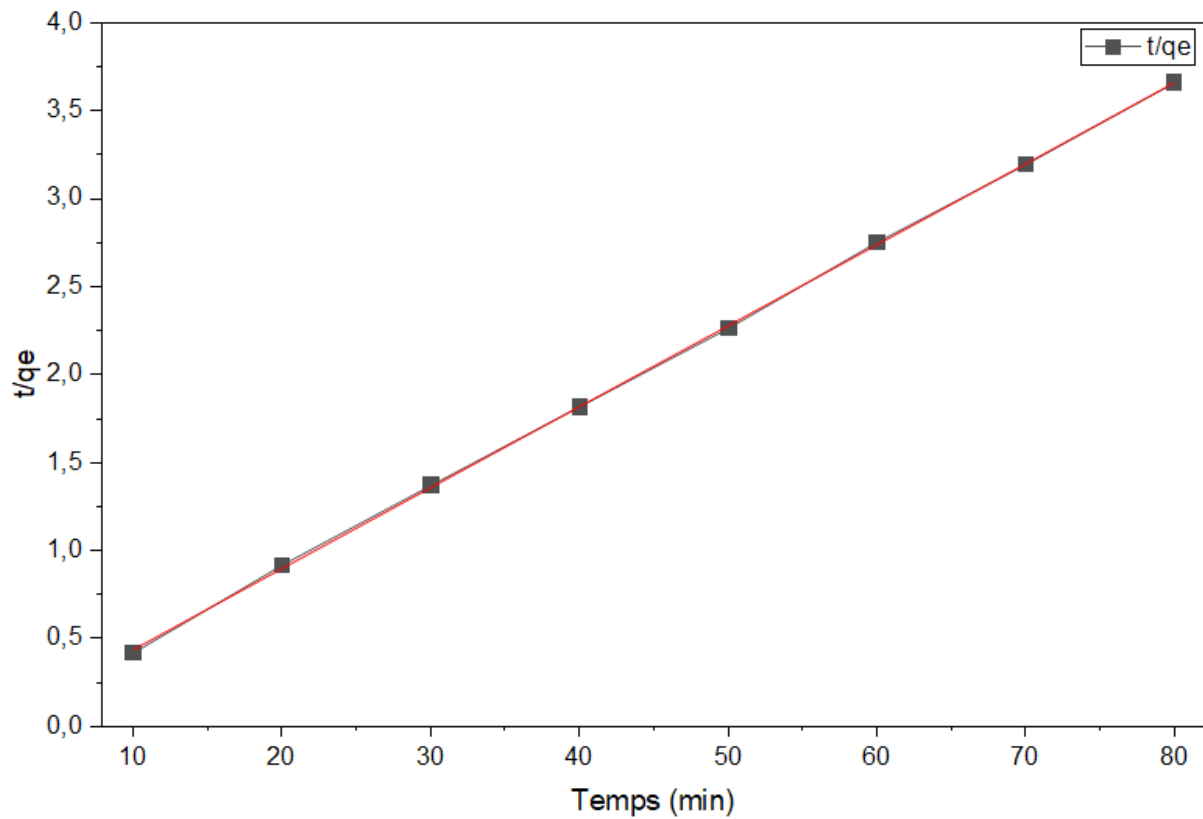


Figure IV-19 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.

IV.7. Étude thermodynamique

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamiques spécifiques au processus d'adsorption étudié : l'énergie libre (ΔG), L'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS).

La figure IV-20 et le tableau IV-4 regroupent les résultats obtenus.

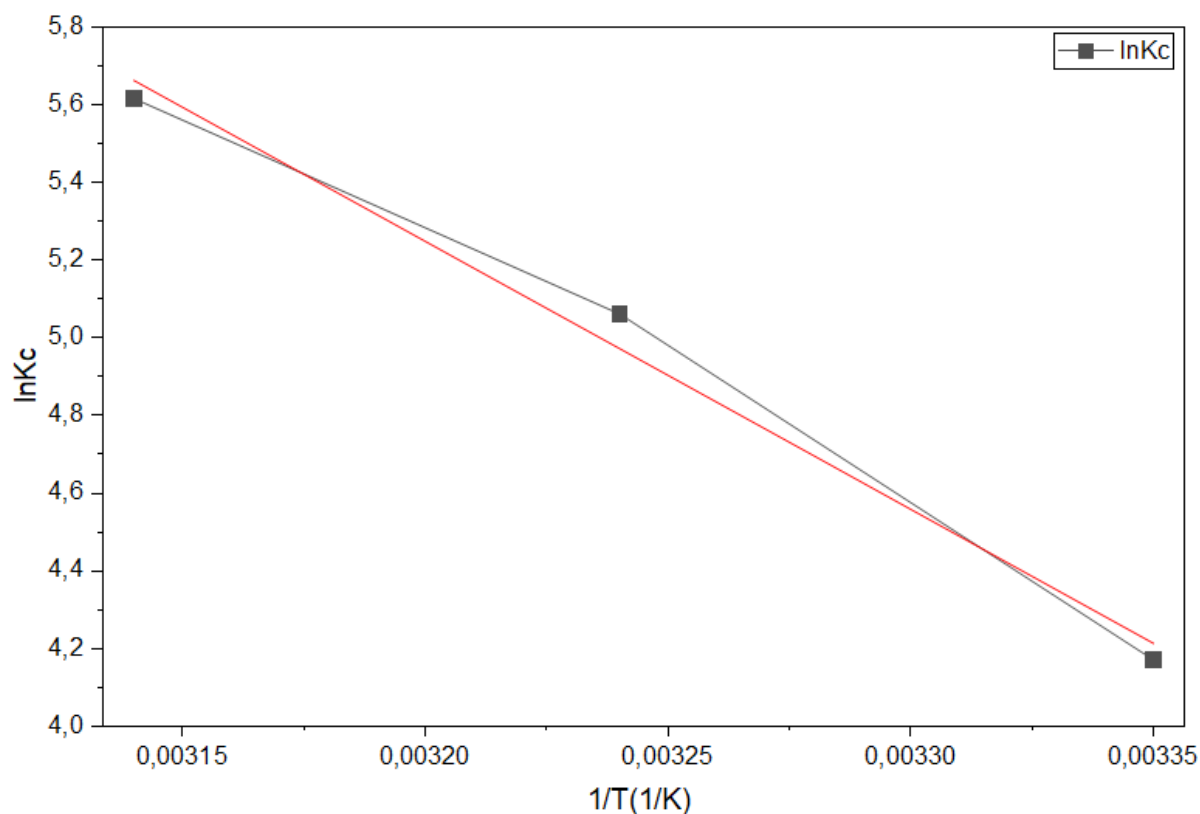


Figure IV-20 : Variation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

Tableau IV-4 : Représentation des paramètres thermodynamique.

La température(°C)	$\Delta S (J.mol^{-1}.K^{-1})$	$\Delta H (KJ.mol^{-1})$	$\Delta G (KJ.mol^{-1})$	R^2
25°C	189.419	46.120	-10.326	0.98883
35 °C	191.798		-12.953	
45 °C	191.701		-14.840	

Les résultats obtenus montrent que $\Delta H > 0$ indique une adsorption endothermique. Les valeurs négatives de ΔG confirment la spontanéité du processus. Par ailleurs, ΔS positive traduit une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Enfin, le modèle présente une très bonne corrélation avec un coefficient $R^2 = 0.98883$.

wang l et al [44], a préparé un biochar modifié au zinc à partir de résidus végétaux pyrolysés et l'a appliqué à l'adsorption du bleu de méthylène. Les auteurs ont montré que le modèle cinétique de pseudo-second ordre, L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption était spontanée et endothermique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail visait à mettre en œuvre un procédé de valorisation énergétique de la biomasse bois (sciure) par voies thermochimiques. La pyrolyse a été retenue afin de produire des combustibles gazeux (biogaz) et liquides susceptibles de remplacer les produits pétroliers.

Le bois, ressource naturelle abondante, constitue une importante source d'énergie renouvelable. L'étude de la chimie de la pyrolyse a permis de mieux comprendre les mécanismes de décomposition thermique de la biomasse et de proposer une stratégie expérimentale adaptée.

Des essais de pyrolyse lent ont été réalisés sur des échantillons de sciure de bois préalablement tamisés et séchés à des températures comprises entre 300°C et 350 °C, avec un temps de séjour de 1h30 à 2h. Ces expériences ont permis d'obtenir trois fractions principales : un biogaz combustible, une phase liquide (bio-huile) et un résidu solide (biochar).

Les résultats ont montré que la pyrolyse à 300 °C favorise un rendement élevé en biogaz, majoritairement composé de bio-méthane accompagné d'autres hydrocarbures légers. La composition de la phase gazeuse est 78,998 bio-méthanes ; 9,622 bio-éthanes et 9,727 bio-propanes.

De plus, une bio-huile a été obtenue à partir de la condensation des vapeurs de pyrolyse. Ce produit liquide représente une fraction importante du procédé et constitue une voie intéressante de valorisation énergétique de la biomasse.

L'étude de l'adsorption a montré que le Zn/biochar obtenu peut être valorisé comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse. Les conditions optimales obtenues correspondent à une masse de 0,45 g, une concentration de 10 mg/l, un pH = 8 et une température de 45 °C.

L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption suit un modèle du second ordre avec un coefficient de corrélation très élevé ($R^2 = 0,99985$), confirmant ainsi l'adéquation de ce modèle pour décrire la cinétique d'adsorption. Par ailleurs, l'étude thermodynamique a révélé que le processus est endothermique ($\Delta H > 0$), spontané ($\Delta G < 0$) et accompagné d'une augmentation du désordre à l'interface solide-solution ($\Delta S > 0$), ce qui confirme la faisabilité et le caractère favorable de l'adsorption.

En conclusion, cette étude démontre que la pyrolyse de la sciure de bois constitue une voie efficace de valorisation de la biomasse, permettant à la fois la production de biocombustibles et l'obtention d'un matériau adsorbant performant et économique. Ces résultats ouvrent la voie à de futures

CONCLUSION GÉNÉRALE

recherches visant l'optimisation des conditions de pyrolyse et l'élargissement des applications du Zn/biochar dans le traitement des eaux et réutilisation du Zn/biochar sur plusieurs cycles.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Gauthier G ; Synthèse de biocarburants de deuxième génération : étude de la pyrolyse à haute température de particules de bois centimétriques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux ; 2013, P01.
- [2] Bakhtaoui Y, Ben Ali M, El Azzouzi N, Ouakki M, Martin P, Srhir B ; Élimination du Bleu de Méthylène par Adsorption sur Biochar dérivé de Résidus Solides de l'Industrie Oléicole, CNRIUT 2025, Bayonne (France), HAL Id : hal-05139614, 2025.
- [3] L'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, de la biomasse à la bioéconomie : Une stratégie pour la France, Rapport n° 3489 Assemblée nationale, n° 380 Sénat ; 2015, P10.
- [4] Missaoui A ; Étude de la conversion de la biomasse en énergie par un procédé hydrothermal de carbonisation Caractérisation des produits issus des grignons d'olive, Thèse de doctorat, Université d'Orléans ; 2018, P07-08.
- [5] Accrochez L ; Utilisation de matériaux bois intelligents pour la gestion durable des infrastructures, Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier ; 2017, P08.
- [6] Hentges D ; Caractérisation de la composition chimique du bois par pyrolyse flash couplée à la GC/MS : Application à l'étude de la variabilité naturelle et aux modifications résultant de différents traitements, Thèse de doctorat, Université de Lorraine ; 2022.
- [7] Ghomari F ; Sciences des matériaux de construction, Université Aboubekr Belkaid, Faculté des sciences de l'ingénieur, Département de Génie Civil.
- [8] Djouaibia F, Amroun A-S ; Détermination expérimentale de la résistance au cisaillement de joints collés du bois de pin d'Alep, Mémoire de Master, Université 08 Mai 1945 de Guelma ; 2017.
- [9] Flity H ; modélisation de la dégradation et combustion du bois de construction, Thèse de doctorat, Université de Lorraine ; 2023, P04-09.
- [10] Elleuch S ; Étude des variations des propriétés physiques et chimiques du bois du pin sylvestre (*Pinus sylvestris* L), Mémoire de maîtrise en ingénierie, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue ; 2024, P05.
- [11] Guide pour la conception des ouvrages d'art en bois, Documents scientifiques et techniques, AFGC, Les ouvrages d'art en bois ; 2013, P28.

- [12] Lartigau J ; Caractérisation du comportement des assemblages par goujons collés dans les structures bois, Thèse de doctorat, Université Bordeaux1 ; 2013, P08.
- [13] Caractérisation de la qualité du bois : Les propriétés du bois, Québec, Ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs ; 2019, P05-06.
- [14] Guillaume G ; Synthèse de biocarburants de deuxième génération : étude de la pyrolyse à haute température de particules de bois centimétriques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse ; 2013, P04.
- [15] Observatoire de la sécurité des flux et des matières énergétiques, Perspectives d'évolution des biocarburants : jeux des acteurs et enjeux fonciers, Rapport n°7 ; Mars 2021, P05.
- [16] Mouzai B ; Quand les énergies renouvelables menacent le développement durable le cas des biocarburants, Revue d'Économie et de Finance Islamiques, 11(1) ; 2020, P363-375.
- [17] Enjeux environnementaux du développement des biocarburants liquides pour le transport, Sciences Eaux & Territoires n°7 ; 2012.
- [18] Laurent P, Roiz J, Wertz J.L, Richel A, Paquot M ; Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie, Bioéthanol. Argon. Soc. Environ. 15(4) ; 2011, P567-610.
- [19] Ramdani S, Zellat A ; Etude numérique de la combustion dans un moteur diesel alimenté par un biocarburant, Université Salhi Ahmed de Naâma ; 2019, P05-06.
- [20] Togbe C ; Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles – Formation de Polluants, Thèse de doctorat, Université d'Orléans ; 2010, P17-18.
- [21] Kechrar M ; Procédé de conversion de la biomasse pour la production durable de biocarburants, Thèse de doctorat, École Nationale Polytechnique ; 2020, P23-24.
- [22] Dorin B, Gitz V ; Écobilans de biocarburants : une revue des controverses. Natures Sciences Sociétés. 16(4) ; 2008, P337-347.
- [23] Tran V-T-L ; Purification du biogaz pour sa valorisation énergétique : adsorption de siloxanes sur charbons actifs, Thèse de doctorat en chimie de l'Université de Lyon. Université Claude Bernard Lyon 1 ; 2019, P17.
- [24] Bensmail L, Touzi A ; Valorisation de la biomasse à des fins énergétiques : Contribution de la production de biogaz au développement durable, Journal of Scientific Research, 3(1) ; 2012, P19-23.

- [25] Jendoubi N ; Mécanismes de transfert des inorganiques dans les procédés de pyrolyse rapide de la biomasse. Impacts de la variabilité des ressources lignocellulosiques sur la qualité des bio-huiles, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), France ; 2011.
- [26] Wang L ; Sustainable bioenergy production, Boca Raton, FL, CRC Press, Taylor & Francis Group ; 2014, P369.
- [27] Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité, Procédés et acteurs, Angers, France ; 2001, P11.
- [28] Ghomri E ; Étude des propriétés physico-chimiques des charbons (biochars) issus de la pyrolyse de biomasse – Application à la catalyse pour la production de dihydrogène, Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace et Université de Strasbourg ; 2025, P16.
- [29] Ademe ; Qualités des biochars et huiles issues de la pyrolyse, Qualités physicochimiques et valorisations potentielle : Projet QUALICHAR (APR GRAINE), Rapport final ; 2024, P11.
- [30] Parvari E, Mahajan D, Hewitt E-L ; A Review of biomass pyrolysis for production of fuels : Chemistry, processing, and techno-economic analysis. MDPI ; 2025, P05.
- [31] Couhert C ; Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés – production de gaz de synthèse, Thèse de doctorat, Mines de Paris ; 2007, P38.
- [32] Lahouze F ; Développement d'un modèle pyromécanique appliqué à la pyrolyse de biomasse, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux ; 2025, P24.
- [33] Ballerini D, Alazard-Toux N ; Les biocarburants état des lieux, perspectives et enjeux du développement, Éditions Technip ; 2006, P202-203.
- [34] Cherpozat L ; Utilisation des ultrasons comme prétraitement à un procédé de pyrolyse conventionnelle, Université du Québec à Trois-Rivières ; 2018, P24-27.
- [35] Tata M ; Contribution à l'étude de la pyrolyse de la biomasse, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique ; 2010-2011, P10.
- [36] Hamdoud A, Salhi A ; Étude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbants, Université Kasdi Merbah Ouargla ; 2020, P16.
- [37] Medjdoub F ; Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels, Thèse de doctorat LMD, Université Mhamed Bougara Boumerdès ; 2018, P24.

- [38] Dahoui F ; Étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon brut préparé à partir des écorces de chêne, Mémoire de Master en Génie des procédés de l'environnement, Université Mohamed Khider de Biskra ; 2020, P21.
- [39] Bousbi I, Banc de fer I ; Préparation et caractérisation d'un oxyde type spinelle CaFe_2O_4 destiné à la dépollution de l'eau, Mémoire de Master en Génie des Procédés des Matériaux, Université Mohamed Seddik Benyahia de Jijel ; 2025, P19.
- [40] Benamraoui F ; Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux composites, Thèse de doctorat en Génie des Procédés (option Génie chimique), Université Ferhat Abbas Sétif 1 ; 2024, P10-11.
- [41] Dif A, Ben saci A, Zeid M-S ; Étude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de quelques colorants sur charbon actif, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla ; 2022, P17-18-19-20.
- [42] Azaizia B ; L'huile essentielle de la plante médicinale *Lythrum salicaria*, Université 8 Mai 1945 Guelma ; 2021, P21.
- [43] Zhu W, Chen F, Ye L, Yang X, Song Y, Wang H ; Methylene blue and acid red adsorption on biochar made from modified sugarcane bagasse: A dynamic, equilibrium, and thermodynamic investigation, *Adsorption Science & Technology*, 42:1-20, doi:10.1177/02636174241273522 ; 2024.
- [44] Wang L, Xue G, Ye T, Li J, Liu R, Liu J, et al ; Zn-modified biochar preparation from solvent free in-situ pyrolysis and its removal of methylene blue, *Diamond Relat Mater*, 140:110438 ; 2023.

RESUMÉ

Résumé

Cette étude porte sur la valorisation de la biomasse lignocellulosique issue de la sciure de bois de pin par le procédé de pyrolyse. Ce procédé permet l'obtention de trois fractions : gazeuse, liquide et solide. Le biogaz produit est riche en bio-méthane, ce qui lui confère un intérêt énergétique, tandis que le bio-huile contient des composés oxygénés issus de la dégradation thermique de la biomasse.

Le Zn/biochar obtenu a été utilisé comme matériau adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène dans les eaux contaminées. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment la masse de l'adsorbant, la concentration initiale, le pH et la température, a été étudiée. Les résultats montrent que les performances d'adsorption augmentent avec la masse du Zn/biochar et la concentration initiale, avec des conditions optimales à $\text{pH} = 8$; température $45\text{ }^{\circ}\text{C}$; concentration 10mg/l et masse 0.45g .

L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle pseudo-second ordre, indiquant une adsorption de nature chimique et efficace.

Les résultats obtenus confirment l'efficacité du Zn/biochar pour le traitement des eaux usées et l'intérêt de la pyrolyse comme voie de valorisation énergétique et environnementale de la biomasse.

Mots-clés : biomasse lignocellulosique, pyrolyse, biogaz, bio-huile, Zn/biochar, adsorption.

تهدف هذه الدراسة إلى استغلال نشارة خشب الصنوبر، وهي مادة نباتية ليفية، عن طريق عملية التحلل الحراري هذه العملية تسمح بالحصول على ثلاث نواتج رئيسية وهي: غاز حيوي، زيت حيوي، وفحم حيوي. يتميز الغاز الحيوي الناتج باحتوائه على نسبة عالية من الميثان الحيوي مما يجعله ذا أهمية طاقوية، في حين يحتوي الزيت الحيوي على مركبات ناتجة عن التحلل الحراري للمادة العضوية.

تم استخدام الفحم الحيوي المدعم بالزنك الناتج كمادة ماصة لإزالة صبغة أزرق الميثيلين من المياه الملوثة. وقد تم دراسة تأثير عدة عوامل تجريبية على عملية الامتزاز مثل كمية المادة الماصة، التركيز الابتدائي، درجة الحموضة ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج أن كفاءة الامتزاز تتحسن بزيادة كمية الفحم الحيوي وبزيادة تركيز الصبغة، مع أفضل الظروف عند درجة حموضة 8، درجة حرارة 45 °C ، كتلة 0,45 غرام وتركيز 10mg/l كما بينت الدراسة الحركية أن عملية الامتزاز تتبع نموذج الرتبة الثانية، مما يدل على أن العملية ذات طبيعة كيميائية وفعالة.

تؤكد النتائج أن الفحم الحيوي يتمتع بكفاءة جيدة في معالجة المياه الملوثة، كما أن عملية التحلل الحراري تعتبر طريقة فعالة لتثمين الكتلة الحيوية من الناحية الطاقوية والبيئية.

الكلمات المفتاحية: الكتلة الحيوية اللجنوسليلوزية، التحلل الحراري، الفحم الحيوي، الزيت الحيوي، الغاز الحيوي، الامتزاز.

Abstract

This study focuses on the valorization of lignocellulosic biomass derived from pine wood sawdust through the pyrolysis process. Pyrolysis leads to the production of three main fractions: biogas, bio-oil, and biochar. The produced gas is rich in bio-methane, making it a potential energy source, while the bio-oil contains oxygenated compounds resulting from the thermal decomposition of biomass.

The obtained biochar was used as an adsorbent for the removal of methylene blue dye from contaminated water. The influence of several experimental parameters such as adsorbent dose, initial dye concentration, pH, and temperature was investigated. The results show that adsorption efficiency increases with higher Zn/biochar mass and dye concentration, with optimal conditions at pH = 8, temperature 45 °C, concentration 10mg/l and masse 0.45g.

Kinetic analysis revealed that the adsorption process follows a pseudo-second-order model, indicating a chemical adsorption mechanism. The results confirm that Zn/biochar is an effective material for wastewater treatment and that pyrolysis is a promising route for both energy and environmental valorization of biomass.

Keywords: Lignocellulosic biomass, Pyrolysis, Biogas, Zn/Biochar, Bio-oil, Adsorption.