

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉTUDE DE DIVERSES MÉTHODES D'ACTIVATION D'UN SUPPORT DE BIOCHAR
ISSU D'UNE BIOMASSE QUÉBÉCOISE ET OPTIMISATION DE SON
IMPRÉGNATION AU NICKEL À DES FINS CATALYTIQUES

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
CLAIRE GENDRON

DÉCEMBRE 2022

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma gratitude à mes collègues et amies Jeanne, Imene, Janye et Wendy pour votre appui. C'est grâce à vous si j'ai été en mesure de réaliser ma maîtrise. Vous êtes des femmes intelligentes et magnifiques. Vos conseils sont précieux et vous ferez toujours partie de mes personnes favorites sur terre ! Jeanne, ma sœur, ma jumelle, ma vie, je tiens à te dire merci mille fois de m'encourager, mais surtout de m'endurer. Tu es un modèle qui va toujours m'impressionner. Nous formons un magnifique duo, et ce, pour toute la vie ! Je t'aime ! Je voudrais aussi remercier ma grande famille : maman Julie, papa Éric, petit frère Philippe, JF, mes grands-mamans Dolorès et Céline, mes grands-papas Ghislain et Gilles, mes oncles, mes tantes, mes cousines et mes cousins. Vous êtes ma force. Vous avez contribué à cette maîtrise et je vous en serai éternellement reconnaissante. Jeanne, maman et JF nous formons une superbe et puissante équipe ! Une mention spéciale à ma grand-maman Dodo qui a toujours cru en ma sœur et moi. Tu as été une source de réconfort et surtout de bonheur même dans les moments les plus durs. Toutes nos discussions autour d'un bon repas ont porté fruit et me manquent énormément. Cette maîtrise est pour toi. Je remercie aussi du fond du cœur Laurent Thibault pour ses suggestions pertinentes et sa révision.

Mes remerciements vont également au professeur Daniel Montplaisir et Amel Hadj-Bouazza pour m'avoir prise dans leur équipe. Vous m'avez permis de réaliser un projet que je m'étais fixé dans la vie. J'ai adoré toutes nos conversations. Ce parcours n'aura pas été facile, mais nous avons montré que nous pouvions y arriver ensemble. Merci aussi à ma codirectrice Naïma El Mehdi et à l'équipe du CÉPROCQ pour l'aide apportée et les analyses réalisées.

Je remercie l'Université du Québec à Trois-Rivières, le Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ) et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur soutien financier.

RÉSUMÉ

Le sujet de ce mémoire a pour objectif de repenser l'utilisation des déchets de la biomasse et de valoriser ses propriétés. Le biochar est encore fortement utilisé comme ressource énergétique dans le monde entier. Or, ces propriétés poreuses en font un matériel intéressant comme catalyseurs ou supports à des catalyseurs métalliques.

Durant les dernières années, l'optimisation de ses propriétés est de plus en plus étudiée et met de l'avant son utilisation en tant que support à des catalyseurs. Le biochar utilisé dans ce projet est obtenu d'un producteur local et partenaire du *Centre d'études des procédés chimiques du Québec* (CÉPROCQ). Il a été produit par un procédé de pyrolyse rapide sur des résidus forestiers d'écorces québécoises. Ce type de biochar de provenance québécoise est très peu étudié dans la littérature en tant que support. Dans ce travail, la première partie consistait à tester et comparer des méthodes d'activation chimiques simples et peu coûteuses pour augmenter les propriétés poreuses de ces supports : surface spécifique et volume poreux. La stratégie a été de tester des méthodes d'alcalinisations (hydroxyde de potassium, carbonate de potassium) et d'acidifications (acide nitrique) sous différentes concentrations ainsi qu'une méthode qui combine une alcalinisation avec une acidification. Cette étude a permis de montrer que la méthode d'activation donnant les plus grandes augmentations de ces propriétés était l'alcalinisation à l'hydroxyde de potassium couplée à une acidification à l'acide nitrique. De façon générale, les résultats ont démontré que les biochars activés sont plus microporeux et que pour une concentration moindre en réactif d'activation, l'alcalinisation donne des résultats plus élevés que l'acidification (surface et volume poreux plus élevés). Pour une concentration en acide nitrique de 30 % (7 M), la surface spécifique est de $401 \text{ m}^2/\text{g}$ comparativement à une activation avec l'hydroxyde de potassium à 5 M qui donne une surface spécifique de $536 \text{ m}^2/\text{g}$.

La deuxième partie de ce projet consistait à optimiser la méthode d'imprégnation du nickel sur un support de biochar activé. Seul le support ayant les propriétés poreuses les plus élevées a été

conservé pour cette optimisation. Un plan expérimental a été réalisé et plusieurs conditions d'imprégnation ont été testées. Il a été possible de constater que l'imprégnation du nickel dans le solvant acétone et évaporation du solvant donnent des résultats concluants. De plus, il a été observé sur le plan expérimental que la température de calcination et la teneur en nickel influencent les supports biochar/nickel obtenus. Plus le pourcentage de nickel imprégné était élevé, plus le volume poreux de même que la surface spécifique ont diminué. Au contraire, plus la température de calcination était élevée, plus la surface spécifique et le volume poreux l'étaient également. Ces catalyseurs biochars/nickel ont des propriétés poreuses prometteuses et très importantes notamment dans la catalyse de la réaction d'hydrogénéation.

Mots clés : biomasse, pyrolyse rapide, biochar, activation, imprégnation, nickel, surface spécifique, porosité, catalyse et hydrogénéation.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------|
| REMERCIEMENTS | ii |
| RÉSUMÉ | iii |
| LISTE DES FIGURES | viii |
| LISTE DES TABLEAUX | x |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES | xii |
| 1 Introduction et objectifs de recherche | 1 |
| 2 Revue bibliographique | 4 |
| 2.1 Bois et biomasse | 4 |
| 2.1.1 La biomasse et ses constituants | 4 |
| 2.1.2 Les écorces | 4 |
| 2.2 La pyrolyse du bois et ses produits | 7 |
| 2.2.1 Généralités | 7 |
| 2.2.2 Les produits de la pyrolyse | 8 |
| 2.3 Les catalyseurs | 10 |
| 2.3.1 Généralités | 10 |
| 2.3.2 La catalyse hétérogène | 11 |
| 2.3.3 La catalyse homogène | 12 |
| 2.3.4 La catalyse enzymatique | 13 |
| 2.3.5 Les propriétés fondamentales d'un catalyseur | 13 |
| 2.3.6 Les catalyseurs métalliques | 14 |
| 2.4 Les supports de catalyseurs | 15 |
| 2.4.1 Généralités | 15 |
| 2.4.2 Le biochar comme support | 17 |
| 2.5 La sorption | 19 |
| 2.5.1 Généralités | 19 |
| 2.6 Activation des biochars | 21 |
| 2.6.1 Généralité | 21 |
| 2.6.2 Agents d'activation | 21 |
| 2.6.3 L'imprégnation | 26 |
| 2.7 La réaction d'hydrogénéation | 27 |
| 2.8 Pouvoir catalytique sur des composés modèles de la lignine | 28 |
| 2.8.1 Composés modèles de la lignine | 28 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.8.2 | Gaïacol..... | 31 |
| 3 | Matériels, méthodes d'analyse et procédures | 34 |
| 3.1 | Matériels..... | 34 |
| 3.1.1 | Biochar | 34 |
| 3.1.2 | Four à calcination | 34 |
| 3.1.3 | Produits chimiques | 35 |
| 3.2 | Méthodes d'analyse | 36 |
| 3.2.1 | Microscope à balayage électronique (MEB) | 36 |
| 3.2.2 | Spectroscopie à rayons X avec énergie dispersive (EDX) | 37 |
| 3.2.3 | Analyseur de surface spécifique (BET) et de porosité | 37 |
| 3.2.4 | Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) | 39 |
| 3.2.5 | Dosage de l'acidité et basicité de surface à l'aide d'un titrage en retour | 39 |
| 3.3 | Préparation des catalyseurs..... | 40 |
| 3.3.1 | Activation des biochars (supports) | 40 |
| 3.3.2 | Préparation des catalyseurs BC/Ni | 44 |
| 3.4 | Plan expérimental des méthodes d'imprégnation au nickel (acétone et évaporateur rotatif) | 47 |
| 3.5 | Lavage des biochars pour les analyses XPS | 49 |
| 4 | Résultats et discussions | 50 |
| 4.1 | Caractérisation des biochars activés | 50 |
| 4.1.1 | Surface spécifique et isotherme (BET)..... | 50 |
| 4.1.2 | Porosité | 60 |
| 4.1.3 | Composition de surface (analyses XPS)..... | 61 |
| 4.1.4 | Acidité et basicité de surface des biochars activés | 63 |
| 4.1.5 | Morphologie des biochars | 65 |
| 4.1.6 | Efficacité des lavages à l'eau | 67 |
| 4.1.7 | Choix des biochars comme meilleurs supports au nickel..... | 68 |
| 4.2 | Caractérisation des catalyseurs supportés au nickel (solvant eau et récupération par filtration) | 69 |
| 4.2.1 | Microscopie MEB-EDX | 69 |
| 4.2.2 | Surface spécifique et isotherme (BET)..... | 70 |
| 4.3 | Caractérisation des catalyseurs supportés au nickel (solvant acétone et récupération par évaporation)..... | 71 |
| 4.3.1 | Surface spécifique et isotherme (BET)..... | 71 |
| 4.3.2 | Porosité | 75 |
| 4.3.3 | Analyses élémentaires (EDX) | 76 |
| 4.3.4 | Morphologie de surface des essais imprégnés au nickel | 79 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.3.5 | Pertes et rendements | 80 |
| 4.3.6 | Résultats tirés de l'analyse statistique du plan expérimental de JMP | 81 |
| 5 | Conclusions | 85 |
| | RÉFÉRENCES | 88 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 Objectifs du projet | 3 |
| Figure 2 Les différentes parties d'un échantillon de bois | 6 |
| Figure 3 Pyrolyse de la biomasse à différentes températures [20] | 7 |
| Figure 4 Espèces réactives et augmentation de la stabilité thermique de la biohuile | 8 |
| Figure 5 Représentation des groupements fonctionnels de surface d'un biochar typique [23] | 9 |
| Figure 6 Catalyse hétérogène et adsorption [26] | 12 |
| Figure 7 Modèle de la catalyse hétérogène | 12 |
| Figure 8 Schéma de la catalyse homogène | 12 |
| Figure 9 Schéma de la catalyse enzymatique [29] | 13 |
| Figure 10 Visualisation de la molécule de gaïacol avec les surfaces Van der Waals (modifiée de [42]) | 16 |
| Figure 11 Propriétés du biochar comme support et ses facteurs d'influence (d'après Pandey, 2020) | 18 |
| Figure 12 Tracé des isothermes d'adsorption selon les six types [39] | 20 |
| Figure 13 Alcalinisation par KOH d'un biochar (modifiée de Liu 2015) | 23 |
| Figure 14 Composé gaïacol et ses groupes fonctionnels | 31 |
| Figure 15 Réseau des réactions et des produits de la conversion du gaïacol [3] | 32 |
| Figure 16 Produits typiques de la réduction du gaïacol [44] | 32 |
| Figure 17 Four à calcination (configuration verticale) | 34 |
| Figure 18 Microscope Hitachi | 36 |
| Figure 19 Dégazage des échantillons | 38 |
| Figure 20 Analyseur de surface spécifique (BET) et porosité | 38 |
| Figure 21 Principe du titrage en retour (inspiré de Mettler Toledo) | 40 |
| Figure 22 Représentation schématique des différentes méthodes d'activation sur le biochar (jusqu'à l'étape de calcination) | 41 |
| Figure 23 Étapes de l'imprégnation aqueuse du nickel sur un biochar activé | 45 |
| Figure 24 Étapes de l'imprégnation du nickel dans l'acétone avec évaporateur rotatif | 47 |

| | |
|--|----|
| Figure 25 Positions du four au cours du projet | 54 |
| Figure 26 Isothermes des résultats les plus élevés pour chaque type de BC testé | 56 |
| Figure 27 Effet de la concentration en KOH et du mélange KOH/K ₂ CO ₃ sur le tracé des isothermes..... | 57 |
| Figure 28 Effet du chauffage à reflux sur le tracé des isothermes des BC3..... | 58 |
| Figure 29 Effets des différentes concentrations en K ₂ CO ₃ et du mélange KOH/K ₂ CO ₃ sur les tracés des isothermes | 59 |
| Figure 30 Fibres présentes dans le biochar de départ..... | 66 |
| Figure 31 Morphologies des biochars ayant les surfaces spécifiques les plus élevées dans chaque catégorie d'activation (5,00 kV, 12 mm, x 2,5k SE)..... | 67 |
| Figure 32 BC4-Cal sélectionné comme support au catalyseur de nickel | 69 |
| Figure 33 Microscopies à balayage des biochars imprégnés au nickel. Légende : (A) (C) Imprégnations aqueuses sur le biochar activé à 10 % et 20 % de nickel expérimentales. (B) (D) Imprégnations à 10 % et 20 % de nickel confirmées. (E) Biochar non imprégné en nickel. <i>Les particules blanches représentent le nickel imprégné.</i> | 70 |
| Figure 34 Influence des conditions des différents essais BC/Ni sur la surface spécifique | 73 |
| Figure 35 Isothermes des 11 essais BC/Ni..... | 74 |
| Figure 36 Images MEB des essais 1 à 11 imprégnés au Ni et de l'échantillon de départ BC4-Cal (5,00 kV, 500x, BSE) | 80 |
| Figure 37 Particule de nickel sphérique vu sur l'essai 7 (20 % Ni) | 80 |
| Figure 38 Diagrammes de Pareto pour : surface spécifique (A), teneur en nickel (B), ratio de la teneur en nickel obtenue sur attendue (C) et teneur en oxygène finale (D). Ni : Teneur en nickel, C : Température de calcination, t : temps d'imprégnation. Le * signifie les paramètres qui se croisent ex : Ni * C = croisement entre la teneur en nickel et la température de calcination. | 82 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Composition chimique moyenne dans l'écorce de différentes espèces de résineux et de feuillus (exemples) | 6 |
| Tableau 2 : Classification des types de pores selon leur diamètre | 15 |
| Tableau 3 : Résumé de quelques conditions et concentrations des agents d'activation choisis qui sont retrouvées dans la littérature | 25 |
| Tableau 4 : Activations réalisées sur du biochar de biomasse nicaraguayenne et les surfaces spécifiques obtenues par analyse BET | 26 |
| Tableau 5 : Composés modèles de la lignine, types de catalyseur et réactions associées..... | 29 |
| Tableau 6 : Étapes et réactions principales de la transformation du gaiacol en produits partiellement ou complètement désoxygénés..... | 33 |
| Tableau 7 : Liste des différents produits chimiques utilisés dans ce projet | 35 |
| Tableau 8 : Masse des réactifs à peser selon les pourcentages en nickel et le volume total voulu..... | 45 |
| Tableau 9 : Masse des réactifs à peser selon les pourcentages en nickel et le volume total voulu..... | 47 |
| Tableau 10 : Facteurs et niveaux pour le plan expérimental..... | 48 |
| Tableau 11 : Conditions d'expérience selon les facteurs pour les 11 essais du plan | 49 |
| Tableau 12 : Surface spécifique moyenne pour chaque échantillon activé obtenue par l'analyse BET | 53 |
| Tableau 13 : Écarts obtenus entre les deux positionnements du four à calcination | 54 |
| Tableau 14 : Surface des micropores, volume total des pores, volumes des micropores et des mésopores et diamètres poreux des différents essais selon la méthode t-plot | 61 |
| Tableau 15 : Composition de surface des différents échantillons obtenue par analyse XPS | 63 |
| Tableau 16 : Acidité et basicité de surface des différents échantillons de biochar activé | 65 |
| Tableau 17 : Efficacité du lavage à l'eau déminéralisée chaude (80 ± 5 °C) selon le type d'échantillon activé | 68 |
| Tableau 18 : Résumé des raisons du choix du biochar activé pour la suite du projet | 69 |

| | |
|---|----|
| Tableau 19 : Surface spécifique pour les BC imprégnés en phase aqueuse avec différentes teneurs en nickel (première méthode d'imprégnation) | 71 |
| Tableau 20 : Surfaces totale et externe des micropores, volumes poreux et diamètres des pores pour les BC imprégnés en phase aqueuse avec différentes teneurs en nickel (première méthode d'imprégnation) | 71 |
| Tableau 21 : Surface spécifique pour les BC imprégnés dans l'acétone avec différentes teneurs en nickel (deuxième méthode d'imprégnation)..... | 73 |
| Tableau 22 : Surface des micropores, surface externe, volume poreux et diamètre des pores pour les BC imprégnés dans l'acétone avec différentes teneurs en nickel (deuxième méthode d'imprégnation)..... | 76 |
| Tableau 23 : Composition des biochars imprégnés avec différentes teneurs en nickel (deuxième méthode d'imprégnation) obtenue par l'analyse EDX..... | 78 |
| Tableau 24 : Ratios obtenus des pourcentages de pertes totales après calcination et des pourcentages de pertes attendues pour chaque essai | 81 |
| Tableau 25 : Paramètres tirés du plan expérimental réalisé sur le logiciel JMP en fonction des réponses obtenues..... | 84 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AC : Charbon activé

BC : Biochar

BET : Brunauer-Emmett-Teller

Cal : Calcination

Cat : Catalyseur

CÉPROCQ : Centre d'études des procédés chimiques du Québec

Char : Charbon

EA : Énergie d'activation

Éch : Échantillon

EDX : Spectroscopie à rayons X avec énergie dispersive

HNO_3 : Acide nitrique

Imp. : Imprégnation

K_2CO_3 : Carbonate de potassium

KOH : Hydroxyde de potassium

MEB : Microscopie à balayage électronique

Moy : Moyenne

Ni : Nickel

p : Pression

p^0 : Pression de vapeur saturée

T°C : Température en degrés Celsius

Vol : Volume

UQTR : Université du Québec à Trois-Rivières

XPS : Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

1 Introduction et objectifs de recherche

De nos jours, le charbon est encore utilisé comme ressource énergétique. Lorsque celui-ci est brûlé en présence d'air ou d'oxygène, il y a un dégagement d'énergie thermique. Le charbon est principalement produit pour des applications thermiques comme la production d'électricité. La production canadienne de charbon s'élevait à 62 millions de tonnes en 2018. Cette même année, on estimait la production mondiale de charbon à 7,6 milliards de tonnes [1]. Dernièrement, ce charbon, aussi appelé biochar, a vu ses applications varier. Sa haute teneur en carbone et ses propriétés spécifiques (surface, porosité, texture, etc.) permettent son utilisation dans la fabrication d'électrodes, d'adsorbants de contaminants, de fibres de carbone et de supports à catalyseurs en autres choses [2]. Il est possible d'activer la surface de ce biochar de différentes façons et de modifier ses propriétés pour en faire un produit multiusage. Le biochar est une ressource intéressante à plusieurs niveaux, mais son utilisation efficace nécessite une étude plus approfondie de sa structure, de ses propriétés ainsi que des méthodes pour les modifier. En fait, l'un des plus grands défis est de développer des catalyseurs efficaces incluant des supports carbonés [2, 3]. De nombreuses recherches traitent de ses modifications sur le charbon comme l'alcalinisation, l'acidification, le traitement thermique, etc [3-7]. Ces modifications peuvent augmenter ses propriétés telles que sa surface spécifique et sa porosité et donc en faire un matériau prometteur.

Dans le cadre de ce projet, l'élaboration d'un catalyseur supporté par du biochar issu de la pyrolyse du bois sera faite. Les catalyseurs font partie d'une industrie prolifique. Environ 80 % de l'ensemble des produits de l'industrie chimique nécessitent des catalyseurs pendant leur fabrication [8]. Le concept de catalyse contribue à la chimie verte en privilégiant des procédés mieux pensés plutôt que la gestion des déchets et des émissions. La catalyse est le 9^e principe de cette chimie verte : l'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques [9]. Présentement, le coût élevé des catalyseurs solides et métalliques, les ressources limitées et non respectueuses de l'environnement sont des problèmes non négligeables auxquels l'industrie chimique doit s'attarder [2-4].

Le biochar utilisé dans ce projet est obtenu d'un producteur local et partenaire du *Centre d'études des procédés chimiques du Québec* (CÉPROCQ) qui implique un procédé de pyrolyse rapide sur des résidus forestiers d'écorces québécoises. Ce type de biochar de provenance québécoise est très peu étudié dans la littérature en tant que supports. La décomposition thermique de la biomasse (hémicelluloses, cellulose, lignine et extractibles) produit principalement des vapeurs et du charbon. Les vapeurs peuvent être refroidies et condensées pour en faire une biohuile. Or, le charbon (biochar) utilisé dans ce projet est un déchet de cette pyrolyse. En utilisant ce charbon à des fins de supports pour catalyseurs, un aspect de chimie verte pourrait être mis de l'avant tout en donnant un caractère innovant au monde des catalyseurs et à l'industrie des biocarburants. Un produit de faible coût, de source abondante et durable serait fabriqué. Ce projet peut se diviser en un objectif général et trois sous-objectifs.

Objectif général : Étudier différentes méthodes d'activation des biochars provenant de la pyrolyse de résidus d'écorces de provenance québécoise.

Sous-objectif #1 : Évaluer, comparer et développer des méthodes d'activation thermique combinées à des traitements chimiques dont :

- L'acidification avec l'acide nitrique
- L'alcalinisation avec l'hydroxyde de potassium et le carbonate de potassium
- L'alcalinisation couplée avec une acidification

et déterminer celle qui conduit à un matériau ayant la surface spécifique et le volume total de pores les plus élevés.

Sous-objectif #2 : Optimiser la méthode d'imprégnation au nickel pour le catalyseur Ni/biochar avec le biochar activé retenu (produit de la meilleure méthode d'activation) en faisant varier le pourcentage de nickel, le temps d'imprégnation et la température de calcination.

Sous-objectif #3 : Comparer les différentes conditions d'imprégnation du nickel par la teneur en nickel, la surface spécifique, le volume poreux et le ratio de la teneur en nickel obtenue sur la teneur en nickel attendue théoriquement.

Évaluer les méthodes d'activation

- Surface spécifique
- Porosité

Optimiser la méthode d'imprégnation du nickel

- Surface spécifique
- Porosité

Comparer les différentes conditions d'imprégnation du nickel

- Plan expérimental (JMP)

Figure 1 Objectifs du projet

2 Revue bibliographique

2.1 Bois et biomasse

2.1.1 La biomasse et ses constituants

La biomasse correspond à l'ensemble de la matière organique pouvant être transformée en énergie. Il est question autant de la matière d'origine végétale que celle d'origine animale. En fait, la biomasse peut être vue comme une réserve énergétique provenant du carbone organique. Dans le cas de ce projet, il est question de la biomasse d'origine végétale soit du bois. Le bois renferme différents constituants : hémicelluloses, cellulose, lignine, extractibles et composés minéraux [10-12]. Ces constituants chimiques du bois peuvent se classer en deux catégories. Il y a les substances macromoléculaires qui sont présentes en majorité dans toutes les espèces de végétaux. Cette catégorie renferme la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ensuite, il y a les substances de faibles masses molaires. Ils contiennent les matières extractibles et les composés minéraux (cendres). Ils sont en proportions plus faibles que les macromolécules [13]. Il existe différentes essences de bois. Les deux types sont les conifères (résineux) et les feuillus. Les résineux sont des gymnospermes qui produisent des graines ou des cônes à nu avec du pollen. Ils ont des aiguilles qui sont vertes et persistantes toute l'année à l'exception du mélèze qui perd ses aiguilles à l'hiver. Ce sont des bois dits mous. Les sapins, les pins et les épinettes sont des exemples faisant partie des résineux québécois. Les feuillus sont des angiospermes qui produisent des feuilles bien développées. Ce sont des plantes à graines enfermées dans un fruit. Ce sont des bois dits durs. Les érables à sucre et rouges, les bouleaux jaunes et blancs ainsi que les chênes sont des exemples de feuillus répertoriés au Québec [14].

2.1.2 Les écorces

Usuellement, le terme écorce désigne la partie la plus externe de l'arbre. L'écorce est la couche supérieure au cambium dans les parties du bois. Elle est un tissu protecteur comprenant les tissus conducteurs (partie profonde liber). Comme le montre la figure 2, l'écorce comporte deux grandes couches interne et externe, le périderme associé au liber (partie interne) et le rhytidome qui est

visible à l'œil nu (partie externe). Sa texture et sa couleur changent selon les variétés d'arbres. Cette couche se régénère par elle-même et peut correspondre jusqu'à 20 % du poids total de l'arbre [15]. Elle est riche en liège et en tanins tout dépendant de l'espèce de l'arbre. Cette partie est aussi composée d'un nombre varié de biopolymères incluant les polysaccharides (glucose, xylose, mannose, galactose, etc.), les lignines, les subérines et les tanins (voir exemple du tableau 1). Ces biopolymères contribuent à la protection de l'arbre contre diverses attaques et donc jouent un rôle direct dans la fonction de protection de l'écorce [10, 15, 16]. Il est donc possible de séparer l'écorce en trois fractions sommaires de composés soit les fibres (biopolymères), le liège et les structures plus élaborées comme les cellules de parenchyme (cellules de remplissage et de circulation). Kasangana et coll. ont montré que l'écorce de l'érable à sucre, un arbre répandu au sud du Québec, contenait majoritairement des polysaccharides avec 65,45 % fortement représentés par le glucose [12]. Ils sont suivis par les lignines (25,28 %), les matières extractibles (5,88-7,90 %) et les cendres (3,54 %). L'érable à sucre est un bois important au Québec qui est très peu sensible aux maladies. Au sud du Québec, il est possible aussi de retrouver des chênes rouges ayant une croissance plutôt rapide. L'écorce de ce bois dur contient un taux de cendre (6,23 %) plus élevé que le sapin, le pin et même que l'érable à sucre (voir tableau 1). Sa quantité de polysaccharides demeure moins élevée (41,31 %) que l'érable à sucre et s'approche davantage des résineux du tableau 1 [12]. Dans ce même tableau, les deux résineux (sapin Douglas et pin) contiennent plus de matières extractibles (19,1 et 27,7 %) que les feuillus (5,88-7,90 %, 12,11 %)[11, 17]. Le sapin est celui parmi les quatre espèces du tableau qui contient une écorce avec la plus haute teneur en matières extractibles (27,7 %) [12]. La quantité de subérines sont semblables pour les quatre types de bois. Dans ce projet, un mélange de résidus d'écorce provenant de différentes espèces d'arbres québécoises pyrolysés sera utilisé.

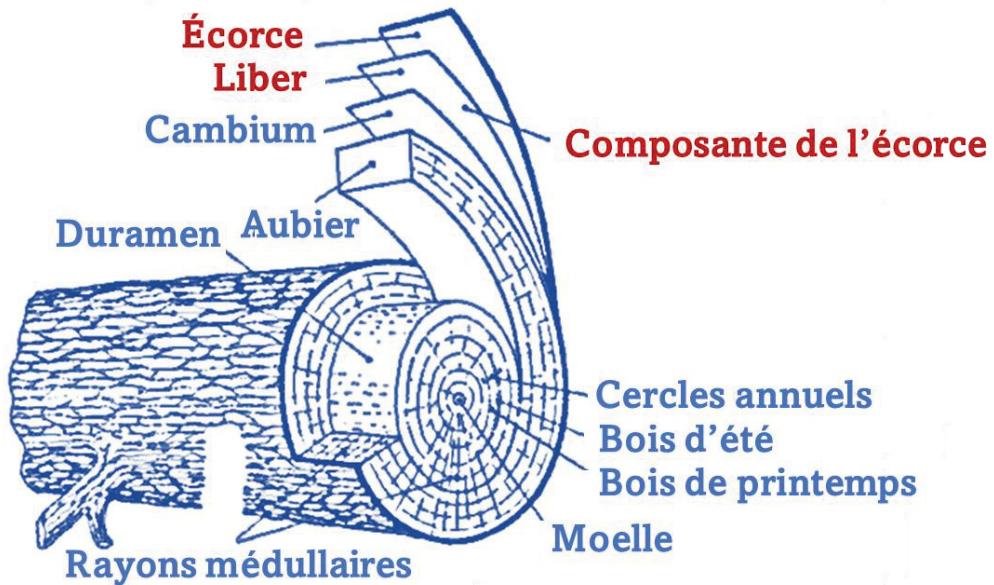


Figure 2 Les différentes parties d'un échantillon de bois

Tableau 1 : Composition chimique moyenne dans l'écorce de différentes espèces de résineux et de feuillus (exemples)

| | Pourcentage moyen (%) | | | |
|--|---------------------------|--|--|--|
| | Pinus Pinea (Pin) [17] | Pseudotsuga menziesii (Sapin Douglas)[11] | Acer saccharum (Érable à sucre) [12] | Quercus rubra (Chêne rouge) [18] |
| Résineux | | Feuillus | | |
| Cendres | 2,3 | 1,2 | 3,54 | 6,23 |
| Matières extractibles totales | 19,1 | 27,7 | 5,88-7,90 | 12,11 |
| Subérines | 2,5 | 2,4 | --- | 3,68 |
| Lignine et polyphénols (tanins) | 37,5 | 31,5 | 25,28 | 32,75 |
| Polysaccharides | 36,8 | 37,2 | 65,45 | 41,31 |
| Autres | 1,8 | --- | --- | --- |

2.2 La pyrolyse du bois et ses produits

2.2.1 Généralités

La pyrolyse rapide (flash) est la technique utilisée pour fabriquer le charbon employé dans ce projet. La pyrolyse rapide est un procédé qui peut se réaliser à plusieurs températures élevées. Elle permet le chauffage accéléré de la biomasse en absence d'oxygène pour empêcher l'oxydation et la combustion de l'échantillon. Aucune flamme n'est produite durant ce procédé. Le temps est ce qui la distingue principalement de la pyrolyse lente. Le temps de séjour est plus élevé pour celle dite lente. Il existe également la pyrolyse intermédiaire dont le temps de séjour est entre la pyrolyse lente et celle rapide [19]. La pyrolyse est une réaction endothermique qui nécessite un chauffage. La température à laquelle la pyrolyse se déroule influence les produits obtenus à la fin comme le montre la figure 3. Chaque constituant de la biomasse a un intervalle de températures de décomposition. Par exemple, la lignine va se décomposer dans un large intervalle de températures de 160 à 900 °C [13].

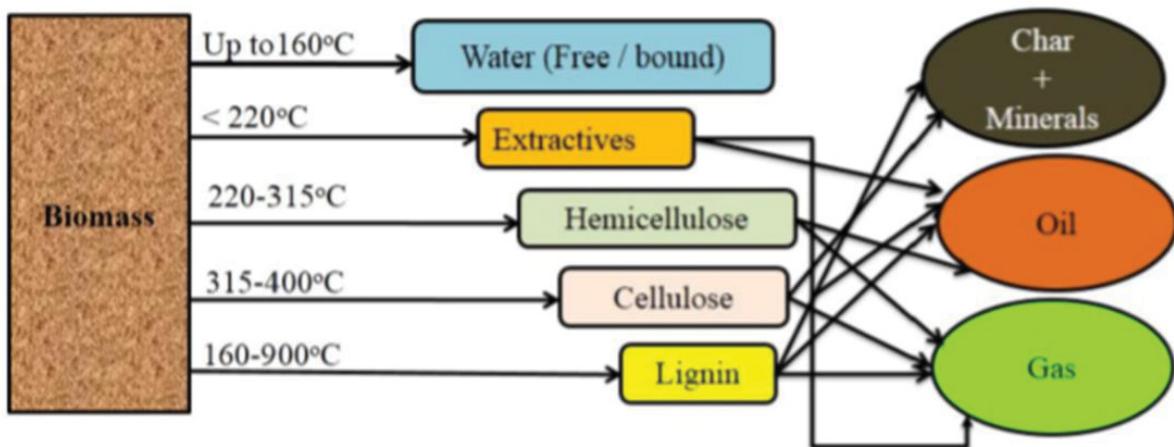


Figure 3 Pyrolyse de la biomasse à différentes températures [20]

La distribution des produits de pyrolyse est fonction de la puissance de chauffe. La décomposition thermique à haute température de la biomasse produit principalement des vapeurs et du charbon.

Le charbon est le résidu solide de cette pyrolyse contrairement aux vapeurs qui peuvent être condensées et refroidies pour obtenir un liquide brun foncé aussi appelé biohuile. Les gaz qui sont non condensables quittent le système réactionnel et il est possible de les réutiliser pour fournir de la chaleur à la pyrolyse [13, 19].

2.2.2 Les produits de la pyrolyse

2.2.2.1 La biohuile

Ce liquide est fortement étudié, car il permet la production de biocarburant et il est une source de composés chimiques aromatiques. Le biocarburant a un fort attrait dans le but de remplacer les produits pétroliers par une matière plus verte (renouvelable). Par contre, le problème principal de cette biohuile est son instabilité thermique [21]. De nombreux travaux sont faits dans la perspective d'améliorer sa stabilité [3, 21]. L'hydrogénéation peut augmenter la stabilité en transformant les espèces réactives (sucres, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques) en groupements alcools (OH) (figure 4). Cela permet de diminuer la teneur en carbonyles de la biohuile [21, 22].

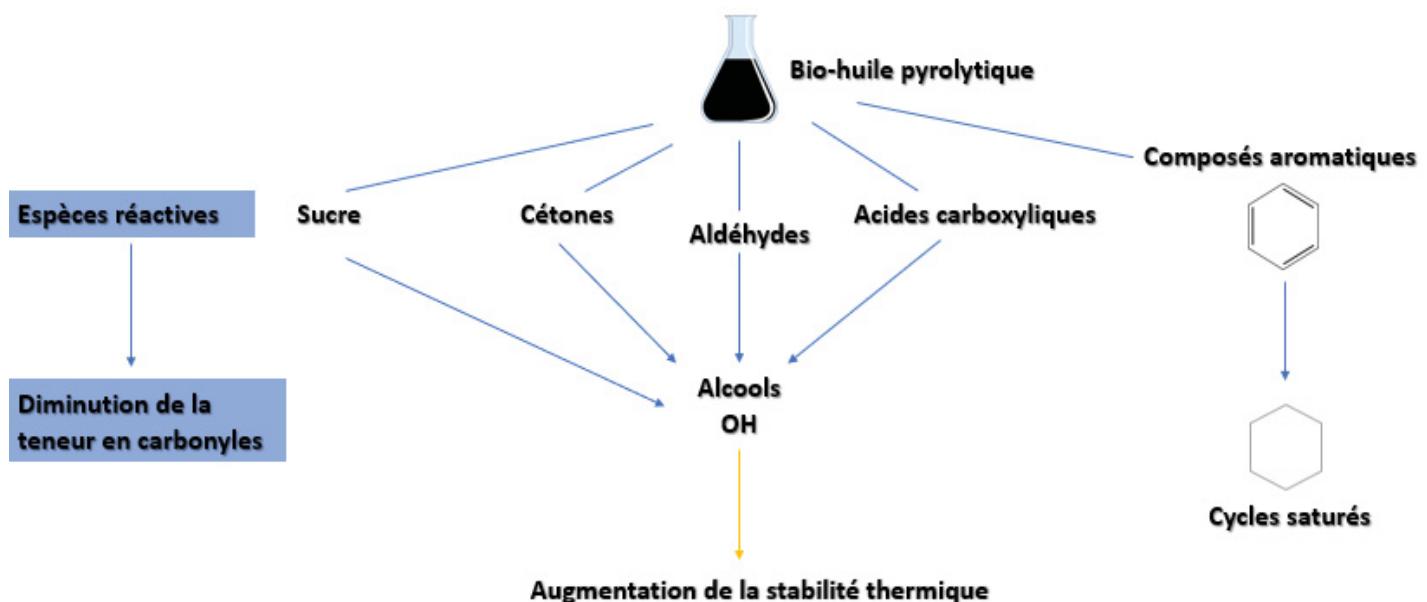


Figure 4 Espèces réactives et augmentation de la stabilité thermique de la biohuile

2.2.2.2 Le charbon

Comme mentionné précédemment, le charbon utilisé dans le cadre de ce projet est produit par pyrolyse rapide d'écorces de bois de résidus forestiers québécois. Il est le résidu solide de la pyrolyse soit de la décomposition thermique. Il est très riche en carbone (voir figure 5). Il peut provenir de la décomposition thermique de la biomasse sous forme de copeaux de bois, de fumier et de résidus de culture en l'absence d'oxygène ou en conditions limitées en oxygène. Il est également un sous-produit solide de la production de combustibles de hautes densités énergétiques incluant le biopétrole et le biogaz [23].

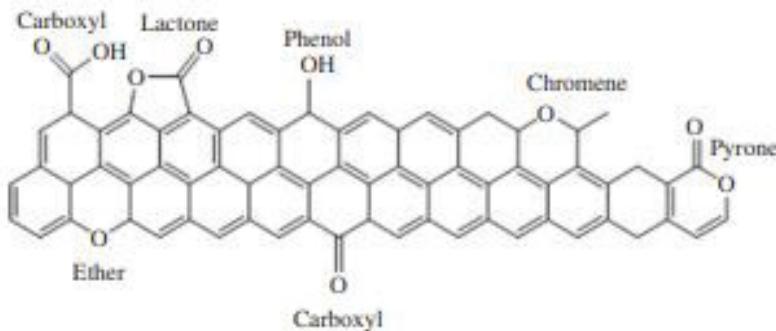


Figure 5 Représentation des groupements fonctionnels de surface d'un biochar typique [23]

Comme il est souvent un sous-produit non désirable de la pyrolyse, sa réutilisation renforce son aspect vert et économique. Dans la littérature, le mot biochar est souvent utilisé. Biochar vient du terme *bio* faisant référence à sa composition faite de matière organique et *char* vient du terme charbon. Il se distingue du charbon de bois par son utilisation. En fait, le biochar n'est pas utilisé comme combustible [2]. Son impact environnemental est donc différent par le fait qu'il n'est pas la source propre d'émission de gaz polluant (gaz à effet de serre (GES)) par sa combustion. Ses caractéristiques peuvent être distinctes et changer selon ses utilisations et aussi selon la plante d'origine et son climat de croissance [24]. Comme le biochar utilisé dans ce projet provient d'écorces, sa composition chimique en sera influencée.

Sa haute teneur en carbone et ses propriétés spécifiques (surface, porosité, texture, etc.) permettent son utilisation dans la fabrication d'électrodes (cellules), d'adsorbants de contaminants, amendement des sols (qualité des sols), de fibres de carbone et de supports à catalyseurs en autres

choses [2, 4]. Ce biochar se retrouve la plupart du temps sous forme activée avant d'être utilisé comme support afin d'augmenter sa surface spécifique et son volume poreux. Ce sont ces structures poreuses qui lui confèrent des propriétés particulières pouvant augmenter l'aptitude des catalyseurs. Les biochars contiennent principalement du carbone (40-70 %), de l'oxygène (10-45 %), de l'hydrogène (1-5 %), de l'azote (0-3 %) et du soufre (<1 %) [25]. La valeur O/C représente la quantité de groupements polaires de surface et l'hydrophilicité des biochars. De plus, la valeur H/C indique le côté aromatique de la structure organique. Les biochars peuvent contenir des traces de minéraux visibles dans les cendres. Des traces de magnésium, de sodium, de potassium, de calcium et de phosphore sont parfois retrouvées dans les biochars. Selon la biomasse utilisée, la quantité et le type de minéraux peuvent être différents dans les biochars. Comme le biochar utilisé dans ce projet provient d'un mélange de résidus, son contenu sera également un mélange de plusieurs biomasses en teneurs diverses (voir 2.1.2).

2.3 Les catalyseurs

2.3.1 Généralités

Un catalyseur est une espèce capable d'augmenter la vitesse d'une réaction sans toutefois entrer dans l'équation de cette réaction. Il influence le mécanisme réactionnel de la réaction. Il modifie la nature des étapes qui permettent de passer des réactifs aux produits sans modifier le sens d'évolution de la réaction ni son état d'équilibre. Le catalyseur influe seulement sur la cinétique et non sur la thermodynamique de la réaction [26]. L'effet principal de ce dernier est son effet accélérateur que l'on peut nommer catalyse. En fait, le catalyseur permet d'abaisser la barrière énergétique (énergie d'activation) à franchir dans une réaction. Cette voie de catalyse est privilégiée, car elle donne accès à une chimie plus propre et surtout plus performante à toute industrie l'employant [9]. De façon générale, le catalyseur peut être défini comme une masse de contact complexe que nous pouvons caractériser par sa composition chimique, sa structure et sa texture. Sa structure et sa texture peuvent être évaluées sur le plan de la porosité, de cavités poreuses ouvertes ou fermées et par sa surface spécifique. Le catalyseur peut aussi avoir un effet orienteur qui permet d'obtenir sélectivement les produits désirés. Il existe trois types de catalyse : hétérogène, homogène et enzymatique. La catalyse hétérogène est celle qui sera visée pour ce projet.

2.3.2 La catalyse hétérogène

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle [26]. Le catalyseur est sous forme solide contrairement aux réactifs qui sont eux sous forme liquide ou gazeuse (figure 7). Au sein de la réaction, l'étape réactionnelle dominante se produit à la surface du catalyseur. Plus la surface spécifique du catalyseur sera importante, plus il y aura de sites réactionnels [6]. Pour cette raison, les catalyseurs hétérogènes sont précisément poreux. Afin que la réaction soit catalysée, il faut qu'au moins un des réactifs interagisse avec la surface du catalyseur (figure 6). C'est pour cela que ce type de catalyse est aussi nommé catalyse de contact [26]. Le catalyseur est insoluble dans le solvant du système réactionnel. Il est alors possible de récupérer plus facilement le catalyseur du mélange contrairement aux catalyseurs homogènes qui nécessitent généralement une précipitation du mélange réactionnel ou bien une distillation des produits de la réaction. Cela requiert alors une importante consommation d'énergie. La catalyse hétérogène est donc un avantage majeur aux processus catalytiques en simplifiant la récupération du catalyseur par une simple méthode de séparation physique comme la filtration [27]. Les processus de séparation représentent plus de la moitié de l'investissement total en équipement pour l'industrie chimique et des carburants [28]. Dans certains cas, il faut réactiver les catalyseurs hétérogènes, mais il en demeure quand même plus rentable du point de vue de la manipulation pour la séparation et par la possibilité de réutilisation. Cela illustre bien pourquoi ce type de catalyse domine dans l'industrie chimique avec une estimation de près de 80-85 % des procédés chimiques [27, 28]. Les procédés industriels qui sont souvent retrouvés sont le craquage, la déhydrogénération et la déhydrosulfurisation du pétrole, les hydrogénations, les oxydations de même que les polymérisations d'alcènes [29]. La conception d'un catalyseur hétérogène nécessite de choisir des matériaux adéquats comme composantes (support, phase active, catalyseur) avec des propriétés mécaniques et physico-chimiques optimisées [27, 30].

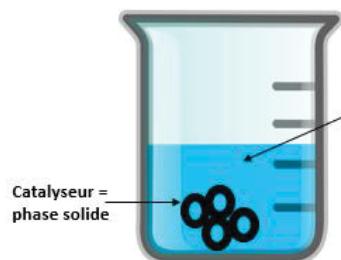


Figure 7 Modèle de la catalyse hétérogène

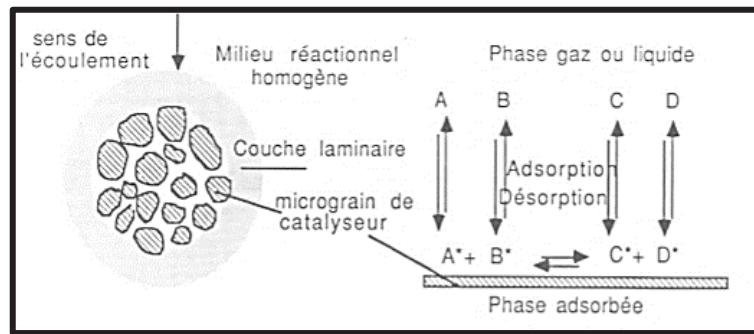


Figure 6 Catalyse hétérogène et adsorption [26]

2.3.3 La catalyse homogène

Dans la catalyse homogène, le catalyseur et les réactifs constituent une seule et même phase. Il est possible de la retrouver en chimie organique lorsque les réactifs se retrouvent en solution (figure 8). Une des limites de cette catalyse est la séparation du catalyseur du milieu réactionnel. Comme il se retrouve sous la même phase (forme), il est plus difficile de l'isoler et de le réutiliser contrairement à la catalyse hétérogène. Les catalyseurs à base de complexes organométalliques sont souvent utilisés dans ce type de catalyse. Le catalyseur de Wilkinson utilisé dans la réduction de liaisons doubles en est un bon exemple [31].

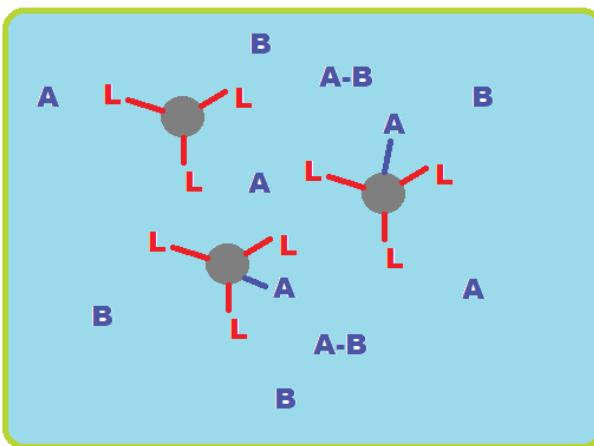


Figure 8 Schéma de la catalyse homogène

Légende : A-B = Produit, A, B = Réactifs et Cercle gris avec L = Catalyseur

2.3.4 La catalyse enzymatique

Dans la catalyse enzymatique, les catalyseurs utilisés sont des enzymes. La catalyse enzymatique est un lien entre la catalyse homogène et hétérogène. En fait, elle peut être considérée comme homogène à l'échelle macroscopique. Cependant, du point de vue moléculaire, elle est plus hétérogène puisque la réaction de catalyse se passe à la surface ou dans les cavités (crevasses) des enzymes. Les catalyseurs enzymatiques sont très sélectifs dû à leur structure tridimensionnelle. En fait, il y a seulement les réactifs ayant une forme spécifique qui vont se fixer sur le catalyseur pour ensuite réagir (figure 9) [29]. Les principaux désavantages à ce type de catalyse sont le coût élevé (utilisation unique ou purification coûteuse) et l'instabilité. Du côté des avantages, la température et la pression d'utilisation sont souvent près de celles ambiantes. De plus, l'empreinte écologique est plus basse (biodégradabilité et milieu réactionnel moins dommageable pour l'environnement) [32, 33]. Par exemple, il est possible d'utiliser en chimie, une lipase pancréatique immobilisée pour catalyser des réactions telles que l'hydrolyse et la transestérification [34].

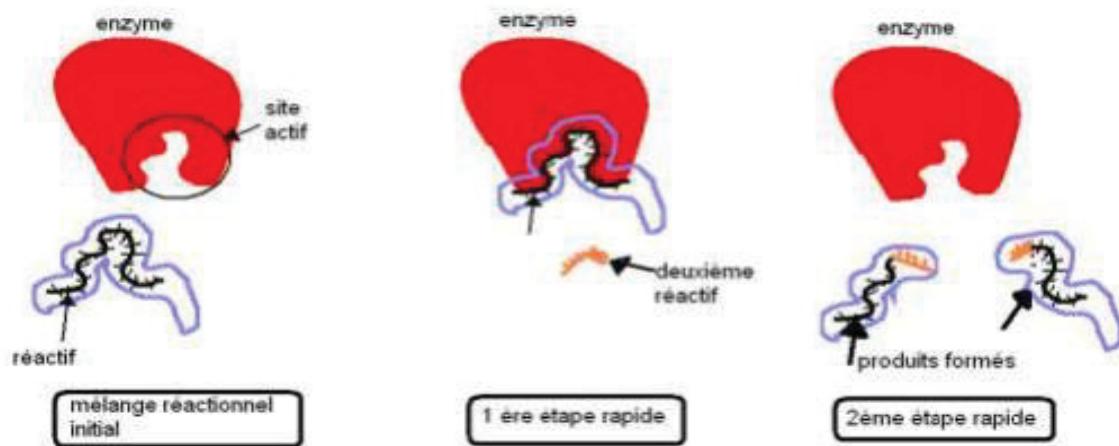


Figure 9 Schéma de la catalyse enzymatique [29]

2.3.5 Les propriétés fondamentales d'un catalyseur

Il y a trois propriétés fondamentales pour définir un catalyseur : activité, sélectivité et stabilité. L'activité du catalyseur comprend la performance catalytique. Ce paramètre montre l'augmentation de la vitesse de la réaction par rapport à la même réaction faite sans l'utilisation d'un catalyseur. Pour qu'un catalyseur soit dit performant, celui-ci doit avoir un rendement en

produit élevé, être utilisé en petite quantité et permettre l'utilisation d'un réacteur de faible volume. L'utilisation de conditions douces (faibles températures et faibles concentrations) est aussi un avantage qui permet d'augmenter la performance du catalyseur. Pour ce qui est de la sélectivité, celle-ci se réfère au type de réaction. Le catalyseur est-il sélectif à la réaction d'hydrogénéation par exemple ? Pour qu'il soit un bon catalyseur, celui-ci doit orienter différemment un système chimique par rapport à un autre catalyseur avec de bons rendements en réprimant les réactions parasites concurrentes et consécutives. Finalement, le catalyseur se doit d'être stable, c'est-à-dire qu'il doit évoluer que très lentement au cours du temps dans ses conditions de mise en œuvre et de régénération. De plus, cela correspond au temps dans lequel il conserve un niveau d'activité et/ou de sélectivité suffisant pour être réutilisé [3, 35].

2.3.6 Les catalyseurs métalliques

Il existe une multitude de types de catalyseur. En chimie organique, les catalyseurs métalliques sont souvent utilisés dans les différentes réactions. Les métaux peuvent être classés en deux catégories : les nobles et les non-nobles. Dans les métaux nobles couramment utilisés, il y a le platine (Pt), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru) et le rhodium (Rh). En chimie organométallique, le palladium est fortement étudié depuis les dernières décennies et il est retrouvé dans la catalyse de nombreuses réactions : Heck, Suzuki, Negishi, etc. [36] Or, le problème majeur avec les métaux nobles est le prix élevé de ceux-ci de même que leur réserve plus limitée [37]. Les métaux non nobles utilisés en catalyse sont le fer (Fe), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) [21].

Parmi les catalyseurs de métaux non nobles, les catalyseurs à base de nickel sont considérés comme le meilleur choix pour la conversion du gaïacol en raison de son activité plus élevée pour l'hydrogénéation des composés phénoliques ou des composés de furane [37]. Le nickel de Raney est un catalyseur important et couramment utilisé dans les réactions d'hydrogénéation à basse température. De manière générale, les catalyseurs de métaux nobles et de métaux de transition ont révélé d'excellents avantages intrinsèques comme une facilité de récupération, une réutilisabilité et une capacité catalytique efficace qui sont comparables à leurs équivalents homogènes [38].

2.4 Les supports de catalyseurs

2.4.1 Généralités

Un support pour catalyseur est un matériau poreux qui a une grande surface spécifique. Il permet de mettre en contact le métal (catalyseur) avec les réactifs de la réaction. Un support catalytique est souvent utilisé pour améliorer la surface du catalyseur en l'augmentant et pour réduire le coût général de fabrication [38]. Le matériau poreux peut être microporeux, mésoporeux et macroporeux. Les diamètres des pores selon le type de matériau poreux sont mentionnés dans le tableau 2 [39].

Tableau 2 : Classification des types de pores selon leur diamètre

| Types de matériel | Diamètre des pores (nm) |
|--------------------------|--------------------------------|
| Microporeux | <2 |
| Mésoporeux | 2-50 |
| Macroporeux | >50 |

L'avantage d'utiliser un matériel microporeux est le fait que plus les pores sont petits, plus la surface spécifique est augmentée. Cependant, la taille des molécules de réactifs pouvant pénétrer dans les pores sera limitée. Seules les molécules de petite taille pourront s'insérer dans la structure. Mésoporeux est un compromis entre le micro et le macroporeux. Il permet de garder à la fois une grande surface spécifique, surtout si le diamètre s'approche de celui du microporeux, tout en augmentant le nombre de molécules de grosseurs différentes pouvant pénétrer. La présence de mésopores facilite le passage des réactifs et des produits à l'intérieur du catalyseur ce qui augmente l'habileté catalytique du catalyseur [40]. Meilleurs sont le passage et les échanges, plus la performance catalytique sera élevée. Peiris et coll. précisent dans leur article que la sorption entre les pores se passe uniquement quand la grosseur des pores est au moins 1,7 fois plus large que la deuxième dimension la plus large de l'adsorbat d'intérêt [41]. Dans le cas de ce projet, cet adsorbat serait le gaiacol. La distance entre les deux atomes d'hydrogène les plus éloignés est d'environ 0,7 nm, mais lorsque les surfaces de Van der Waals sont prises en considération, la distance s'élève par extrapolation à 0,9 nm. Pour la deuxième dimension la plus grande entre deux atomes d'hydrogène, elle a une valeur d'environ 0,7 nm. Ainsi, si la grosseur de 1,7 fois est prise en

compte, les dimensions de l'adsorbat gaïacol sont acceptables pour le type de biochar et sa grosseur de pores utilisés dans ce projet (figure 10). Le gaïacol sera abordé plus en détail dans la section 2.8.2. De plus, la porosité contrôle l'activité globale du catalyseur en influençant la diffusion des réactifs et des produits. Plus il y aura la présence de pores au sein du support, plus il y aura de l'espace disponible pour disperser les réactifs et les produits. Comme abordé précédemment, le biochar permet d'apporter le caractère poreux, ce qui en fait un matériel de support prometteur.

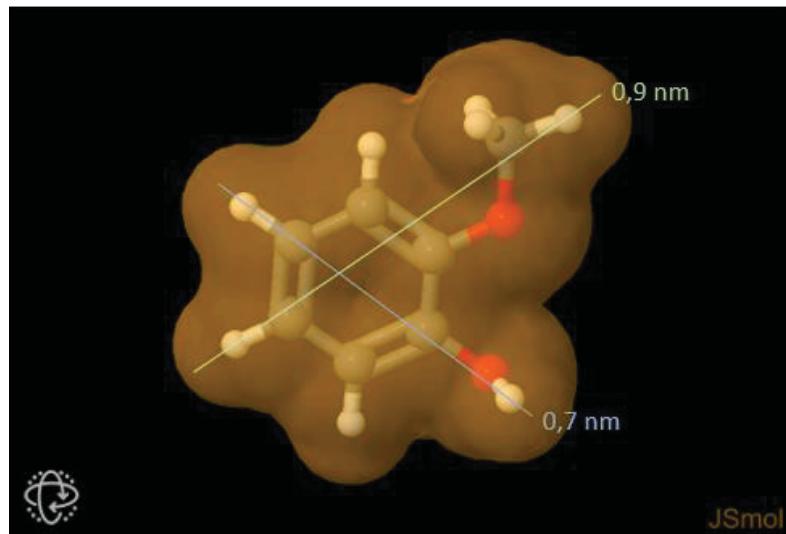


Figure 10 Visualisation de la molécule de gaïacol avec les surfaces Van der Waals (modifiée de [42])

Plusieurs supports pour les catalyseurs sont retrouvés dans la littérature. Il y a notamment le MgO, le SiO₂ et le γ -Al₂O₃ qui sont utilisés comme support dans les catalyseurs d'oxydes métalliques. La nature du support joue un rôle important dans l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Fan et coll. ont étudié ces différents supports avec le palladium dans la réaction d'hydrogénéation du phénol. Il y a également les zéolithes qui sont fortement étudiées à cause de leur structure poreuse bien définie. Fan et coll. ont analysé l'effet de la zéolithe ZSM-5 comme support au métal palladium (Pd) pour la même réaction d'hydrogénéation [43]. Ils ont vu que la nature du support est importante de même que la grosseur et la dispersion des nanoparticules de Pd. Généralement, ZSM-5, SiO₂ et Al₂O₃ sont utilisés comme supports acides et MgO est utilisé comme support basique dans les réactions catalytiques [43]. Il est rapporté qu'un support basique favorise la formation de

cyclohexanone et qu'un support acide, tel que Pd/MgO contribue à une sélectivité plus élevée au cyclohexanone par rapport à Pd/Al₂O₃. Dans la littérature, le MgO est considéré comme un support intéressant pour les catalyseurs hétérogènes à cause de sa surface spécifique élevée. Il est aussi retrouvé dans de nombreuses réactions chimiques en raison de ses propriétés comme la stoechiométrie, la composition, les propriétés redox, le caractère acidobasique et la structure cristalline et électronique [38]. Ce qui est intéressant dans l'utilisation d'oxydes comme supports métalliques est qu'il existe plusieurs techniques physiques et chimiques reconnues pour les fabriquer en leur donnant une certaine taille et forme [38]. Ce contrôle structurel est attrayant pour les industries.

Dans la littérature, il est possible de retrouver également de nombreux articles sur les catalyseurs hétérogènes et homogènes acides utilisés pour l'estérification et la transestérification de l'huile végétale ou animale dans la production de biodiesel [2]. Dans un article de 2014, plusieurs catalyseurs métalliques supportés sur des matériaux carbonés variés ont été préparés pour la réaction d'hydrogénolyse du gaïacol à 160 °C. Nakagawa et coll. ont obtenu un rendement de 43 % en 2-methoxycyclohexanol avec le catalyseur Pd/C. Des produits de l'hydrogénéation et de l'hydrodéoxygénéation ont été obtenus comme le 2-methoxycyclohexanol, le cyclohexanol et le cyclohexane [44].

2.4.2 Le biochar comme support

Plusieurs propriétés font en sorte que le biochar a un bon potentiel de support pour différents composés, dont les métaux. Les propriétés fondamentales qui influencent son rôle en tant que support sont principalement la surface spécifique, la porosité, la stabilité et les groupes fonctionnels de surface [20, 45]. Chaque propriété est influencée par des facteurs qui sont répertoriés à la figure 11. La surface spécifique dépend de la matière première qui, elle dépend de la provenance de la biomasse. Au cours du processus de pyrolyse, l'augmentation de la température force les substances volatiles à sortir du charbon ce qui entraîne la formation de pores et une augmentation de la surface spécifique totale [20]. Les activations chimiques et physiques peuvent augmenter la surface spécifique. Il a été montré dans différents articles que l'acidification avec HNO₃, H₂PO₄, HCl et H₂SO₄, l'alcalinisation avec KOH, NaOH et K₂CO₃ augmentaient la surface spécifique. L'augmentation dépend notamment de la concentration du réactif, du temps d'imprégnation et de la température d'imprégnation. Ces paramètres seront plus détaillés dans la section des activations

(section 2.6). Un taux de chauffage élevé pendant le processus de pyrolyse augmente la porosité du biochar par libération des composés volatils. La stabilité des biochars peut être influencée par la température de pyrolyse et la matière première. Les biochars obtenus par une température élevée de pyrolyse ont une plus grande stabilité thermique. De plus, il a été montré que les matières premières ayant une teneur plus élevée en lignine formaient des biochars avec une stabilité plus élevée [20]. Les biochars de résidus de feuilles de thé ont montré une augmentation importante (81 %) des groupes carboxyliques de surface après un traitement par HNO_3 [41]. Une activation alcaline apporte une augmentation de la basicité de surface par introduction de groupes hydroxyles (voir figure 13) [46]. Les températures de pyrolyse élevées augmentent les densités des groupes fonctionnels chargés positivement à la surface du biochar. Ce phénomène entraîne une capacité d'échange d'anions élevée [20].

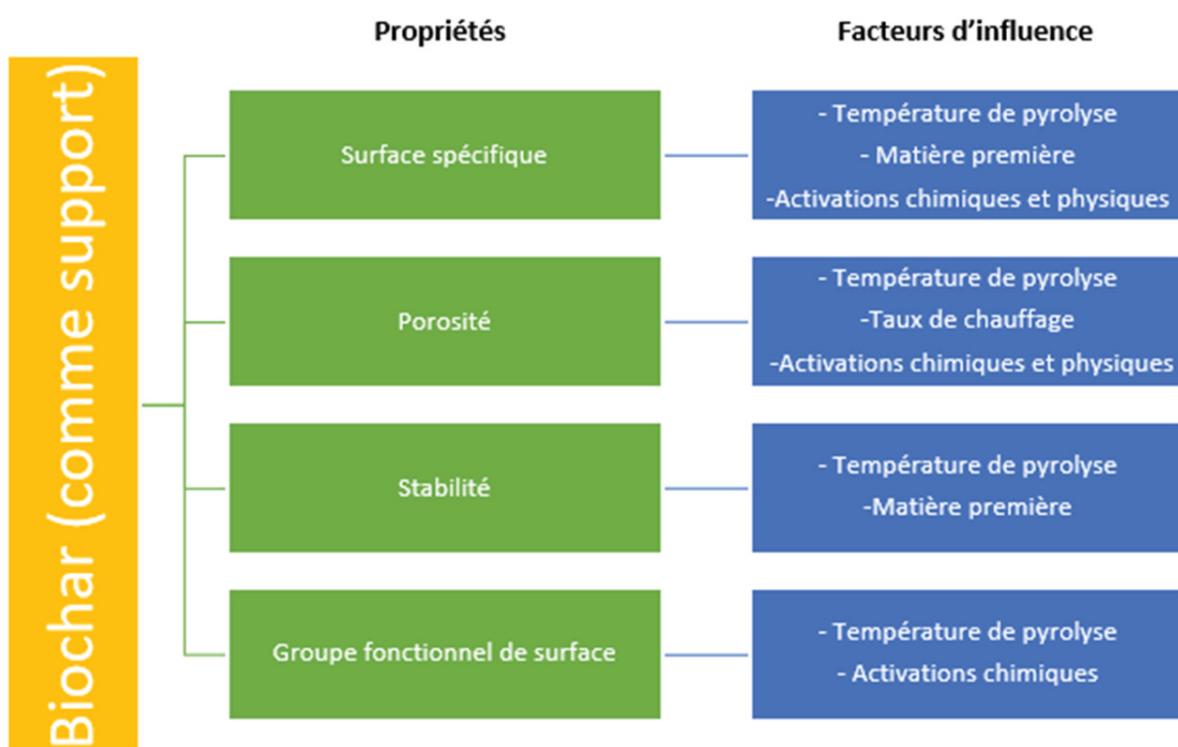


Figure 11 Propriétés du biochar comme support et ses facteurs d'influence (d'après Pandey, 2020)

Chen et coll. ont développé des catalyseurs de nickel supportés sur du biochar (Ni/biochar) provenant de la pyrolyse rapide de cosses de riz. Les biochars ont été activés par différentes méthodes chimiques (hydroxyde de potassium, acide nitrique dilué) et thermique (700 °C). Les catalyseurs Ni/biochar ont été testés dans le reformage à la vapeur de l'acide acétique. Ils ont mentionné que plus la surface spécifique du biochar activé était élevée, plus la dispersion du Ni était augmentée [5]. Di Stasi et coll. ont publié en 2021, le développement de catalyseurs Ni/biochar provenant de la paille de blé activée avec une solution de carbonate de potassium à différents pressions et ratio de masses à l'imprégnation. Ils ont également testé une activation physique avec du dioxyde de carbone à différentes températures et pressions. Ces catalyseurs servaient à augmenter la vitesse de réaction de reformage à la vapeur ou à sec de la phase aqueuse de l'huile pyrolytique. Ils ont obtenu de bonnes performances catalytiques [6]. Dongil et coll. ont également testé différents catalyseurs de Ni supportés sur du carbone pour l'hydrogénéation du gaïacol (voir section 2.8.2). Ils ont développé des catalyseurs sur du charbon activé et sur des nanotubes de carbones oxydés ou non oxydés. Le catalyseur Ni/charbon activé chargé à 15 % en nickel avait la plus grande dispersion métallique de tous les supports essayés [3].

2.5 La sorption

2.5.1 Généralités

Le terme général sorption regroupe les phénomènes d'adsorption et d'absorption. Le charbon peut être utilisé pour l'adsorption des contaminants organiques et des métaux lourds présents dans l'eau et le sol. Sa grande surface et sa porosité composées de micropores augmentent sa contribution comme adsorbant des contaminants. Ceux-ci peuvent s'adsorber à la surface et dans les pores. Plus la porosité est importante, plus il y a de place pour l'adsorption. L'emplacement des phénomènes de sorption est un paramètre important pour l'efficacité catalytique. Lorsque les sites sont dispersés dans les canaux du biochar, la taille des pores régit cette efficacité. Au contraire, lorsque les sites actifs sont situés sur la surface extérieure, l'impact est considéré sans importance. Qian et coll. mentionnent en référence au biochar comme adsorbant qu'il est difficile actuellement de contrôler l'imprégnation pour que le métal se situe à des endroits spécifiques sur le biochar dû notamment à l'hétérogénéité dans le matériau [2, 47].

2.5.1.1 Les isothermes

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P à température constante T peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V = f(P)_T$ [48]. La forme des isothermes tracées dépend de la surface du solide étudié. Cette forme permet de fournir des informations sur le processus d'adsorption. De manière plus quantitative, l'isotherme permet de déterminer la surface spécifique soit l'aire par unité de masse du solide. Il est possible de calculer cette surface spécifique grâce au modèle proposé par Brunauer-Emett-Teller (BET). Ce modèle s'applique aux systèmes d'adsorption multicouche et utilise un gaz (adsorbat) qui ne réagit pas chimiquement avec l'échantillon (adsorbant). Le gaz régulièrement utilisé est l'azote (N_2). Par exemple, l'analyse BET du charbon commercial *NORIT(R) RX3 EXTRA* de *Sigma* révèle une surface spécifique de plus de $1370 \text{ m}^2/\text{g}$. La première étape de l'interprétation des isothermes est l'identification du type d'isotherme. Il existe six types d'isothermes qui permettent leur classification (figure 12). Dans le cas des charbons activés, l'isotherme la plus courante est de type I. Le type I est concave et correspond à un solide poreux avec une surface externe relativement petite. L'adsorption limite est régie par le volume microporeux accessible plutôt que par la surface interne [39].

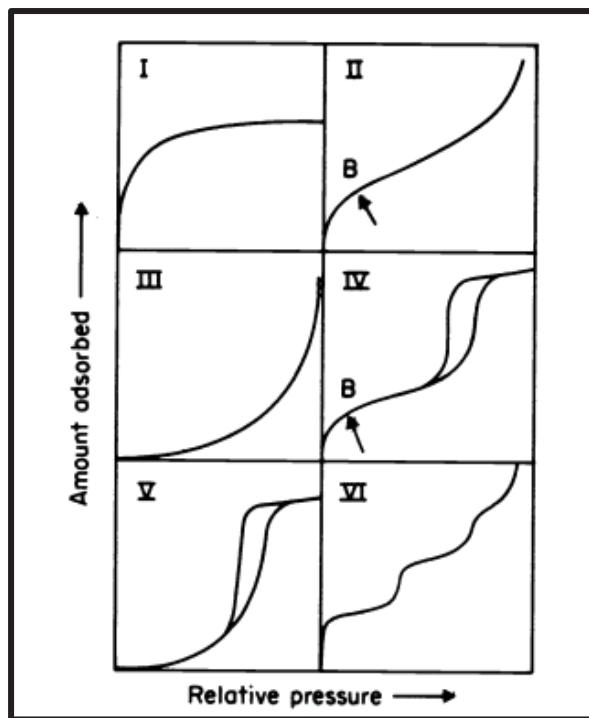


Figure 12 Tracé des isothermes d'adsorption selon les six types [39]

2.6 Activation des biochars

2.6.1 Généralité

Différents types d'activation sont possibles avec le biochar et ont été testés dans la littérature (voir tableau 3). En fait, il existe trois grandes catégories. Il y a celle qui est physique comportant l'activation par sonication, par *ball milling* (broyage à boulets) et thermique (chauffage et vapeur). Il y a également l'activation chimique qui se sépare en plusieurs sous-catégories comme l'acidification avec HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ou H_3PO_4 [41] ainsi que l'alcalinisation avec KOH , NaOH ou K_2CO_3 [7],[49],[50],[51]. Il est aussi possible de faire une activation chimique à l'aide de sels organiques comme ZnCl_2 [52]. Il existe également des méthodes alternatives ni acides ni basiques comme à l'exposition aux ultraviolets (UV A) ou magnétiques (ZnCl_2 et FeCl_2) [53]. Dans le cadre de ce projet, les méthodes d'activation seront principalement chimiques. L'activation permet de modifier les propriétés du biochar. Les agents d'activation jouent surtout sur la surface spécifique, la porosité et les groupements fonctionnels de surface. Un traitement thermique permet de dévolatiliser les molécules adsorbées et d'enlever les polluants et les contaminants. Si les impuretés sont organiques, elles sont pyrolysées. Une imprégnation alcaline élève le pH de la solution où se retrouve le biochar. Il y a alors apport de charges négatives à la surface du support. La même chose pour une imprégnation acide, mais en contraire de l'alcalin, le pH s'abaisse. La surface de celui-ci devient alors positive. Selon la littérature, une activation chimique comporte plusieurs avantages non négligeables. Elle permet notamment de réduire le temps d'activation et la température nécessaire à l'activation de même qu'elle contribue à un volume de pores plus élevé [49, 54]. Cela explique notamment pourquoi ce type d'activation est priorisé dans ce projet. Le tableau 3 résume quelques conditions et concentrations des agents d'activation choisis qui sont retrouvées dans la littérature.

2.6.2 Agents d'activation

2.6.2.1 L'acide nitrique

L'acide nitrique de formule chimique HNO_3 est un liquide visqueux incolore dégageant une forte odeur. Il dégage des fumées à température ambiante. Dans le cas de ce projet, une solution aqueuse concentrée à 30 % v/v est utilisée. À ce qui a trait à l'activation du charbon, celui-ci en dispersion

aqueuse peut montrer un pH acide ou basique. De façon générale, plus la dispersion est acide, plus la teneur en oxygène est élevée (*oxygen content*). Les groupes oxygénés sont très communs dans les charbons activés et peuvent être facilement introduits par l'oxydation avec le HNO_3 [55]. L'utilisation de l'acide nitrique concentré apporte des conditions sévères dans le milieu. Comme le mentionne El-Handawy et coll. [55], ces fortes conditions provoquent une destruction partielle ou une dégradation de la structure poreuse des biochars en augmentant leur masse par l'apport de groupements fonctionnels oxygénés. La dégradation partielle peut augmenter la porosité des biochars en créant de nouveaux pores. Cette tendance est fortement dépendante du charbon de départ, mais aussi des conditions du traitement avec le HNO_3 : ratio acide/biochar, concentration de l'acide, la température et le chauffage à reflux [55]. L'analyse élémentaire devrait également montrer que les valeurs des quantités d'oxygènes, d'hydrogènes et d'azotes sont plus élevées pour les biochars oxydés et représentent une conséquence du traitement d'oxydation par HNO_3 . Chen et coll. [5] ont montré que la surface spécifique augmente avec l'activation de HNO_3 30 %. Elle passe de $129,57 \text{ m}^2/\text{g}$ à $272,83 \text{ m}^2/\text{g}$. La destruction des parois poreuses due aux modifications acides facilite le mécanisme de remplissage des pores pour différents adsorbats. Il y a également une augmentation de la surface spécifique et du volume total de pores à cause de la déminéralisation en plus d'une augmentation de l'hétérogénéité de surface des biochars [41]. Wang et coll. [56] ont démontré, dans un récent article, qu'une activation à l'aide du HNO_3 augmentait l'hydrophobicité générale du catalyseur Ni/biochar et cela est visible notamment par l'analyse de l'angle de contact. Augmenter l'hydrophobicité peut être bien dans une réaction organique. Ces mêmes auteurs ont aussi constaté que l'hydrophobicité n'était pas homogène au sein d'un même échantillon de BC. Cette hétérogénéité peut également être bénéfique pour l'hydrogénéation de matières organiques contenant diverses fonctionnalités de polarité différente.

2.6.2.2 L'hydroxyde de potassium

L'hydroxyde de potassium de formule chimique KOH est un solide blanc ou légèrement jaunâtre sous forme de granules. Le KOH est un composé inorganique. Il est très corrosif pour les métaux et les tissus. Dans le cas de ce projet, une solution de KOH à 5 M est utilisée comme agent activant, car il a été montré par Chen et coll. [5] que la surface spécifique était nettement augmentée avec cette concentration. Elle passait de $129,57 \text{ m}^2/\text{g}$ à $854,60 \text{ m}^2/\text{g}$. Le KOH est un agent d'alcalinisation fortement utilisé avec son pH basique (figure 13). Ogungbenro et coll. [49]

mentionnent dans leur publication de 2020 qu'il y avait une baisse de rendement quand le ratio KOH/AC augmente, et ce, même si la température d'activation augmente. Les auteurs expliquent que cet effet peut être attribué à l'intensification de la réduction de l'hydroxyde dans la réaction thermique solide liquide à des charges plus élevées [49].

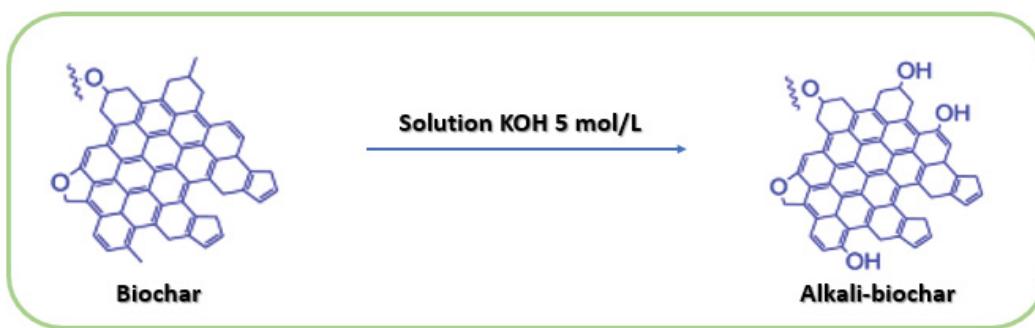


Figure 13 Alcalinisation par KOH d'un biochar (modifiée de Liu 2015)

Otowa et coll. [57] expliquent le mécanisme d'activation. Il commence par la consommation du KOH à 600 °C pour former du K_2CO_3 (voir équations 1 à 4) qui se décompose plus tard en CO_2 et K_2O à des niveaux plus élevés de température (>700 °C). Une série de réactions de réduction produit des ions K métalliques qui s'intercalent dans la matrice de carbone et entraînent une perte en carbone (création d'espaces vides). Cela permet de développer la porosité en créant de nouveaux pores (équations 5 et 6).



2.6.2.3 Le carbonate de potassium

Le carbonate de potassium de formule chimique K_2CO_3 est un solide ionique blanc ou légèrement coloré. Ce solide est basique. Il est très soluble dans l'eau. Par hydrolyse, une solution de carbonate de potassium donne de l'hydroxyde de potassium KOH. Il est beaucoup moins exploité comme agent d'activation que le KOH, mais il comporte plusieurs avantages. C'est un agent d'alcalinisation avec son pH basique. Comparativement au KOH, le K_2CO_3 est moins corrosif et endommage moins les biochars [6, 7]. Il est plus facile et sécuritaire à manipuler de même qu'il est relativement peu coûteux. Mai *et coll.*[58] ont récemment rapporté qu'une activation avec K_2CO_3 peut entraîner dans les biochars un pourcentage élevé de défauts structurels et une porosité bien équilibrée entre les micros et les mésopores. Comme pour le KOH, du K métallique est produit et permet de développer la porosité du biochar en s'intercalant entre les couches de biochar tout en agrandissant les pores [7]. Les réactions principales (équations 7 à 10) qui se produisent avec l'activation chimique au K_2CO_3 sur du matériel carboné sont :



Sous des conditions de hautes températures, le carbonate de potassium catalyse la réaction de gazéification de la cellulose et la faible quantité de K_2CO_3 attachée à la surface de la biomasse réagit avec les molécules de cellulose environnantes. Ceci laisse les fosses non pénétrées [7]. Il y a peu de littérature sur ce composé en tant qu'agent activant pour les biochars comparés à l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium. Il est donc intéressant de l'inclure dans ce projet en différentes concentrations et de le comparer avec l'agent activant plus populaire KOH.

Tableau 3 : Résumé de quelques conditions et concentrations des agents d'activation choisis qui sont retrouvées dans la littérature

| Agent d'activation | Source de biomasse | Conditions et concentrations | Référence |
|---|------------------------------|---|-----------|
| Acide nitrique | Épis de maïs | Conditions sévères : HNO_3 65 %, 50 mL/5 g de charbon, 60 °C/1 h | [55] |
| | Cosses de riz | HNO_3 30 %, température ambiante/4 h | [5] |
| | Cosses de riz | HNO_3 0,3 M, température ambiante/12 h | [56] |
| | Résidus feuilles de thé | 10 mL de HNO_3 69 %/10 g de biochar, 60 °C/3 h | [41] |
| Carbonate de potassium | Paille de blé | Trois ratios de masses K_2CO_3 : Biochar (1:1, 2:1, 3:1), 50 °C/2 h | [6] |
| | Tiges de maïs | 3 mL K_2CO_3 0,6 M/1 g de charbon, 24 h | [7] |
| | Cosses de riz | Ratio de masses Charbon : K_2CO_3 (1:2) | [58] |
| Hydroxyde de potassium | Cosses de riz | KOH 5M, température ambiante/4 h | [5] |
| Alcalinisation KOH suivie d'une acidification avec HNO_3 | Graines du fruit de la datte | Trois ratios de masses KOH : Biochar (3:1, 4:1, 5:1), 90 °C/2 h | [49] |
| | Coke de pétrole | Dix ratios de masses KOH/Charbon (1 à 10) | [57] |
| | Bois durs (Hardwood) | KOH 7M | [59] |
| | Pailles de maïs | Ratio de masses KOH : Biochar (4.5:1) | [60] |
| | Résidus de tiges de maïs | 1 L KOH (0,5 M, 1M, 2M, 3M) /40 g de BC, température ambiante/24 h | [61] |
| | Cosses de riz | Biochar activé avec du KOH 5M (préalablement calciné à 700 °C/2 h) est chauffé à reflux HNO_3 30 %, 100 °C/6 h | [5] |

2.6.2.4 Résultats précédents de la surface spécifique sur un biochar provenant d'une biomasse du Nicaragua

Antérieurement à ce projet de recherche, des activations avaient été testées sur des charbons provenant d'une biomasse nicaraguayenne (*Caesalpinia velutinaria*) (tableau 4). Les tests avaient été réalisés par le CÉPROCQ. Les résultats de la surface spécifique (BET) sont illustrés dans le tableau 4. La méthode d'activation d'acidification avec HNO_3 30 % (BC3) a été conservée pour ce projet, car la surface spécifique était la plus élevée en comparaison avec l'acide sulfurique donnant une surface spécifique plus faible. Le traitement alcalin avec KOH a aussi été conservé dans le cadre de ce projet malgré la faible surface spécifique obtenue, mais des ajustements dans les conditions seront apportés (concentration et temps de traitement). La concentration en KOH sera diminuée et le temps de traitement augmenté. La biomasse nicaraguayenne a subi une pyrolyse lente à 500 °C pendant 3 heures contrairement à la biomasse de ce projet qui provient de résidus

forestiers d'écorces québécoises et qui a subi une pyrolyse rapide. La méthode de pyrolyse et la source de la biomasse sont différentes.

Tableau 4 : Activations réalisées sur du biochar de biomasse nicaraguayenne et les surfaces spécifiques obtenues par analyse BET¹

| Type de BC | Échantillon | Méthode(s) d'activation | Surface spécifique (m ² /g) |
|---|-----------------------------------|--|--|
| Thermique | BC1 | <u>Traitement thermique</u> : 700 °C/2 h/sous flux d'azote | Non mesurée |
| Alcalinisation KOH | BC2 | <u>Traitement chimique</u> : KOH (7M)/2 h/T° ambiante/ratio 1:10 <u>Traitement thermique</u> : 700 °C/2 h/sous flux d'azote | 5,09 |
| Acidification HNO ₃ | BC3 | <u>Traitement chimique</u> (ratio 1:10) : HNO ₃ (30 %)/T : 100 °C/6 h <u>Traitement thermique</u> : 700 °C/2 h/sous flux d'azote | 379,46 |
| Alcalinisation couplée à une acidification | BC4 | <u>BC2 Traitement chimique</u> (ratio 1:10) : HNO ₃ (30 %)/T : 100 °C/6 h <u>Traitement thermique</u> : 700 °C/2 h/sous flux d'azote | Non mesurée |
| Acidification avec H ₂ SO ₄ | BC H ₂ SO ₄ | <u>Traitement chimique</u> : H ₂ SO ₄ (18M)/90 °C/30 min <u>Traitement thermique</u> : 700 °C/2 h/sous flux d'azote | 331,61 |

2.6.3 L'imprégnation

L'imprégnation consiste en un mouillage du support par la solution des sels de précurseur (métalliques). Dans le cas de ce projet de maîtrise, le sel précurseur sera le nitrate de nickel (II) hexahydraté (Ni(NO₃)₂6h₂O). La solution se répartit dans les pores du support (biochar activé) sous l'effet de capillarité. Il existe les imprégnations avec interactions entre le soluté et la surface du support. Une liaison se fait entre le soluté à déposer et la surface du support. La liaison peut être un échange ionique, une adsorption ou même une réaction chimique. Il s'agit souvent d'échanges

¹ Analysés par le CÉPROCQ (2020). Les échantillons avec une numérotation correspondent au même type de numérotation dans ce projet. L'ordre a été conservé afin de simplifier les comparaisons entre les deux projets.

ioniques. Ces échanges peuvent être anioniques ou cationiques. La compréhension des interactions entre l'ion métallique et un support est importante pour contrôler la préparation des catalyseurs sur support. Dans les techniques possibles d'imprégnation, on discerne celle en excès ou à l'équilibre et celle à sec. Dans ce projet, la technique en excès (ou à l'équilibre) est celle qui est choisie. En excès, car le support est immergé dans un volume important de solution d'imprégnation qui est très diluée. Ensuite, le mélange support-solution d'imprégnation est agité pendant plusieurs heures pour atteindre un état d'équilibre. Cette méthode mène à un dépôt interfacial des espèces sur le support en plus d'une haute dispersion de la phase active (espèces à déposer) [4, 35]. Or, elle peut montrer des limites lorsqu'une haute teneur en élément à déposer est voulue ($>15\%$) [3]. Cette méthode est beaucoup utilisée dans le domaine de la catalyse, car la technique est peu dispendieuse de même qu'elle est facile à développer à l'échelle industrielle. L'imprégnation, le séchage et la calcination sont toutes des étapes importantes pour dicter la texture finale du catalyseur.

2.7 La réaction d'hydrogénéation

L'hydrogénéation est une réaction chimique qui se décrit comme l'addition d'une molécule de dihydrogène (H_2) à un autre composé. Elle est utilisée pour réduire ou saturer des composés chimiques. L'hydrogénéation permet de transformer les espèces réactives de la biohuile en alcools ou le benzène en cycle saturé en autres choses. L'hydrogénéation est réputée pour augmenter la stabilité de la biohuile en diminuant sa proportion d'espèces réactives. Il est connu que l'hydrogénéation catalytique transforme les aldéhydes et les cétones en alcools [22]. La plupart des réactions d'hydrogénéation font intervenir des catalyseurs hétérogènes [3, 22, 43, 56]. Cette hydrogénéation survient à la surface de particules en suspension qui sont la plupart du temps des métaux séparés comme le platine (Pt), le palladium (Pd) ou le nickel (Ni). Ces particules métalliques se retrouvent déposées sur un support à catalyseur tel le biochar [62].

2.8 Pouvoir catalytique sur des composés modèles de la lignine

2.8.1 Composés modèles de la lignine

Le catalyseur de ce projet se veut d'être utilisé dans la réaction d'hydrogénéation de la biohuile. La biohuile est un mélange de divers composés, dont la lignine. La lignine est une biomolécule (polymère) avec des motifs *phénol-propane*. Il existe plusieurs composés modèles de la lignine. Ainsi, il est possible de tester la réaction d'hydrogénéation sur un de ces composés afin de réduire la complexité de la molécule et les produits pouvant être obtenus. En prenant un composé modèle de la lignine, cela accélère le traitement des résultats et permet d'obtenir des informations plus rapidement sur la sélectivité et la cinétique du catalyseur. Plusieurs articles traitent de l'hydrogénéation et de l'hydrodéoxygénéation de monomères de la lignine, et ce, en utilisant différents catalyseurs. Il y a les catalyseurs solides acides, métalliques (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, etc.) avec et sans support carboné. Dans les squelettes carbonés, il y a le biochar, mais également les nanotubes de carbones. Dans le tableau 5, il est aussi possible de constater que certains catalyseurs homogènes sont utilisés avec certains monomères de la lignine. Les monomères de la lignine retrouvés régulièrement dans la littérature sont le gaïacol, le catéchol, l'anisole, le phénol et ses dérivés ainsi que le *p*-crésol. Les dimères sont moins fréquents, mais il est possible de retrouver le diphenyléther et le phenoxyphénol pour la réaction d'hydrogénéation. Le tableau suivant rapporte d'autres monomères et dimères. D'autres réactions utilisant des catalyseurs sur des composés modèles de la lignine sont aussi illustrées dans le tableau 5 qui suit.

Tableau 5 : Composés modèles de la lignine, types de catalyseur et réactions associées

| Composé M = monomère D = dimère | Type de catalyseur | Réaction(s) | Molécule convertie | Article |
|--|---|---|--|------------|
| Gaïacol (M) | - Catalyseur solide acide - Catalyseurs métalliques | Hydrogénéation et hydrodéoxygénéation | Homogène : catéchol, créosol et phénol | [63], [64] |
| Dérivés Gaïacol : méthyl-gaïacol, éthyl-gaïacol, propyl-gaïacol, eugénol, alcool cinnamylique, alcool vanillique, syringol et vanilline. | - Catalyseurs métalliques - sulfide/oxyde - Homogènes et hétérogènes - Vanilline par <i>mesoporous N-doped carbon PdNPs catalyst, (Pd@CNx)</i> | | Hétérogène : réaction HDO et cycle benzène saturé | |
| Phénol et ses dérivés (monomère) (M) | - Sans catalyseur - Avec catalyseur : nanoparticules m = Pt, Ru, Rh | Alkylation | Avec m : produit primaire cyclohexane | [63] |
| Catéchol (2 groupes hydroxyles) (M) | - SCW (Eau supercritique) | | Phénol et dérivés catéchol de plus faible poids moléculaire | [63] |
| Anisole (M) | - Avec catalyseurs : PtAl ₂ O ₃ , HZSM-5, Pt/SiO ₂ et catalyseur bifonctionnel Pt/HBéta, Ni ₂ P, MoP, NiMoP | Déalkylation, déalkoxylation, hydrogénéation, hydrodéoxygénéation | Gaïacol, phénol, méthyle-gaïacol, créosol, xylénol, cyclohexane, benzène et phénol | [63] |
| Dihydrobenzofurane (Coumaran) (M) | - Catalyseurs d'oxyde métallique poreux dopés au Cu | Hydrogénéation | Intermédiaire : 2-éthylphénol | [63] |
| Lien β-O-4 : Phenethyl-phenyl-ether, 2-phenoxy-1-phenethanol, guaiacyl-glycerol-β-guaiacyl-ether et veratryl-glycerol - β - guaiacyl-ether (D) | | | Couper la molécule de lignine | [63] |

Tableau 5 (suite) : Composés modèles de la lignine, types de catalyseur et réactions associées

| Composé M = monomère D = dimère | Utilisation catalyseur | Réactions | Molécule convertie | Article |
|---|---|---|---|------------|
| Phénéthyl - phénylether (D) | - Catalyse hétérogène : zéolithes (HZSM-5, H-beta, and HY) | Décomposition Oligomérisation, isomérisation, alkylation, cyclisation et aromatisation | Composés aromatiques : Phénol, benzène, toluène, éthylbenzène et cyclohexanol | [63], [65] |
| Veratryl-glycerol- β - guaiacyl-ether (D) | - Catalyseurs hétérogènes : CoMo/Al ₂ O ₃ | | Phénol, gaïacol, et syringol | [63] |
| α-O : Benzyl-phenyl-ether | | | | [63] |
| 4- O-5 : Diphenyl-éther et phenoxy-phénol (D) | - Catalyse hétérogène : <i>N-heterocyclic carbene complex</i> avec catalyseur Ni généré de Ni (COD) ₂ (COD, 1, 5 - cyclooctadiene) | Hydrogénéation | Hydrocarbures aromatiques et phénol | [63] |
| Liens C-O dans le benzyle phényl-éther (D) | - Catalyseur hétérogène : <i>mesoporous carbon (OMC) supported Pd-Fe catalyst (Pd-Fe/OMC)</i> | | Aromatiques | [63] |
| o-crésol (M) | - Catalyse hétérogène : CoMo/Al ₂ O ₃ | Hydrogénéation et hydrodéoxygénéation | Benzène | [64] |
| p-crésol (M) | | | Benzène et phénol | |
| 4-méthylanisol (M) | | | Benzène et phénol | |
| 1-méthoxy-2 phénéthoxybenzène (D) | - Catalyse hétérogène : zéolithes (HZSM-5, H-beta, and HY) | Oligomérisation, isomérisation, alkylation, cyclisation et aromatisation | Avec cat : Benzène -Sans cat : composés phénoliques et styrene | [65] |
| Lien β-O-4 | - Sans catalyseur (cat.) | | | |
| 1-phénéthoxy-4-propylbenzène (D) | | | | |
| Lien β-O-4 | | | | |

2.8.2 Gaïacol

Le modèle de départ pour tester la réaction d'hydrogénéation catalysée par Ni/biochar activé est le gaïacol (2-méthoxyphénol). C'est un composé modèle idéal de la lignine, car il est le monomère phénolique le plus abondant issu de la dépolymérisation de la lignine et l'un des composants de la biohuile produite par pyrolyse rapide de la matière lignocellulosique [37, 44]. Ce composé est organique et aromatique. Il se retrouve dans la créosote et la fumée du bois. Il est sensible à la lumière et l'air. Ce composé noircit rapidement en leur contact. Ce modèle contient des groupements hydroxyle et méthoxyle en plus d'être aromatique (figure 14). Les groupements hydroxyles et méthoxyles sont des activateurs ortho et para. Ses domaines d'utilisation sont la médecine comme mucolytique, anesthésique local et antiseptique [66]. Il est possible aussi de le retrouver dans les synthèses de la vanilline et de l'eugénol.

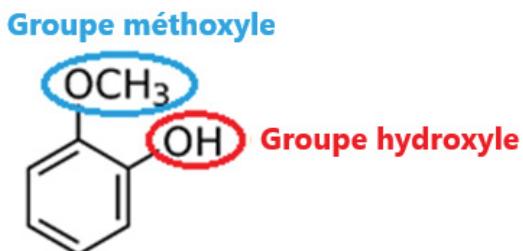


Figure 14 Composé gaïacol et ses groupes fonctionnels

L'hydrogénéation de ce composé modèle peut donner plusieurs produits tout dépendamment du chemin réactionnel choisi. De nombreux produits intermédiaires peuvent être obtenus. Dongil et coll. ont démontré que les produits principaux obtenus lors de l'hydrogénéation du gaïacol sont le cyclohexanol, le cyclohexane et le méthoxycyclohexanol. Les produits mineurs sont le cyclohexanone, le phénol, l'anisole, le méthylphénol et d'autres produits de l'hydrodeoxygénéation (benzène, le xylène et le cyclohexène) [3]. Ils ont constaté que le rendement des produits obtenus était différent pour les trois catalyseurs utilisés : nanotubes de carbone oxydés (CNTox) et non oxydés (CNT) et charbon activé (AC). Les chemins réactionnels possibles et les produits intermédiaires et finaux de la réaction d'hydrogénéation du gaïacol sont illustrés aux figures 15 et 16.

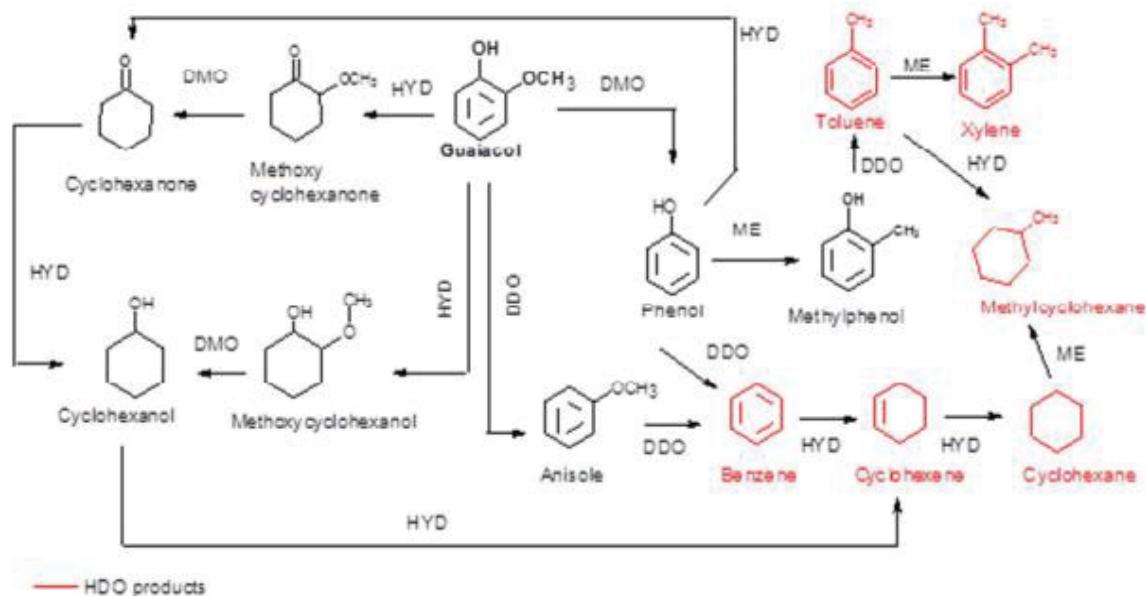


Figure 15 Réseau des réactions et des produits de la conversion du gaïacol [3]

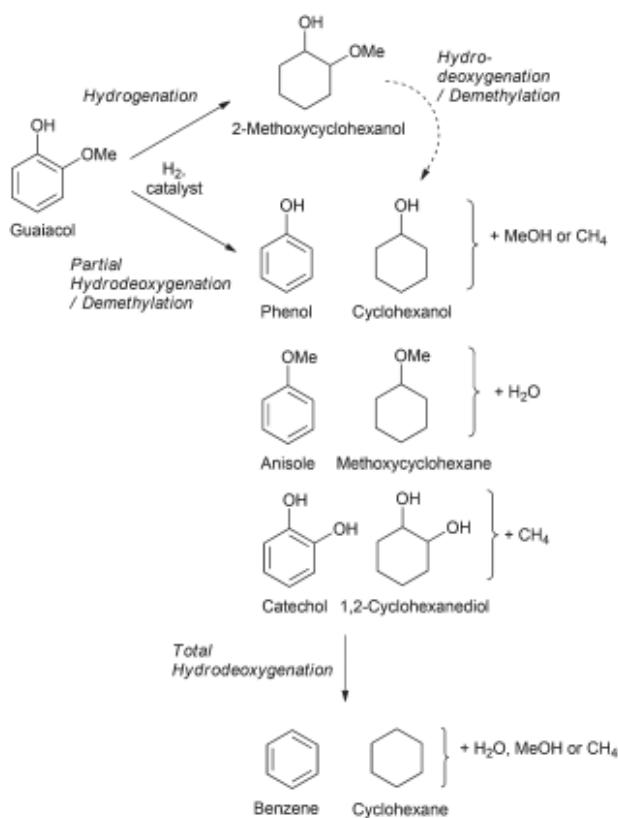


Figure 16 Produits typiques de la réduction du gaïacol [44]

Plusieurs étapes et réactions peuvent se produire lors de l'hydrogénéation du gaïacol. Le tableau 6 indique les types de réactions et les abréviations couramment utilisées dans la littérature [3]. La déshydroxylation directe élimine un groupement hydroxyle. Par exemple, il est possible de passer du gaïacol à l'anisole ou du phénol au benzène via cette réaction. La méthylation et la déméthylation se produisent également. La méthylation correspond à l'ajout d'un groupement méthyle. La déméthylation est la réaction inverse, c'est-à-dire l'élimination d'un groupement méthyle. Une méthode courante de déméthylation consiste à remplacer un groupement méthyle par un atome d'hydrogène. La déméthoxylation suit le même principe que la déméthylation, mais le groupement méthyle correspond à un groupement méthoxyle (-OCH₃). Par exemple, sur la figure 15, il est possible de voir la réaction de déméthoxylation sur le gaïacol qui donne le produit phénol ou de la voir sur le composé intermédiaire méthoxycyclohexanol en cyclohexanol.

Tableau 6 : Étapes et réactions principales de la transformation du gaïacol en produits partiellement ou complètement désoxygénés

| <i>Type de réaction</i> | <i>Abréviation</i> |
|--------------------------|--------------------|
| Déshydroxylation directe | DDO |
| Déméthylation | DME |
| Méthylation | ME |
| Déméthoxylation | DMO |
| Hydrogénéation | HYD |

3 Matériels, méthodes d'analyse et procédures

3.1 Matériels

3.1.1 Biochar

Comme il l'a été mentionné précédemment, le biochar utilisé dans le cadre de ce projet est produit par pyrolyse rapide du bois. Il provient de résidus de bois d'écorces québécoises.

3.1.2 Four à calcination

Pour activer les catalyseurs et enlever les impuretés, un four à calcination est utilisé. Le four a été fabriqué par le CÉPROCQ (figure 17). Celui-ci comporte un canal où le tube à échantillon en acier inoxydable est inséré. Le chauffage est répandu dans le canal et permet au tube de chauffer à de hautes températures. Le four à calcination est utilisé sous flux d'azote. Le four a un taux d'augmentation de la température de 56-58 °C/min. La chambre de chauffage du four est à la verticale pour s'assurer que la réduction du charbon est complète. Ainsi, le chemin parcouru par l'azote est de haut en bas pour faciliter la réduction complète. Une fois le biochar calciné, celui-ci est refroidi en gardant le flux d'azote pour éviter l'oxydation de l'échantillon au contact de l'air. Le tube n'est donc retiré du four que lorsque sa température est descendue à celle ambiante.



Figure 17 Four à calcination (configuration verticale)

3.1.3 Produits chimiques

Tableau 7 : Liste des différents produits chimiques utilisés dans ce projet

| Produit | # CAS | Provenance | Utilisation |
|--------------------------------------|--|--|---|
| Acide nitrique | 7697 -37-2 | ACS | Agent d'activation |
| Hydroxyde de potassium | 1310 -58-3 | Fisher | Agent d'activation |
| Carbonate de potassium anhydre | 584-08-7 | Fisher | Agent d'activation |
| Nitrate de nickel hexahydraté | 13478-00-7 | Fischer | Sel précurseur (préparation des catalyseurs) |
| Acétone | 6764-1 | Fisher | Lavage biochar et solvant d'imprégnation pour les catalyseurs au nickel |
| Acide chlorhydrique | 7647 -01-0 | VWR | Test d'acidité et basicité de surface |
| Solution d'hydroxyde de sodium 0,5 N | NaOH 1310 -73-2 H ₂ O 7732 -18-5 | LabChem | Test d'acidité et basicité de surface |
| Biochar de départ | N/A | Résidus forestiers d'écorces québécoises | Supports aux catalyseurs |

Des solutions d'acide chlorhydrique 0,01 N et d'hydroxyde de sodium 0,01 N ont été préparées au laboratoire et standardisées avant d'être utilisées. La méthode de standardisation de la solution d'hydroxyde de sodium 0,01 N est tirée de la pharmacopée américaine (United States Pharmacopeia) [67].

3.2 Méthodes d'analyse

3.2.1 Microscope à balayage électronique (MEB)

La microscopie à balayage électronique a été utilisée pour observer la surface et la morphologie des biochars. Elle permet de les observer avec une haute résolution. Il est aussi possible d'étudier la porosité, l'uniformité poreuse, le degré d'agglomération et la distribution du métal à travers le support. Le type d'appareil employé est un HITACHI SU1510 (figure 18) avec une tension de 5,0 keV. Les images ont été prises avec différents grossissements : 500, 1000, 2500 et 5000. Certaines images sont en mode électrons rétrodiffusés (BSE) et en mode électrons secondaires (SE). L'analyse en électrons rétrodiffusés utilise des électrons plus énergétiques qui vont directement sur le noyau atomique. Cela permet de différencier plus facilement la composition élémentaire au sein d'une zone de l'échantillon. Les éléments avec un numéro atomique plus élevé dont les métaux rétrodiffusent les électrons plus fortement que les éléments avec des numéros atomiques faibles. Ainsi, les éléments comportant un numéro atomique plus élevé ont une brillance plus importante sur l'image MEB et créent un contraste intéressant avec les autres éléments présents dans l'échantillon analysé. L'analyse en électrons secondaires utilise au contraire des électrons moins énergétiques et permet de comprendre davantage la structure et ses défauts au sein de l'échantillon.

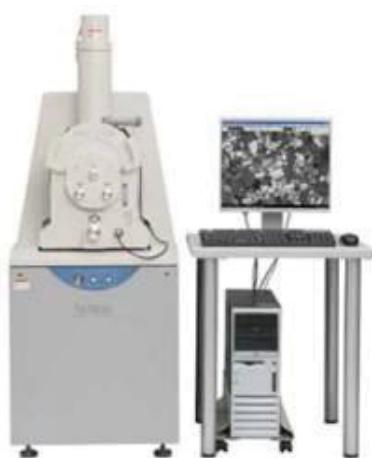


Figure 18 Microscope Hitachi

Source : <https://www.selectscience.net/>

3.2.2 Spectroscopie à rayons X avec énergie dispersive (EDX)

Le microscope électronique utilisé est le même que celui utilisé pour les analyses MEB. Le spectromètre des rayons X est présent dans le microscope et permet d'obtenir la composition élémentaire en pourcentages atomiques ou en pourcentages massiques. L'analyse est semi-quantitative. Cette méthode est rapide et plutôt simple. En chimie des matériaux, cette analyse EDX permet une analyse locale ou globale de la composition. Plusieurs zones peuvent être analysées sur un même échantillon. L'analyse requiert qu'une très faible quantité d'échantillons (quelques milligrammes). Dans ce projet, tous les échantillons ont été préalablement séchés une nuit à 105 °C avant l'analyse. Les analyses EDX ont été faites en électrons retrodiffusés (BSE) avec un grossissement de 1000x. Trois zones ont été analysées pour avoir une composition élémentaire globale et quatre points précis par zone ont été analysés pour avoir une composition élémentaire locale. Une moyenne globale a été calculée en pourcentage massique de même qu'une moyenne de 12 points locaux a été calculée.

3.2.3 Analyseur de surface spécifique (BET) et de porosité

Dans le cadre de ce projet, l'analyseur Tristar II de Micrometrics est utilisé (figure 20). Celui-ci permet de déterminer la surface spécifique d'un matériau solide et poreux comme le biochar et la lignine en suivant la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Il peut mesurer également le volume total des pores et la distribution de la taille des pores d'un échantillon. Cet appareillage peut utiliser deux isothermes CO₂ et N₂. Il est équipé d'un dégazeur à trois stations qui permettent de dégazer jusqu'à trois échantillons simultanément. Les échantillons ont été dégazés durant trois heures à une température de 300 °C (figure 19). Les limites de détection sont : $\geq 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la surface spécifique, $\geq 0,1 \text{ m}^2$ pour la surface totale. La méthode *t-plot* est utilisée pour le volume des micropores, car la porosité générale est de l'ordre des micropores. Plusieurs articles l'utilisent pour des valeurs semblables à celles obtenues dans ce projet [49, 68, 69]. La méthode *t-plot* peut s'appliquer ici, car les pores s'approchent davantage de l'ordre de grandeur des micropores. Dans son article de 2020, Ogungbenro et coll. [49] utilisaient cette méthode pour le volume et la surface des micropores de ses biochars activés. Ses valeurs obtenues sont de l'ordre du 0,115 à 0,67 cm³/g. Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet sont contenus dans cet intervalle de valeurs. Pour

les valeurs de volume des mésopores ($V_{\text{mésopo}}$), une soustraction est faite. Le volume des micropores (V_{micro}) est soustrait du volume total des pores (V_{total}) obtenu (équation 11) [69].

$$V_{\text{mésopo}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}} \quad (11)$$



Figure 19 Dégazage des échantillons



Figure 20 Analyseur de surface spécifique (BET) et porosité

Source : <https://www.micromeritics.com/>

3.2.4 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Elle est utilisée pour analyser la composition des échantillons. Cette technique est non destructive. La matière est excitée par une source de rayons X. L'énergie cinétique du photoélectron émis est utilisée pour déterminer l'énergie de liaison de l'atome. L'énergie de liaison est la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final après que le photoélectron a quitté l'atome. Cet appareil permet de déterminer tous les atomes en surface du tableau périodique sauf l'hydrogène et l'hélium. En fait, chaque élément a un ensemble unique d'énergies de liaison. Le spectre obtenu est un tracé du nombre d'électrons détecté par intervalle d'énergie par rapport à leur énergie cinétique. Une variation dans les valeurs d'énergie de liaison est causée par des différences dans le potentiel chimique et la polarisabilité du composé analysé. À la suite des activations, la composition atomique des échantillons peut être évaluée. Un échantillon activé par de l'acide nitrique aura à sa surface une teneur plus élevée en azote que l'échantillon activé thermiquement. De même qu'un échantillon activé par du KOH aura une teneur plus élevée en potassium. Cela permet de comparer les différentes méthodes d'activations entre elles. Pour éviter la contamination de surface de l'échantillon, celui-ci ne doit pas être touché par les mains avant l'analyse. Un lavage à l'acétone a été réalisé avant l'analyse pour enlever toutes traces d'impureté (voir point 3.5). Cette analyse est réalisée par la Plateforme de Recherche et d'Analyse des Matériaux (PRAM) de l'Université de Sherbrooke. L'appareil utilisé est un Kratos Axis. Une correction à 284,5 eV pour les carbones de types sp^2 a été faite sur tous les échantillons.

3.2.5 Dosage de l'acidité et basicité de surface à l'aide d'un titrage en retour

Le titrage en retour est utilisé dans ce projet pour doser l'acidité ou bien la basicité de surface des échantillons activés de biochar. Il permet d'évaluer la quantité résiduelle en surface de H^+ ou d' OH^- . Deux réactifs sont utilisés : HCl 0,01 M et NaOH 0,01 M. L'un des réactifs (HCl ou NaOH) réagit avec l'échantillon original de biochar et l'autre avec le premier réactif ajouté. Une quantité précise de réactif est ajoutée à l'échantillon et réagit avec les groupements basiques ou acides selon sa nature (acide ou basique). La quantité en excès de ce réactif sera dosée par le second réactif (figure 21). Ainsi, il est possible de déterminer avec précision, la quantité de H^+ ou d' OH^- ayant réagi avec le premier réactif et donc la concentration présente à la surface du biochar analysé. Dans le cas de ce projet, les titrages se limiteront à des titrages acide-base, car les activations choisies sur les supports sont l'acidification (HNO_3) et/ou l'alcalinisation (KOH).

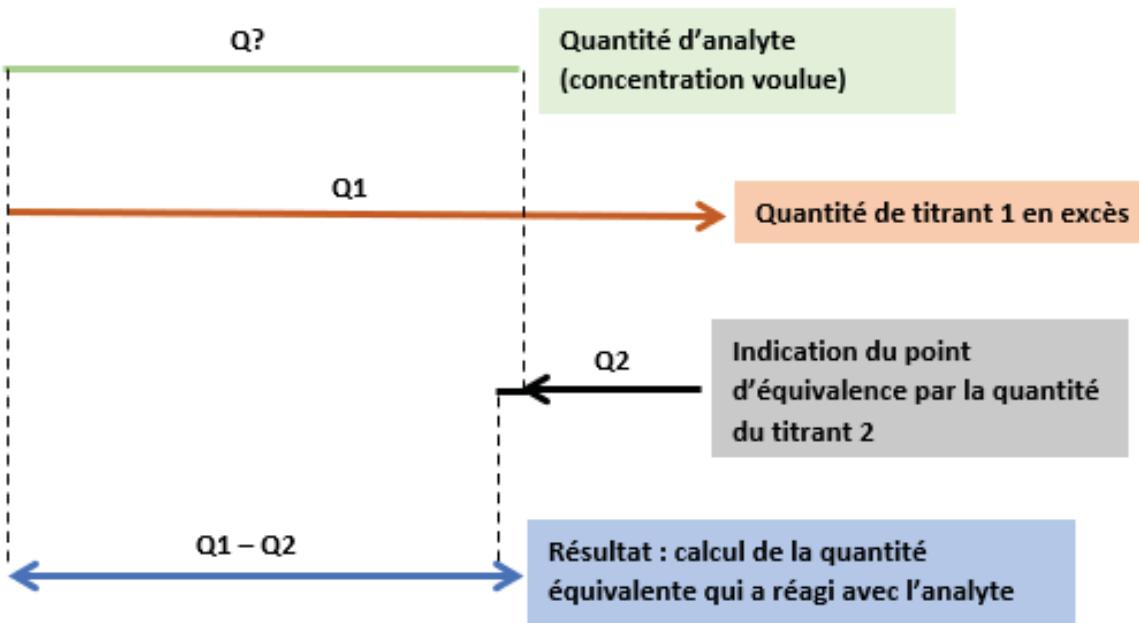


Figure 21 Principe du titrage en retour (inspiré de Mettler Toledo)

3.3 Préparation des catalyseurs

3.3.1 Activation des biochars (supports)

Dans un premier temps, le biochar est activé avant d'être utilisé comme support, afin d'augmenter la surface et la porosité. Dans le cadre de ce projet, des méthodes physiques et chimiques sont utilisées. Les différentes méthodes d'activation sont décrites en détail dans les paragraphes qui suivent et sont schématisées sur la figure 22.

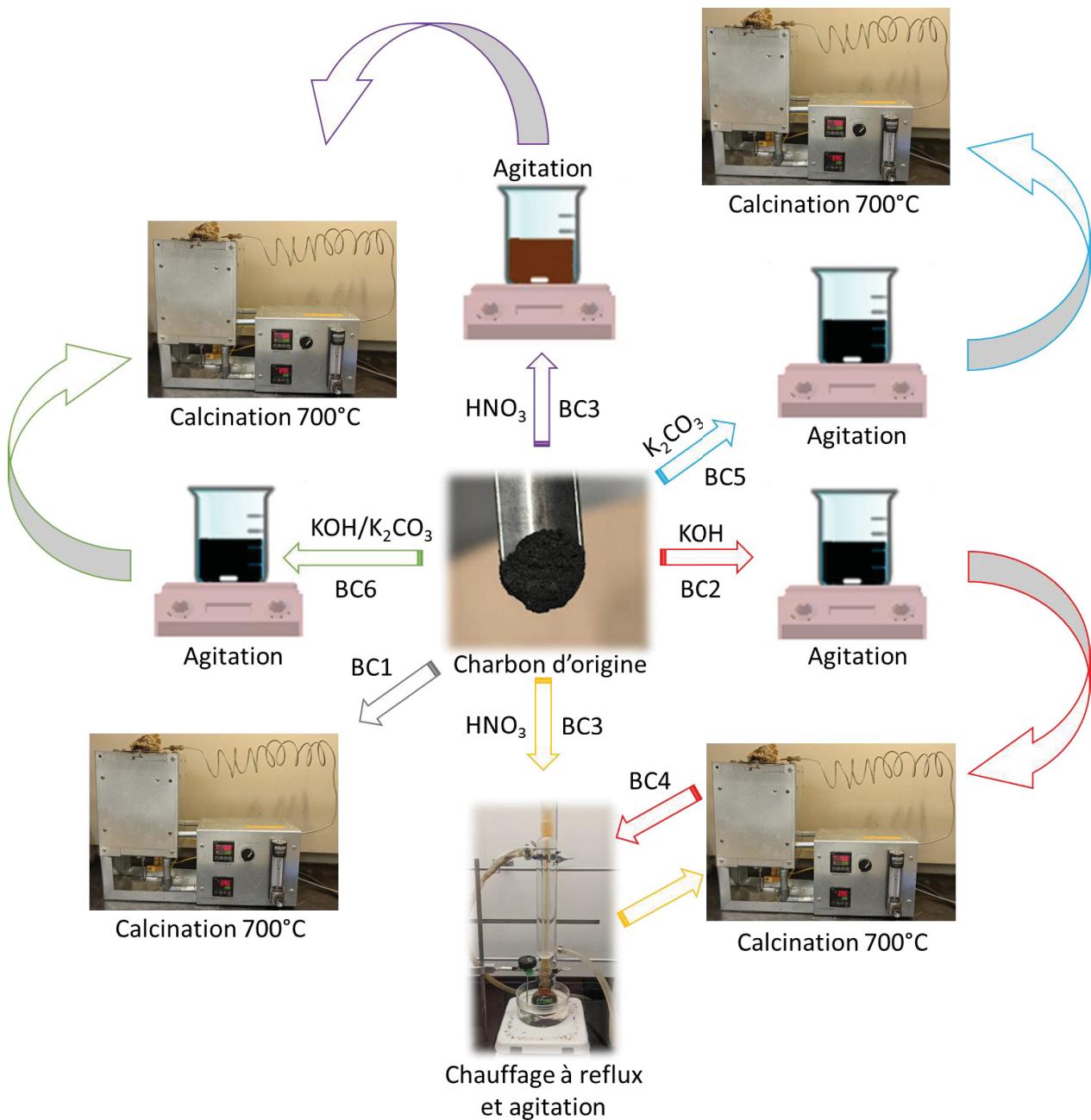


Figure 22 Représentation schématique des différentes méthodes d'activation sur le biochar (jusqu'à l'étape de calcination)

3.3.1.1 Activation thermique (BC1)

L'activation thermique est une activation physique qui nécessite le four à calcination. Le biochar de départ est chauffé à 700 °C pendant 2 heures dans le four sous atmosphère de N₂ (four à calcination) [5]. L'échantillon activé est noté BC1.

3.3.1.2 Activation par l'alcalinisation avec l'hydroxyde de potassium (BC2)

Le biochar est imprégné dans une solution aqueuse de KOH à 2,5 M ou 5 M pendant 4 heures à la température ambiante. Le mélange est filtré pour ne récolter que le biochar imprégné. Celui-ci est ensuite séché au four à 105 °C pendant une nuit. Par la suite, l'échantillon est calciné à 700 °C pendant 2 heures dans le four sous une atmosphère de N₂. L'échantillon calciné est lavé avec de l'eau déminéralisée à 80 °C jusqu'à neutralisation du filtrat (pH de 7). Le biochar activé et neutralisé est séché au four à 105 °C pendant une nuit. Les échantillons finaux sont notés BC2-5 pour le 5 M et BC2-2,5 pour le 2,5 M.

3.3.1.3 Activation par acidification avec l'acide nitrique (BC3)

La procédure est identique à celle de l'alcalinisation du KOH (BC2) (point 3.3.1.2), à l'exception que l'imprégnation du biochar se fait dans une solution aqueuse de HNO₃ à 30 % lors de la première étape. Les activations dans l'acide nitrique se séparent en deux catégories avec et sans chauffage à reflux à 100 °C. Dans la première catégorie avec chauffage à reflux, il y a l'activation dans une solution aqueuse de HNO₃ à 30 % avec un chauffage à reflux de 6 h (BC3-R6) et une seconde activation avec un chauffage d'une durée de 20 h (BC3-R20). Dans la catégorie sans chauffage à reflux, il y a l'activation avec HNO₃ à 30 % pendant 4 h (BC3-SR4) et il y a celle d'une durée de 6 h (BC3-SR6). Les deux activations sans chauffage à reflux se font à la température ambiante.

3.3.1.4 Alcalinisation couplée avec une acidification (BC4)

Le BC2-5 (point 3.3.1.2) est chauffé à reflux dans la solution aqueuse à 30 % de HNO₃ pendant 6 heures à 100 °C. Le mélange est filtré pour ne récolter que le biochar imprégné. Le biochar imprégné est ensuite séché à 105 °C pendant une nuit. Par la suite, l'échantillon est calciné à 700 °C pendant 2 heures dans le four sous une atmosphère de N₂. L'échantillon séché est lavé avec de l'eau déminéralisée à 80 °C jusqu'à neutralisation du filtrat. Le biochar activé et neutralisé est séché

au four à 105 °C pendant une nuit. Cet échantillon est noté BC4-Cal. Un échantillon BC4 est aussi réalisé en utilisant du biochar activé avec du KOH 5 M et non calciné. L'étape de calcination n'est alors pas faite avant le chauffage à reflux dans une solution de HNO₃ à 30 % durant 6 h. Cet échantillon est noté BC4.

3.3.1.5 Activation par alcalinisation avec le carbonate de potassium (BC5)

Le biochar est imprégné dans une solution aqueuse de carbonate de potassium à 0,6 M, 2,5 M ou 5M pendant 4 heures à la température ambiante. La solution est ensuite filtrée pour ne récolter que le biochar imprégné. Celui-ci est séché à 105 °C pendant une nuit. Par la suite, l'échantillon est calciné à 700 °C pendant 2 heures dans le four sous une atmosphère de N₂. L'échantillon séché est lavé avec de l'eau déminéralisée à 80 °C jusqu'à neutralisation du filtrat. Le biochar activé et neutralisé est séché au four à 105 °C pendant une nuit. L'échantillon final est noté BC5-0,6 pour le 0,6 M et BC5-2,5 pour le 2,5 M et BC5-5 pour le 5 M.

3.3.1.6 Activation par alcalinisation avec un mélange d'hydroxyde de potassium et de carbonate de potassium (BC6)

La procédure est identique à celle de l'alcalinisation du KOH (BC2), mais le biochar est imprégné dans un mélange d'hydroxyde de potassium et de carbonate de potassium avec une concentration totale de 5 M en l'élément potassium. Pour que la concentration en K soit de 5 M, une solution aqueuse de concentration de 2,5 M en KOH et 1,25 M en K₂CO₃ est préparée. La concentration en K₂CO₃ est deux fois moindre que le KOH, car il y a deux K pour l'équivalent d'un K pour le KOH. L'échantillon final est noté BC6.

3.3.1.7 Neutralisation des échantillons activés

Dans le cadre de ce projet, des lavages à l'eau déminéralisée sont faits. Cette étape permet d'enlever les réactifs n'ayant pas réagi (surplus) et d'enlever certaines impuretés solubles à la surface des biochars activés. Pour ce faire, les échantillons de BC qui ont été activés et calcinés sont transvidés dans un entonnoir Büchner muni d'un papier filtre Whatman grade 42 préalablement humidifié. Ce papier filtre est utilisé, car les particules de biochars sont très fines. Plusieurs grades de papier filtre ont été testés est le papier grade 42 est celui qui retenait le mieux les particules de biochars. Les biochars sont lavés avec de l'eau déminéralisée préalablement chauffée à 80 ± 5 °C. La quantité

d'eau nécessaire à la neutralisation dépend du type d'échantillon activé. De petites quantités d'eau chaude sont versées sur le biochar étalé sur le papier filtre. Le lavage continue jusqu'à neutralisation du filtrat (pH d'environ 7). Le pH du filtrat est testé tout au long de la neutralisation à l'aide d'un papier pH. Après les lavages, les échantillons et le papier filtre sont mis sur un verre de montre et transférés au four pour un séchage à 105 °C pendant une nuit. Les échantillons séchés sont ensuite broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon avant d'être mis dans une bouteille de verre fermée à l'abri de la lumière.

3.3.2 Préparation des catalyseurs BC/Ni

3.3.2.1 Imprégnation aqueuse avec filtration

La méthode d'imprégnation choisie est l'imprégnation en excès. Une certaine quantité de biochars activés (voir les différents types de BC ci-haut) sera ajoutée à la solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,085 mol/L (figure 23). Cette imprégnation aqueuse avec le $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s'inspire de l'article publié en 2018 par Chen et coll. [5]. La quantité de BC activé ajoutée dépend du pourcentage de Ni final voulu. Ces pourcentages sont répertoriés dans le tableau 8. La suspension BC/Ni sera agitée pendant 6 heures à la température ambiante, puis filtrée sous-vide sur Büchner pour ne récolter que le solide et séchée au four à 105 °C pendant une nuit. Les échantillons imprégnés sont calcinés à 500 °C pendant 2 heures dans un four à calcination sous une atmosphère de N_2 pour obtenir les catalyseurs BC/Ni. Le temps de calcination et la température de calcination sont inspirés de l'article de Chen et coll. [5] qui a des méthodes d'activation similaires.

Tableau 8 : Masse des réactifs à peser selon les pourcentages en nickel et le volume total voulus

| Pourcentage Ni à imprégner (%) | Masse biochar (g) | Masse $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | Masse Ni (g) | Volume total (mL) |
|--------------------------------|-------------------|--|--------------|-------------------|
| 5 | 0,9472 | 0,2470 | 0,04984 | 10 |
| 10 | 1,3445 | 0,7415 | 0,1496 | 30 |
| 15 | 1,1299 | 0,9880 | 0,1994 | 40 |
| 20 | 0,9976 | 1,2359 | 0,2494 | 50 |

*Pour un volume total de solution d'imprégnation de masse $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,085 mol/L

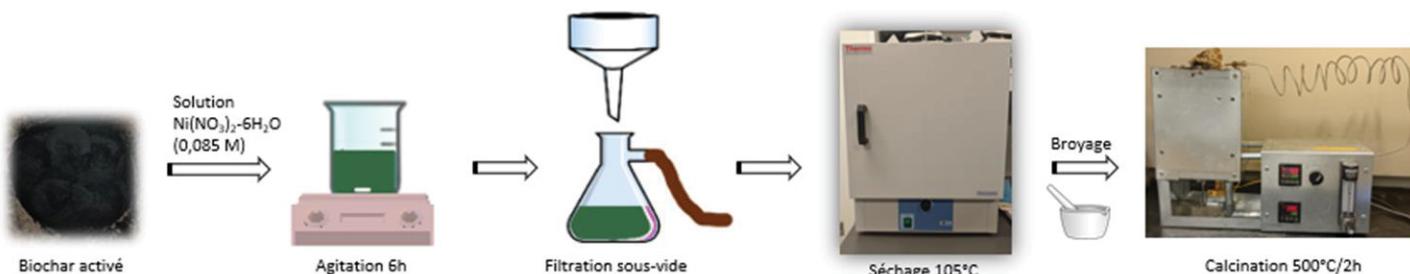


Figure 23 Étapes de l'imprégnation aqueuse du nickel sur un biochar activé

3.3.2.2 Imprégnation dans l'acétone avec évaporation

La méthode d'imprégnation aqueuse a donné des résultats négatifs. La méthode d'imprégnation n'a pas fonctionné donc des changements ont été apportés pour palier au problème rencontré. La façon *one-pot* a été choisie. Le solvant eau a aussi été changé pour l'acétone afin d'augmenter la vitesse d'évaporation. Une quantité de BC4-Cal a été pesée dans un ballon. Une solution acétone et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été préparée [3]. La solution a été agitée jusqu'à ce que le mélange soit homogène et que le sel soit complètement dissout. Le volume d'acétone est ajusté pour avoir toujours le même volume par rapport à la quantité de biochars (495 mg de BC/10 mL acétone). Cette solution a été ajoutée au ballon contenant le biochar (figure 24). La quantité de BC activé dépend du pourcentage de Ni voulu (selon les équations 12 à 14). Ces pourcentages sont répertoriés

dans le tableau 9 qui suit. La suspension BC/Ni est agitée pendant 4 à 6 heures à la température ambiante (selon les conditions du plan expérimental, point 3.4). Le solvant est ensuite retiré du ballon d'imprégnation par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif (35 °C, 5-15 min, 150 rpm). Le solide récolté est séché à 60 °C pendant une nuit. Les échantillons imprégnés sont calcinés à 300 °C, 400 °C ou 500 °C selon le plan expérimental pendant 2 heures dans le four à calcination sous une atmosphère de N₂ pour obtenir les catalyseurs BC/Ni.

$$Fraction\ Ni = \frac{M_{Ni}}{M_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}} = \frac{58,6934 \frac{g}{mol}}{290,79 \frac{g}{mol}} = 0,2018 \quad (12)$$

$$Massee\ Ni = Fraction\ Ni * Massee\ Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \quad (13)$$

$$\% \ Ni\ voulu = \frac{Massee\ Ni}{(Massee\ Ni + Massee\ BC)} * 100 \quad (14)$$

Tableau 9 : Masse des réactifs à peser selon les pourcentages en nickel et le volume total voulus

| Pourcentage Ni à imprégner (%) | Masse biochar (g) | Masse $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g) | Masse Ni (g) | Volume acétone (mL) |
|--------------------------------|-------------------|--|--------------|---------------------|
| 10 | 0,495 | 0,273 | 0,055 | 10,0 |
| 20 | 0,370 | 0,461 | 0,093 | 7,5 |
| 30 | 0,430 | 0,917 | 0,185 | 8,7 |

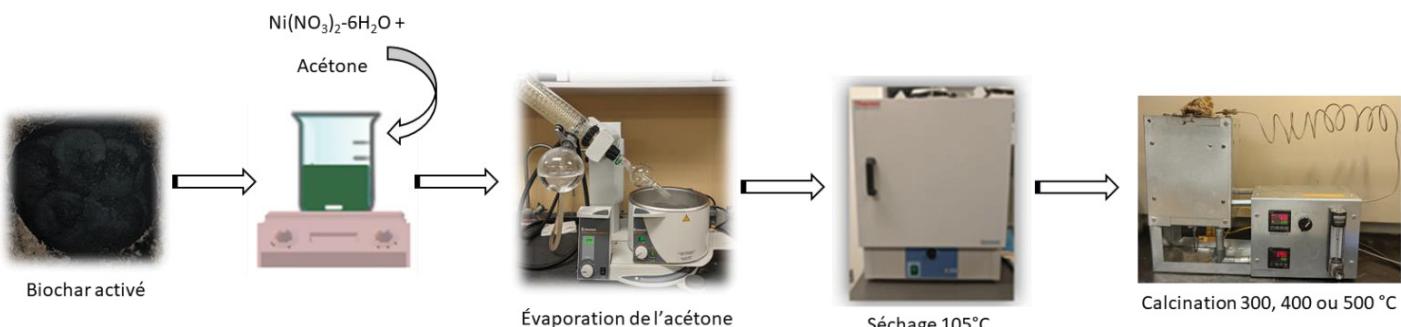


Figure 24 Étapes de l'imprégnation du nickel dans l'acétone avec évaporateur rotatif

3.4 Plan expérimental des méthodes d'imprégnation au nickel (acétone et évaporateur rotatif)

Le logiciel statistique JMP 7 a été utilisé pour produire le plan expérimental (*Experimental Design*) de la méthode d'imprégnation au nickel dans l'acétone et par récupération à l'aide de l'évaporateur rotatif. Un total de 11 essais a été comptabilisé (tableau 11). Ces conceptions expérimentales permettent d'optimiser la recherche et de perfectionner les conditions de la méthode d'imprégnation du nickel choisie. Le type de conception expérimentale utilisé dans le cadre de ce projet de recherche est de type **D-Optimal**. Il permet de trouver les paramètres optimaux pour l'imprégnation dans l'acétone du nickel sur les biochars activés. Les conditions ont été préalablement choisies selon ce qui avait déjà été utilisé dans la littérature et selon les conditions utilisées lors des méthodes d'activation du biochar de départ (tableau 11) [3, 70, 71]. Le plan expérimental permet d'installer une relation entre les mesures d'intérêt Y représentées par les réponses (surface spécifique, teneurs expérimentales et ratios pertes obtenues/pertes attendues) et

certaines variables expérimentales X . Par ce modèle, il est possible également de calculer la précision et l'exactitude de la méthode d'imprégnation. Les trois facteurs *Teneur initiale en nickel*, *Température de calcination*, *Temps d'imprégnation* sont indépendants l'un de l'autre. Trois niveaux ont été examinés pour chaque facteur (-1,0 et +1). Le -1 signifie le niveau le plus bas testé, le 0, le niveau central et le +1, le niveau le plus élevé testé (tableau 10). Chaque essai a été analysé avec le niveau -1, +1 selon le facteur. Le point central (0) a été réalisé en triplicata afin de vérifier la reproductibilité et la précision du modèle et donc des résultats. Ce point central correspond aux essais 5 à 7. Sa valeur pour chaque facteur correspond à la valeur centrale de l'intervalle traité c'est-à-dire une température de 400 °C pour un intervalle de [300,500], une teneur en nickel de 20 % pour un intervalle de [10,30] et finalement, un temps d'imprégnation de 5 h pour un intervalle de [4,6] (tableau 10). La qualité de l'ajustement du plan d'expérience a été contrôlée par le coefficient de détermination R^2 et le coefficient de détermination R^2 ajusté. Le défaut d'ajustement (*Lack of fit*), la pure et totale erreurs ont aussi été utilisés pour évaluer la précision du modèle obtenu par le logiciel statistique. Le défaut d'ajustement représente la variance d'erreur inférée par la restriction du nombre total de paramètres. L'erreur pure donnée par le modèle est l'estimation de la variance d'erreur pour les réplicas, c'est-à-dire la variabilité dans les réponses des essais répliqués. En sommes, elle fait partie de l'incertitude du modèle. La qualité de l'ajustement est aussi démontrée par l'erreur totale d'ajustement qui est la somme de l'erreur pure et du défaut d'ajustement.

Tableau 10 : Facteurs et niveaux pour le plan expérimental

| Facteur | Niveau bas (-1) | Niveau central (0) | Niveau haut (+1) |
|--|-----------------|--------------------|------------------|
| <i>Teneur initiale en Ni (% mt)</i> | 10 | 20 | 30 |
| <i>Temps d'imprégnation (h)</i> | 4 | 5 | 6 |
| <i>Température de calcination (°C)</i> | 300 | 400 | 500 |

Tableau 11 : Conditions d'expérience selon les facteurs pour les 11 essais du plan

| # Essai | Température de calcination (°C) | Teneur initiale en Ni (%) | Temps d'imprégnation (h) |
|---------|---------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 300 | 10 | 4 |
| 2 | 500 | 10 | 4 |
| 3 | 300 | 10 | 6 |
| 4 | 500 | 10 | 6 |
| 5 | 400 | 20 | 5 |
| 6 | 400 | 20 | 5 |
| 7 | 400 | 20 | 5 |
| 8 | 300 | 30 | 4 |
| 9 | 500 | 30 | 4 |
| 10 | 300 | 30 | 6 |
| 11 | 500 | 30 | 6 |

3.5 Lavage des biochars pour les analyses XPS

Deux grammes d'échantillon de biochar sont ajoutés à 20 mL d'acétone. Le mélange est agité 6 heures dans une bouteille de Nalgène à l'aide d'une plaque agitatrice. Après le temps d'agitation, le mélange est filtré sur papier *Whatman* grade 42 dans un entonnoir Büchner. La bouteille est bien rincée avec l'acétone pour récupérer la totalité du biochar. Ensuite, le papier filtre avec le biochar est séché au four à une température 90 °C pendant une nuit. Les échantillons de BC ont été lavés avec l'acétone afin d'enlever toute trace d'impuretés qui pourraient nuire à l'analyse XPS et changer la composition pouvant se retrouver à la surface. Le but étant de diminuer la contamination possible de la surface de l'échantillon induite en autres par les manipulations.

4 Résultats et discussions

4.1 Caractérisation des biochars activés

La première partie de ce projet est de tester différentes méthodes d'activation des biochars afin de déterminer la meilleure soit celle qui donne la plus grande surface spécifique et le plus grand volume poreux. Il est important dans un premier temps de caractériser le support de biochar activé pour évaluer les propriétés pouvant être bénéfiques au catalyseur final Ni/BC.

4.1.1 Surface spécifique et isotherme (BET)

4.1.1.1 Résultats de l'analyse de la surface spécifique sur les biochars activés dans le cadre de ce projet (biomasse québécoise)

La surface spécifique la plus élevée obtenue est pour le BC4-Cal soit l'échantillon alcalinisé avec KOH 5M puis calciné avant d'être acidifié avec du HNO₃ 30 % par chauffage à reflux 6 h. La valeur est de 817 m²/g (tableau 12 et figure 26). Les avantages de l'alcalinisation au KOH 5 M semblent se combiner à celles de l'acidification avec HNO₃ 30 % et chauffage à reflux et donner des propriétés poreuses plus élevées que les deux méthodes d'activation utilisées séparément. Un résultat de 383 m²/g avait été obtenu pour le BC4. Celui-ci est près de la valeur du BC1 qui est celui avec la plus faible surface spécifique. Ce premier résultat moins élevé peut s'expliquer par le fait que le BC2 alcalinisé utilisé comme matière de départ dans la préparation du BC4 n'avait pas été calciné avant d'être acidifié. Cela a donc très peu affecté la surface du biochar pouvant être acidifiée. Ce traitement thermique permet de dévolatiliser les molécules adsorbées et d'enlever les contaminants. Il y a alors libération et création de pores. Plus il y a de pores disponibles, plus il y a de surface sur le biochar disponible pour réagir avec l'agent d'activation KOH. Les BC2-5 et BC6 ont les secondes surfaces spécifiques les plus avec 536 et 537 m²/g. Ainsi, l'alcalinisation avec KOH 5 M (BC2-5) et le mélange KOH/K₂CO₃ 5M en élément potassium (BC6) augmentent significativement la valeur de la surface spécifique par rapport au traitement thermique seul (BC1). L'échantillon BC5-5 a aussi donné un résultat plus faible, mais très près des échantillons BC2-5 et BC6 avec une valeur de 527 m²/g. Le K₂CO₃ est moins corrosif que le KOH. Théoriquement, le

traitement avec K_2CO_3 abîme moins la surface du biochar et des pores créés par l'activation alcaline [6]. Cela a été visible sur les analyses microscopiques (voir point 4.1.5).

Le traitement avec KOH 5 M (BC2-5) a donné une surface spécifique supérieure de $115\text{ m}^2/\text{g}$ par rapport au traitement avec le KOH 2,5 M (BC2-2,5). Cet écart est non négligeable. Une différence encore plus marquée a été constatée avec les activations au K_2CO_3 avec un écart de $183\text{ m}^2/\text{g}$ entre les concentrations 2,5 M et 5 M (BC5-2,5 et BC5-5). La concentration de l'alcalin utilisée a donc un impact sur les valeurs de surface spécifique obtenues. Plus la concentration est élevée, plus la surface spécifique est élevée. Ceci est causé par la disponibilité accrue d'espèces K pouvant réagir avec le carbone de surface et favoriser la formation de nouveaux pores. Cependant, la différence entre les concentrations 0,6 M et 2,5 M pour les activations au K_2CO_3 n'est pas élevée avec $10\text{ m}^2/\text{g}$. Il y aurait possiblement une concentration limite en K_2CO_3 à laquelle l'activation a de l'influence sur la surface spécifique et la porosité. En plus faible concentration, l'impact de la concentration en espèces K semble moins important sur le développement poreux qu'à plus haute concentration. De manière générale, les alcalinisations (BC2, BC5 et BC6) ont donné des surfaces spécifiques plus élevées que les méthodes d'acidification BC3. En partie, par le fait de la présence d'espèces K dans les agents d'activation de type alcalin (KOH et K_2CO_3).

Pour les acidifications, ce ne sont pas les concentrations de l'acide utilisé qui changent, mais les conditions d'imprégnation. Il y a une différence significative au niveau des résultats de surface spécifique et de volume poreux entre les imprégnations avec et sans chauffage à reflux. L'échantillon BC3-SR6 sans chauffage à reflux donne une surface spécifique de $401\text{ m}^2/\text{g}$ versus l'échantillon BC3-R6 avec chauffage à reflux qui donne $478\text{ m}^2/\text{g}$. Le chauffage à reflux a augmenté la surface spécifique de $77\text{ m}^2/\text{g}$. L'ajout du chauffage à reflux a donné de meilleurs résultats en augmentant le pouvoir d'activation du HNO_3 sur le support carboné. De plus, le reflux permet de réduire l'évaporation de l'agent d'activation et garder une concentration constante. Or, le temps du chauffage à reflux n'a pas donné de différence significative (échantillons BC3-R6 et BC3-R20). Le fait d'augmenter le temps de chauffage à reflux de 6 h à 20 h (14 h) n'a augmenté que de $4\text{ m}^2/\text{g}$ la surface spécifique (478 à $482\text{ m}^2/\text{g}$). La même observation a été faite sur les résultats du BC3-SR4 et BC3-SR6. Augmenter le temps d'imprégnation de 4 h à 6 h pour l'imprégnation n'a pas influencé la surface spécifique et la porosité. Les surfaces spécifiques sont de $401\text{ m}^2/\text{g}$ pour les deux temps d'imprégnation. Comme il l'a été mentionné dans la revue

bibliographique, les fortes conditions qu'apporte l'acide nitrique 30 % dans le milieu provoquent une destruction partielle de la structure des biochars en augmentant leur masse par l'apport de groupements fonctionnels oxygénés. La dégradation partielle peut augmenter la porosité des biochars en créant de nouveaux pores. Cela peut expliquer l'augmentation de la surface spécifique.

Il est possible de voir que ce biochar donne des résultats supérieurs par rapport au biochar de provenance nicaraguayenne (voir point 2.6.2.4). Le BC3 de biomasse québécoise et de pyrolyse rapide a donné, pour la même méthode d'acidification (BC3-R6), une surface spécifique plus élevée de 99 m²/g par rapport au BC3 du Nicaragua (tableaux 4 et 12). Cette différence n'est pas négligeable. Cela justifie l'utilisation de cette biomasse québécoise pour la suite du projet.

Tableau 12 : Surface spécifique moyenne pour chaque échantillon activé obtenue par l'analyse BET

| Type de BC | Échantillon | Méthode d'activation | Surface spécifique (m ² /g)* |
|---|-------------|--|---|
| BC1 (Thermique) | BC1 | Calcination dans un four sous atmosphère d'azote à 700 °C/2 h | 305 ± 8 |
| BC2 (Alcalinisation KOH) | BC2-2,5 | – 1 g charbon : 10 mL de KOH (2,5 M)/4 h/T°C ambiante/filtration par gravité/séchage à 105 °C pendant une nuit – Calcination 700 °C/2 h – Neutralisation et séchage à 110 °C/nuit | 421 ± 2 |
| | BC2-5 | Même procédure que le BC2-2, sauf concentration KOH à 5 M | 536 ± 3 |
| BC3 (Acidification HNO ₃) | BC3-SR4 | – 1 g charbon : 10 mL de HNO ₃ 30 %/4 h/T°C ambiante/filtration par gravité/séchage à 105 °C pendant une nuit – Calcination 700 °C/2 h – Neutralisation et séchage à 110 °C/nuit | 401 ± 10 |
| | BC3-SR6 | Même procédure que le BC3-SR4, mais la réaction dure 6 h. | 401 ± 10 |
| | BC3-R6 | Même procédure que le BC3-SR4, sauf avec un chauffage à reflux pendant 6 h. | 478 ± 12 |
| | BC3-R20 | Même procédure que le BC3-SR4, sauf avec un chauffage à reflux pendant 20 h. | 482 ± 1 |
| BC4 (Alcalinisation couplée avec acidification) | BC4 | – 1 g BC2-5 non calciné : 10 mL de HNO ₃ 30 %/6 h/chauffage à reflux/filtration par gravité/séchage à 105 °C pendant une nuit – Calcination 700 °C/2 h – Neutralisation et séchage à 110 °C/nuit | 383 ± 3 |
| | BC4-Cal | Même procédure que le BC4, sauf que le BC2 est calciné. | 817 ± 60 |
| BC5 (Alcalinisation K ₂ CO ₃) | BC5-0,6 | – 1 g charbon : 10 mL de K ₂ CO ₃ (0,6 M)/4 h/T°C ambiante/filtration par gravité/séchage à 105 °C pendant une nuit – Calcination 700 °C/2 h – Neutralisation et séchage à 110 °C/nuit | 334 ± 5 |
| | BC5-2,5 | Même procédure que le BC5-0,6, sauf concentration K ₂ CO ₃ à 2,5 M | 344 ± 10 |
| | BC5-5 | Même procédure que le BC5-0,6, sauf concentration K ₂ CO ₃ à 5 M | 527 ± 11 |
| BC6 (Alcalinisation KOH/K ₂ CO ₃) | BC6 | – 1 g charbon : 10 mL d'un mélange K ₂ CO ₃ 1,25 M et KOH 2,5 M/4 h/T°C ambiante/filtration par gravité/séchage à 105 °C pendant une nuit – Calcination 700 °C/2 h – Neutralisation et séchage à 110 °C/nuit | 537 ± 7 |

*Il est à noter que les échantillons n'ont pas tous été faits en triplicata pour tous les résultats de surface spécifique afin d'augmenter la vitesse d'obtention des résultats. Les écarts-types des essais BC2-2,5, BC3-SR4, BC3-R6 et BC5-5 ont été estimés par le calcul de l'écart-type des échantillons comportant le même type d'activation.

Au départ, le four à calcination était dans une conformation à l'horizontale, c'est-à-dire que le tube contenant l'échantillon à calciner était mis à l'horizontale dans la partie où il y a le processus de chauffage. Plus tard, le four a changé de conformation afin que le réacteur (tube) soit mis à la

verticale lors de la calcination (figure 25). Les résultats de l'analyse BET ont été comparés et l'écart entre les deux positions est de 20,4 % pour le BC1, 10,1 % pour le BC2-5 et 0,02 % pour le BC3-SR4. L'écart de deux des trois types de BC est non négligeable (tableau 13). Cet écart n'a pas été significatif pour l'acidification avec l'acide nitrique. L'écart n'est que 0,02 %. À la suite de cette comparaison des surfaces spécifiques, les échantillons calcinés à l'horizontale ont été repréparés en utilisant cette conformation verticale pour assurer une optimalité du processus de calcination (voir 3.1.2). Les écarts-types sont assez semblables pour les deux premiers types de BC (BC1 et BC2-5). Cependant, l'écart-type de ± 10 est plus élevé pour le BC3-SR4 du four à la verticale par rapport au résultat du four à l'horizontale. L'écart entre les deux positions du four serait alors plus grand, mais demeurait néanmoins plus faible si on compare aux deux autres écarts obtenus.

Tableau 13 : Écarts obtenus entre les deux positionnements du four à calcination

| Type de BC | Surface spécifique four à l'horizontale (m ² /g) | Surface spécifique four à la verticale (m ² /g) | Écart entre les deux position (%) |
|------------|--|---|-----------------------------------|
| BC1 | 383 \pm 3 | 305 \pm 8 | 20,4 |
| BC2-5 | 487 \pm 6 | 536 \pm 3 | 10,1 |
| BC3-SR4 | 401,1 \pm 0,7 | 401 \pm 10 | 0,02 |

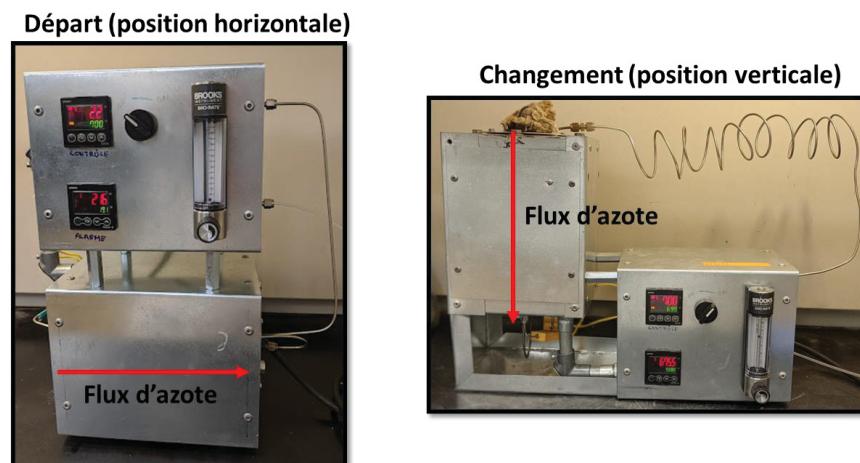


Figure 25 Positions du four au cours du projet

4.1.1.2 Isothermes BET

Comme il l'a été mentionné dans l'analyse des résultats des surfaces spécifiques (voir section 4.1.1.1), l'alcalinisation suivie d'une acidification avec calcination a été l'activation ayant donné la plus grande valeur de surface spécifique (BC4-Cal). Cela est aussi visible sur le tracé de l'isotherme présenté à la figure 26. Il y a une plus grande quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative. Ces tracés montrent également que les BC2, BC6 et BC5 ont des isothermes similaires. Dans la figure 26, seul le tracé de l'échantillon ayant obtenu la surface spécifique la plus élevée pour chaque type d'activation (BC1 à BC6) a été gardé pour comparer les méthodes d'activation. Les échantillons ont réagi très semblablement à l'analyse BET. La plus faible isotherme est celle du BC1, car seulement une activation thermique a été faite. Il est possible de voir que la quantité adsorbée du gaz N₂ en fonction de la pression relative est la plus faible et que seule une activation thermique n'est pas suffisante. Ces tracés d'isotherme montrent également qu'une acidification seule n'est pas la meilleure méthode pour augmenter la surface spécifique par rapport aux différentes alcalinisations testées.

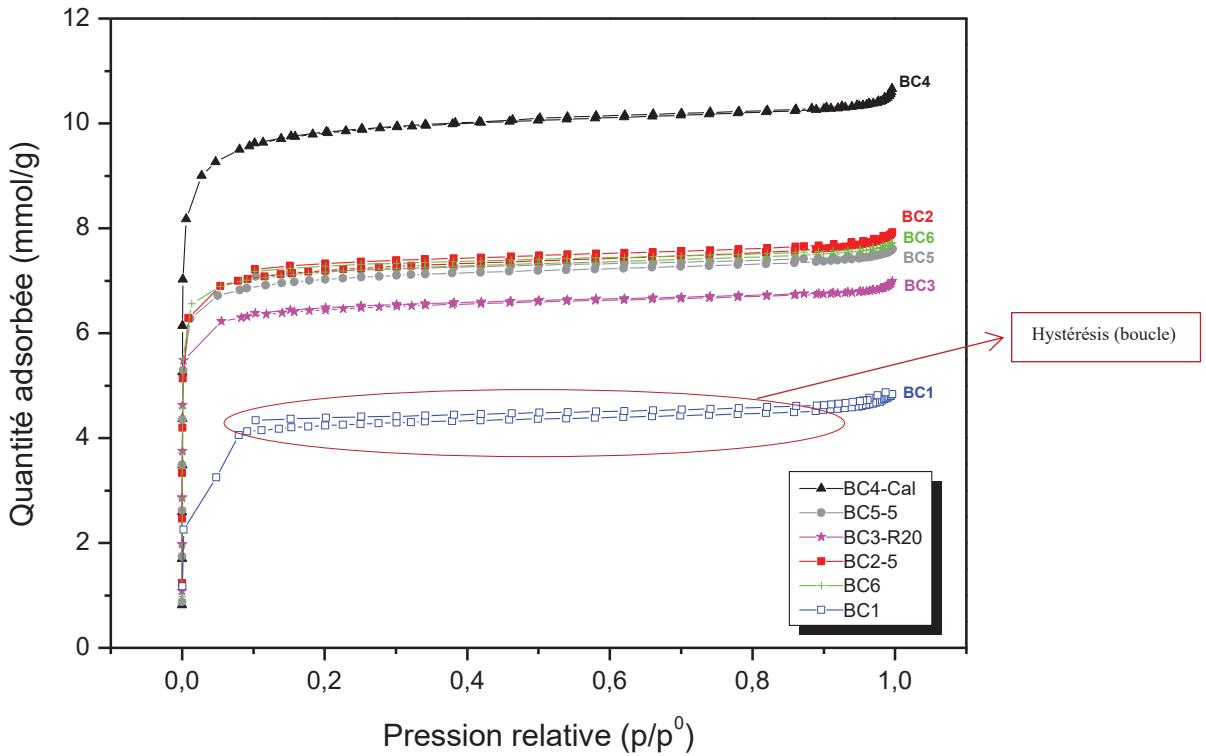


Figure 26 Isothermes des résultats les plus élevés pour chaque type de BC testé

Il est possible de voir sur la figure 27 que la concentration en KOH a une influence sur l'isotherme. Plus la concentration est élevée (dans ce cas-ci doublée), plus la quantité en millimoles adsorbées en fonction de la pression relative est importante. En fait, il y a davantage de surfaces disponibles pour l'adsorption due au nombre de pores qui augmente plus la concentration en espèces K est élevée. L'isotherme de l'échantillon avec la concentration en KOH de 5 M (BC2-5) est pratiquement la même que celle de l'échantillon activé avec le mélange KOH et K_2CO_3 (BC6). Les isothermes sont quasi superposables.

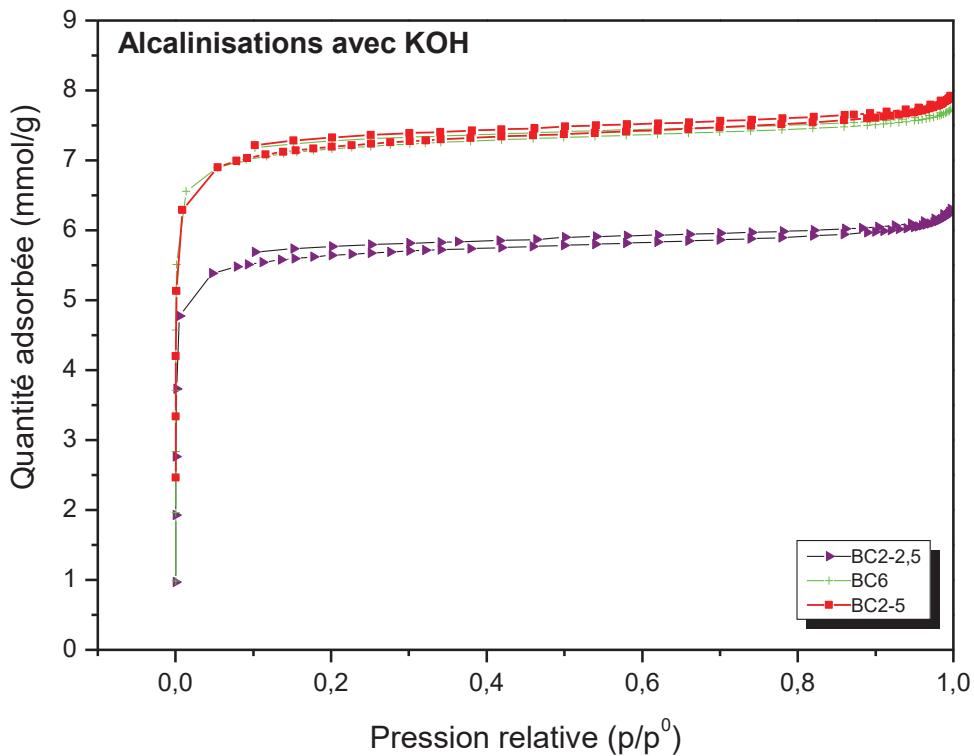


Figure 27 Effet de la concentration en KOH et du mélange KOH/K₂CO₃ sur le tracé des isothermes

Il est possible de voir sur la figure 28 que l'ajout du chauffage à reflux a une influence sur l'isotherme. Le chauffage à reflux à 100 °C lors de l'imprégnation avec HNO₃ 30 % augmente la quantité en millimoles de N₂ adsorbées en fonction de la pression relative. Cela peut venir du fait que le chauffage à reflux permet de conserver une concentration en acide plus constante lors du chauffage en diminuant l'évaporation de l'eau. Il permet d'éviter la perte de réactif par évaporation. Or, le temps de chauffage n'a pas d'influence significative. Les deux isothermes des chauffages à reflux de 6 h et 20 h sont pratiquement superposables. Les points des tracés arrivent aux mêmes valeurs. Les valeurs des surfaces spécifiques presque identiques (478 et 482 m²/g) témoignent également de la ressemblance des deux échantillons.

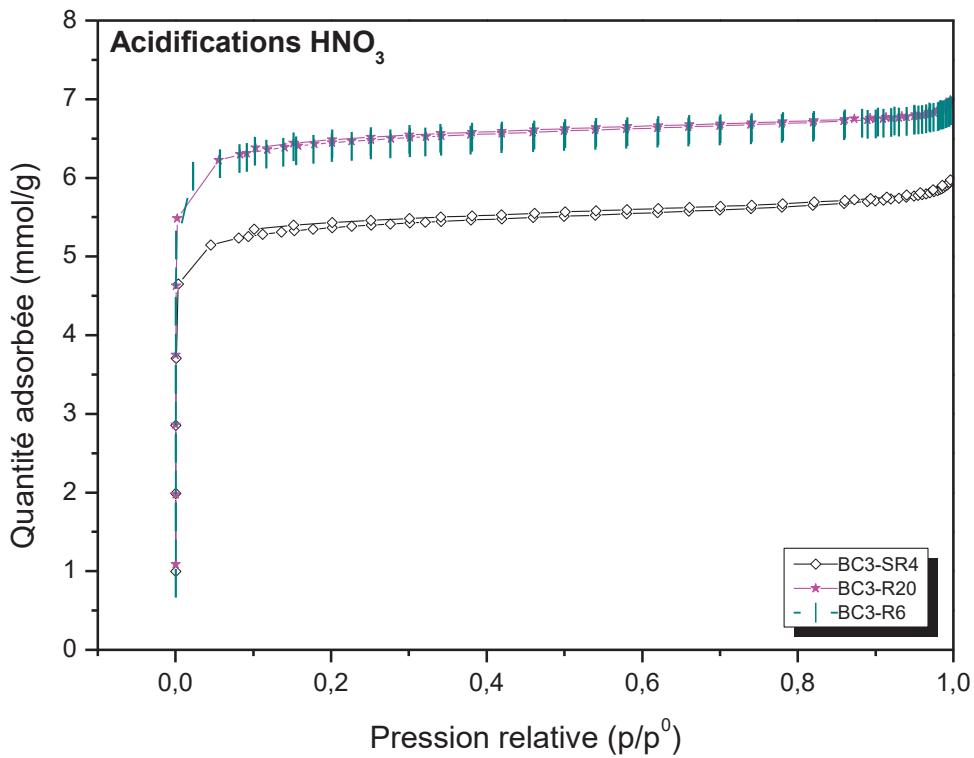


Figure 28 Effet du chauffage à reflux sur le tracé des isothermes des BC3

Il est possible de voir sur la figure 29 que la concentration en K_2CO_3 influence l'isotherme. D'autres articles ont aussi confirmé que la concentration de l'agent d'activation est un paramètre très important pour le développement de la porosité du biochar [6]. Or, les isothermes à plus faibles concentrations sont très semblables. Les isothermes des échantillons activés avec K_2CO_3 à 5 M et le mélange KOH/ K_2CO_3 de concentration totale de 5 M en potassium se ressemblent. L'adsorption est un peu plus importante pour l'activation avec le mélange des deux alcalins.

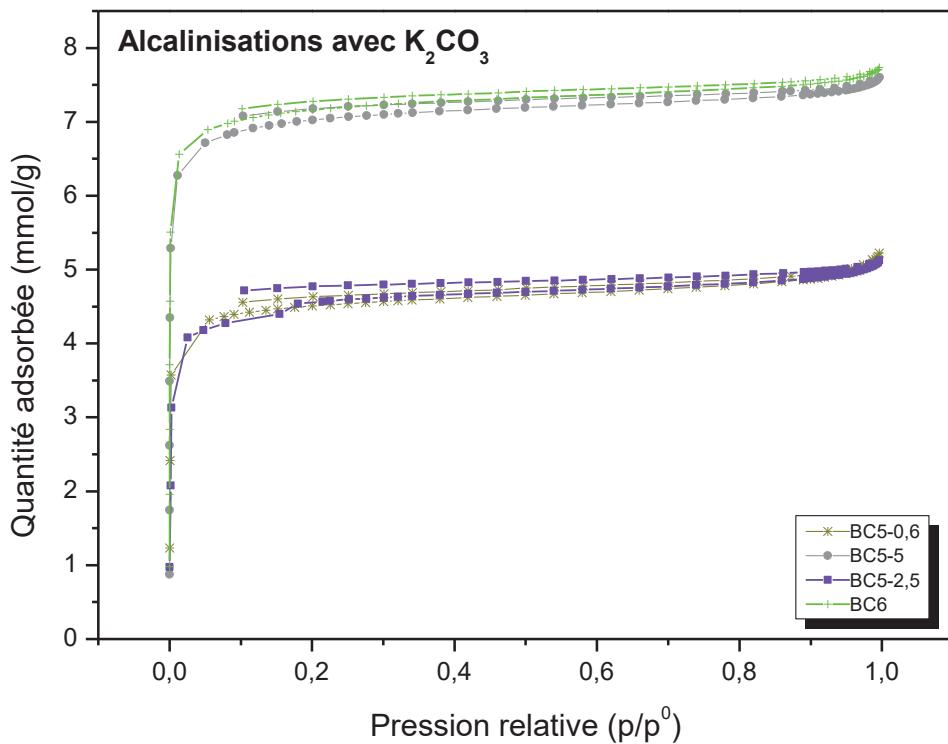


Figure 29 Effets des différentes concentrations en K_2CO_3 et du mélange $\text{KOH}/\text{K}_2\text{CO}_3$ sur les tracés des isothermes

Interprétations générales de toutes les isothermes :

Toutes les isothermes sont similaires au type I de la classification définie par l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [39]. Le type d'isotherme I est concave à l'axe des x soit des p/p^0 . Ce type d'isotherme est donné par des solides microporeux qui ont une surface externe relativement petite comme pour les charbons activés [39]. Cela correspond aux BC activés dans le cadre de ce projet. Il est possible de voir la présence d'hystérésis (boucles) dans plusieurs échantillons notamment dans ceux ayant des quantités adsorbées plus faibles versus les pressions relatives. L'hystérésis apparaissant dans la gamme multicouche des isothermes de physisorption est généralement associée à des condensations dans les structures mésoporeuses. Les hystérésis sont similaires au type IV et confirment dans le cas d'isothermes de type I, la présence de microporosités [39]. L'analyse de la porosité permettra d'exposer les types de pores obtenus.

4.1.2 Porosité

Les résultats obtenus avec la méthode *t-plot* (tableau 14) sont en concordance avec les valeurs obtenues pour la surface spécifique. La surface des micropores et le volume poreux sont plus élevés quand la surface spécifique l'est également. Le nombre de pores et le volume poreux influencent directement la valeur de la surface spécifique obtenue. Plus la porosité est importante, plus il y a de place disponible pour les phénomènes d'adsorption. Les valeurs les plus élevées ont été obtenues pour le BC4-Cal avec une surface microporeuse de $712 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume total des pores de $0,392 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un volume des micropores de $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le volume des mésopores de $0,062 \text{ cm}^3/\text{g}$ n'est pas le plus élevé, mais demeure néanmoins le second. Un volume de mésopores élevé peut être intéressant, car il permet d'augmenter le nombre de molécules de grosseurs différentes pouvant pénétrer dans le support. C'est également cet essai qui a obtenu la valeur de surface spécifique la plus élevée (tableau 12). Cela est principalement dû au développement de micropores dans le matériel. La méthode *t-plot* peut s'appliquer ici, car les pores s'approchent davantage de la valeur d'un matériel microporeux ($< 2 \text{ nm}$). Dans son article de 2020, Ogungbenro et al.[49] utilisent cette méthode pour le volume et la surface des micropores de ses biochars activés. Ses valeurs obtenues sont semblables à celles obtenues pour les biochars de ce projet. Les diamètres des pores moyens de l'ensemble des échantillons sont très semblables. Les valeurs moyennes varient de $1,5$ à $1,7 \text{ nm}$. Les différences sont plus importantes au niveau des surfaces de micropores et des volumes poreux (microporeux, mésoporeux et totaux). Comme le diamètre des pores changent très peu même après les activations, ce sont le nombre de pores qui changent. La structure du pore en soi se modifie faiblement, mais c'est plutôt l'ensemble de la structure du biochar par l'ajout d'autres pores. Les facteurs d'influence de la porosité sont la température de pyrolyse, le taux de chauffage et les activations chimiques et physiques. Ici, le principal facteur d'influence est le type d'activation, car le taux de chauffage et la température de pyrolyse sont restés constantes. Il a été possible de constater que les activations chimiques augmentent davantage la surface spécifique et la porosité par rapport à une activation physique seul (chauffage). Plus précisément, c'est la méthode qui combine l'activation alcaline BC2 calciné suivi d'une activation acide HNO_3 30 % sous chauffage à reflux.

Tableau 14 : Surface des micropores, volume total des pores, volumes des micropores et des mésopores et diamètres poreux des différents essais selon la méthode t-plot

| Type de BC | Échantillon | Surface micropores (m ² /g) | Volume total des pores (cm ³ /g) | Volume micropores (cm ³ /g) | Volume mésopores (cm ³ /g) | Diamètres des pores (nm) |
|---|-------------------|--|---|--|---------------------------------------|--------------------------|
| BC1 (Thermique) | BC1 | 264 ± 8 | 0,150 | 0,125 ± 0,004 | 0,026 | 1,5 |
| BC2 (Alcalinisation KOH) | BC2-2,5 | 368 ± 3 | 0,211 | 0,173 ± 0,002 | 0,039 | 1,6 |
| | BC2-5 | 469 ± 4 | 0,255 | 0,219 ± 0,002 | 0,036 | 1,6 |
| BC3 (Acidification HNO₃) | BC3-30%SR4 | 354 ± 8 | 0,189 | 0,166 ± 0,004 | 0,023 | 1,6 |
| | BC3-30%SR6 | 349 ± 8 | 0,191 | 0,163 ± 0,004 | 0,028 | 1,6 |
| | BC3-30%R6 | 429 ± 1 | 0,229 | 0,2000 ± 0,0005 | 0,029 | 1,6 |
| | BC3-30%R20 | 429 ± 1 | 0,233 | 0,2000 ± 0,0005 | 0,033 | 1,6 |
| BC4 (Alcalinisation couplée avec acidification) | BC4 | 344 ± 4 | 0,177 | 0,164 ± 0,002 | 0,013 | 1,7 |
| | BC4-Cal | 712 ± 58 | 0,392 | 0,33 ± 0,03 | 0,062 | 1,6 |
| BC5 (Alcalinisation K₂CO₃) | BC5-0,6 | 253 ± 61 | 0,160 | 0,12 ± 0,03 | 0,040 | 1,5 |
| | BC5-2,5 | 172 ± 38 | 0,169 | 0,08 ± 0,02 | 0,086 | 1,6 |
| | BC5-5 | 461 ± 102 | 0,253 | 0,22 ± 0,05 | 0,039 | 1,6 |
| BC6 (Alcalinisation KOH/K₂CO₃) | BC6 | 477 ± 4 | 0,256 | 0,222 ± 0,002 | 0,034 | 1,7 |
| Voir explication (*) du tableau 12 | | | | | | |

4.1.3 Composition de surface (analyses XPS)

Les analyses XPS n'ont pas été réalisées sur tous les échantillons de supports activés. Seuls les biochars de chaque catégorie d'activation (thermique, alcalinisations, acidifications, alcalinisation couplée à une acidification) avec les surfaces spécifiques plus élevées ont été analysés. Les analyses ont donc été faites sur le BC1, BC2-5, BC3-R6, BC3-R20, BC4-Cal, BC5-5, BC6 (tableau 15). Ainsi, selon les auteurs Di Stasi et coll. la différence dans la teneur en potassium entre les échantillons était probablement due à la migration des composés à base de potassium des pores internes à la surface externe. Cela peut conduire à la formation d'une couche de revêtement composée de K₂O [6]. Le ratio C/O a été considéré avec un total massique à 100 % des éléments C et O. Le ratio C/O le plus élevé est celui du BC4-Cal. Il y a une augmentation de la concentration en C. Cela est visible également avec le pourcentage de C élevé de 94,2 %. Il y a une carbonisation plus importante pour le BC4. Les ratios C/O avec les plus faibles valeurs sont ceux des échantillons

avec des activations alcalines (avec KOH et K_2CO_3). Il y a ajout des groupements oxygénés avec la contribution des groupements hydroxyles et par la formation d'alcali-biochar (figure 13). Cela se confirme aussi par la basicité de surface plus élevée (tableau 16). Le résultat du ratio C/O le plus faible (5,2) est celui du BC6 soit du mélange d'alcalins KOH et K_2CO_3 . La teneur en oxygène est la plus élevée de tous les échantillons analysés. En revanche, la valeur est très près des autres ratios des biochars alcalinisés par KOH et K_2CO_3 séparément. Le BC2-5 est celui avec une composition élémentaire la plus variée. Sur la fiche de spécification du KOH acheté, il est mentionné qu'il peut contenir du nickel, du calcium, du magnésium et de l'azote en plus d'autres éléments. Cela peut expliquer leur présence en faibles quantités à la surface de ce biochar. Le KOH utilisé comme réactif n'est pas pur. Le biochar de départ contient une faible teneur en calcium malgré le lavage préalable avec de l'acétone avant l'analyse au XPS. Cela peut s'expliquer par le fait que selon la biomasse utilisée, une quantité et d'autres types de minéraux peuvent être présents dans le biochar de départ. Les écorces de résineux (pin et sapin) ont un taux de cendres aux alentours de 1-3 %. Les minéraux se retrouvent dans les cendres. Il est aussi possible de constater que le traitement thermique du biochar (BC1) a augmenté la teneur en carbone de l'échantillon de 88,6 à 93,9 %. En fait, comme il l'a été mentionné dans la revue bibliographique, un traitement thermique permet de dévolatiliser les molécules adsorbées et d'enlever les contaminants. Il permet de dégager les pores et favorise un taux plus élevé en carbone. La pyrolyse à haute température permet une carbonisation et donc une augmentation de la teneur en carbone générale pour une même surface analysée.

Les activations avec l'acide nitrique ne semblent pas avoir oxydé les biochars, mais plutôt avoir augmenté la concentration en carbone au contraire des échantillons alcalinisés. Le biochar de départ (source de résidus d'écorces québécoises) semble avoir une bonne résistance à l'oxydation. La concentration en azote des échantillons acidifiés est aussi plus élevée que pour les autres échantillons de biochar. Cela s'explique notamment par le fait que l'acide utilisé est l'acide nitrique qui contient de l'azote. Il peut y avoir nitrification des échantillons lors de l'acidification. Le temps du chauffage à reflux semble exercer une influence sur la quantité en azote en le diminuant plus le temps augmente. Le fait d'élèver le temps de chauffage de 6 h à 20 h a diminué la teneur en azote de 2,8 à 1,7 % (tableau 15). Les biochars activés sont davantage hydrophobes avec leur haute teneur en carbone.

Tableau 15 : Composition de surface des différents échantillons obtenue par analyse XPS

| Échantillon | C | O | N | K | Ca | Mg | Ni | Si | Ratio C/O | Ratio O/C |
|-------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----------|
| Départ | 88,6 | 10,8 | | | 0,5 | | | | 8,2 | 0,12 |
| BC1 | 93,9 | 5,3 | | | 0,8 | | | | 17,7 | 0,06 |
| BC2-5 | 81,1 | 14,9 | 0,6 | 1,3 | 1,1 | 0,3 | 0,6 | | 5,4 | 0,18 |
| BC3-R6 | 91,4 | 5,8 | 2,8 | | | | | | 15,8 | 0,06 |
| BC3-R20 | 92,3 | 6,0 | 1,7 | | | | | | 15,4 | 0,07 |
| BC4-Cal | 94,2 | 4,6 | 1,2 | | | | | | 20,5 | 0,05 |
| BC5-5 | 82,9 | 14,4 | | 1,9 | | 0,9 | | | 5,8 | 0,17 |
| BC6 | 80,9 | 15,7 | | 2,0 | 0,4 | 0,6 | | 0,5 | 5,2 | 0,19 |

4.1.4 Acidité et basicité de surface des biochars activés

En général, il est possible de constater que l'ensemble des BC qui ont été activés sont plus acides que basiques (tableau 16). L'acidité ajoutée par rapport au BC1 (qui sert aussi d'échantillon blanc) est plus importante que la basicité, vu que cette dernière est plus faible que celle du BC1 (valeur négative). Il a été mentionné dans l'article de Rafi et coll. [72] que des sites fortement acides étaient encore présents dans les échantillons de biochar lorsqu'une température élevée de calcination soit entre 600 et 750 °C était utilisée. Cela pourrait expliquer la raison de l'acidité plus élevée des biochars par rapport à la basicité. Les échantillons BC2-5 et BC5-5 sont les échantillons avec la plus grande acidité ajoutée. Ils comportent des groupements acides à la surface malgré l'activation alcaline. En fait, comme il est rapporté dans la littérature, l'acidité des biochars peut être due à la présence de groupes -OH (alcohols) et -COOH en surface [41, 72]. Dans la littérature, il est également mentionné que l'acidité du biochar dépend de la température de carbonisation [72]. Dans le cadre de ce projet, la température n'a pas été changée. Elle restait constante pour tous les échantillons ainsi elle n'entre pas en ligne de compte dans les résultats obtenus selon les méthodes d'activation appliquées.

Le temps de chauffage de 20 h semble également influencer à la hausse l'acidité des BC3 [55]. Sa valeur a augmenté de 0,36 à 0,5 mmol/g lorsque le temps de chauffage est passé de 6 h à 20 h. L'influence du temps de chauffage semble être sur l'acidité de surface et non pas sur la valeur de la surface spécifique et du volume de pores. L'acidité des échantillons BC3 est notamment due à l'acidification du HNO₃ et à l'introduction de fragments carboxyliques [41]. Il y a la fixation de groupements fonctionnels via la nitration et l'oxydation de l'acide nitrique. Ces réactions introduisent des fragments d'azote à la surface des BC par substitution électrophile. Cela est aussi

visible sur les analyses XPS des échantillons BC3. Il a été rapporté que l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels oxygénés de surface (GFOS) via l'ouverture oxydative des cycles aromatiques (formant les biochars) et l'oxydation des GFOS existants peuvent se produire pendant les modifications à l'acide nitrique.

Le BC2-5 a également la valeur de basicité ajoutée la plus élevée. Il a à la fois des groupements basiques et acides. Cela peut être intéressant pour le catalyseur d'avoir à la fois des sites basiques et des sites acides. Cela permet d'augmenter la variabilité des sites actifs sur le catalyseur. Ainsi, il peut être utilisé avec différents réactifs dans une réaction catalysée et alors avoir une utilisation versatile. Il a aussi été remarqué que le mélange KOH/K₂CO₃ du BC6 a une basicité équivalente au BC2-5. Ses valeurs de basicité sont plus élevées que pour les autres échantillons. Les analyses XPS ont révélé que les pourcentages en oxygène sont plus élevés dans la composition des BC qui ont subi une alcalinisation autant avec le KOH que le K₂CO₃. Cela peut expliquer la basicité de même que l'acidité plus élevées en surface de ces biochars par l'introduction de groupements OH. Pour le BC4, l'acidité ajoutée de 0,02 mmol/g est très faible voir nul si l'écart-type de l'acidité de $\pm 0,09$ mmol/g est pris en considération. Les changements apportés au niveau de l'acidité et de la basicité ajoutées en comparaison au BC1 sont pratiquement absents. Pour le BC4-Cal, l'acidité ajoutée est de 0,57 mmol/g. Cette valeur s'approche de la valeur obtenue pour les BC2, BC5-5 et BC6 donc des activations alcalines. Aucune basicité n'est ajoutée avec la valeur négative de -0,22 mmol/g. La basicité ajoutée ressemble davantage aux activations acides avec chauffage à reflux. Cela démontre bien la combinaison des effets des activations alcalines et acides du BC4.

L'acidité de surface du charbon de départ (aucun traitement) est élevée. Le charbon de départ a un résultat de $1,2 \pm 0,3$ mmol/g. Par rapport au BC1 qui sert de blanc, l'acidité du charbon de départ est 0,8 mmol/g plus élevée. Il y a donc une diminution de l'acidité générale à la suite de la calcination. Il y a une perte d'acidité. Dans la littérature, Peiris et coll. mentionne qu'il est possible d'attribuer les pertes de fonctionnalités O=C-OH (R) à la décarboxylation à haute température. De plus, l'aromaticité des biochars augmente avec les températures de carbonisation. L'acidité de surface du BC de départ provient davantage des groupements phénoliques [41]. La méthode de titrage en retour sur ce biochar était très sensible à la contamination et nécessitait parfois de deux à trois filtrations, car le biochar activé avait une granulométrie très fine et très hétérogène. Il pouvait

traverser le papier filtre lors de la filtration sous-vide. Cela explique aussi pourquoi les écarts-types sont élevés.

Tableau 16 : Acidité et basicité de surface des différents échantillons de biochar activé*

| Type de BC | Échantillon | Acidité (mmol/g) | Basicité (mmol/g) | Acidité ajoutée (mmol/g)* | Basicité ajoutée (mmol/g)* |
|--|-------------------|------------------|-------------------|---------------------------|----------------------------|
| | Charbon de départ | 1,2 ± 0,3 | 0,65 ± 0,05 | N/A | N/A |
| BC1 (Thermique) | BC1 | 0,6 ± 0,1 | 0,7 ± 0,1 | BLANC | BLANC |
| BC2 (Alcalinisation KOH) | BC2-2,5 | 1,04 ± 0,04 | 0,57 ± 0,07 | 0,44 | -0,13 |
| | BC2-5 | 1,3 ± 0,2 | 1,0 ± 0,1 | 0,7 | 0,3 |
| BC3 (Acidification HNO ₃) | BC3-30%SR4 | 1,0 ± 0,2 | 0,31 ± 0,05 | 0,4 | -0,39 |
| | BC3-30%SR6 | 1,3 ± 0,2 | 0,6 ± 0,1 | 0,8 | -0,1 |
| | BC3-30%R6 | 0,96 ± 0,08 | 0,59 ± 0,08 | 0,36 | -0,11 |
| | BC3-30%R20 | 1,1 ± 0,2 | 0,37 ± 0,09 | 0,5 | -0,33 |
| BC4 (Alcalinisation couplée avec acidification) | BC4 | 0,62 ± 0,09 | 0,61 ± 0,06 | 0,02** | -0,09 |
| | BC4-Cal | 1,17 ± 0,07 | 0,46 ± 0,03 | 0,57 | -0,22 |
| BC5 (Alcalinisation K ₂ CO ₃) | BC5-0,6 | 0,8 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 0,2 | -0,1 |
| | BC5-2,5 | 0,77 ± 0,03 | 0,87 ± 0,02 | 0,17 | 0,17 |
| | BC5-5 | 1,3 ± 0,3 | 0,75 ± 0,06 | 0,7 | 0,05 |
| BC6 (Alcalinisation KOH/K ₂ CO ₃) | BC6 | 0,94 ± 0,06 | 1,0 ± 0,2 | 0,34 | 0,3 |
| * Selon les résultats obtenus en enlevant la valeur du BC1 (blanc) | | | | | |
| ** Le résultat peut être considéré comme nul si l'écart-type de l'acidité ± 0,09 est considéré | | | | | |

4.1.5 Morphologie des biochars

En général, il n'est pas possible de voir adéquatement la porosité à l'aide de la MEB, car les pores des BC activés sont de l'ordre du nanomètre et non du micromètre comme l'est le microscope à balayage électronique utilisé. Malgré ce point, il est possible d'observer l'aspect général des biochars et la structure de surface. Certains pores sont visibles sur les images, mais ceux-ci étaient déjà présents avant l'activation et proviennent des cellules du bois. En fait, il est possible de voir des faisceaux vasculaires, des cellules de parenchyme et des pores interconnectés qui sont préservés lors de la carbonisation [73]. De plus, si l'ordre du micromètre correspond à la distance entre deux graduations, il est possible de voir des fibres liées les unes aux autres. Ce sont des fibres qui

n'ont pas été séparées avant la pyrolyse. Ces fibres sont visibles sur les images MEB des échantillons BC1 et BC6 (figure 30).

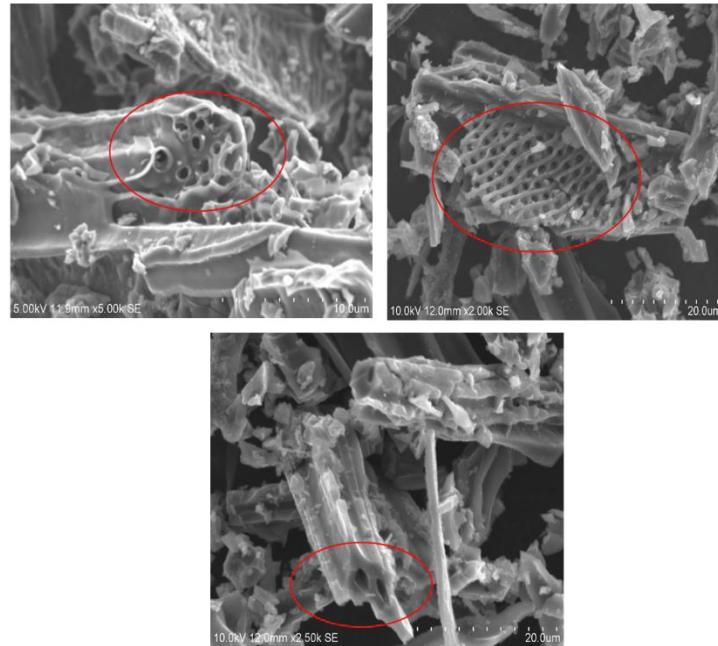


Figure 30 Fibres présentes dans le biochar de départ

Les activations thermiques et chimiques permettent de créer ou de libérer des canaux et des sillons qui sont visibles sur les images des BC1, BC2-5, BC5-5 et BC6 (figure 31). Les biochars activés en présence de la base K_2CO_3 (BC5) semblent contenir des structures plus lisses et moins abîmées (creusées) que le BC activé avec l'alcalin KOH. K_2CO_3 est un agent alcalin moins fort et moins corrosif que le KOH. Le BC6 qui a été activé par un mélange KOH/ K_2CO_3 semble avoir une structure et une texture entre le BC5-5 contenant que du K_2CO_3 5 M et BC2-5 contenant que du KOH 5 M. Il y a à la fois des structures lisses et plus altérées (écaillées). Les images MEB du BC1 activé seulement thermiquement sont très semblables à ce qui avait été obtenu dans l'article de Chen et coll. [5] pour un type d'activation semblable (figure 31). Elles montrent une surface fibreuse plutôt lisse. La présence de sillons et de cavités est plus faible que pour les autres activations chimiques analysées à la MEB. Les images montrent aussi à plusieurs endroits dont

celle du BC6, de multicouches non homogènes de BC créant un empilement de surfaces. De manière générale, l'ensemble des échantillons présente une structure hétérogène.

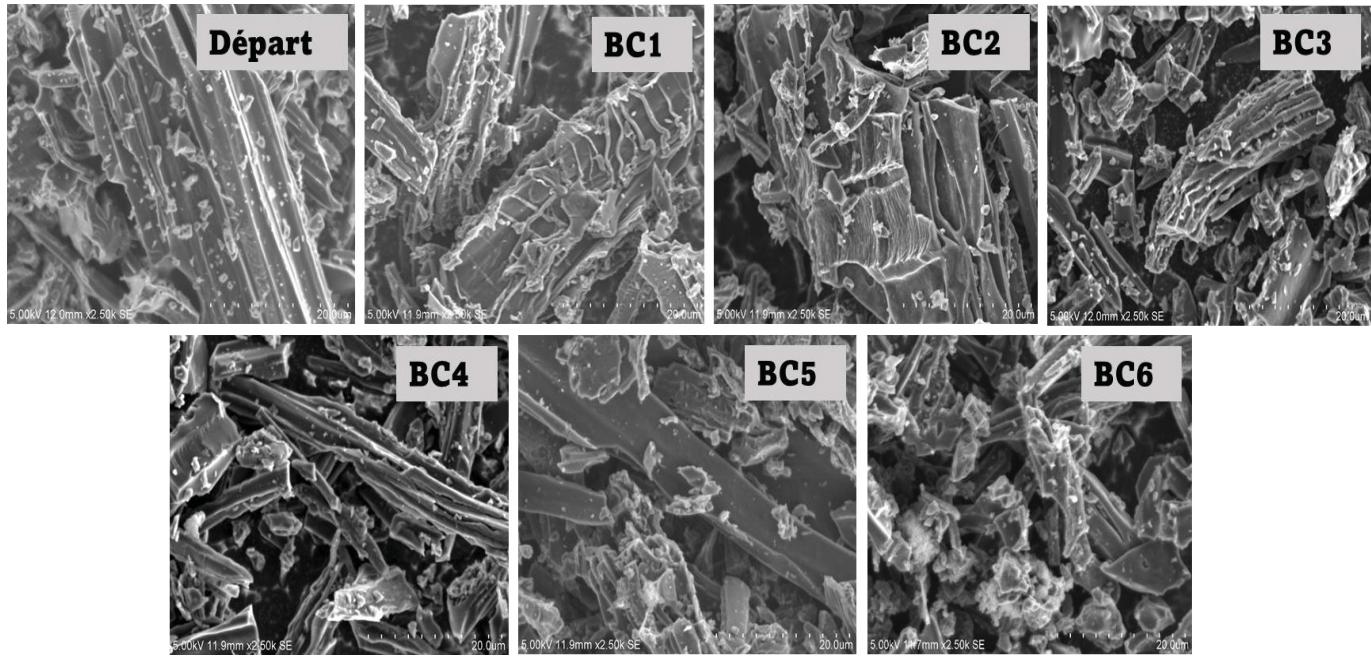


Figure 31 Morphologies des biochars ayant les surfaces spécifiques les plus élevées dans chaque catégorie d'activation (5,00 kV, 12 mm, x 2,5k SE)

4.1.6 Efficacité des lavages à l'eau

Les résultats du tableau 17 montrent qu'il y a davantage d'alcalins qui n'ont pas réagi et qui restent en surface des BC activés. Les lavages à l'eau déminéralisée lors de l'étape finale de neutralisation ont provoqué des pertes plus importantes que celles obtenues à la suite des activations acides. Les pourcentages de perte sont plus élevés pour les échantillons BC2, BC5-2,5 et BC5-5. De plus, il est possible de constater que plus la concentration en alcali est élevée, plus les valeurs de perte sont grandes donc plus les rendements en masse finale de biochars sont faibles. Ces pertes sont moins élevées pour les activations acides. Les rendements en BC se situent dans les 90 % contrairement à celles des activations basiques qui se situent sous les 80 % à de plus petites concentrations et aux alentours des 50 % à concentrations plus élevées. Le BC4 (combinaison d'activations acides et alcalines) comporte des pertes qui se situent entre celles des deux types d'activation soit 13,0 % et un rendement de 87,0 %. Cependant, le BC4-Cal a un pourcentage de perte s'avoisinant à celui des

acidifications avec HNO_3 (2,9 %). Il comporte alors moins de résidus et de trace d'acalins contrairement à la méthode alcaline seule. Cela a été également confirmé par les analyses XPS.

Tableau 17 : Efficacité du lavage à l'eau déminéralisée chaude (80 ± 5 °C) selon le type d'échantillon activé

| Type de BC | Échantillon | Rendement BC à la suite du lavage (%) | Perte (%) |
|--|-------------------|---------------------------------------|-----------|
| BC2 (Alcalinisation KOH) | BC2-2,5 | 77,7 | 22,3 |
| | BC2-5 | 53,5 | 46,5 |
| BC3 (Acidification HNO_3) | BC3-30%SR4 | 98,0 | 2,0 |
| | BC3-30%SR6 | 97,2 | 2,8 |
| | BC3-30%R6 | 94,5 | 5,5 |
| | BC3-30%R20 | 94,3 | 5,7 |
| BC4 (Alcalinisation couplée avec acidification) | BC4 | 87,0 | 13,0 |
| | BC4-Cal | 97,1 | 2,9 |
| BC5 (Alcalinisation K_2CO_3) | BC5-0,6 | 91,6 | 8,4 |
| | BC5-2,5 | --- | --- |
| | BC5-5 | 57,7 | 42,3 |
| BC6 (Alcalinisation KOH/K_2CO_3) | BC6 | 84,0 | 16,0 |

4.1.7 Choix des biochars comme meilleurs supports au nickel

Le biochar activé choisi pour l'imprégnation métallique et la suite du projet est le BC4-Cal pour les raisons énumérées dans le tableau 18. Il est celui avec la surface spécifique et le volume poreux les plus élevés. De plus, l'analyse XPS et le pourcentage de perte faible à la suite de la neutralisation finale ont révélé la présence très faible d'impuretés. Il est composé majoritairement de carbone. Un seul support de biochar activé a été sélectionné sur la base des propriétés poreuses supérieures malgré le nombre élevé de méthodes d'activation testées dû au temps limité.

Tableau 18 : Résumé des raisons du choix du biochar activé pour la suite du projet

| Essai choisi | Raisons | Analyses à faire sur le catalyseur |
|--------------|---|--|
| BC4-Cal | <p>Surface spécifique moyenne la plus élevée des essais de 817 m²/g</p> <p>Volume poreux moyen le plus élevé de 0,392 cm³/g</p> | <p>BET pour tous les essais imprégnés</p> <p>Microscopie MEB-EDX</p> |



Figure 32 BC4-Cal sélectionné comme support au catalyseur de nickel

4.2 Caractérisation des catalyseurs supportés au nickel (solvant eau et récupération par filtration)

Premiers résultats

4.2.1 Microscopie MEB-EDX

Les analyses MEB-EDX ont révélé l'absence de nickel au sein des trois échantillons imprégnés (figure 33). Le pourcentage de nickel était en moyenne de 0,1 % pour chaque échantillon. Normalement, ceux-ci auraient dû tendre vers 10 %, 15 % et 20 % selon le pourcentage en nickel ajouté. Lorsque les images MEB sont comparées avec des images MEB d'échantillons comportant du nickel, il est possible de voir que le nickel n'est pas présent et que l'aspect général des images

n'est pas le même avec et sans le métal. Les images des échantillons (A) et (C) ressemblent davantage à celle de l'échantillon (E). Les petites particules blanches facilement distinguables dans l'image de l'échantillon (D) représentent le nickel. Elles sont absentes des images (A), (C) et (E).

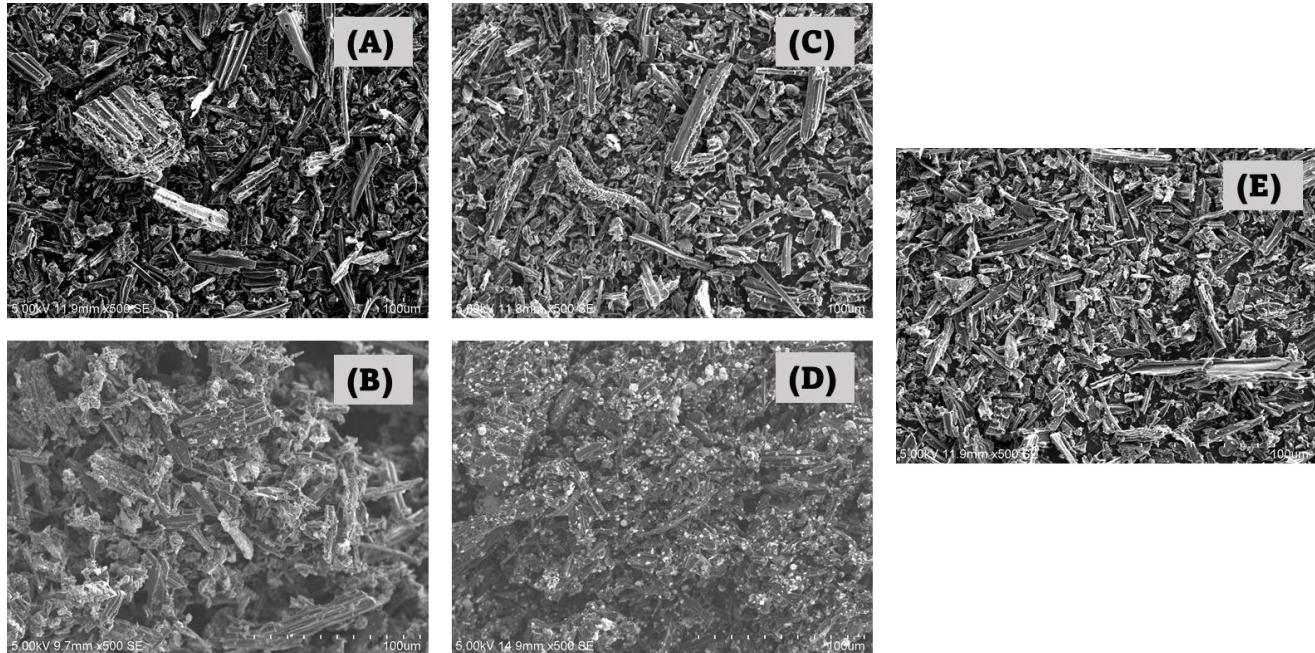


Figure 33 Microscopies à balayage des biochars imprégnés au nickel. Légende : (A) (C) Imprégnations aqueuses sur le biochar activé à 10 % et 20 % de nickel expérimentales. (B) (D) Imprégnations à 10 % et 20 % de nickel confirmées. (E) Biochar non imprégné en nickel. Les particules blanches représentent le nickel imprégné.

4.2.2 Surface spécifique et isotherme (BET)

Il est possible de voir par les résultats de surface spécifique présentés dans le tableau 19 que celle-ci a légèrement diminué après l'imprégnation au nickel avec la première méthode (filtration sous-vide). Le BC4-Cal de départ avait une moyenne de surface spécifique de $817 \text{ m}^2/\text{g}$. Or, cette surface spécifique augmente à la suite de l'ajout du 10 % de nickel. Théoriquement, cette surface aurait dû diminuer et ce, plus le pourcentage de nickel augmente. Ici, il est possible de voir que la valeur change très peu et confirme que l'imprégnation n'a pas fonctionné. Ces résultats sont de pair avec ce qui a été observé sur les images MEB. La même chose est remarquée avec les résultats des volumes poreux pour ces trois imprégnations (tableau 20). La porosité suit la même tendance que la surface spécifique. Ainsi, la méthode se devait d'être optimisée afin d'obtenir l'imprégnation

métallique voulue. Un plan d'expérience a aussi été élaboré afin d'évaluer les paramètres d'influence sur l'imprégnation.

Tableau 19 : Surface spécifique pour les BC imprégnés en phase aqueuse avec différentes teneurs en nickel (première méthode d'imprégnation)

| Type de BC activé | % Nickel | Surface spécifique (m ² /g) | Écart-type relatif (%) |
|-------------------|----------|--|------------------------|
| BC4-Cal | 10 | 848 ± 10 | 1,23 |
| | 15 | 758 ± 49 | 6,50 |
| | 20 | 752 ± 15 | 2,00 |

Tableau 20 : Surfaces totale et externe des micropores, volumes poreux et diamètres des pores pour les BC imprégnés en phase aqueuse avec différentes teneurs en nickel (première méthode d'imprégnation)

| Type de BC activé | % Nickel | Surface micropores (m ² /g) | Surface externe (m ² /g) | Volume total des pores (cm ³ /g) | Volume micropores (cm ³ /g) | Volume mésopores (cm ³ /g) | Diamètres des pores (nm) |
|-------------------|----------|--|-------------------------------------|---|--|---------------------------------------|--------------------------|
| BC4-Cal | 10 | 739 ± 12 | 109 ± 3 | 0,403 ± 0,004 | 0,342 ± 0,006 | 0,061 ± 0,002 | 1,6 |
| | 15 | 660 ± 48 | 99 ± 2 | 0,364 ± 0,02 | 0,31 ± 0,02 | 0,059 ± 0,003 | 1,6 |
| | 20 | 655 ± 16 | 97 ± 4 | 0,363 ± 0,02 | 0,304 ± 0,007 | 0,060 ± 0,009 | 1,6 |

4.3 Caractérisation des catalyseurs supportés au nickel (solvant acétone et récupération par évaporation)

4.3.1 Surface spécifique et isotherme (BET)

Il est possible de voir qu'il y a une baisse importante dans la valeur de surface spécifique entre le support BC4-Cal de départ et ce même support imprégné de nickel (figure 34 et tableau 21). Ces résultats à la suite de l'imprégnation confirment qu'il y a bel et bien du nickel imprégné sur le support. Cela prouve aussi que le nickel se retrouve dans la porosité et que ces particules métalliques occupent de l'espace dans les pores. Moins de surface disponible dans les pores, plus faible sera la surface spécifique du support. Le support sans nickel a une surface spécifique moyenne de $857 \pm 41 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette valeur chute à $554 \pm 46 \text{ m}^2/\text{g}$ et $658 \pm 38 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 10 % en Ni. Cette même valeur s'abaisse jusqu'à $464 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ lorsque le pourcentage en nickel s'élève à 30 %. Ces résultats où la surface et le volume poreux diminuent de façon considérable sont contraires à ce qui a été obtenu avec la première méthode d'imprégnation où la surface spécifique avait diminué

très faiblement avec l'ajout de nickel. Le graphique suivant illustre les changements au niveau de la surface spécifique selon les numéros d'essai et donc selon les différentes conditions. Cela met en évidence la diminution de la surface spécifique dès l'imprégnation de 10 % de nickel sur le support.

De manière générale, il est possible de constater que plus la teneur en nickel est élevée, plus la surface spécifique diminue. La surface spécifique est inversement proportionnelle à la teneur en nickel. Les résultats montrent que la température de calcination a une influence sur la valeur de la surface spécifique (figure 34). En fait, un même échantillon calciné à différentes températures comporte une différence dans la surface spécifique. Pour un essai calciné à 500 °C (température limite supérieure), la surface spécifique augmente par rapport à un essai à même teneur en Ni et même temps d'imprégnation, mais calciné à 300 °C. L'essai 1 montre une surface spécifique de $554 \pm 46 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 300 °C et l'essai 2 a une surface spécifique de $616,2 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 500 °C. La même tendance se voit sur les échantillons avec 6 h d'imprégnation (essais 3 et 4). Une valeur de surface spécifique de $573 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ a été obtenue par rapport à une valeur de $658 \pm 38 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 500 °C. Les essais 5 à 7 (triplicatas) ont des surfaces spécifiques répétables avec une moyenne de $537 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ et une déviation standard sur les moyennes de 0,8 %. Ce faible pourcentage témoigne de la reproductibilité des triplicatas. Il est possible aussi de constater que plus le temps d'imprégnation est élevé, plus la surface spécifique semble élevée. L'essai 1 a une valeur de $554 \pm 46 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un temps d'imprégnation de 4 h par rapport à une valeur de $573 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un temps d'imprégnation de 6 h. Ces résultats seront traités en détail dans l'analyse du plan expérimental par le logiciel JMP.

Tableau 21 : Surface spécifique pour les BC imprégnés dans l'acétone avec différentes teneurs en nickel (deuxième méthode d'imprégnation)

| Essai | Conditions | Surface spécifique (m ² /g) | Écart-type relatif (%) | Déviation standard pour le triplicata* (%) |
|---------|--------------------|---|---------------------------|---|
| BC4-Cal | --- | 857 ± 41 | 4,74 | |
| 1 | 10 % Ni/4 h/300 °C | 554 ± 46 | 8,33 | |
| 2 | 10 % Ni/4 h/500 °C | 616,2 ± 0,2 | 0,03 | |
| 3 | 10 % Ni/6 h/300 °C | 573 ± 2 | 0,36 | |
| 4 | 10 % Ni/6 h/500 °C | 658 ± 38 | 5,80 | |
| 5 | 20 % Ni/5 h/400 °C | 542 ± 18 | 3,25 | |
| 6 | 20 % Ni/5 h/400 °C | 536 ± 3 | 0,56 | |
| 7 | 20 % Ni/5 h/400 °C | 534 ± 45 | 8,44 | |
| 8 | 30 % Ni/4 h/300 °C | 497 ± 10 | 1,94 | |
| 9 | 30 % Ni/4 h/500 °C | 464 ± 5 | 1,13 | |
| 10 | 30 % Ni/6 h/300 °C | 493 ± 10 | 2,01 | |
| 11 | 30 % Ni/6 h/500 °C | 484 ± 3 | 0,59 | |

*Calculée sur les moyennes

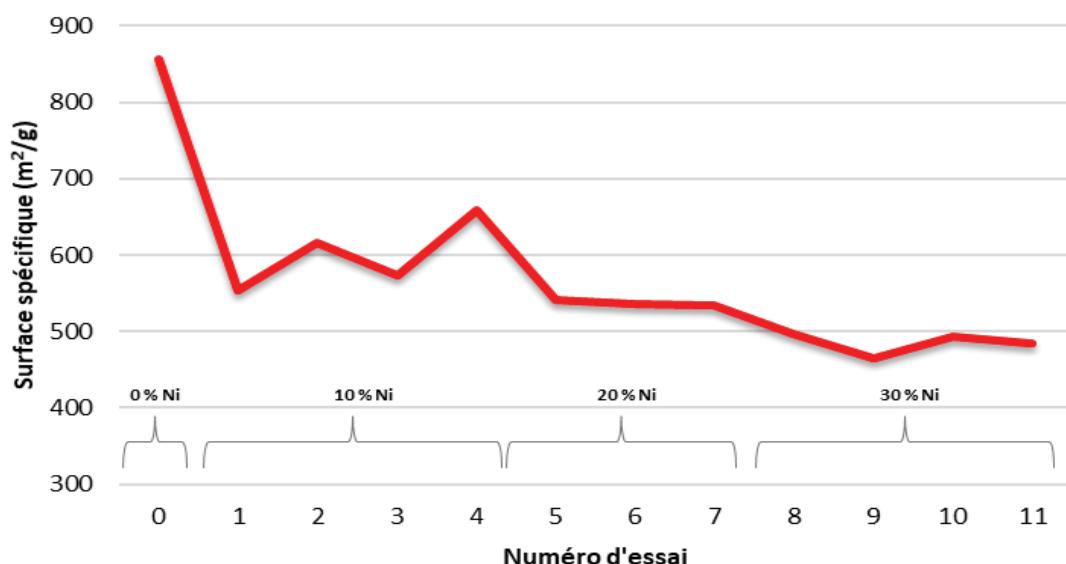


Figure 34 Influence des conditions des différents essais BC/Ni sur la surface spécifique

4.3.1.1 Isothermes des catalyseurs biochars/nickel

La figure 35 montre le tracé de l'isotherme pour chacun des onze essais de biochars activés imprégnés au nickel. Il y a une diminution progressive de la courbe de l'isotherme plus la teneur en nickel augmente (de gauche à droite sur la figure 35). Pour un même pourcentage en nickel, les courbes isothermes ont des allures très semblables. Elles sont aussi semblables aux tracés obtenus pour les supports de biochars activés sans nickel (figures 26 à 29). Toutes les isothermes sont similaires au type I de la classification définie par l'IUPAC [39]. Le type d'isotherme I est concave à l'axe des x soit des p/p^0 . Le type de tracé pour le catalyseur n'est pas différent de celui du support de biochar activé seul. De plus, il est possible de voir que pour une même teneur en nickel, les tracés d'isotherme sont très semblables. Ce constat est encore plus marqué pour la teneur à 30 % en nickel. Il y a un chevauchement dans les isothermes. La variation entre les essais 8 et 11 semble moins importante que pour les pourcentages inférieurs en nickel des essais 1 à 7. Cela peut s'expliquer par le fait que plus la concentration de nickel est élevée, plus les pores seront occupés par le métal et moins il y aura de place pour l'adsorption du gaz N_2 . La quantité de gaz pouvant s'adsorber dans les pores sera de plus en plus limitée avec l'augmentation de la teneur en nickel.

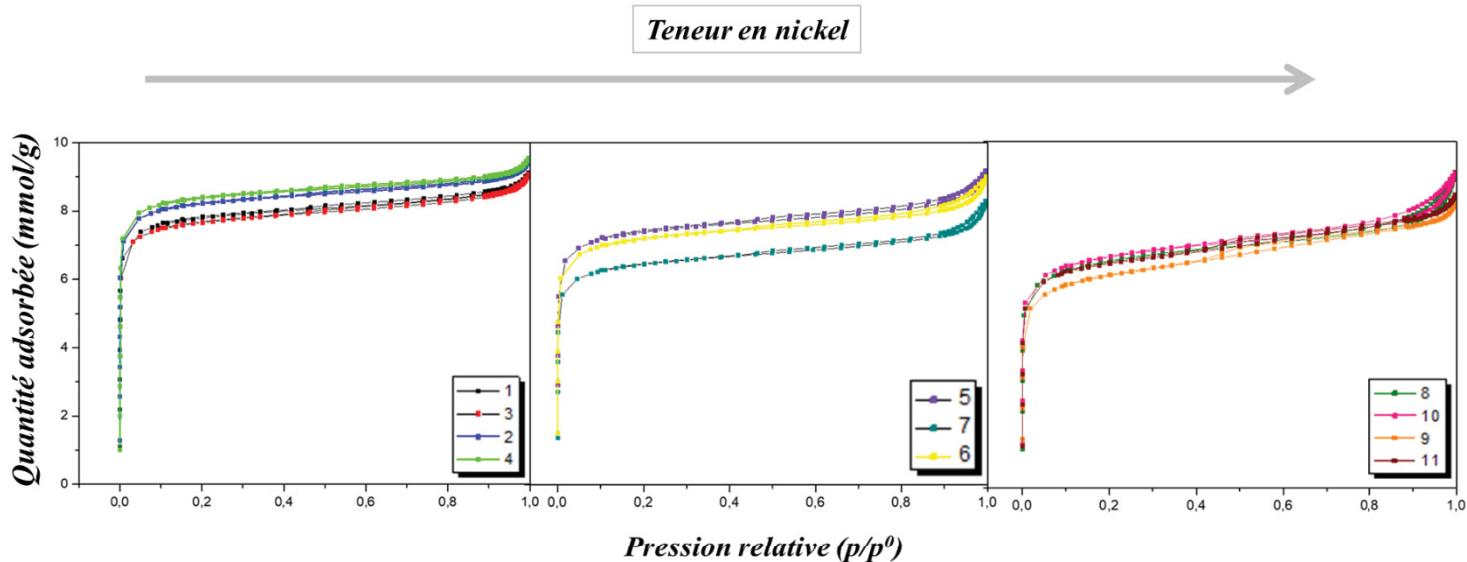


Figure 35 Isothermes des 11 essais BC/Ni

4.3.2 Porosité

Les résultats obtenus avec la méthode *t-plot* (tableau 22) sont en concordance avec les valeurs obtenues pour la surface spécifique. La surface des micropores et le volume poreux sont plus élevés quand la surface spécifique l'est également. Les valeurs les plus élevées ont été obtenues pour le BC4-Cal de départ avec une surface microporeuse de $770 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume total des pores de $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$, un volume des micropores de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un volume mésoporeux de $0,064 \text{ cm}^3/\text{g}$. C'est également cet essai qui a obtenu la valeur de surface spécifique la plus élevée par rapport aux différents essais imprégnés au nickel. Les résultats sont en concordance. Comme les résultats de BET le confirment, la surface spécifique est plus élevée avant l'imprégnation au nickel. Comme il a été mentionné dans la revue bibliographique, le nickel s'insère dans les pores du support et diminue l'espace vide de celui-ci. Le métal va se disperser et s'introduire où de l'espace est disponible. L'activation du support sert principalement à augmenter la surface spécifique en augmentant le nombre de pores et par le fait même le volume poreux. Plus la porosité est élevée, plus il y a de place pour le métal au sein du support et plus celui-ci pourra se répandre favorisant ainsi le contact avec les réactifs. Cela aura pour effet d'augmenter la vitesse à laquelle la réaction se produit. Les diamètres des pores moyens de l'ensemble des échantillons sont très semblables. Les valeurs moyennes varient de 1,5 à 1,6 nm. Les différences sont plus importantes au niveau des surfaces des micropores et des volumes poreux (microporeux, mésoporeux et totaux). Cependant, les écarts dans les valeurs obtenues sont plus importants entre le support de départ (BC4-Cal, essai 0) et chacun des essais pris séparément (1 à 11).

Tableau 22 : Surface des micropores, surface externe, volume poreux et diamètre des pores pour les BC imprégnés dans l'acétone avec différentes teneurs en nickel (deuxième méthode d'imprégnation)

| Essai | Conditions | Surface micropores (m ² /g) | Surface externe (m ² /g) | Volume total des pores (cm ³ /g) | Volume micropores (cm ³ /g) | Volume mésopores (cm ³ /g) | Diamètre des pores (nm) |
|--------------------|---------------------------|--|-------------------------------------|---|--|---------------------------------------|-------------------------|
| BC4-Cal (0) | --- | 770 ± 13 | 110 ± 5 | 0,42 ± 0,02 | 0,35 ± 0,02 | 0,064 ± 0,002 | 1,6 |
| 1 | 10 % Ni/4 h/300 °C | 469 ± 38 | 85 ± 8 | 0,26 ± 0,02 | 0,22 ± 0,02 | 0,042 ± 0,006 | 1,6 |
| 2 | 10 % Ni/4 h/500 °C | 531 ± 2 | 86 ± 2 | 0,30 ± 0,01 | 0,247 ± 0,001 | 0,06 ± 0,01 | 1,6 |
| 3 | 10 % Ni/6 h/300 °C | 484 ± 2 | 89 ± 4 | 0,28 ± 0,02 | 0,2260 ± 0,0005 | 0,06 ± 0,02 | 1,6 |
| 4 | 10 % Ni/6 h/500 °C | 572 ± 33 | 86 ± 6 | 0,323 ± 0,007 | 0,27 ± 0,02 | 0,058 ± 0,009 | 1,6 |
| 5 | 20 % Ni/5 h/400 °C | 444 ± 16 | 98 ± 2 | 0,27 ± 0,03 | 0,208 ± 0,007 | 0,06 ± 0,02 | 1,6 |
| 6 | 20 % Ni/5 h/400 °C | 437 ± 3 | 98,7 ± 0,5 | 0,27 ± 0,02 | 0,2060 ± 0,0006 | 0,06 ± 0,02 | 1,6 |
| 7 | 20 % Ni/5 h/400 °C | 432 ± 34 | 102 ± 11 | 0,27 ± 0,03 | 0,20 ± 0,02 | 0,06 ± 0,02 | 1,6 |
| 8 | 30 % Ni/4 h/300 °C | 362 ± 3 | 136 ± 6 | 0,232 ± 0,004 | 0,171 ± 0,002 | 0,061 ± 0,002 | 1,5 |
| 9 | 30 % Ni/4 h/500 °C | 329,9 ± 0,5 | 134 ± 6 | 0,25 ± 0,02 | 0,1554 ± 0,0006 | 0,10 ± 0,02 | 1,4 |
| 10 | 30 % Ni/6 h/300 °C | 365 ± 8 | 128 ± 2 | 0,229 ± 0,004 | 0,172 ± 0,002 | 0,0570 ± 0,0003 | 1,5 |
| 11 | 30 % Ni/6 h/500 °C | 369 ± 5 | 115 ± 7 | 0,264 ± 0,006 | 0,173 ± 0,002 | 0,091 ± 0,008 | 1,5 |

4.3.3 Analyses élémentaires (EDX)

Les résultats du tableau 23 montrent qu'il n'y a pas de nickel dans le BC4 de départ. Ainsi, la teneur en nickel de l'échantillon avant imprégnation ne peut pas influencer la teneur finale en nickel des essais. Par ces résultats, il est possible de voir que la calcination augmente le pourcentage en Ni exposé. L'essai 1 a été analysé avec et sans calcination à 300 °C afin de montrer l'importance de la calcination de l'échantillon à la suite de l'imprégnation au nickel. La composition de surface en azote diminue lorsque la température de calcination augmente. Les impuretés provenant du sel précurseur initial, soit les nitrates (-NO₃), sont éliminées en grande partie à la suite de cette calcination. Cela se confirme aussi par la diminution des pourcentages moyens en oxygène. La carbonisation continue à 500 °C et induit une perte de matière, ce qui semble augmenter le pourcentage en Ni. En fait, avec cette perte de matière par carbonisation à haute température, le pourcentage en Ni augmente parce que le pourcentage de matière initiale diminue. Le métal n'est

pas volatilisé à ces températures de calcination. Il est stable. Ainsi, de la matière est transformée et volatilisée, mais le métal reste en même proportion ce qui favorise une augmentation de la teneur visible en surface. Les résultats obtenus montrent également qu'il y a une différence sur la composition des essais selon le temps d'imprégnation. Lorsque le temps passe de 4 h à 6 h, le pourcentage de nickel est plus uniforme. Cet accroissement de temps semble accroître la dispersion métallique au sein du support carboné. Le pourcentage se rapproche davantage de la valeur théorique attendue en nickel. L'incertitude est plus faible au sein des résultats ce qui confirme une plus grande uniformité. Pour les trois répétitions de l'échantillon 20 %Ni/5 h/400 °C (essais 5 à 7), les résultats sont répétables. Les pourcentages de Ni sont très près l'un de l'autre. Les incertitudes s'entrecoupent. Il y a alors un recouvrement entre les valeurs. De plus, il est possible de voir que ces conditions donnent un pourcentage plus près de celui théorique attendu (20 %). Les plus grands écarts sont visibles avec les échantillons comportant un pourcentage en Ni de 30 % (le plus élevé). La différence est marquée entre les échantillons calcinés à 300 °C et ceux à 500 °C. Les pourcentages sont plus près du 20 % que du 30 % pour les essais calcinés à 300 °C et plus près du 40 % pour ceux à 500 °C. L'influence de la température semble plus importante sur les pourcentages en N et O. Leur teneur chute drastiquement pour les essais calcinés à 500 °C. La pyrolyse des supports imprégnés à cette température permet une plus grande libération d'eau et de nitrates donc une diminution en éléments O (pour l'eau et les nitrates) et en N (pour les nitrates). La MEB couplée avec l'analyse EDX confirme dans le cas de ce projet, le dépôt du Ni sur le biochar. Cette déposition a aussi été confirmée avec le fer sur un support de biochar pour la catalyse de la réaction de reformage à la vapeur du toluène [74, 75]. Le Ni ne se lie pas au support carboné, mais il se dépose à la surface et dans la porosité du support. Les résultats obtenus par les analyses BET le prouvent également, car plus le dépôt en nickel est important, plus la surface spécifique et le volume poreux diminuent.

Tableau 23 : Composition des biochars imprégnés avec différentes teneurs en nickel (deuxième méthode d'imprégnation) obtenue par l'analyse EDX*

| Essai | Balayage du Ni en surface (% mt) | Moy Ni (% mt) | Moy points précis en Ni (% mt) | N (% mt) | Moy N (%) | O (% mt) | Moy O (% mt) |
|------------------------|----------------------------------|---------------|--------------------------------|----------|-------------|----------|--------------|
| 0- BC4 | 0,0 | 0,0 ± 0,0 | 0,01 ± 0,03 | 0,0 | 0,0 ± 0,0 | 8,6 | 8,6 ± 0,3 |
| | 0,0 | | | 0,0 | | 8,4 | |
| | 0,0 | | | 0,0 | | 8,9 | |
| 1-non calciné | 4,8 | 6 ± 2 | 9 ± 8 | 2,4 | 2,9 ± 0,7 | 17,5 | 18 ± 1 |
| | 7,2 | | | 3,4 | | 19,1 | |
| 1- 10 %/4 h/300 °C | 10,1 | 8 ± 3 | 14 ± 11 | 0,6 | 0,6 ± 0,4 | 12,2 | 13 ± 1 |
| | 7,7 | | | 0,9 | | 12,4 | |
| | 5,1 | | | 0,2 | | 14,1 | |
| 2- 10 %/4 h/500 °C | 9,3 | 13 ± 4 | 14 ± 10 | 0,0 | 0,1 ± 0,2 | 7,6 | 7,7 ± 0,5 |
| | 16,9 | | | 0,4 | | 8,2 | |
| | 12,0 | | | 0,0 | | 7,2 | |
| 3- 10 %/6 h/300 °C | 7,4 | 9 ± 1 | 14 ± 11 | 1,6 | 1,9 ± 0,2 | 14,7 | 14,9 ± 0,4 |
| | 8,6 | | | 2,0 | | 14,6 | |
| | 10,3 | | | 2,0 | | 15,3 | |
| 4- 10 %/6 h/500 °C | 11,7 | 10 ± 2 | 12 ± 12 | 0,3 | 0,3 ± 0,2 | 8,3 | 8,8 ± 0,7 |
| | 10,2 | | | 0,5 | | 8,6 | |
| | 8,6 | | | 0,2 | | 9,6 | |
| 5- 20 %/5 h/400 °C (1) | 23,6 | 19 ± 4 | 22 ± 20 | 0,1 | 0,1 ± 0,1 | 8,1 | 11 ± 3 |
| | 15,0 | | | 0,0 | | 12,9 | |
| | 17,6 | | | 0,2 | | 12,3 | |
| 6- 20 %/5 h/400 °C (2) | 19,0 | 17 ± 2 | 23 ± 22 | 0,2 | 0,2 ± 0,1 | 13,1 | 13,6 ± 0,8 |
| | 15,2 | | | 0,3 | | 14,5 | |
| | 16,4 | | | 0,1 | | 13,3 | |
| 7- 20 %/5 h/400 °C (3) | 20,3 | 19 ± 1 | 20 ± 15 | 0,5 | 0,4 ± 0,1 | 12,6 | 13,4 ± 0,7 |
| | 17,7 | | | 0,3 | | 14,0 | |
| | 18,0 | | | 0,3 | | 13,5 | |
| 8- 30 %/4 h/300 °C | 22,9 | 22 ± 1 | 29 ± 19 | 3,6 | 4,4 ± 0,8 | 19,7 | 22 ± 2 |
| | 20,9 | | | 4,6 | | 23,4 | |
| | 22,1 | | | 5,1 | | 24,2 | |
| 9- 30 %/4 h/500 °C | 36,3 | 38 ± 2 | 44 ± 28 | 0,2 | 0,2 ± 0,0 | 3,7 | 3,3 ± 0,3 |
| | 40,1 | | | 0,2 | | 3,1 | |
| | 39,0 | | | 0,2 | | 3,1 | |
| 10- 30 %/6 h/300 °C | 22,6 | 21,7 ± 0,8 | 29 ± 23 | 3,4 | 3,8 ± 0,5 | 19,9 | 21 ± 2 |
| | 21,3 | | | 3,6 | | 19,5 | |
| | 21,1 | | | 4,4 | | 22,7 | |
| 11- 30 %/6 h/500 °C | 34,7 | 36 ± 2 | 41 ± 28 | 0,2 | 0,23 ± 0,06 | 4,1 | 3,9 ± 0,3 |
| | 38,3 | | | 0,3 | | 3,6 | |
| | 33,9 | | | 0,2 | | 4,0 | |

*Moy = Moyenne

4.3.4 Morphologie de surface des essais imprégnés au nickel

Le nickel est représenté sur les images microscopiques par les particules blanches de petite taille (figure 37). Les images ont été réalisées en électrons rétrodiffusés (*Backscattered Electron*) (*BSE*) pour mettre en évidence les particules métalliques de nickel par rapport au support carboné (figure 36). La première image de la microscopie MEB (BC4-Cal) montre qu'il n'y a pas de Ni dispersé par rapport aux autres images des essais 1 à 11. Cela confirme qu'il y a bel et bien une différence avant et après l'imprégnation. Pour les essais 1 à 4 avec un pourcentage initial de 10 % en Ni, la dispersion n'est pas uniforme. Cela est aussi visible sur les résultats EDX (tableau 22). La composition en surface a des pourcentages différents lorsque l'emplacement de l'analyse est changé. Le nickel est visuellement moins présent pour l'essai 1 par rapport aux essais 2 à 4. Les essais 5 à 7 ont les répartitions du nickel les plus uniformes. Les particules semblent également plus petites (moins d'amas) et mieux organisées au sein de l'échantillon. Les images pour ces triplicatas sont répétables. Il est possible aussi de constater qu'il y a la présence plus importante de nickel par rapport aux quatre premiers essais ce qui confirme un pourcentage plus élevé en Ni qui a aussi été constaté sur les analyses EDX (tableau 23). Les essais 8 à 11 ont davantage d'agrégats de particules sphériques de Ni. Le Ni semble être dispersé en amas avec une plus faible uniformité que les essais 5 à 7. Cela confirme les résultats EDX où les pourcentages en Ni pouvait être très élevés à certains endroits sur l'échantillon. L'essai 9 est celui avec la présence la plus élevée de particules de nickel. Cela est aussi visible en EDX pour cet échantillon avec la teneur la plus élevée de $38 \pm 2\%$ mt. De façon générale, plus le pourcentage en Ni ajouté est élevé, plus le nombre d'agrégats et de particules est élevé en surface de l'échantillon. Les particules métalliques se propagent le long du sommet du support carboné.

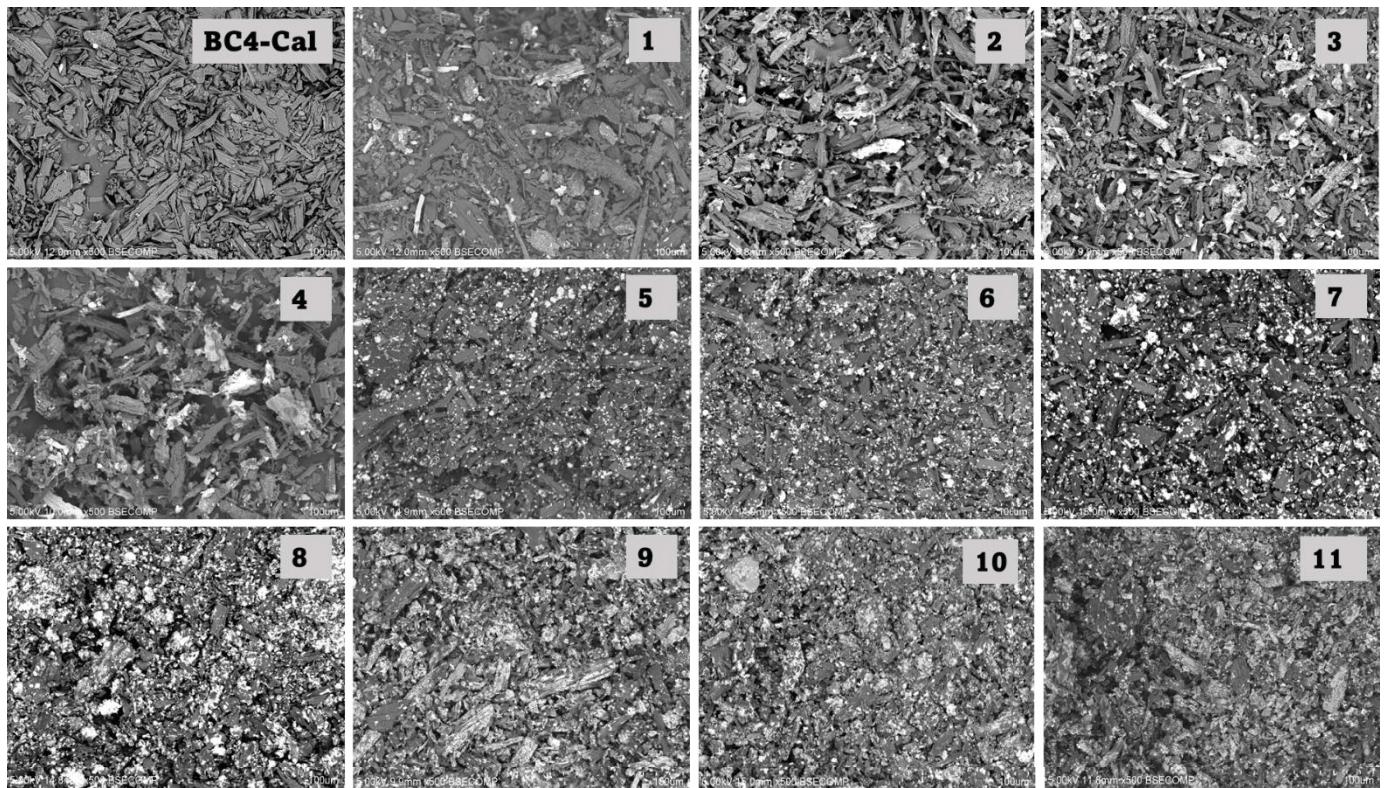


Figure 36 Images MEB des essais 1 à 11 imprégnés au Ni et de l'échantillon de départ BC4-Cal (5,00 kV, 500x, BSE)



Figure 37 Particule de nickel sphérique vu sur l'essai 7 (20 % Ni)

4.3.5 Pertes et rendements

Le tableau 24 montre que les pertes sont plus importantes pour les essais calcinés à 500 °C par rapport aux pertes attendues. Ces pertes sont moins importantes pour ceux calcinés à 300 °C. Lorsque les ratios *Perte totale/Perte attendue* sont inférieurs à 1, ceci indique qu'il reste de la matière non calcinée donc possiblement des nitrates du sel précurseur de nickel. L'essai 3 a un ratio

de 1,00 donc il a eu autant de perte que celle qui était attendue. Cependant, lorsque ce résultat est comparé avec les compositions élémentaires obtenues en EDX, il est possible de voir que les pourcentages en oxygène et en azote sont plus élevés que pour le BC4 de départ. Des traces du sel précurseur seraient encore visibles dans le catalyseur final. Les pertes sont aussi possibles au niveau des manipulations, car le biochar est une matière fine et légère qui se répand facilement au moindre courant d'air. Le transfert est alors ardu d'une vaisselle à une autre. Le biochar est une poudre pulvérulente et très statique sur les parois de n'importe quel contenant en verre et en plastique.

Tableau 24 : Ratios obtenus des pourcentages de pertes totales après calcination et des pourcentages de pertes attendues pour chaque essai

| Essai | Perte attendue (%) | Perte totale (%) | Écart (%) | Ratio* |
|-------|--------------------|------------------|-----------|--------|
| 1 | 28,438 | 27,463 | 0,975 | 0,97 |
| 2 | 28,438 | 34,317 | -5,879 | 1,21 |
| 3 | 28,459 | 28,439 | 0,020 | 1,00 |
| 4 | 28,459 | 38,590 | -10,131 | 1,36 |
| 5 | 44,247 | 54,984 | -10,737 | 1,24 |
| 6 | 44,269 | 51,865 | -7,595 | 1,17 |
| 7 | 44,318 | 51,915 | -7,597 | 1,17 |
| 8 | 54,370 | 51,368 | 3,002 | 0,94 |
| 9 | 54,370 | 73,766 | -19,396 | 1,36 |
| 10 | 54,345 | 44,334 | 10,011 | 0,82 |
| 11 | 54,345 | 69,594 | -15,249 | 1,28 |

--- Essai calciné à 300°C, --- Essai calciné à 400°C, --- Essai calciné à 500°C
 * Ratio : Perte totale (%) / Perte attendue (%)

4.3.6 Résultats tirés de l'analyse statistique du plan expérimental de JMP

4.3.6.1 Diagrammes de Pareto sur le plan expérimental

Les diagrammes de Pareto (diagrammes par colonne) montrent l'importance de chaque paramètre analysé dans le plan expérimental. La hauteur des bandes est proportionnelle à l'importance de chaque paramètre. L'analyse de Pareto est aussi appelée la loi 80/20. 80 % des effets sont le produit de 20 % des causes. Dans la figure 38 (diagramme A), il est possible de voir que les deux paramètres qui sont responsables de 80 % des effets sur la surface spécifique sont la teneur en nickel et la température de calcination. Le croisement des effets du paramètre teneur en nickel et température de calcination est responsable de 21 % de la valeur finale de la surface spécifique. Le

temps d'imprégnation a peu d'influence sur la surface spécifique contrairement à la teneur en nickel qui est responsable de plus de 50 % des effets sur la surface spécifique. Pour la teneur en nickel finale (diagramme B), le paramètre qui se démarque des autres est la teneur en nickel. Cela était attendu puisque plus la teneur en nickel est élevée lors de l'imprégnation des essais, plus la teneur obtenue par analyses EDX est élevée. Pour le ratio des pertes obtenues sur les pertes attendues (diagramme C), le paramètre qui est responsable de plus de 60 % des effets est la température de calcination. Pour la teneur en oxygène finale (diagramme D), les deux paramètres qui représentent 80 % des effets sont la température de calcination et le croisement des paramètres de la teneur en nickel et de la température de calcination. Somme toute, le temps d'imprégnation est le paramètre qui a le moins d'impact sur les réponses obtenues.

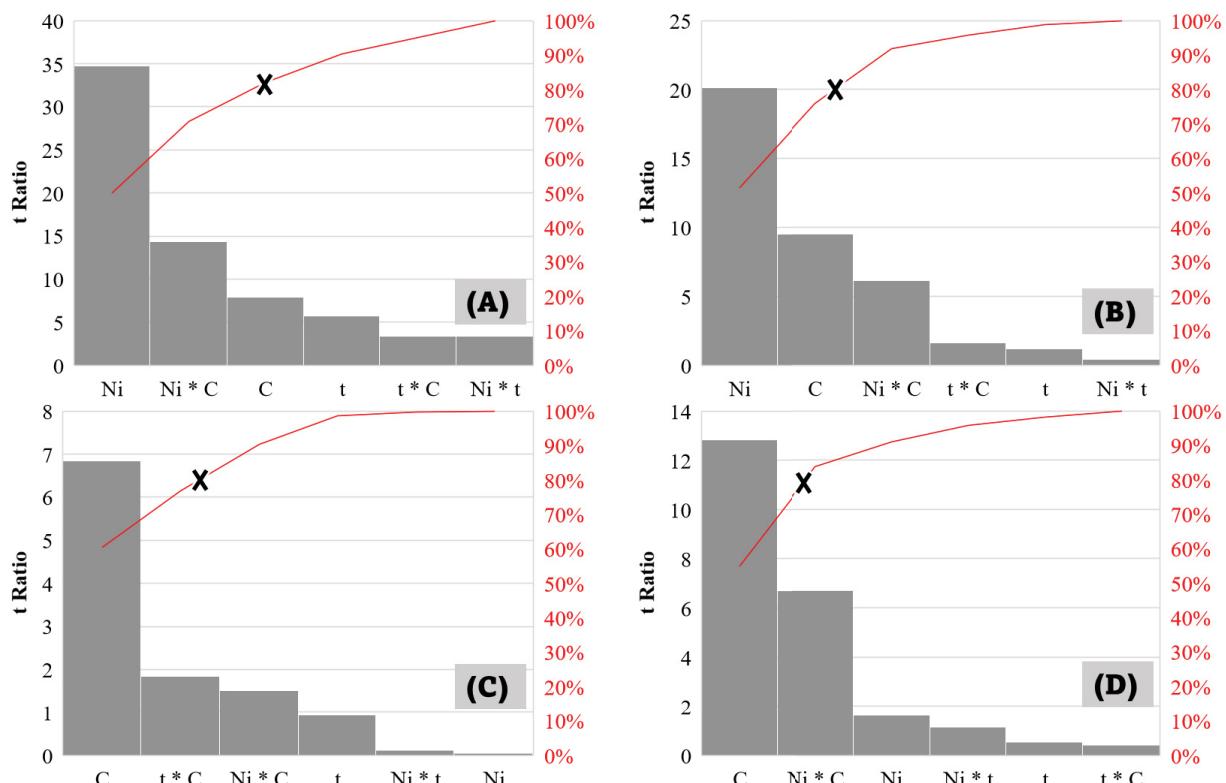


Figure 38 Diagrammes de Pareto pour : surface spécifique (A), teneur en nickel (B), ratio de la teneur en nickel obtenue sur attendue (C) et teneur en oxygène finale (D). Ni : Teneur en nickel, C : Température de calcination, t : temps d'imprégnation. Le * signifie les paramètres qui se croisent ex : Ni * C = croisement entre la teneur en nickel et la température de calcination.

Pour le traitement statistique du modèle choisi, les R^2 sont plus élevés que 0,98 pour la surface spécifique, la teneur en nickel et la teneur en oxygène (tableau 25). Il y a donc une corrélation élevée entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédictes par le plan expérimental de JMP. Les R^2 ajustés sont plus élevés que 0,95 ce qui confirme l'importance du modèle. De plus, le R^2 ajusté élevé de ces trois paramètres montre que le modèle explique plus de 99 %, 98,2 % et 95,4 % de la variabilité de la réponse pour la surface spécifique, la teneur en nickel et la teneur en oxygène. Cela est excellent pour une analyse statistique. Pour le ratio teneur en nickel obtenue sur attendue, le R^2 ajusté est plus faible avec 82,2 %. Le modèle explique plus de 82,6 % de la variabilité de la réponse. Il est moins élevé que pour les autres facteurs, mais cela est suffisant. La qualité de l'ajustement est également illustrée par l'erreur totale de l'ajustement, qui est la somme de l'erreur pure et du défaut d'ajustement. L'erreur pure est de 30,10 et le défaut d'ajustement est de 58,44 pour la surface spécifique ce qui est plutôt faible. L'erreur totale est de 88,54. La variabilité pour ces réponses de surface spécifique peut être considérée comme faible. Pour la teneur en nickel, l'erreur pure est de 2,24 et le défaut d'ajustement est de 5,35. L'erreur totale est alors de 7,59. La variabilité est bonne. L'erreur pure est de 0,006 et le défaut d'ajustement est de 0,024 pour le ratio teneur en nickel obtenue sur attendue. L'erreur totale est faible avec 0,030 ce qui montre une variabilité faible dans les ratios de teneur en nickel. L'erreur pure pour la teneur en oxygène est de 3,88 et le défaut d'ajustement est de 2,90 ce qui donne une erreur totale de 3,88. La variabilité est plus élevée que pour les autres réponses.

Le modèle est répétable. Cela est démontré par les écarts-types relatifs obtenus avec l'essai testé en triplicata (essais 5 à 7). Pour la teneur en oxygène, l'écart-type est plus élevé, mais ce résultat était attendu puisque la teneur en oxygène pouvait varier considérablement au sein d'un même échantillon. La bonne répétabilité notamment sur les résultats de surface spécifique permet de confirmer la reproductibilité du modèle employé. Des essais avec des conditions expérimentales différentes (teneur en Ni, température de calcination) pourraient être ajoutés dans la suite de ce projet et contribuer de façon significative aux résultats déjà obtenus. Les moyennes des réponses obtenues pour l'ensemble des résultats des onze essais sont de $541 \text{ m}^2/\text{g}$ pour la surface spécifique, 19 % pour la teneur en nickel, 0,96 pour le ratio de la teneur en nickel obtenue sur celle attendue et 12 % pour la teneur en oxygène du catalyseur final.

Tableau 25 : Paramètres tirés du plan expérimental réalisé sur le logiciel JMP en fonction des réponses obtenues

| Paramètre | Surface spécifique | Teneur en nickel | Ratio teneur en nickel obtenue sur attendue | Teneur en oxygène |
|--|-----------------------|------------------|---|-------------------|
| R ² | 0,997 | 0,993 | 0,930 | 0,982 |
| R ² ajusté | 0,993 | 0,982 | 0,826 | 0,954 |
| Défaut d'ajustement (<i>Lack of fit</i>) | 58,44 | 5,35 | 0,024 | 2,90 |
| Erreur pure | 30,10 | 2,24 | 0,006 | 3,88 |
| Erreur totale | 88,54 | 7,59 | 0,030 | 6,77 |
| Moyenne des réponses | 541 m ² /g | 19 % | 0,96 | 12 % |
| Répétabilité du modèle (écart-type relatif) (%) ^a | 0,7 | 5,9 | 5,9 | 11,0 |

^aUn essai a été réalisé en triplicata et correspond aux essais #5 à # 7.

5 Conclusions

Ce mémoire traite de l'étude de différentes méthodes d'activation des biochars provenant de la pyrolyse de résidus d'écorces québécoises. Il traite également de l'optimisation de la méthode d'imprégnation du nickel afin d'obtenir un catalyseur biochar-nickel ayant des propriétés intéressantes (surface spécifique et volume poreux) à la catalyse de la réaction d'hydrogénéation.

Dans un premier temps, des méthodes d'activation thermiques combinées à des traitements chimiques ont été développées, évaluées et comparées (l'acidification, l'alcalinisation et l'alcalinisation couplée avec une acidification). Treize méthodes faisant partie de six catégories ont été réalisées : thermique, alcalinisation avec l'hydroxyde de potassium, acidification avec l'acide nitrique, alcalinisation avec l'hydroxyde de potassium couplé avec une acidification avec HNO_3 , alcalinisation avec le carbonate de potassium et alcalinisation à l'aide d'un mélange des deux alcalins. Ceci a permis de déterminer la méthode d'activation procurant la surface spécifique et le volume poreux les plus élevés chez les supports de biochar. Les activations chimiques ont donné des résultats de propriétés poreuses supérieurs et il a été montré que seule une activation thermique n'est pas suffisante. Le support qui a eu une surface spécifique et un volume poreux les plus élevés est le biochar activé avec une alcalinisation à l'hydroxyde de potassium (5 M) suivi d'une acidification à l'acide nitrique 30 %. Celui calciné après l'alcalinisation et avant l'acidification avait une surface spécifique beaucoup plus élevée. Le résultat passait de 383 à 817 m^2/g . Le volume total des pores s'élevait de 0,177 à 0,392 cm^3/g . La calcination est alors une étape primordiale à l'élévation de la surface spécifique au sein du matériau carboné. Somme toute, les alcalinisations permettaient d'augmenter davantage la surface spécifique et le volume poreux que l'acidification pour des concentrations définies.

Dans un second temps, le support activé ayant la plus grande surface spécifique et le plus grand volume poreux a été imprégné dans une solution aqueuse de nitrate de nickel. L'imprégnation comportait une récupération du catalyseur par filtration sous-vide comme retrouvé dans la littérature. Or, les analyses MEB-EDX ont démontré l'absence de nickel sur les catalyseurs finaux. Une optimisation de la méthode d'imprégnation a dû être réalisée pour pallier ce problème rencontré.

Dans un troisième temps, une optimisation de la méthode d'imprégnation au nickel a été réalisée. Différentes quantités de nickel, différentes températures de calcination et différents temps d'imprégnation ont été testés avec le support activé BC4-Cal. L'optimisation de la méthode d'imprégnation permettait de produire un catalyseur biochar-nickel ayant des propriétés potentiellement intéressantes pour catalyser la réaction d'hydrogénéation d'une biohuile issue d'une pyrolyse de résidus de biomasse. Le support BC4-Cal a été celui avec la surface spécifique et le volume poreux les plus élevés. Plus le pourcentage de nickel imprégné est élevé, plus la surface spécifique diminue. Le volume poreux diminue également. Plus la température de calcination est élevée, plus la surface spécifique et le volume poreux le sont également. Les résultats MEB-EDX ont démontré que les essais qui ont 20 % de nickel avec un temps d'imprégnation de cinq heures et une température de calcination de 400°C ont une meilleure dispersion générale du nickel au sein du support tout en montrant une bonne répétabilité. Le plan expérimental a permis de mettre en évidence l'importance de la température de calcination et de la teneur en nickel sur la valeur de la surface spécifique, de la teneur en nickel finale et le ratio de la teneur en nickel obtenue sur celle attendue. Le temps d'imprégnation a eu très peu d'impact sur les résultats.

Pour finir, les biochars dérivés de la pyrolyse de résidus d'écorces québécoises se sont avérés des matériaux pertinents à étudier avec leur bonne capacité à être activés et leur réactivité face aux différents agents d'activation. Les catalyseurs Ni/BC fabriqués dans le cadre de cette maîtrise ont des propriétés prometteuses qui pourraient servir dans la catalyse de la réaction d'hydrogénéation de la biohuile. En utilisant ce biochar activé issu de déchets de la biomasse à des fins de supports pour catalyseurs, un aspect de chimie verte est mis de l'avant tout en donnant un caractère innovant au monde des catalyseurs et à l'industrie des biocarburants. En fait, un catalyseur de faible coût, de source abondante et durable pourrait être intéressant à impliquer dans une réaction qui utilise habituellement des catalyseurs métalliques de platine et d'or. Leur pouvoir catalytique pourra être testé en continuité de ce projet. La biohuile est un composé complexe. On y retrouve plusieurs composés modèles de la lignine, dont le gaïacol. La suite de ces travaux consisterait à tester les catalyseurs préparés dans une réaction d'hydrogénéation sur le composé modèle gaïacol et évaluer leur capacité catalytique dans des conditions prédéfinies en comparant avec la même réaction sans catalyseur. Il serait également pertinent de tester la performance catalytique des catalyseurs sur des composés plus complexes que l'on retrouve dans la lignine comme le dimère éther de guaiacylglycérol- β -guaiacyl. Finalement, la performance du catalyseur Ni/BC ayant

obtenu la meilleure performance catalytique de la réaction d'hydrogénéation sur le gaïacol et le dimère avec celle d'autres catalyseurs commerciaux et/ou publiés pourrait être comparée pour évaluer l'attractif économique.

RÉFÉRENCES

- [1] GOUVERNEMENT DU CANADA, Faits sur le charbon, 2020.
- [2] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke. 2015. « Recent advances in utilization of biochar ». *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. vol. 42, pp. 1055-1064.
- [3] A.B. Dongil, I.T. Ghompson, R. García, J.L.G. Fierro, N. Escalona. 2016. « Hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/carbon catalysts: effect of the support and Ni loading ». *RSC Advances*. vol. 6, no. 4, pp. 2611-2623.
- [4] W.J. Liu, H. Jiang, H.Q. Yu. 2015. « Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material ». *Chemical reviews*. vol. 115, no. 22, pp. 12251-12285.
- [5] J. Chen, M. Wang, S. Wang, X. Li. 2018. « Hydrogen production via steam reforming of acetic acid over biochar-supported nickel catalysts ». *International Journal of Hydrogen Energy*. vol. 43, no. 39, pp. 18160-18168.
- [6] C. Di Stasi, G. Greco, R.L.S. Canevesi, M.T. Izquierdo, V. Fierro, A. Celzard, B. González, J.J. Manyà. 2021. « Influence of activation conditions on textural properties and performance of activated biochars for pyrolysis vapors upgrading ». *Fuel*. vol. 289, pp. 119759.
- [7] L. Zhu, N. Zhao, L. Tong, Y. Lv. 2018. « Structural and adsorption characteristics of potassium carbonate activated biochar ». *RSC Advances*. vol. 8, no. 37, pp. 21012-21019.
- [8] IBUTec, Catalyseurs et supports de catalyseur, 2020.
- [9] UNESCO, Les douze principes de la chimie verte, UNESCO, Sciences fondamentales et sciences de l'ingénieur, 2021.
- [10] J.P.A. Ferreira, I. Miranda, V.B. Sousa, H. Pereira. 2018. « Chemical composition of barks from *Quercus faginea* trees and characterization of their lipophilic and polar extracts ». *PLoS one*. vol. 13, no. 5, pp. 1-18.
- [11] S. Cardoso, J. Ferreira, I. Miranda, H. Pereira. 2018. « Age Variation of Douglas-Fir Bark Chemical Composition ». *Journal of Wood Chemistry and Technology*. vol. 38, no. 5, pp. 385-396.
- [12] P.B. Kasangana, S. Bhatta, T. Stevanovic. 2020. « Effect of Pre-Extraction on Composition of Residual Liquor Obtained from Catalytic Organosolv Pulping of Sugar Maple Bark ». *Sustainable Chemistry*. vol. 1, no. 1, pp. 23-32.
- [13] V. Dhyani, T. Bhaskar. 2018. « A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass ». *Renewable Energy*. vol. 129, pp. 695-716.
- [14] Association forestière du sud du Québec (AFSQ). 2021. Québec
- [15] C.H. Vane, T.C. Drage, C.E. Snape. 2006. « Bark decay by the white-rot fungus *Lentinula edodes*: Polysaccharide loss, lignin resistance and the unmasking of suberin ». *International Biodeterioration & Biodegradation*. vol. 57, no. 1, pp. 14-23.
- [16] T. Meinsohn. 2019. « Caractérisation des lignines d'érable rouge et d'érable à sucre pour la formulation d'adhésifs ». Mémoire de maîtrise, Québec, Université Laval, pp. 90.
- [17] T.Q. Elsa Nunes, Helena Pereira. 1999. « Anatomy and chemical composition of *Pinus pinea* L. bark ». *Annals of Forest Science*. vol. 56, no. 6, pp. 479-484.
- [18] L. Sillero, R. Prado, M.A. Andrés, J. Labidi. 2019. « Characterisation of bark of six species from mixed Atlantic forest ». *Industrial Crops and Products*. vol. 137, pp. 276-284.
- [19] A. Dufour. 2013. « Principes et enjeux de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse ». *CNRS*. vol. LRGP, pp. 1-25.
- [20] D. Pandey, A. Daverey, K. Arunachalam. 2020. « Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization ». *Journal of Cleaner Production*. vol. 255, pp. 120267-120276.
- [21] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma, R. Dong. 2017. « An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds ». *Catalysts*. vol. 7, no. 6, pp. 169-191.
- [22] Y.-Y. Wang, L.-L. Ling, H. Jiang. 2016. « Selective hydrogenation of lignin to produce chemical commodities by using a biochar supported Ni-Mo2C catalyst obtained from biomass ». *Green Chemistry*. vol. 18, no. 14, pp. 4032-4041.
- [23] B. Sajjadi, W.-Y. Chen, N.O. Egiebor. 2019. « A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications ». *Reviews in Chemical Engineering*. vol. 35, no. 6, pp. 735-776.
- [24] S.E. Allaire, S.F. Lange. 2013. « Le biochar dans les milieux poreux : Une solution miracle en environnement ? ». *Vecteur Environnement* vol. Sept. 2013.
- [25] Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables. 2018.
- [26] P. Jaeger. 1993. « Préparation de catalyseurs supportés. Preparation of supported catalysts ». *Sciences Géologiques. Bulletin*. vol. 46, no. 1, pp. 281-289.
- [27] V. Pandarus. 2019. « Une nouvelle classe de catalyseurs hétérogènes au palladium et au platine pour la chimie organique de synthèse ». Thèse Génie chimique, Québec, Université Laval, pp. 196.

- [28] R. Rinaldi, F. Schüth. 2009. « Design of solid catalysts for the conversion of biomass ». Energy & Environmental Science. vol. 2, no. 6, pp. 610-626.
- [29] Y. Riadi. 2014. « Catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques ». Thèse, France, École doctorale de santé, sciences biologies et chimie du vivant, pp. 355.
- [30] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto. 2005. Fundamental of Industrial Catalytic Processes. Second Edition. John Wiley & Sons: Hoboken
- [31] S.K. Tanielyan, R.L. Augustine, N. Marin, G. Alvez. 2011. « Anchored Wilkinson Catalyst ». ACS Catalysis. vol. 1, no. 2, pp. 159-169.
- [32] A. ARSENAULT. 2011. « Production et caractérisation de biocatalyseurs insolubles de laccase par l'Action du chitosane comme agent de réticulation ». Mémoire de maîtrise, Sherbrooke Université de Sherbrooke, pp. 94.
- [33] H. Cabana, C. Alexandre, S.N. Agathos, J.P. Jones. 2009. « Immobilization of laccase from the white rot fungus *Coriolopsis polyzona* and use of the immobilized biocatalyst for the continuous elimination of endocrine disrupting chemicals ». Bioresource technology. vol. 100, no. 14, pp. 3447-34458.
- [34] S. Chattopadhyay, R. Sen. 2012. « A comparative performance evaluation of jute and eggshell matrices to immobilize pancreatic lipase ». Process Biochemistry. vol. 47, no. 5, pp. 749-757.
- [35] V.T. Martyn. 2014. Catalyst Handbook. Routledge, 2nd ed. Roca Raton, FL
- [36] J.P. Genet. 2010. « [The palladium, a magic catalyst for the chemists] ». Medecine sciences : M/S. vol. 26, no. 12, pp. 1095-1098.
- [37] X. Wang, S. Zhu, S. Wang, J. Wang, W. Fan, Y. Lv. 2018. « Ni nanoparticles entrapped in nickel phyllosilicate for selective hydrogenation of guaiacol to 2-methoxycyclohexanol ». Applied Catalysis A: General. vol. 568, pp. 231.
- [38] N.M. Julkapli, S. Bagheri. 2016. « Magnesium oxide as a heterogeneous catalyst support ». Reviews in Inorganic Chemistry. vol. 36, no. 1, pp. 1-41.
- [39] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska. 1985. « Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems ». Pure & Applied Chemistry. vol. 57, pp. 603-619.
- [40] H. Lyu, Q. Zhang, B. Shen. 2020. « Application of biochar and its composites in catalysis ». Chemosphere. vol. 240, pp. 124842-124853.
- [41] C. Peiris, O. Nayananthara, C.M. Navarathna, Y. Jayawardhana, S. Nawalage, G. Burk, A.G. Karunanayake, S.B. Madduri, M. Vithanage, M.N. Kaumal, T.E. Mlsna, E.B. Hassan, S. Abeysundara, F. Ferez, S.R. Gunatilake. 2019. « The influence of three acid modifications on the physicochemical characteristics of tea-waste biochar pyrolyzed at different temperatures: a comparative study ». RSC Advances. vol. 9, no. 31, pp. 17612-17622.
- [42] « Structure of Guaiacol ». 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.molinstincts.com/structure/guaiacol-cstr-CT1002106095.html>.
- [43] L. Fan, L. Zhang, Y. Shen, D. Liu, N. Wahab, M.M. Hasan. 2016. « Liquid-phase Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Supported Palladium Catalysts ». Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. vol. 11, no. 3, pp. 355-359.
- [44] Y. Nakagawa, M. Ishikawa, M. Tamura, K. Tomishige. 2014. « Selective production of cyclohexanol and methanol from guaiacol over Ru catalyst combined with MgO ». Green Chem.. vol. 16, no. 4, pp. 2197-2203.
- [45] L. Leng, S. Xu, R. Liu, T. Yu, X. Zhuo, S. Leng, Q. Xiong, H. Huang. 2020. « Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview ». Bioresource technology. vol. 298, pp. 122286-122338.
- [46] R. Chen, X. Zhao, J. Jiao, Y. Li, M. Wei. 2019. « Surface-Modified Biochar with Polydentate Binding Sites for the Removal of Cadmium ». International journal of molecular sciences. vol. 20, no. 7 : 1775.
- [47] A.D. Ballarini, C.G. Ricci, S.R. de Miguel, O.A. Scelza. 2008. « Use of Al₂O₃-SnO₂ as a support of Pt for selective dehydrogenation of light paraffins ». Catalysis Today. vol. 133-135, pp. 28-34.
- [48] N. Guerraf. 2020. Théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) Cours (Master 1: chimie analytique et chimie des matériaux)
- [49] A.E. Ogungbenro, D.V. Quang, K.A. Al-Ali, L.F. Vega, M.R.M. Abu-Zahra. 2020. « Synthesis and characterization of activated carbon from biomass date seeds for carbon dioxide adsorption ». Journal of Environmental Chemical Engineering. vol. 8, no. 5, pp. 104257-104264.
- [50] R. Azargohar, A.K. Dalai. 2006. « Biochar As a Precursor of Activated Carbon ». Applied Biochemistry and Biotechnology. vol. 129-132.
- [51] C. Quan, H. Wang, N. Gao. 2020. « Development of activated biochar supported Ni catalyst for enhancing toluene steam reforming ». International Journal of Energy Research. vol. 44, no. 7, pp. 5749-5764.
- [52] Q. Huang, S. Song, Z. Chen, B. Hu, J. Chen, X. Wang. 2019. « Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review ». Biochar. vol. 1, no. 1, pp. 45-73.

- [53] Z. Peng, X. Liu, H. Chen, Q. Liu, J. Tang. 2019. « Characterization of ultraviolet-modified biochar from different feedstocks for enhanced removal of hexavalent chromium from water ». *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*. vol. 79, no. 9, pp. 1705-1716.
- [54] J. Wang, S. Kaskel. 2012. « KOH activation of carbon-based materials for energy storage ». *Journal of Materials Chemistry*. vol. 22, no. 45, pp. 23710-23726.
- [55] A.-N.A. El-Hendawy. 2003. « Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon ». *Carbon*. vol. 41, no. 4, pp. 713-722.
- [56] Y. Wang, Y. Shao, L. Zhang, S. Zhang, Y. Wang, J. Xiang, S. Hu, G. Hu, X. Hu. 2021. « Co-presence of hydrophilic and hydrophobic sites in Ni/biochar catalyst for enhancing the hydrogenation activity ». *Fuel*. vol. 293, pp. 120426-120436.
- [57] T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh. 1993. « Production and adsorption characteristics of MAXSORB: high-surface-area active carbon ». *Gas Separation & Purification* vol. 7, no. 4, pp. 241-245.
- [58] T.-T. Mai, D.-L. Vu, D.-C. Huynh, N.-L. Wu, A.-T. Le. 2019. « Cost-effective porous carbon materials synthesized by carbonizing rice husk and K₂CO₃ activation and their application for lithium-sulfur batteries ». *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. vol. 4, no. 2, pp. 223-229.
- [59] A.M. Dehkhoda, A.H. West, N. Ellis. 2010. « Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production ». *Applied Catalysis A: General*. vol. 382, pp. 197-204.
- [60] J. Qu, Y. Wang, X. Tian, Z. Jiang, F. Deng, Y. Tao, Q. Jiang, L. Wang, Y. Zhang. 2021. « KOH-activated porous biochar with high specific surface area for adsorptive removal of chromium (VI) and naphthalene from water: Affecting factors, mechanisms and reusability exploration ». *Journal of hazardous materials*. vol. 401, pp. 123292-12334.
- [61] P. Pinij, N. Tippayawong, Y. Chimupala, S. Chaiklangmuang. 2021. « Performances of functional groups and KOH-transformation in corn stover waste through catalytic pyrolysis ». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. vol. 157, pp. 105234-105249.
- [62] C. Vollhardt, N. E.Schore. 2015. *Traité de chimie organique*. 6e édition, DeBoeck Université. Bruxelles
- [63] L. Yang, K. Seshan, Y. Li. 2017. « A review on thermal chemical reactions of lignin model compounds ». *Catalysis Today*. vol. 298, pp. 276-297.
- [64] A.L. Jongerius, R. Jastrzebski, P.C.A. Bruijnincx, B.M. Weckhuysen. 2012. « CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates ». *Journal of Catalysis*. vol. 285, no. 1, pp. 315-323.
- [65] G.T. Neumann, B.R. Pimentel, D.J. Rensel, J.C. Hicks. 2014. « Correlating lignin structure to aromatic products in the catalytic fast pyrolysis of lignin model compounds containing β-O-4 linkages ». *Catal. Sci. Technol.* vol. 4, no. 11, pp. 3953-3963.
- [66] M.J. O'Neil. 2021. *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 15th Editon, NJ: Merck. Whitehouse Station, NJ : Merck Research Laboratories
- [67] « Reagents: Volumetric Solutions ». 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.uspnf.com/>.
- [68] A.M. Dehkhoda, E. Gyenge, N. Ellis. 2016. « A novel method to tailor the porous structure of KOH-activated biochar and its application in capacitive deionization and energy storage ». *Biomass and Bioenergy*. vol. 87, pp. 107-121.
- [69] I. Okman, S. Karagöz, T. Tay, M. Erdem. 2014. « Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide ». *Applied Surface Science*. vol. 293, pp. 138-142.
- [70] R.O. Arazo, M.D.G. de Luna, S.C. Capareda. 2017. « Assessing biodiesel production from sewage sludge-derived bio-oil ». *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. vol. 10, pp. 189-196.
- [71] A.L. Ido, M.D.G. de Luna, D.C. Ong, S.C. Capareda. 2019. « Upgrading of *Scenedesmus obliquus* oil to high-quality liquid-phase biofuel by nickel-impregnated biochar catalyst ». *Journal of Cleaner Production*. vol. 209, pp. 1052-1060.
- [72] J.M. Rafi, A. Rajashekhar, M. Srinivas, B.V.S.K. Rao, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah. 2015. « Esterification of glycerol over a solid acid biochar catalyst derived from waste biomass ». *RSC Advances*. vol. 5, no. 55, pp. 44550-44556.
- [73] N. Prakongkep, R.J. Gilkes, W. Wiriaykitnateekul, A. Duangchan, T. Darunsontaya. 2013. « The Effects of Pyrolysis Conditions on the Chemical and Physical Properties of Rice Husk Biochar ». *International Journal of Material Science (IJMSCI)*. vol. 3, no. 3, pp. 97-103.
- [74] J.R. Kastner, S. Mani, A. Juneja. 2015. « Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar ». *Fuel Processing Technology*. vol. 130, pp. 31-37.
- [75] A. Kumar, J. Kumar, T. Bhaskar. 2020. « High surface area biochar from *Sargassum tenerimum* as potential catalyst support for selective phenol hydrogenation ». *Environmental research*. vol. 186, pp. 109533-109542.