

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

UTILISATION DES ULTRASONS EN POST-TRAITEMENT DES
BIOHUILES PYROLYTIQUES, EFFETS SUR LEUR COMPOSITION
ET CALORIMÉTRIE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA

MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
LOÏCK PICHON

JANVIER 2020

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.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATERIAUX
LIGNOCELLULOSSIQUES (Msc. A.)

Programme offert par l'Université du QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

UTILISATION DES ULTRASONS EN POST-TRAITEMENT DES BIOHUILES
PYROLYTIQUES, EFFETS SUR LEUR COMPOSITION ET CALORIMÉTRIEPAR
LOICK PICHON**Cette maitrise a été dirigée par :**

Éric Loranger, Ph.D., ing.

UQTR

Directeur de recherche, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jury d'évaluation du mémoire :

Simon Barnabé, Ph.D.

UQTR

Prénom et nom, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Mathieu Drouin, Ph.D.

INRS

Prénom et nom, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Avant-propos

Depuis quelques années, tous les jours on entend parler dans les médias de records de températures, de périodes caniculaires, de sécheresses ou d'incendies monumentaux. Souvent, la population aime bien tenir pour responsable une cause : Le réchauffement climatique. Mais sans oublier qu'il est provoqué, en grande partie par nous, les Humains, avec nos activités industrielles et agricoles toujours plus importantes. La communauté scientifique doit donc jouer un rôle, afin de laisser un avenir plus certain pour les futures générations. C'est pourquoi les travaux de recherche sur les énergies renouvelables me semblent constituer un des enjeux majeurs. Utilisée dans le transport, dans l'industrie ou même dans notre maison, tous les jours la population dépend de l'énergie produite par son pays. Venant de France, où cette dernière est générée majoritairement par le nucléaire, je voulais découvrir un endroit où l'exploitation de ses ressources énergétiques semblait « plus propre ». C'est pourquoi j'ai décidé d'effectuer ma maîtrise au Québec (Canada) dans un domaine spécifique où la biomasse est utilisée à des fins énergétiques. L'emploi de cette ressource renouvelable à la place de pétrole fossile peut probablement constituer le début d'une action concrète, toujours dans l'optique de participer et aider à résoudre une partie des défis auxquels nous sommes confrontés. J'ai donc commencé mes recherches de maîtrise en septembre 2018 sur l'utilisation de la pyrolyse pour produire, à partir de biomasse lignocellulosique, un biocombustible : la biohuile pyrolytique, puis trouver des moyens pour l'améliorer. Dès le début, je me suis mis en tête que je pouvais, à ma petite échelle, participer à l'élaboration de solutions pour un avenir meilleur. Mais je ne m'étais jamais rendu compte de l'étendue du travail à accomplir. Un évènement m'a fait beaucoup réfléchir et ouvrir les yeux. En effet, j'ai eu la chance de prendre part à une école d'été sur les énergies renouvelables au Sénégal durant le mois de juillet 2019. Dans ce pays de l'Afrique de l'Ouest, je me suis rendu compte à quel point la question du développement durable devrait susciter plus d'intérêts pour l'ensemble de la population mondiale des nations riches ou émergentes. La montagne de déchets plastiques, la pollution des voitures vieillissantes représente des calvaires pour la planète. En revenant au Québec, ma motivation se trouvait encore plus forte pour faire avancer mon projet et donc participer, et devenir acteur, de « La » future révolution écologique.

Remerciements

Mes premiers remerciements reviennent au professeur Eric Loranger qui m'a permis d'intégrer son laboratoire de recherche. Sa confiance, sa disponibilité et son soutien sans failles ont rendu possible le bon déroulement de mon projet de maîtrise. Au sein de son équipe, j'en ai appris beaucoup sur la recherche universitaire et bien plus dans le domaine de la valorisation de la biomasse à des fins énergétique.

Je tiens également à souligner l'aide fourni par M. David Myja (Ph.D.). Avant mon arrivée au Québec et tout le long de mes recherches, son regard critique et plus expérimenté m'a permis de progresser grandement sur mon projet. Sa réactivité et sa volonté d'aider font partie des valeurs que je respecte totalement, un grand merci pour son soutien.

Je remercie également Estelle Léonard pour le suivi lors de ce projet de recherche, malgré la distance et le décalage horaire entre le Québec et la France qui ne rend pas toujours la communication facile.

Je ne pourrai omettre de remercier l'ensemble des membres de l'Institut d'Innovation en Écomatériaux Écoproduits et Écoénergies (I2E3) qui m'ont accompagné lors de mes recherches. Je les remercie pour leur sourire quotidien et leurs précieux conseils. Je tiens à grandement remercier Mme Isabelle Boulan qui s'est toujours montrée disponible et aidante quand des problèmes techniques me ralentissaient et quand de petites choses devaient être réparées.

Je souhaite remercier la totalité des étudiants en générale que j'ai pu côtoyer et avec qui j'ai passé du bon temps. Les moments de détente partagés ensemble m'ont permis de découvrir le Canada et de mener dans les meilleures conditions autant ma vie sociale que ma vie d'étudiant. Et comment ne pas oublier de remercier ma famille et plus particulièrement mes parents qui ont toujours été présents. Leur soutien m'a permis de repousser mes limites et accomplir tous mes objectifs.

Janvier 2020

Résumé

L'industrie papetière canadienne connaît depuis de nombreuses années une baisse non négligeable de sa part de marché. Cette décroissance résulte d'une forte concurrence étrangère. Mais elle vient également de l'évolution technologique. De nos jours, les téléphones intelligents ont remplacé les bons vieux journaux en papier. La demande de la population a changé. La dématérialisation des objets du quotidien est de plus en plus ancrée dans notre mode de vie. Au Canada, et plus particulièrement au Québec, trouver des solutions pour contrer cette baisse de consommation est indispensable. De nombreuses fermetures d'usines papetières ont eu lieu ce qui a par conséquent, rendu disponible une grande quantité de biomasses forestières. Une des propositions consiste à rester dans le domaine traditionnel. Pour cela, un développement de la recherche semble nécessaire pour redonner ses lettres de noblesse à ce produit employé depuis des siècles par nos ancêtres. La première des solutions est de relancer l'industrie avec du papier spécialisé, grâce aux installations déjà présentes sur le territoire, ou en sortant des sentiers battus, en utilisant la biomasse traditionnelle d'une façon différente, non pas pour fabriquer des feuilles ou du carton, mais pour l'exploiter comme une matière première à des fins énergétiques. Plusieurs procédés de conversion thermochimique existent. Parmi eux, la pyrolyse est très étudiée et a un avenir prometteur. En effet, trois produits principaux résultent de cette transformation : le biochar, la biohuile et le biogaz (ou syngas). La biohuile possède le plus grand potentiel des trois pour une utilisation énergétique, elle s'avère intéressante pour servir de biocombustible. Cette dernière est carboneutre, ce qui la rend avantageuse. En effet, la biomasse forestière est renouvelable en quelques dizaines d'années, contrairement au pétrole dont le cycle se compte en millions d'années.

Cependant, l'utilisation de cette biohuile reste difficile à cause de sa forte teneur en eau, de sa viscosité importante et de son effet corrosif élevé. Un traitement doit être appliqué afin d'améliorer ses caractéristiques. Lors de ce projet de recherche, les ultrasons ont été sélectionnés comme technologie de post-traitement pyrolytique. Grâce, à leurs capacités, ils exercent un bon nombre d'actions positives sur les huiles de pyrolyse. Selon la fréquence choisie, on assiste à deux phénomènes bien distincts. D'une part, les effets mécaniques regroupent les molécules suivant leur balance hydrophile ou hydrophobe,

favorisant la séparation de phase. D'autre part, les effets sonochimiques produisent des radicaux libres dans les liquides, ouvrant la porte à de multiples réactions de sonochimie. Ces derniers ont montré leur efficacité lors de travaux précédents, portant sur un prétraitement pyrolytique directement appliqué sur la biomasse.

Ainsi, l'objectif de ce projet de recherche consiste à étudier les effets de différentes fréquences, températures, temps d'expositions et puissances d'ultrasons sur des biohuiles. Le premier défi a été de les caractériser. Pour cela, déterminer leur composition complexe et leur capacité calorifique était une nécessité. Il a ensuite fallu, mettre en place une méthode de traitement des biohuiles en protégeant le matériel ce qui a été un des challenges supplémentaires. En effet, elles n'étaient pas traitées directement dans un bain à ultrasons, mais elles étaient introduites dans un sac en plastique hermétique qui va, certes, exercer une action de protection, mais également modifier les impacts des ultrasons. Pour commencer, ce changement d'effet causé par la présence du sac a été déterminé. Ensuite, différentes conditions ultrasoniques ont été appliquées sur les biohuiles préalablement caractérisées. Le but réside sur l'étude des effets directs de ces ondes acoustiques sur la biohuile ainsi que l'évolution de cette dernière dans le temps. Car en effet, son instabilité freine son développement à plus grande échelle.

Les résultats ont montré que le sac plastique réduit la diffusion de certaines fréquences d'ultrasons. De plus, ce post-traitement pyrolytique a modifié directement la capacité physico-chimique de la biohuile (capacité calorifique, composition). Également, à 170 kHz un effet stabilisant est observé sur une biohuile vieillie. Cependant, les facteurs de temps d'exposition, température de traitement et de puissance ultrasonique n'ont pas eu d'actions significatives. Seul le choix de la fréquence et donc des effets principaux (mécanique ou sonochimique) ont démontré de l'influence. Ces résultats ont fait l'objet d'un premier article de conférence avec comité de lecture présenté sous forme d'affiche lors de la conférence *International Ultrasonic Symposium (IUS)* organisé par *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)* en octobre 2019 à Glasgow, Écosse. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus sur la biohuile vieillie ont été confirmés avec plus de précision et une comparaison avec une biohuile neuve a été faite. Les résultats sur cette biohuile fraîche sont différents. Les ultrasons ont pour effet de ralentir l'évolution

de cette biohuile neuve tandis qu'ils avaient tendance à « rajeunir » la biohuile vieillie grâce à leur action de dépolymérisation. Ces résultats ont été soumis dans le journal *Biomass and Bioenergy* sous forme d'article scientifique, ce dernier est en cours d'évaluation.

Pour conclure, les objectifs ont été atteints lors de cette étude. Une nouvelle méthode de traitement des biohuiles par ultrasons a été mise en place grâce à la technique des sacs. Les modifications d'intensité appliquée, due à la présence de ce dernier, ont également été étudiées. Les effets des ultrasons sur les biohuiles sont différents suivant la biohuile traitée. En effet, lorsque cette dernière est fraîche, les ultrasons ralentissent son vieillissement, tandis que ceux-ci ont un effet rajeunissant sur la biohuile qui a déjà subi un vieillissement préalable.

Dans le futur, il serait intéressant d'étudier à plus long terme les effets des ultrasons sur la biohuile (après 2, 6, 12 mois). Mais également d'élaborer une autre méthode de traitement en se passant des sacs en plastique. De plus, des travaux combinant le traitement par ultrasons directement sur la biomasse en amont de la pyrolyse puis en aval de celle-ci (en traitant la biohuile), seraient intéressants. L'objectif serait de savoir si le double traitement augmenterait le rendement ainsi que la stabilité de la biohuile.

Mots Clés : Biohuile pyrolytique, Post-traitement ultrasonique, calorimétrie, composition chimique, vieillissement

Table des Matières

| | |
|---|------|
| Avant-propos..... | iii |
| Remerciements | iv |
| Résumé..... | v |
| Table des Matières | viii |
| Liste des Figures | xii |
| Liste des Tableaux..... | xiv |
| Liste des Équations | xv |
| Liste des Abréviations..... | xvi |
| Chapitre 1 - Introduction..... | 1 |
| 1.1 Problématique | 1 |
| 1.2 Approche..... | 2 |
| 1.3 Objectifs..... | 2 |
| Chapitre 2 - Revue de la littérature | 3 |
| 2.1 La biomasse lignocellulosique..... | 3 |
| 2.1.1 La cellulose | 3 |
| 2.1.2 Les hémicelluloses..... | 4 |
| 2.1.3 La lignine | 5 |
| 2.1.4 Les matières extractibles..... | 5 |
| 2.2 Transformations thermochimiques de la biomasse lignocellulosique | 6 |
| 2.2.1 La combustion | 6 |
| 2.2.2 La liquéfaction hydrothermale..... | 7 |
| 2.2.3 La gazéification | 8 |
| 2.2.4 La pyrolyse | 10 |
| 2.3 La pyrolyse en détail..... | 10 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.3.1 | Le principe du procédé | 11 |
| 2.3.2 | Les Produits de la pyrolyse..... | 13 |
| 2.3.2.1 | Le biocharbon..... | 13 |
| 2.3.2.2 | Le gaz de synthèses | 14 |
| 2.3.2.3 | Les vapeurs condensables | 14 |
| 2.3.3 | Les biohuiles pyrolytiques | 15 |
| 2.3.3.1 | Caractérisation des biohuiles pyrolytiques..... | 15 |
| 2.3.3.2 | Évolution de la biohuile dans le temps | 16 |
| 2.4 | Les traitements | 16 |
| 2.4.1 | Prétraitements de la biomasse..... | 16 |
| 2.4.1.1 | Prétraitements physiques..... | 17 |
| 2.4.1.2 | Prétraitements chimiques | 18 |
| 2.4.2 | Post-traitements pyrolytiques | 18 |
| 2.4.2.1 | Post-traitements chimiques | 18 |
| 2.4.2.2 | Post-traitements physiques..... | 19 |
| 2.5 | Les ultrasons | 19 |
| 2.5.1 | La découverte et premières utilisations | 19 |
| 2.5.2 | Les généralité sur les ultrasons | 20 |
| 2.5.3 | La cavitation | 21 |
| 2.5.3.1 | Généralités..... | 21 |
| 2.5.3.2 | Formation et implosion des bulles de cavitation | 22 |
| 2.5.4 | Diffusion des bulles de cavitation..... | 24 |
| 2.5.4.1 | Facteurs influencent la diffusion | 24 |
| 2.5.4.2 | Influence du milieu | 24 |
| 2.5.4.3 | Diffusion à travers une surface | 25 |
| 2.5.5 | Applications des ultrasons | 26 |
| 2.5.6 | Les appareillages | 27 |
| 2.6 | Objectifs spécifiques..... | 28 |
| | Chapitre 3 - Méthodes | 29 |
| 3.1 | Optimisation de l'analyse par GC | 29 |
| 3.2 | Analyse de la calorimétrique | 30 |
| | Chapitre 4 - Article scientifique I..... | 32 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1 | Avant-Propos | 32 |
| 4.2 | Résumé..... | 33 |
| 4.3 | Abstract..... | 33 |
| 4.4 | Introduction..... | 34 |
| 4.5 | Experimental section..... | 35 |
| 4.5.1 | Original bio-oil | 35 |
| 4.5.2 | Physico-Chemical characterization of the bio-oil..... | 36 |
| 4.5.3 | Ultrasonic bath and experimental conditions | 36 |
| 4.5.4 | Ultrasonic bath mechanical effect characterization with aluminium foil degradation..... | 37 |
| 4.5.5 | Ultrasonic bath sonochemical effect characterization with weissler's method | 38 |
| 4.6 | Results..... | 38 |
| 4.6.1 | Ultrasonic effect on aluminium foil..... | 38 |
| 4.6.2 | Potassium iodide dosimetry | 39 |
| 4.6.3 | Direct effects of ultrasound on the bio-oil..... | 41 |
| 4.6.4 | Chemical evolution of the bio-oils in the time | 42 |
| 4.7 | Conclusion | 44 |
| 4.8 | Acknowledgment | 44 |
| 4.9 | Reference | 44 |
| | Chapitre 5 - Article scientifique II | 46 |
| 5.1 | Avant-Propos | 46 |
| 5.2 | Résumé..... | 47 |
| 5.3 | Abstract..... | 47 |
| 5.4 | Introduction..... | 48 |
| 5.5 | Experimental section..... | 50 |
| 5.5.1 | Bio-oils production | 50 |
| 5.5.2 | Physical and chemical characterization of the bio-oils..... | 50 |
| 5.5.3 | Ultrasonic bath apparatus | 51 |
| 5.5.4 | Ultrasonic treatments methodology and bio-oils storage | 52 |
| 5.6 | Results..... | 53 |
| 5.6.1 | New and old untreated bio-oils comparison | 53 |
| 5.6.2 | Ultrasonic effect on the new/fresh bio-oil properties | 53 |

| | | |
|---------|--|----|
| 5.6.3 | Ultrasonic effect on old bio-oil properties..... | 55 |
| 5.6.4 | Comparison of the ultrasonic effects on the two bio-oils | 57 |
| 5.7 | Conclusion | 59 |
| 5.8 | Acknowledgment | 60 |
| 5.9 | Reference | 60 |
| | Chapitre 6 - Résultats complémentaires..... | 63 |
| 6.1 | Bilan énergétique des étapes à l'échelle laboratoire..... | 63 |
| 6.1.1 | Production de la biohuile | 63 |
| 6.1.1.1 | Le broyage..... | 63 |
| 6.1.1.2 | Le séchage..... | 64 |
| 6.1.1.3 | La pyrolyse..... | 65 |
| 6.1.2 | Le post-traitement ultrasonique | 67 |
| 6.1.2.1 | Consommation des générateurs..... | 67 |
| 6.1.2.2 | Maintien à température | 67 |
| 6.1.3 | Conclusion sur le bilan énergétique..... | 68 |
| | Synthèse et conclusion | 70 |
| | Communications reliées à la maîtrise | 73 |
| | Bibliographie..... | 74 |

Liste des Figures

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figure 2.1 | Unité de cellobiose formant la cellulose..... | 4 |
| Figure 2.2 | Unités de répétitions constituants les hémicelluloses | 4 |
| Figure 2.3 | Différentes unités composant la lignine..... | 5 |
| Figure 2.4 | Différents procédés de conversion thermochimique de la biomasse et applications - adapté de [14] | 6 |
| Figure 2.5 | Diagramme de phase pression température de l'eau | 8 |
| Figure 2.6 | Influence de la température sur les produits de la gazéification - adapté de [14] | 9 |
| Figure 2.7 | Système de pyrolyse flash - adapté de [25] | 12 |
| Figure 2.8 | Broyeur pour la biomasse | 17 |
| Figure 2.9 | Cycle de pression et de décompression d'une onde sinusoïdale | 20 |
| Figure 2.10 | Formation de bulles de cavitations autour d'une hélice | 21 |
| Figure 2.11 | Formation et implosion de la bulle de cavitation, puis création du microjet (flèche bleue) | 23 |
| Figure 2.12 | Réactions de sonolyse de l'eau | 23 |
| Figure 2.13 | Sonde à ultrasons – Adapté de [46] | 27 |
| Figure 3.1 | Différentes familles composant la biohuile | 30 |
| Figure 3.2 | Calorimètre et bombe calorimétrique | 30 |
| Figure 4.1 | Mass loss of aluminum foil exposed to ultrasound with and without plastic bags at 40 kHz and 170 kHz | 39 |
| Figure 4.2 | Evolution of potassium iodide formed during ultrasound exposure, with and without plastic bags at 40 kHz | 40 |
| Figure 4.3 | Evolution of potassium iodide formed during ultrasound exposure, with and without plastic bags at 170 kHz | 40 |
| Figure 4.4 | HHV evolution of bio-oils in the time for all ultrasonic treatments | 42 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figure 4.5 | Untreated bio-oil composition evolution in time compared to the average of bio-oils treated at 40 kHz and at 170 kHz | 43 |
| Figure 5.1 | Ultrasonic bath | 52 |
| Figure 5.2 | Caloric capacities time evolution of new bio-oils for all ultrasonic treatments | 54 |
| Figure 5.3 | Composition time evolution of the untreated new bio-oil compared to the average of bio-oils treated at 40 kHz and 170 kHz..... | 55 |
| Figure 5.4 | Caloric capacities time evolution of old bio-oils for all ultrasonic treatments | 56 |
| Figure 5.5 | Composition time evolution of the untreated old bio-oil compared to the average of bio-oils treated at 40 kHz and 170 kHz..... | 57 |
| Figure 5.6 | Caloric capacities time evolution of each bio-oils (BO new, BO old) for all ultrasonic treatments | 58 |
| Figure 5.7 | Average composition time evolution of each bio-oils (BO new, BO old) treated at 40 kHz and 170 kHz..... | 59 |

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 2.1 Répartition des composants du bois en fonction de son type | 3 |
| Tableau 2.2 Différents types de pyrolyses - adapté de [25,26] | 11 |
| Tableau 2.3 Réactions et produits de la pyrolyse suivant la température - d'après [26] | 13 |
| Tableau 2.4 Propriété physico-chimique de la biohuile - D'après [25] | 15 |
| Tableau 2.5 Applications diverses des ultrasons | 26 |
| Tableau 4.1 Original biooil characterization | 36 |
| Tableau 4.2 Ultrasonic post-treatment conditions | 37 |
| Tableau 4.3 Percentage evolution of high heat value and families | 41 |
| Tableau 5.1 New and old bio-oil characterization | 51 |
| Tableau 5.2 Ultrasonic treatment conditions for each bio-oils..... | 52 |
| Tableau 6.1 Consommation énergétique pour le séchage | 65 |
| Tableau 6.2 Consommation énergétique pour la pyrolyse | 65 |
| Tableau 6.3 Consommation énergétique pour la condensation des biohuiles | 66 |
| Tableau 6.4 Consommation énergétique pour le maintien en température du bain à ultrasons | 68 |
| Tableau 6.5 Bilan énergétique complet | 68 |

Liste des Équations

| | | |
|---|-----------------------------|-----------------|
| $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ | (Réaction de Boudouard) | Éq. 2.1..... 9 |
| $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ | (Réaction du gaz à l'eau) | Éq. 2.2..... 9 |
| $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ | (Réaction de Méthanisation) | Éq. 2.3..... 9 |
| $F \times R \approx 3$ | | Éq. 2.4..... 22 |
| $Pb \sim Ph + \frac{0,77\sigma}{R}$ | | Éq. 2.5..... 24 |
| $Puissance\ W = \frac{dT}{dt} \cdot cp \cdot m$ | | Éq. 2.6..... 25 |
| $Fe^{2+} + OH^\bullet \leftrightarrow Fe^{3+} + OH^-$ | | Éq. 2.7..... 25 |
| $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$ | | Éq. 2.8..... 26 |
| $C \cdot C_{(kJ \cdot g^{-1})} = \frac{(Cst \times Cpeau \times m_{eau} \times \Delta T)}{m_{échantillon}}$ | | Éq. 3.1..... 31 |
| $Q = m \times Cp \times \Delta T$ | | Éq. 6.1..... 64 |
| $Q = H\nu \times m$ | | Éq. 6.2..... 66 |

Liste des Abréviations

| | |
|----------|--|
| GC-FID | “Gas Chromatography with flame ionization detector” Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flammes |
| GES | Gaz à Effet de Serre |
| HHV | “Higher Heat Value” Valeur de capacité calorifique |
| SONAR | “SOndes Navigation And Ranging” |
| UST | “UltraSonic Treatment” Traitement par ultrasons |
| UV-VIS | UltraViolet – Visible |
| WT, W/OT | “Without Treatment” Sans traitement |

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Problématique

Depuis de nombreuses années, le développement des énergies renouvelables est en perpétuelle évolution. Les panneaux photovoltaïques atteignent des rendements de plus en plus intéressants [1] et les recherches sur l'hydrogène progressent [2]. Il existe également beaucoup d'autres domaines connaissant une expansion, comme l'éolien, l'utilisation de courant marin ou bien encore la valorisation de la biomasse végétale. Au Canada, cette dernière représente une ressource très abondante. En effet, ayant la deuxième plus grande superficie mondiale, le Canada est un pays propice pour l'exploitation forestière, une ressource renouvelable sur quelques années [3]. Cependant dans le contexte actuel où les questions de déforestation concernent bon nombre d'entre nous, l'utilisation de cette matière naturelle de façon intelligente est nécessaire. Pour cela, l'emploi de résidus forestiers et la mise en place de campagnes de reboisement permettent le bon maintien de l'écosystème. Lorsqu'on regarde le passif industriel papetier du Québec et sa forte décroissance au court des dernières décennies, l'optique d'utiliser cette ressource disponible d'une nouvelle manière est évidente. En effet, la concurrence considérable des pays émergents ainsi que l'expansion des médias numériques ont eu raison de l'importante exploitation forestière destinée à la production de papier journal, historiquement produit au Québec [4]. C'est pourquoi l'utilisation de cette biomasse comme ressource énergétique renouvelable permettrait de relancer une industrie en déclin, tout en étant logique avec les défis actuels concernant le réchauffement climatique. En effet, la surconsommation des énergies fossiles [5] provoque de nombreux problèmes environnementaux [6]. Ceux-ci sont causés par de fortes quantités de gaz à effet de serre (GES) rejetées dans l'atmosphère. Afin de réduire notre dépendance aux ressources épuisables, des transformations de la ressource forestière, matière première verte, sont nécessaires. Pour cela, la pyrolyse a un énorme potentiel. Ce procédé de conversion thermochimique permet de produire un biocombustible à partir de biomasse. Après quelques modifications complémentaires, ce biocombustible pourrait s'apparenter à un substitut au pétrole fossile.

1.2 Approche

Malgré les avantages environnementaux que possède la biohuile, elle reste un combustible de faible qualité. Elle contient une forte quantité d'eau et ses rendements de production peuvent être assez pauvres [7]. De plus, la biohuile n'est pas stable dans le temps, ce qui rend son stockage et son utilisation difficile. La technologie de pyrolyse a évolué pour répondre à ces problématiques. Cependant, ses limites ont été atteintes. La volonté actuelle vise donc à développer la recherche afin de trouver des procédés de transformation thermochimiques combinés avec des prétraitements sur la biomasse [8], avec des catalyseurs [9] ou des post-traitements directement sur la biohuile. L'ensemble de ces solutions permettraient de répondre aux différentes problématiques pour faciliter l'utilisation de ce biocombustible.

1.3 Objectifs

L'objectif de ces travaux consiste à apporter une modification directe à la biohuile pyrolytique grâce à un post-traitement et à l'issue, améliorer ses caractéristiques. Pour cela, une étude préliminaire de la méthodologie est nécessaire. Tout d'abord, la technologie et les analyses choisies sont importantes. Elles vont permettre de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de la biohuile. Ensuite, la mise en place d'une méthode pour traiter la biohuile est primordiale. Puis, une étude complète des données récoltée avant et après l'application de cette dernière montre son effet direct sur les biohuiles. Et enfin, une analyse du vieillissement renseigne sur l'évolution de ce biocombustible, ce qui permet de démontrer l'effet de stabilisation des ultrasons. Deux biohuiles différentes ont subi un traitement : une fraîchement produite et une âgée de 6 mois. Les deux types sont étudiés séparément puis comparés l'une à l'autre afin de voir la concordance ou les différences entre les deux séries de résultats. Ainsi, l'hypothèse pour ces travaux de recherche est que les ultrasons modifient la composition des deux biohuiles. Une séparation de la phase aqueuse est attendue. Des effets sur les réactions de vieillissement des biohuiles à la suite du post-traitement sont à prévoir, et permettraient de faire un lien entre traitement ultrasonique et stabilisation des biohuiles pyrolytiques.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 La biomasse lignocellulosique

Parmi, toutes les biomasses possibles, celle qui est dite lignocellulosique est la plus abondante sur terre [10]. Lorsque l'on parle de cette dernière, cela comprend les résidus agricoles, algales ainsi que l'ensemble de la ressource forestière. Au Canada, où la forêt recouvre 35 % de la surface totale du pays, l'exploitation de cette ressource est donc privilégiée. Cette biomasse peut être divisée en deux grands groupes. Les conifères, représentant la proportion la plus importante au Canada. Puis les feuillus complètent le reste des forêts du pays [3]. La différence entre les deux familles d'arbres s'observe à l'œil nu, l'une ayant des épines et l'autre des feuilles. De plus, les conifères croient plus rapidement et avec une densité moins grande que les feuillus. Cette densité justifie le terme « bois mou » utilisé pour parler des conifères et « bois dur » pour les feuillus. Malgré cela, ils possèdent une composition similaire d'un point de vue moléculaire, comprenant de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et une petite partie d'extractibles. Cependant, la proportion de ces composantes change en fonction de la famille de bois considérée. En réalité, chaque espèce, qu'elle fasse partie des conifères ou des feuillus, a une composition générale différente. Cette dernière varie également suivant la zone de l'arbre dans laquelle on se trouve (branche, tronc, racine). Les données approximatives de répartition sont rassemblées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Répartition des composants du bois en fonction de son type

| | Cellulose | Hémicelluloses | Lignine | Extractibles |
|------------------|-----------|----------------|-----------|--------------|
| Conifères | 40 – 49 % | 18 – 30 % | 24 – 36 % | 2 – 10 % |
| Feuillus | 41 – 53 % | 17 – 33 % | 18 – 29 % | 2 – 10 % |

2.1.1 La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre. Cette très forte présence ainsi que son caractère renouvelable la rendent très intéressante pour différentes industries [11]. Elle peut provenir de sources différentes et être d'origine végétale,

animale, algale ou même être produite grâce à des bactéries [12]. La cellulose est un polysaccharide constitué de nombreuses unités de D-glucopyranose. Deux unités sont liées par des liaisons β -1,4-anhydroglucose pour former la cellobiose (Figure 2.1). L'enchainement de cette dernière façonne la cellulose. De nombreuses liaisons hydrogène vont se créer le long de ce polymère linéaire et lui conférer sa structure fibreuse. Cette longue macromolécule formée est composée de deux parties distinctes, l'une est cristalline (ordonnée) et l'autre amorphe (désordonnée) [13].

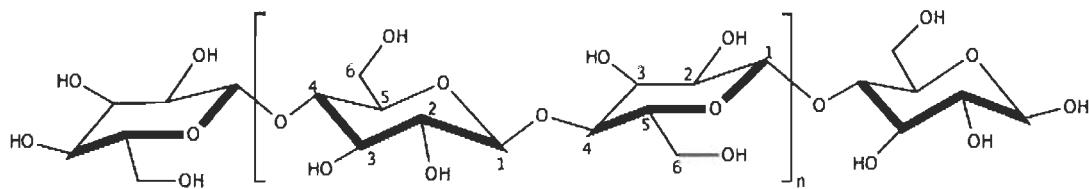


Figure 2.1 Unité de cellobiose formant la cellulose

2.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses font partie de la famille des hétéropolysaccharides. Elles sont composées de plus petites chaînes que la cellulose et possèdent une structure ramifiée. Elles sont constituées principalement de xylose et d'arabinose, qui sont des molécules de la famille des pentoses (cycles à 5 carbones). On retrouve également du mannose, glucose et galactose. Ces derniers sont des hexoses (cycles à 6 carbones) [10] (Figure 2.2). Les hémicelluloses jouent un rôle de liant entre les fibres de cellulose et les autres composants du bois. Elles se trouvent principalement dans la paroi secondaire de la fibre.

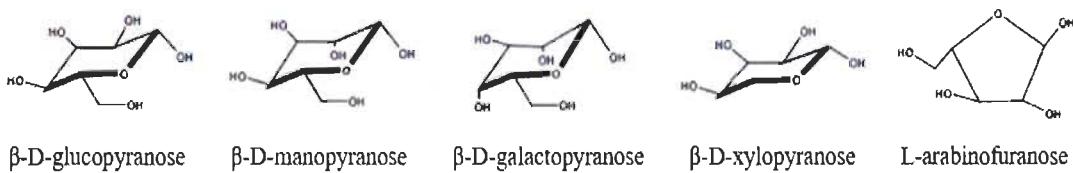


Figure 2.2 Unités de répétitions constitutives des hémicelluloses

2.1.3 La lignine

La lignine est un hétéropolymère composé de trois unités différentes qui se répètent pour former une structure complexe en trois dimensions. L'alcool coniférylique fait partie de l'unité guaïacyle (G), l'alcool sinapylque de l'unité syringyle (S) et enfin l'alcool para-coumarylique de l'unité hydroxyphényle (H) (Figure 2.3). La différence entre ces unités provient du nombre de groupes méthoxyle présents sur le cycle aromatique. Chaque type de biomasse va posséder une lignine avec une répartition des unités différente [13]. Cette répartition rend sa structure très complexe. Il n'existe pas une forme unique de la lignine. Elle possède des conformations différentes en fonction de l'origine végétale, mais également suivant la partie de l'arbre considérée. Le rôle de la lignine consiste à apporter de la rigidité au bois. Cette structure insoluble dans l'eau trouve son application comme agent remplaçant afin de limiter l'utilisation de composés phénoliques d'origine pétrolière. Elle peut également être considérée comme source de chaleur grâce à son fort pouvoir calorifique lors de sa transformation en liqueur noir lors de la fabrication du papier.

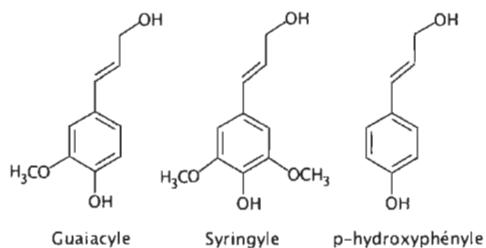


Figure 2.3 Différentes unités composant la lignine

2.1.4 Les matières extractibles

Les extractibles sont des molécules qui se situent en dehors des parois cellulaires du bois. Ces derniers se séparent en trois familles : les composés aliphatiques, les terpènes/terpénoïdes et les composés phénoliques [10]. Souvent ignorées, car ils représentent une très faible proportion, les extractibles sont très utilisées dans la formulation de produit à forte valeur ajoutée. En effet grâce à leurs odeurs et caractéristiques diverses, ils sont exploités dans les domaines des saveurs, mousses, ou encore des adhésifs.

2.2 Transformations thermochimiques de la biomasse lignocellulosique

Lorsque l'on pense à la biomasse lignocellulosique, souvent la première chose qui nous vient à l'esprit est la production papetière. Cependant, cette biomasse végétale peut également être utilisée pour des fins de production énergétique directement grâce à la combustion par exemple. Mais d'autres types de procédés de conversion thermochimiques existent. La liquéfaction, la gazéification, la pyrolyse font partie des technologies d'avenir permettant d'améliorer l'exploitation de cette biomasse. (Figure 2.4).

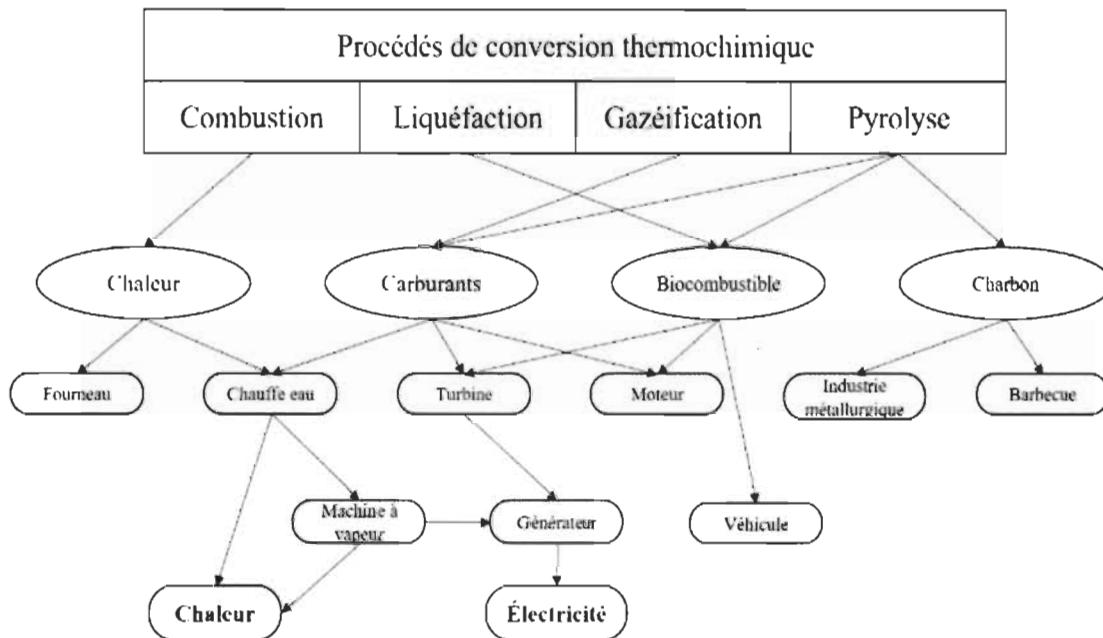


Figure 2.4 Différents procédés de conversion thermochimique de la biomasse et applications - adapté de [14]

2.2.1 La combustion

La combustion est la technologie de transformation de la biomasse en énergie sous forme de chaleur ou d'électricité la plus connue par la population. En effet, depuis des centaines de milliers d'années l'humain utilise le feu et donc le principe de la combustion [15]. Elle est fortement employée par les ménages pour se chauffer ou pour l'alimentation. Malgré sa très grande présence dans le quotidien, ce procédé reste très complexe. Premièrement, le type de biomasse utilisé ainsi que ses caractéristiques va avoir

un impact sur la combustion. Un taux d'humidité supérieur à 60 % va la rendre impossible [16]. La combustion est divisée en 4 étapes : le séchage, la pyrolyse, la gazéification et la combustion finale. Lors de la première étape, l'humidité présente dans la biomasse va être évaporée. La température est relativement faible pour cette étape et va stagner à 100 °C. Le temps de séchage va dépendre de la granulométrie de la biomasse ainsi que de la température d'ignition de cette dernière. Ensuite, avec l'augmentation de la température, la pyrolyse se produit, la biomasse se décompose sans apport d'oxygène durant un court instant. Puis, la gazéification provoque la dégradation thermique grâce à l'apport d'une source oxydante extérieur (oxygène). Enfin, la combustion est l'étape d'oxydation finale de la biomasse [14]. L'ensemble de ces étapes se passent dans un temps réduit, plus ou moins long suivant la taille des particules. Ce procédé de conversion thermochimique transforme donc l'énergie chimique en chaleur grâce à l'oxydation de la matière première. Cependant, lors de la combustion certains composants volatiles ne sont pas totalement consommés et par conséquent peuvent être relâchés dans l'atmosphère sous forme de gaz polluants comme les NOx, du monoxyde de carbone (CO) ou même des cendres [17]. Cette pollution pose un problème et engendre un débat quant à l'utilisation de cette technologie. Le principe de combustion est utilisé surtout dans de petites installations domestiques (foyer, poêles). La multiplication de ce nombre d'installation accentue le niveau de pollution de l'air qui peut affecter la santé [18] et donc remet en cause l'utilisation de cette technologie.

2.2.2 La liquéfaction hydrothermale

La liquéfaction hydrothermale consiste à produire un biocombustible liquide à partir de la biomasse. Pour cela, la biomasse est mélangée avec de l'eau chaude (environ 300 °C) puis est montée à très haute pression (4-22 MPa) [19]. À ce niveau de température, la liquéfaction se rapproche des conditions supercritiques de l'eau (Figure 2.5). Cela permet de briser la structure de la biomasse afin d'obtenir un biocombustible. Le mécanisme est séparé en 3 étapes : la dépolymérisation, la décomposition et la recombinaison. La première étape consiste à transformer les longs polymères composant la biomasse en de plus petites unités. La deuxième étape est celle de décomposition. En réalité, 3 sous étapes vont avoir lieu : une déshydratation, une décarboxylation et une désamination. Afin, de

séparer les molécules d' H_2O et de CO_2 de la biomasse. Ainsi les liaisons hydrogènes de la structure de la biomasse sont rompues pour donner des monomères. La dernière étape correspond à la recombinaison ou repolymérisation. Les molécules fraîchement séparées se reforment en molécules de plus grande masse moléculaire [20]. Ces nombreuses réactions donnent une biohuile de liquéfaction comme produit final ainsi que quelques coproduits en proportion plus faible. Le biocombustible produit est très visqueux (plus que la biohuile de pyrolyse), il va donc être très difficilement utilisable comme biocarburant [19]. De plus, les conditions de température et de pression élevée rendent le procédé très spécifique et va affecter son coût de fonctionnement. Ce qui rend cette technologie moins intéressante pour une production à grande échelle. Ce type de transformation peut être comparé à une hydrotorréfaction. Cependant, les conditions de températures et de pressions sont différentes. Cela implique qu'elle est principalement utilisée pour prétraiter la biomasse.

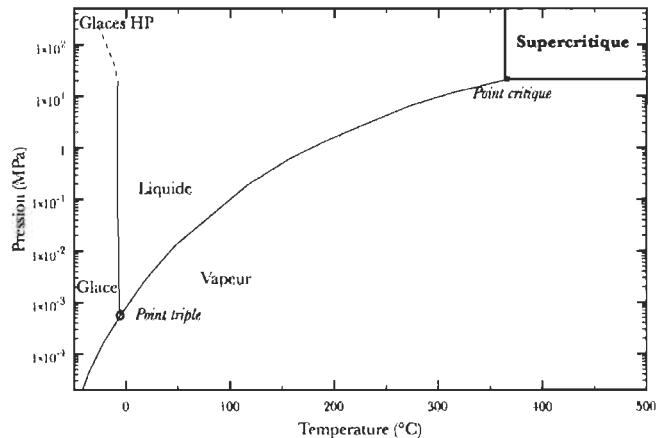
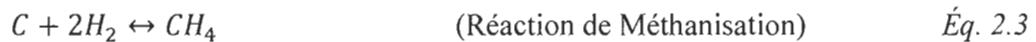


Figure 2.5 Diagramme de phase pression température de l'eau

2.2.3 La gazéification

La gazéification est un procédé de conversion thermochimique de la biomasse apparu au cours du 20^{ème} siècle. À partir de 1920, de nombreuses villes américaines fournissaient cette énergie à sa population [21]. Elle transforme de la biomasse en un gaz appelé biogaz (ou Syngas). Ce dernier a une forte capacité calorifique et donc permet de produire de la chaleur ou de l'électricité. La gazéification est un procédé autosuffisant en

énergie grâce à l'oxydation due à la présence d'oxygène dans le milieu. Encore une fois, ce procédé est un enchainement d'étapes. On constate des similitudes avec celles de la combustion et de la liquéfaction. Les étapes sont : l'oxydation, le séchage, la pyrolyse et la réduction. Après l'étape de pyrolyse, la température dans le système est maintenue élevée. Ainsi, des réactions de réduction vont se produire entre le gaz et le charbon issus de la pyrolyse et donc former le syngas final (Éq 2.1, Éq 2.2, Éq 2.3). Les réactions sont :



Cependant, le gaz produit n'est pas pur, il peut contenir des composés organiques qui réduisent l'efficacité du procédé. Des étapes de catalyses peuvent être mises en place pour compenser ces problèmes [22]. La température est un facteur important lors de la gazéification. En effet, ce paramètre va déterminer les caractéristiques du produit final, donc de nombreuses recherches sont basées sur les conséquences de sa variation (Figure 2.6). En général, elle est comprise entre 800 et 1100 °C, voire entre 500 et 1600 °C si un apport d'oxygène est effectué [23]. Cette température de fonctionnement élevé en fait un procédé très énergivore et donc ce dernier devient moins rentable. De plus, l'ajout des étapes de catalyse va rendre le procédé plus complexe. Il est donc plus susceptible d'être délaissé par les industriels.

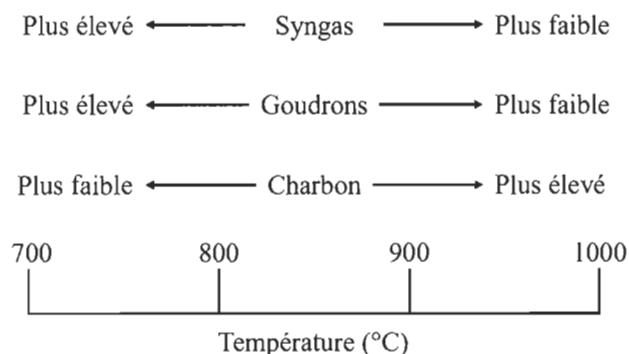


Figure 2.6 *Influence de la température sur les produits de la gazéification*
 - adapté de [14]

2.2.4 La pyrolyse

La pyrolyse fait partie des procédés de conversion thermochimique les plus intéressants pour l'avenir. Celle-ci peut s'adapter à de nombreuses matières premières différentes [24]. Dans bon nombre de procédés, une étape intermédiaire de pyrolyse intervient (combustion, gazéification). C'est donc la conversion thermochimique de base pour des applications énergétiques. Son principe repose sur une transformation à haute température en absence d'oxygène afin d'empêcher la combustion de la biomasse. Cette chauffe va dégrader les différents composants du bois pour donner trois produits : le charbon, les vapeurs non condensables et les vapeurs condensables. Ces dernières vont former un liquide visqueux lors de leur refroidissement. Il s'agit de la biohuile pyrolytique. Généralement, la température de fonctionnement se trouve entre 400 et 600 °C, mais sans dépasser les 750 °C pour ne pas atteindre la gazéification. [25]. Les différentes technologies, le type de biomasse, son temps de séjour ou même la combinaison avec un catalyseur ou non vont influencer le rendement des produits de la pyrolyse. De plus, des étapes de traitements peuvent être ajoutées en amont et en aval de cette dernière afin d'améliorer la qualité et élargir la gamme d'utilisation de la biohuile et du biochar. Ces nombreuses possibilités de variations permettent d'obtenir des produits de meilleure qualité pouvant varier suivant les demandes. De plus, il s'agit de la technologie permettant d'obtenir un biocarburant à partir de biomasse le moins couteux et moins visqueux, donc plus facilement utilisable à l'échelle industrielle. Tandis que les co-produits (charbons) trouvent aussi leurs utilités dans différents domaines. L'ensemble de ces points font de la pyrolyse, un des procédés d'avenir en matière de conversion thermochimique.

2.3 La pyrolyse en détail

La pyrolyse est un procédé de transformation thermochimique très ancien. Les premières traces ont été trouvées il y a environ 5000 ans en Europe. Elle était par exemple utilisée pour la production de charbon de bois, mais aussi lors des embaumements en Égypte. Cela montre les multiples applications de la biohuile pyrolytique [26]. Comme présenté dans la précédente partie, elle possède énormément d'avantages. Le principe peut

sembler assez simple à expliquer et à comprendre, mais les produits issus de la pyrolyse peuvent avoir une réelle valeur. La biohuile peut être utilisée comme matière première pour synthétiser des molécules provenant habituellement de ressources pétrolières, ou bien servir de source d'énergie concentrée. Dans le contexte actuel, où la question du réchauffement climatique et, où la responsabilité des humains est remise en cause, ce produit peut devenir une aubaine pour l'avenir. En effet, cette source d'énergie est renouvelable si on la compare au pétrole fossile qui a mis des millions d'années à se former. Intégrer de la biohuile pyrolytique (transformée, et améliorée) dans des carburants présenterait une première action concrète pour réduire nos émissions de GES. Grâce à leurs faibles émissions de soufre et une émission de NOx inférieur de 50 % face au diesel, la biohuile peut être une partie de la solution pour la transition énergétique [27]. De plus, les recherches sur les effets absorbant des charbons encouragent encore plus la volonté de bonifier ce procédé de transformation.

2.3.1 Le principe du procédé

Tout d'abord, il existe plusieurs types de pyrolyse. La pyrolyse lente, rapide et flash. Comme leur nom l'indique, le temps de séjour de la biomasse va varier dans le réacteur suivant la technique choisie. Ce paramètre va avoir un impact sur le rendement des produits de ce procédé (Tableau 2.2). En effet, une pyrolyse lente va privilégier la formation de charbon au détriment des biohuiles tandis qu'une pyrolyse flash va produire majoritairement des biohuiles.

Tableau 2.2 Différents types de pyrolyses - adapté de [25,26]

| Type | Température (°C) | Temps de résidence (seconde) | Rendement massique (%) | | |
|--------|------------------|------------------------------|------------------------|------|---------|
| | | | Liquide | Gaz | Charbon |
| Lente | 450 | Très long (>30 s) | 30 | 35 | 35 |
| Rapide | 500 | Court (< 1 s) | 50 | 20 | 30 |
| Flash | 500 | Très court (< 0.5 s) | 75 | < 12 | < 13 |

Lorsque la sorte de pyrolyse est sélectionnée, le choix de la biomasse est primordial. Parmi elles, près de 100 différentes ont déjà été étudiées dans de nombreux laboratoires

de recherche [7]. Suivant le type de réacteur, la granulométrie de la biomasse est un point clé (inférieur à 3 mm). Une étape de broyage est alors à ajouter en amont de la chaîne de production. Ensuite, un séchage est appliqué afin de contrôler le taux d'humidité et donc avoir de l'influence sur la stabilité, viscosité, pH et acidité du liquide obtenu. Lorsque la biomasse est prête, cette dernière est envoyée dans un réacteur. Le procédé de pyrolyse commence donc, les vapeurs produites sont séparées puis refroidissent dans un temps réduit dans l'optique d'éviter le recraquage de ces dernières. Généralement, le charbon est isolé à l'aide d'un cyclone (Figure 2.7). À l'échelle industrielle, les pyrolyses rapides ou flashes sont les plus utilisés afin de maximiser la production de biohuile. Le réacteur est, dans la plupart des cas, à lit fluidisé car cette technologie revient à un coût de construction et de fonctionnement faible, sans compter sa grande efficacité de transfert thermique. En effet, il permet de contrôler et de maintenir la température constante à l'intérieur de ce dernier grâce à une chauffe par transfert de chaleur solide-solide (entre la biomasse et le sable chaud).

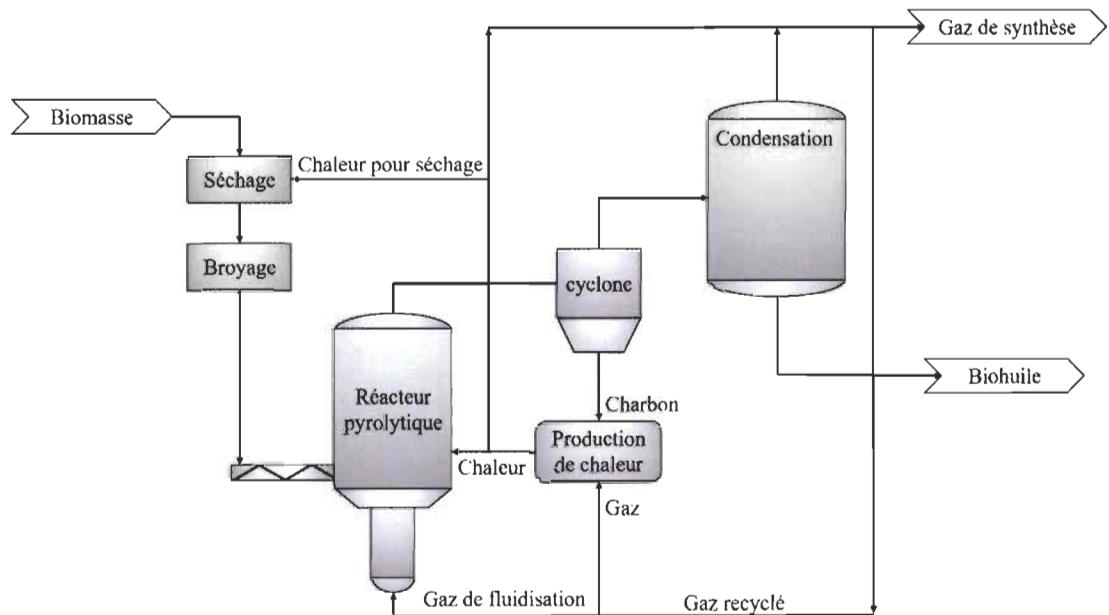


Figure 2.7 Système de pyrolyse flash - adapté de [25]

Enfin, il ne faut pas oublier que la pyrolyse est un procédé de conversion également chimique. Au cours de la montée en température, de nombreuses réactions vont avoir lieu avant d'obtenir les 3 produits principaux (Tableau 2.3).

Tableau 2.3 Réactions et produits de la pyrolyse suivant la température - d'après [26]

| Conditions | Étape du procédé | Produits |
|----------------------|---|--|
| En dessous de 350 °C | Formation de radicaux libres, élimination de l'eau, dépolymérisation | Formation de carbonyles, carboxyles, CO, CO ₂ |
| Entre 350 et 450 °C | Rupture des liaisons glycosidiques des polysaccharides par substitution | Mélange de levoglucosan, anhydrides, oligosaccharides |
| Au-delà de 450 °C | Déshydratation, réarrangement et fission du sucre | Formation de carbonyles |
| Au-delà de 500 °C | Un mélange de toutes les étapes du procédé | Un mélange de tous ces produits |

Pour résumer, le procédé de pyrolyse peut être expliqué en 3 étapes :

- La réception, le stockage et la préparation de la biomasse
- L'étape de transformation de la biomasse solide en vapeur
- La conversion de ces vapeurs en un liquide énergétique : la biohuile

2.3.2 Les Produits de la pyrolyse

2.3.2.1 Le biocharbon

Le biocharbon (ou biochar) est le résidu solide issu du procédé de pyrolyse, il constitue 10 à 35 % de la totalité des produits finaux. Sa qualité ainsi que son rendement vont dépendre de la température appliquée au système [26]. Lorsque le processus est terminé, le charbon peut atteindre 300 °C, le moindre contact avec de l'oxygène pourrait l'enflammer. Il peut donc être utilisé à des fins énergétiques comme avec la biohuile. Dans certains cas, il peut être valorisé comme charbon actif ou catalyseur de réaction grâce à sa forte surface spécifique. Cette caractéristique physique trouve son intérêt en agriculture

pour l'amendement des sols par exemple [28], ou encore dans l'absorption de contaminants divers [29]. Cependant, dans certains cas son utilisation est difficile, car il se dégrade dans le temps à cause des réactions d'oxydation se produisant à sa surface [7].

2.3.2.2 Le gaz de synthèses

Une partie des vapeurs produites à la suite de la pyrolyse sont condensables, tandis que d'autres ne le sont pas. Ces dernières, ne pouvant pas être condensées sont simplement des gaz de synthèse très légers. Il s'agit des mêmes gaz formés que lors d'une gazéification. Ils sont constitués principalement d'hydrogène (H_2) et de monoxyde de carbone (CO), mais ils contiennent également du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O), du méthane (CH_4), etc. Leur production va dépendre de la biomasse sélectionnée. Elle est issue de nombreuses réactions de craquage et de reformage. Les gaz produits peuvent être utilisés comme forme d'énergie pour le transport grâce à la technologie de combustion interne par exemple [26].

2.3.2.3 Les vapeurs condensables

Comme leur nom l'indique, les vapeurs condensables représentent l'ensemble des vapeurs produites par la pyrolyse et qui deviennent liquides après leur refroidissement. Dans le langage courant, elles sont appelées biohuiles, du fait de leur viscosité importante comme pourrait avoir une huile de moteur par exemple. Cette biohuile pyrolytique comprend un très grand nombre de molécules différentes à cause de la dégradation des multiples composés du bois qui possèdent eux-mêmes, une structure complexe. La principale utilisation de cette dernière étant à des fins énergétiques, mais également comme source de molécules d'intérêt [27,30]. En effet, grâce à sa capacité calorifique elle pourrait servir, après des modifications complémentaires, de biocarburants. Cette utilisation rend la biohuile avantageuse, car elle permettrait de réduire la consommation de produit pétrolier. Elle semble également intéressante comme base pour synthétiser de nombreuses molécules habituellement issues de ressources non renouvelables [31].

2.3.3 Les biohuiles pyrolytiques

2.3.3.1 Caractérisation des biohuiles pyrolytiques

La biohuile est un des produits de la pyrolyse avec une composition très complexe, environ 400 composés différents y sont présents. Des acides, aldéhydes, cétones, gaïacols, alcools, esters, furanes, phénols, sucres, oligomères font partie des types de molécules qui forment la biohuile. Ces principales propriétés sont reportées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 Propriété physico-chimique de la biohuile - D'après [25]

| Propriétés physiques | Biohuile | Pétrole lourd |
|---|----------|---------------|
| Contenu en eau (% massique) | 20-30 | 0,1 |
| pH | 2-3 | - |
| Capacité calorifique (MJ.kg ⁻¹) | 18-20 | 45,5 |
| Viscosité à 40 °C (cP) | 40-100 | 1,8-3,4 |
| Composition élémentaire (% massique) | | |
| C | 42-47 | 86,4 |
| H | 6-8 | 12,7 |
| O | 46-51 | 0,04 |
| N | <0,1 | 0,006 |

Elle est constituée d'une partie d'oxygène, ce qui rend la capacité calorifique de cette dernière assez faible. Sa valeur est comprise entre 18 et 20 MJ.kg⁻¹ ce qui correspond environ à la moitié de celle du pétrole brut. La quantité non négligeable d'eau qu'elle contient a également une conséquence sur l'énergie qu'elle dégage. La partie aqueuse représente 20 à 30 % de la biohuile repartie sous la forme d'une microémulsion. La biohuile possède une viscosité importante et une faible valeur de pH (2-3). Ces caractéristiques vont avoir un impact sur le pompage et le stockage de cette dernière. En effet, l'acidité est assez forte ce qui la rend corrosive pour les équipements. La viscosité va surtout dépendre de la biomasse utilisée. De plus, une faible quantité de charbon ou de cendres peuvent se retrouver dans la biohuile. Ces particules solides vont également poser des problèmes de corrosion pour le moteur qui vont l'utiliser comme carburant [32].

2.3.3.2 Évolution de la biohuile dans le temps

À cause de sa composition complexe, la biohuile n'est pas stable dans le temps. En effet, elle se dégrade et s'oxyde. De nombreuses recherches portent sur son vieillissement [33, 34]. L'objectif est de trouver des solutions pour contrer ce problème et mieux comprendre les réactions qui le cause. Une biohuile, dont la composition ne reste pas stable dans le temps lors du stockage ou du transport, reste difficilement utilisable. La première constatation est une augmentation de sa viscosité enclenchée par la repolymérisation [35]. De plus, une augmentation de la proportion d'eau est constatée. Parmi les nombreuses réactions de vieillissement certaines sont majoritaires, comme les :

- Réaction des acides organiques : estérification, transestérification
- Réaction sur les aldéhydes : homopolymérisation, acétalisations, polymérisation

2.4 Les traitements

Les traitements ont pour objectifs d'améliorer la qualité ou la quantité des différents produits de la pyrolyse. La volonté est d'augmenter le rendement en biohuile et également de pouvoir influencer ses caractéristiques ainsi que son évolution. Pour cela, des traitements peuvent survenir à plusieurs moments du processus. Il existe donc deux catégories : les prétraitements qui vont agir directement sur la biomasse et les post-traitements qui eux sont appliqués sur la biohuile.

2.4.1 Prétraitements de la biomasse

Comme leur nom l'indique, les prétraitements sont mis en place en amont de la pyrolyse. Ils consistent à appliquer un traitement sur la biomasse utilisée afin de faciliter la pyrolyse qui va suivre. Il existe différents types de prétraitement.

2.4.1.1 Prétraitements physiques

Le premier des prétraitements de la biomasse est la préparation de celle-ci. En effet, le broyage de cette dernière peut déjà être considéré comme un traitement (Figure 2.8). Les tailles des copeaux ou des particules de matières premières ont une conséquence sur le déroulement de la pyrolyse.

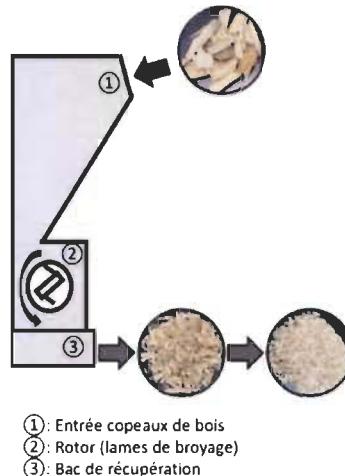


Figure 2.8 Broyeur pour la biomasse

Également, le séchage de la biomasse va aider le procédé de pyrolyse et éliminer une partie de l'eau contenue dans cette dernière. La torréfaction est un traitement qui peut s'apparenter à un séchage, mais en plus puissant. Toutefois avec ce dernier, il ne s'agit plus de préparation de biomasse, mais bien réellement de prétraitement. La torréfaction peut être assimilée à une pyrolyse à basse température (200-300 °C) [27]. L'objectif est d'éliminer l'eau et une partie de l'oxygène présentes dans la biomasse. La conséquence est, après pyrolyse, une augmentation de la capacité calorifique et une élévation de la quantité de certaines molécules spécifiques de la biohuile [9]. D'autres prétraitements consistent à irradier la biomasse avec des microondes [36] ou des ultrasons pour commencer la dégradation des composants du bois. Ceux-ci ont montré des résultats intéressants, en augmentant le rendement en biohuile à la suite de la pyrolyse [37].

2.4.1.2 Prétraitements chimiques

Tout comme les prétraitements physiques, les prétraitements chimiques ont pour objectif d'aider la dégradation des composants du bois. Il en existe de nombreux : aqueux, acide, alcalin, organosolv, oxydant... Ces types de traitements ont pour conséquence d'augmenter la délignification de la biomasse et donc ont un impact sur les propriétés de la biohuile obtenue après la pyrolyse. Cependant, ces traitements utilisent des produits chimiques qui ne sont pas forcément écologiques ou requiert des conditions particulières d'utilisation. Certains traitements biologiques, plus durables, ont ainsi vu le jour, mais le manque de recherche sur leurs aspects techniques et économiques limite leur déploiement [27].

2.4.2 Post-traitements pyrolytiques

Les post-traitements pyrolytiques ont pour objectif d'améliorer les propriétés de la biohuile et sa stabilité lors de son vieillissement. Ils sont directement appliqués sur cette dernière.

2.4.2.1 Post-traitements chimiques

La majorité des post-traitements pyrolytiques chimiques consistent à ajouter des solvants aux biohuiles produites dans l'optique d'augmenter leurs qualités et limiter les effets du vieillissement. L'addition de méthanol permet une diminution de la quantité d'eau, une réduction de la viscosité et a une conséquence sur certaines des réactions. Ainsi ce type d'ajout permet d'avoir un effet sur le vieillissement de la biohuile [38]. L'estérification est une voie étudiée intéressante. Cette réaction mise en place est bénéfique pour la biohuile, car elle va améliorer ses propriétés [39, 40]. Également, afin de faciliter l'utilisation de cette dernière comme biocarburant, des traitements d'émulsification existent. La biohuile n'est pas miscible avec les hydrocarbures, l'ajout de surfactant à cette dernière permet de faciliter le mélange des deux phases [32]. Cependant, l'ajout de produits chimiques causent une augmentation du prix non négligeable face au coût raisonnable de la biohuile de base.

2.4.2.2 Post-traitements physiques

Il existe peu de traitement physique de la biohuile, la majorité consiste à séparer les différentes phases de cette dernière afin d'améliorer sa qualité. Une distillation permet de purifier la phase aqueuse et de séparer certaines molécules d'intérêt [41]. Mais la biohuile comprend de nombreux composants, il est donc difficile d'y effectuer une distillation avec précision, surtout si la biohuile est traité à des fins énergétiques. D'autres traitements physiques comme les ultrasons pourraient être appliqués sur la biohuile de la même manière qu'ils sont utilisés sur la biomasse et donc agir sur sa séparation de phase et sa composition [37]. Dans la littérature, des post-traitements ultrasoniques sont appliqués sur des hydrocarbures lourds (huiles résiduelles) qui peuvent être comparables à la biohuile pyrolytique. L'application des ultrasons sur ces types d'huile d'origine fossile a un effet bénéfique sur sa viscosité et sa composition chimique [42, 43]. Ce type d'améliorations positives montrent que le post-traitement par ultrason peut être sérieusement considéré pour être ensuite appliqué sur les biohuiles pyrolytiques, et subir le même type de transformation. De plus, les ultrasons n'ont jamais été utilisés sur de la biohuile pyrolytique d'après la littérature, ce qui rend cette technique unique. Le côté novateur de cette recherche justifie la volonté d'utiliser les ultrasons afin de modifier les caractéristiques de la biohuile pyrolytique.

2.5 Les ultrasons

Parmi les nombreux traitements possibles, les ultrasons offrent un fort potentiel. En effet, suivant la fréquence appliquée plusieurs phénomènes se produisent. Par conséquent, ils peuvent avoir une action positive sur les biohuiles pyrolytiques. De plus, la situation énergétique du Québec rend cette technologie, qui est très énergivore, moins coûteuse et plus environnementale grâce à sa forte production hydroélectrique.

2.5.1 La découverte et premières utilisations

C'est à partir de 1880 que la première forme de transducteur à ultrasons est apparue. Les frères Curie ont découvert qu'une vibration était créée lorsqu'un changement de potentiel électrique rapide était appliqué sur des cristaux de quartz. Au fil du 20e siècle, les intérêts pour les ultrasons ont été grandissants afin de les utiliser comme détecteur.

C'est alors que le SONAR (SOunds Navigation And Ranging) est né. C'est pendant la seconde guerre mondiale que d'importantes découvertes ont été faites dans ce domaine. À cette époque, ils étaient exploités par les sous-marins et les navires pour sonder les océans et repérer les embarcations ennemis [44]. Au même moment, de nombreuses avancées étaient faites dans le domaine de la santé, où les ultrasons aidèrent pour l'imagerie médicale, notamment pour les échographies. Puis ils ont été grandement utilisés pour les sciences en général, notamment à certaines fréquences ultrasoniques spécifiques ayant un effet sur certaines réactions chimiques, c'est le début de la sonochimie [45].

2.5.2 Les généralités sur les ultrasons

Pour commencer, les ultrasons sont utilisés par certains animaux pour se déplacer, communiquer ou même repérer des bancs de poissons à l'aide de leurs émetteurs et récepteurs d'ultrasons naturels. Ensuite, l'Homme a su employer et adapter cette technologie pour sa propre utilisation jusqu'à connaitre une démocratisation importante dans le secteur de la chimie. En effet, de nombreux paramètres peuvent influencer une réaction chimique : la température, la pression, les catalyseurs... Mais il n'est pas évident de se dire qu'une onde acoustique peut avoir un impact concret sur une réaction chimique. Pourtant, elles peuvent avoir un rôle important. Pour commencer, les ultrasons font partie de ce qu'on appelle simplement le son. C'est une onde mécanique acoustique qui est définie par une fréquence en hertz (Hz), ce qui correspond à une oscillation (dépressions suivies d'une compression) de cette onde en une seconde (Figure 2.9).

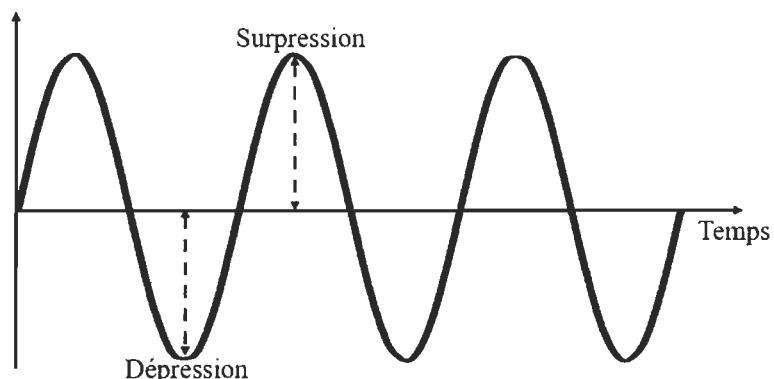


Figure 2.9 Cycle de pression et de décompression d'une onde sinusoïdale

La gamme sonore s'étend jusqu'à 10 MHz et est séparée en trois gammes de fréquences différentes :

- Les infrasons : inférieur à 20 Hz
- Le son (audible) : comprise entre 20 Hz et 20 kHz
- Les Ultrasons : supérieur à 20 kHz

L'oreille humaine ne peut pas percevoir à l'aide de son ouïe les infra et ultrasons. En effet, seuls certains animaux ont cette capacité d'entendre au-delà de la gamme du son audible. Les paramètres de puissance (W), de vitesse de propagation ($m.s^{-1}$) et de longueur d'onde (λ , m) sont complémentaires à la fréquence qui définit une onde acoustique. La diffusion de l'onde ultrasonique dans un fluide va créer un phénomène appelé : la cavitation. La fréquence a de l'importance sur le type de cavitation créée.

2.5.3 La cavitation

2.5.3.1 Généralités

La cavitation est un phénomène créé lorsque des ultrasons se déplacent dans un milieu liquide. L'oscillation de la fréquence créée des zones de vide, ces zones sont les bulles de cavitation. Lors de leur implosion, une grande quantité d'énergie est libérée et peut donc, s'il y a présence d'un objet solide, endommager sa surface. Ce phénomène est observé sur les hélices des bateaux. Lorsque la rotation de ces dernières dépasse une certaine vitesse, les molécules du milieu sont également séparées pour laisser place à des bulles de cavitations qui vont venir imploser à la surface des hélices (Figure 2.10).

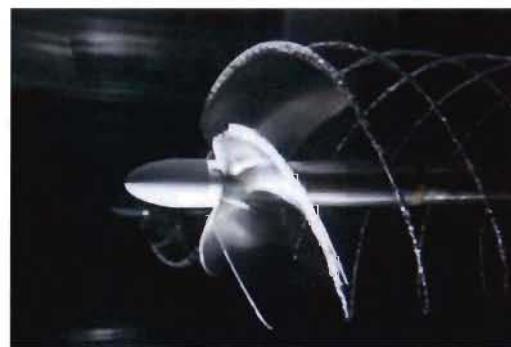


Figure 2.10 Formation de bulles de cavitations autour d'une hélice

La cavitation trouve son utilité dans de nombreux domaines industriels. Cependant, elle est influencée par le milieu dans lequel elle évolue, une bonne connaissance de celui-ci est nécessaire afin de comprendre et d'estimer la puissance dégagée lors de l'implosion de la bulle [46].

2.5.3.2 Formation et implosion des bulles de cavitation

Tout commence par l'oscillation de l'onde ultrasonique dans un milieu liquide. Elle enchaîne des phases de pressions et de dépressions dans ce dernier et donc fait mouvoir les molécules qui le compose. Elles vont ainsi dans un premier temps se rapprocher puis s'éloigner suivant le moment de l'oscillation. Ce phénomène a pour conséquence de créer des cavités de vide dans le milieu lorsque la distance critique entre deux molécules est atteinte. Ces cavités forment les bulles de cavitation, qui vont croître jusqu'à une taille maximum (de résonance) et donc finir par imploser. Il en existe deux types :

- **Bulles de cavitation transitoires** : ce type de bulles instables grossissent et implosent après peu de cycle de pression et de dépression. Elles sont de tailles importantes et leurs implosions libèrent une grande quantité d'énergie. Celles-ci correspondent aux effets mécaniques des ultrasons, et sont généralement observées à une fréquence inférieure à 100 kHz.
- **Bulle de cavitations stables** : Ce type de bulles grossissent et implosent après plusieurs cycles d'oscillations. Elles sont de plus petites tailles que les bulles transitoires et correspondent aux effets sonochimiques des ultrasons. Elles sont souvent obtenues à une fréquence comprise entre 100 et 1000 kHz.

Une relation simplifiée existe pour estimer le rayon de la bulle de cavitation R (m) en fonction de la fréquence ultrasonique F (Hz) appliquée au milieu [47] (Éq. 2.4).

$$F \times R \approx 3 \quad \text{Éq. 2.4}$$

Lorsqu'une bulle implose, cette dernière va se refermer sur elle-même et créer un microjet qui va venir percuter la surface solide la plus proche [46] (Figure 2.11).

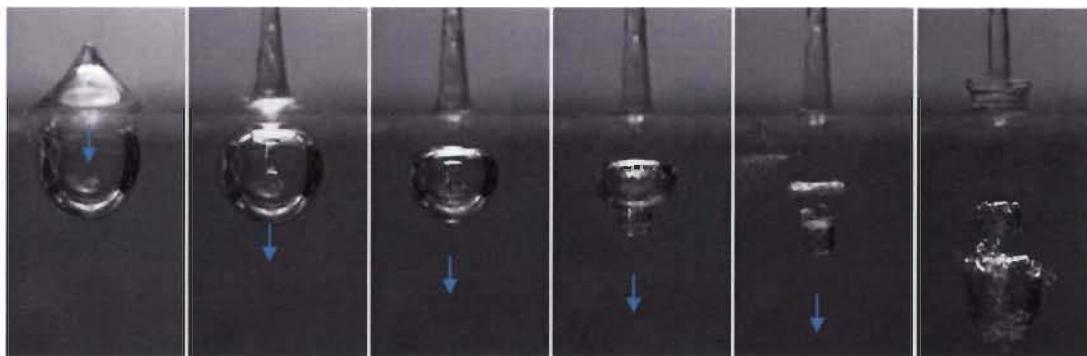


Figure 2.11 Formation et implosion de la bulle de cavitation, puis création du microjet (flèche bleue)

C'est lors de cette implosion que les réactions de sonochimie ont lieu. En effet, dans un milieu aqueux cette libération d'énergie à la capacité de casser les liaisons entre les molécules d'eau et donc former des radicaux libres [48]. Ces radicaux proviennent des réactions de sonolyse de l'eau (Figure 2.12).

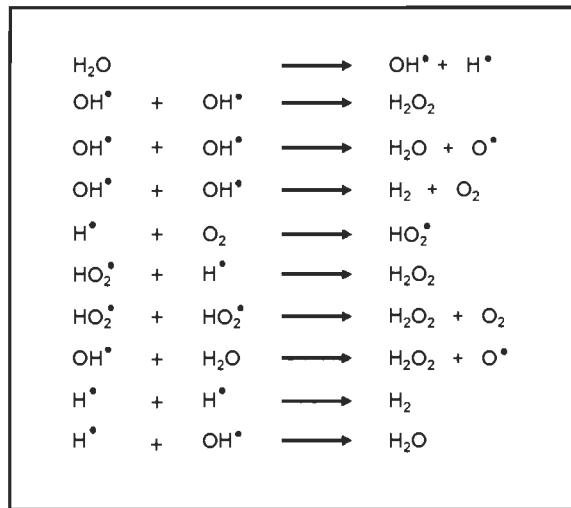


Figure 2.12 Réactions de sonolyse de l'eau

Les molécules radicalaires d'hydrogène (H^\bullet) et d'hydroxyle (HO^\bullet) sont très réactives et donc vont influencer le milieu traité. En effet, les radicaux libres créés vont ainsi réagir pour modifier ou catalyser la réaction ou l'échantillon irradié.

2.5.4 Diffusion des bulles de cavitation

Les bulles de cavitation formées vont se diffuser de différentes façons suivant les conditions expérimentales utilisées et le milieu dans lequel elles évoluent.

2.5.4.1 Facteurs influencent la diffusion

Le paramètre qui influence le plus la création et la diffusion des bulles de cavitation est la fréquence. En effet, comme vu précédemment, ce facteur va avoir un pouvoir sur la taille de la bulle et par conséquent sur la puissance dégagée lors de l'implosion. De plus, le temps de formation pour une bulle transitoire est plus faible que pour une bulle stable. Le nombre de ces dernières sera donc plus important pour la cavitation transitoire (à faible fréquence). La durée d'application des ultrasons va influencer la diffusion et les résultats sur l'échantillon traité. Plus le temps est long, plus la quantité de bulles de cavitation sera importante [46].

2.5.4.2 Influence du milieu

Le milieu dans lequel évolue l'onde ultrasonique va être extrêmement important pour la diffusion des bulles de cavitation. Tout d'abord, la viscosité du milieu est un paramètre clé. Plus elle est élevée, plus la puissance nécessaire pour former et faire imploser la bulle sera grande. La température est aussi un facteur déterminant, cette dernière étant relié à la viscosité, sa variation va agir sur la formation et donc la puissance d'implosion de la bulle. Mais surtout ces deux paramètres influent sur la tension de surface des bulles. Cette dernière va donc également avoir de l'influence sur le milieu. En effet, si des tensioactifs sont ajoutés, la puissance pour atteindre l'implosion de la bulle sera plus faible [46]. Cette puissance minimale à atteindre est le seuil de Blake (P_b , W). Cette valeur est directement reliée à la pression hydrostatique (P_h , Pa), à la tension de surface du liquide (σ , N.m⁻¹) et au rayon de la bulle (R , m) (Éq. 2.5).

$$P_b \sim P_h + 0,77\sigma/R \quad \text{Eq. 2.5}$$

2.5.4.3 Diffusion à travers une surface

Il est possible que les ultrasons soient amenés à traverser une surface solide afin d'atteindre la zone à irradier. Le cas est souvent observé lorsqu'une réaction est effectuée dans un bêcher qui est lui-même plongé dans un bain à ultrasons. Il existe plusieurs méthodes standards pour déterminer et calibrer la puissance réelle appliquée à l'échantillon traité même si l'onde ultrasonique traverse une surface solide. Les méthodes sont :

- **La feuille d'aluminium [49] :**

Les ultrasons appliqués sur une feuille d'aluminium, et plus particulièrement les effets mécaniques, vont venir la dégrader. La feuille va subir une perte de masse, cette perte de masse va indiquer la puissance des ultrasons diffusés.

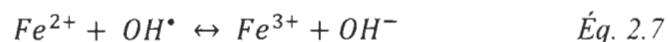
- **La calorimétrie [50] :**

Les ultrasons dégagent de la chaleur dans le liquide lors de leur application. La puissance ultrasonique (P , W) peut être déterminée par l'équation suivante (Éq. 2.6), avec l'augmentation de la température par seconde (dT/dt), la chaleur spécifique (cp , $J.g^{-1}$) et la masse (m , g).

$$Puissance (W) = \frac{dT}{dt} \cdot cp \cdot m \quad \text{Éq. 2.6}$$

- **La dosimétrie de Fricke [51] :**

Les ultrasons ont la capacité d'oxyder les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} d'une solution de Fricke (Éq 2.7). Ensuite, l'absorbance des ions Fe^{3+} est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre, puis la concentration est calculée.



- **La dosimétrie au KI ou la méthode Weissler [51,52] :**

Les ultrasons vont agir sur une solution de KI, les ions I^- vont s'oxyder en I_2 . Le surplus de I_2 formé va réagir avec les ions I^- de base pour donner

l'ion I_3^- (Eq 2.8). Comme pour la méthode de Fricke, l'absorbance et la concentration sont déterminées avec un spectrophotomètre puis un calcul.



Ces méthodes ne nous donnent pas directement la puissance réellement diffusée (excepté pour la méthode de la calorimétrie). Il est donc nécessaire de calculer un ratio entre deux essais. Le premier essai doit être effectué sans obstacle afin que les émetteurs ultrasoniques aient la possibilité d'irradier directement l'échantillon. Le deuxième consiste à répéter le premier essai dans les mêmes conditions, mais en ajoutant un obstacle (bécher, sac plastique hermétique...) entre les transducteurs à ultrasons et l'échantillon à irradier. Ce ratio va donner un coefficient d'absorption de la surface solide et donc la puissance réellement appliquée.

2.5.5 Applications des ultrasons

Les ultrasons ont un champ d'application très varié. Depuis quelques années les recherches sur les ultrasons sont plus nombreuses. L'objectif est de mettre en place les découvertes effectuées au laboratoire dans le domaine de l'industrie. Par exemple, ils sont particulièrement intéressants pour le traitement des eaux usées. En effet, de nombreuses recherches portent sur l'utilisation des ultrasons comme traitement afin d'oxyder les composés organiques polluants. Leurs avantages dans ce domaine sont leur côté non polluant [47,52]. De nombreuses autres applications sont répertoriées dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.5 Applications diverses des ultrasons

| Domaine | Exemple d'application |
|------------------|--------------------------------------|
| Biologie | Rompre les parois cellulaires |
| Ingénierie | Assister la découpe ou le soudage |
| Hygiène dentaire | Nettoie les dents |
| Géologie | Localisation de minéraux, SONAR |
| Industrie | Aide l'homogénéisation des peintures |
| Médecine | Échographie (2-10 MHz) |

2.5.6 Les appareillages

Il existe deux grands types d'appareils permettant d'appliquer des ultrasons sur un échantillon ou une réaction. Le premier est le bain à ultrasons, il est le plus largement représenté dans les laboratoires de recherche. Il est souvent composé d'un bain en acier inoxydable (« Stainless Steel ») et de transducteurs piézoélectriques placés au fond de ce dernier. Il a l'avantage de diffuser les ultrasons de façon équitable dans l'ensemble du bain et il ne faut pas forcément d'adaptation lorsque l'on souhaite irradier une réaction dans un type de verrerie spécial. Cependant, la puissance des ultrasons est réduite face à d'autres appareils et le contrôle de la température peut se montrer plus aléatoire. Un échangeur de chaleur dans les parois est donc parfois installé, dans le cas contraire un système externe peut être ajouté. Le deuxième type d'appareil est la sonde à ultrasons (Figure 2.13). Celle-ci permet de les diffuser directement dans le milieu réactionnel et ainsi ne pas subir de perte due à l'absorption à travers la verrerie utilisée. Cependant, cette technologie possède des points négatifs, notamment par sa mise à l'échelle quasi impossible. Il est difficile de contrôler la température. De plus, des radicaux libres sont souvent générés de façon hétérogène et au niveau de la tête de la sonde, ce qui va avoir pour conséquence d'endommager cette dernière. La cavitation va la dégrader et donc contaminer le milieu avec des particules métalliques [46].

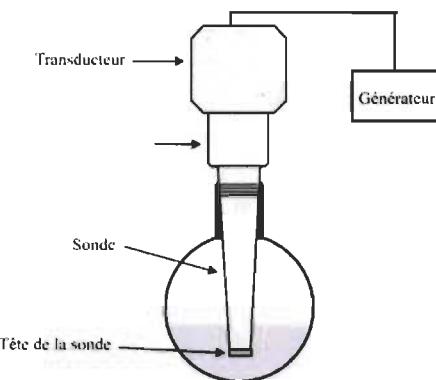


Figure 2.13 Sonde à ultrasons – Adapté de [46]

Dans le cas où les quantités à traiter seraient importantes, un sono réacteur peut être utilisé. L'échantillon passe à travers un tube dont des transducteurs sont installés sur les parois. Le flux continu va permettre de traiter une grande quantité d'échantillon [8].

En conclusion, dans le cadre de ce projet le bain à ultrason est privilégié. Sa diffusion homogène permet de traiter l'ensemble de l'échantillon dans le bain. Également, il est plus facile d'adapter la fréquence ultrasonique avec ce type de dispositif.

2.6 Objectifs spécifiques

À la suite de l'étude des différents types de traitements et transformations de la biomasse, l'objectif final de cette recherche a été affiné. En effet, la volonté est d'apporter une modification directe à la biohuile pyrolytique grâce à un post-traitement ultrasonique. Cette transformation thermochimique a été sélectionnée, car elle semble être une bonne alternative afin de réduire l'utilisation des énergies fossiles et cela, malgré la nécessité de la transformer pour l'améliorer. Certaines caractéristiques de la biohuile ainsi que son manque de stabilité la rendent difficilement utilisable directement. Le choix du traitement s'est porté sur les ultrasons, qui grâce à leurs capacités, sont considérés comme un traitement prometteur. Ce type de traitement par ultrasons sur des hydrocarbures est peu exploré dans la littérature et même jamais vu pour des biohuiles pyrolytiques, ce qui rend cette recherche novatrice. La situation du Québec et sa production d'énergie hydroélectrique est un atout pour ce type de traitement énergivore. Durant ces travaux, un bain à ultrasons est utilisé. Une étude préliminaire de la méthodologie a donc été nécessaire, où la méthode de Weissler et de la feuille d'aluminium ont été sélectionnées pour déterminer la diffusion des ultrasons dans le milieu. En effet, la biohuile n'est pas directement traitée dans le bain à ultrasons pour des soucis de gestion des quantités et de protection du bain contre la corrosion. Elle est donc introduite dans un sac plastique scellé puis plongé dans le bain à ultrasons. Le premier objectif est donc de déterminer l'influence de ce sac sur le traitement ultrasonique de la biohuile pyrolytique. Puis, y appliquer les ultrasons en faisant varier les paramètres classiques aux ultrasons : fréquence, durée, température et puissance. Enfin, les biohuiles ont été analysées afin de déterminer la calorimétrie et la composition de ces dernières. L'objectif final est d'étudier les effets directs des ultrasons sur la biohuile, ainsi que d'analyser leurs effets sur la stabilisation de celle-ci en faisant vieillir la biohuile 15 puis 30 jours. Deux huiles d'âge différent (une de 6 mois et une fraîche) ont été traitées, la comparaison de leurs deux évolutions conclura ce projet.

Chapitre 3 - Méthodes

Dans cette partie, seules les méthodes non abordées dans les articles (chapitre 4 et 5) seront détaillées. En effet, tout ce qui concerne la matière première, la majorité du matériel utilisé, ou les méthodes de traitements, ne sera pas présenté afin de ne pas répéter les informations. Cela justifie le fait que ce chapitre ne soit pas plus développé. Néanmoins, un complément d'informations était nécessaire pour certaines méthodes qui ne sont pas, ou peu, traitées dans les articles.

3.1 Optimisation de l'analyse par GC

Afin de déterminer la composition de la biohuile pyrolytique, cette dernière est analysée par chromatographie gazeuse (GC) couplée à un détecteur FID (Flame Ionization Detectors). Il s'agit du modèle 7890B d'Agilent composé d'une colonne J&W DB-5.625 du même fabriquant. Elle est d'une longueur de 30 m, avec un diamètre interne de 0,25 mm et une épaisseur de film de 0,25 μm . Les conditions d'opération ont été déterminées lors de précédents travaux [37]. La biohuile a une composition très complexe, afin de faciliter la compréhension de sa composition cette dernière est séparée en 5 familles (Figure 3.1). Pour déterminer les limites de chacune des familles (légers, acides, alcools, cétones, phénols), la molécule la plus légère de chaque famille est analysée. Ce sont l'ensemble des temps de rétentions de ces dernières qui vont nous donner les limites entre les 5 groupes de molécules. Ensuite, la somme des aires des pics de chaque famille est déterminée, puis le rapport entre chacune d'elles et l'aire totale de l'ensemble des pics est calculé. Le ratio donne la quantité (%) de chaque famille par rapport aux autres, présente dans la biohuile analysée.

La biohuile de canmetENERGIE étudiée n'étant pas similaire à celle utilisée pour la mise en place de la méthode originale, la rampe de montée en température a donc été ajustée afin de mieux séparer les familles de composant. Celle-ci est de 3 °C/min de 40 à 130 °C, 1 °C/min de 130 à 160 °C et 6 °C/min de 160 à 300 °C. À la fin de l'analyse, la température est maintenue à 300 °C pendant 6 min.

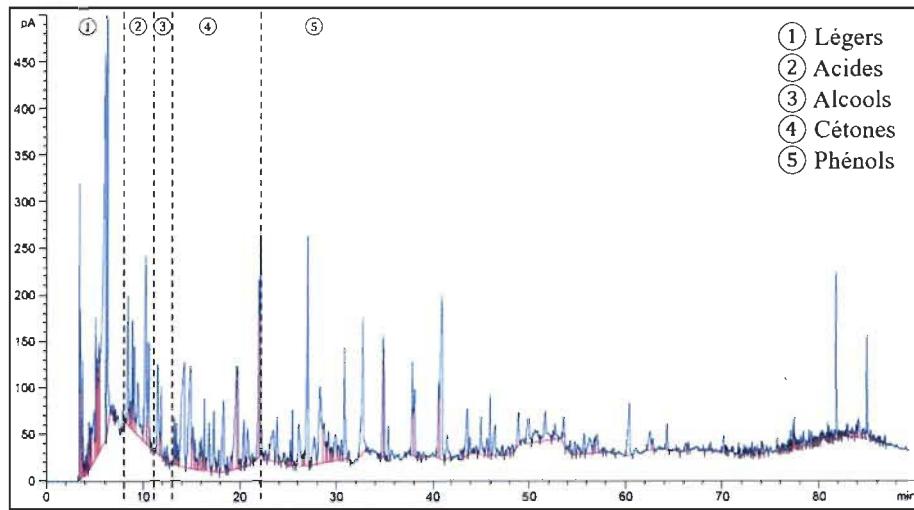


Figure 3.1 Différentes familles composant la biohuile

3.2 Analyse de la calorimétrique

L'analyse calorimétrique va permettre de connaître la capacité calorifique des biohuiles traitées (kJ.g^{-1}). Cette information nous permet de comparer la qualité des biohuiles. Pour effectuer les mesures, un calorimètre de la marque Parr est utilisé (Figure 3.2). Celui-ci est composé de la bombe de combustion, d'un seau calorimétrique, d'une enceinte statique, d'un dispositif d'agitation, d'une unité de mise à feu et d'un thermomètre.

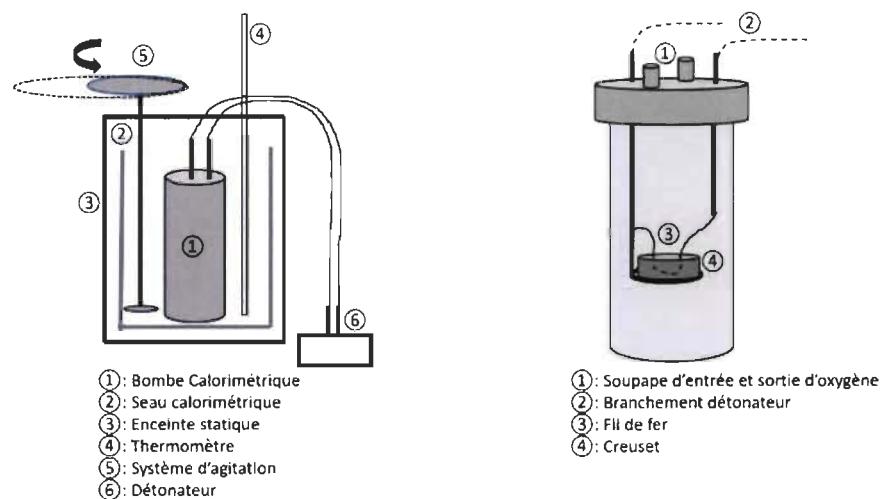


Figure 3.2 Calorimètre et bombe calorimétrique

Le principe est simple, un échantillon de biohuiles d'environ 1 gramme est versé directement dans un creuset, un fil de fer de 10 cm est utilisé pour fermer le circuit de détonation et la bombe calorimétrique est plongée dans un réservoir calorimétrique rempli de 2 L d'eau à température ambiante. La bombe est reliée au détonateur et celle-ci est mise à feu. Cette explosion va dégager de la chaleur qui va permettre de connaître l'énergie contenue dans la masse d'échantillon prélevé (Éq 3.1) en mesurant l'augmentation de température de l'eau.

$$C \cdot C_{(kJ \cdot g^{-1})} = \frac{(Cst \times Cpeau \times meau \times \Delta T)}{m_{échantillon}} \quad Éq. \ 3.1$$

Avec : la constante d'étalonnage avec l'acide benzoïque ($Cst = 1,226$) ; la chaleur massique de l'eau ($Cpeau = 4,180 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) ; la masse d'eau ($m_{eau} = 2 \text{ kg}$) ; la différence entre la température finale et initiale de l'eau ($\Delta T, ^\circ\text{C}$) et la masse de l'échantillon à analyser ($m_{échantillon}, \text{kg}$).

Chapitre 4 - Article scientifique I

4.1 Avant-Propos

L'article scientifique I a pour titre anglophone: "Preliminary study in using ultrasound as a post-treatment of pyrolytic bio-oils". Cet article présente la méthodologie et les résultats d'un traitement par ultrasons sur la biohuile pyrolytique. Il fait l'objet d'une publication lors de la conférence *International Ultrasonics Symposium (IUS)*, organisée par *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)* à Glasgow (Ecosse) du 6 au 9 octobre 2019.

Les auteurs et leurs coordonnées dans l'ordre :

Loïck Pichon, M.Sc

Étudiant à la maîtrise en sciences et génies des matériaux lignocellulosiques
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I²E³), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : loick.pichon@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de recherche pour la maîtrise et titulaire de la chaire de recherche Énergies et Technologies vertes et auteur pour la correspondance
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I²E³), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M Pichon est l'auteur principal de cet article. Il a effectué la très grande majorité de la rédaction, les expériences scientifiques et exposé les résultats en découlant. M. Loranger est le directeur de la recherche et à participer à l'établissement de la structure et la révision du texte de l'article.

4.2 Résumé

Depuis plusieurs années de nombreuses recherches sur la production de biohuile à partir du procédé de pyrolyse sont publiées. La biohuile peut être utilisée comme biocarburant ou bien comme base pour produire des molécules à forte valeur ajoutée. Par conséquent, elle pourrait être une alternative afin de réduire la surconsommation des ressources fossiles et donc aider au ralentissement du réchauffement climatique. Cet article présente l'optimisation de la méthodologie du post-traitement ultrasonique sur la biohuile pyrolytique. Les ultrasons créent des bulles de cavitations, qui vont générer différents effets lors de leur utilisation. Ces mécanismes ont la capacité de modifier la composition, la capacité calorifique ainsi que la séparation de phase de la biohuile. Cependant, afin de protéger le bain à ultrasons et pour minimiser la quantité de matière première utilisée, la biohuile est introduite dans un sac plastique scellé. Plusieurs méthodes ont été mises en place afin de caractériser la réduction des effets des ultrasons par le sac plastique. Lors de cette recherche, différentes fréquences (40 et 170 kHz), températures (25 et 45 °kHz), puissance (500 et 1000 W) et durée d'exposition (0,5 et 1,5 h) ont été étudiées afin de déterminer les effets de chacun de ces facteurs. Les analyses de la biohuile ont été faites directement après le traitement par ultrasons, mais également après 15 et 30 jours afin d'avoir un regard sur l'évolution de cette dernière. Les résultats ont montré que la présence du sac plastique influence la diffusion des ultrasons. De plus, le traitement par ultrasons modifie la composition, la calorimétrie ainsi que la stabilité dans le temps de la biohuile.

4.3 Abstract

For many years, studies about producing pyrolysis bio-oils as emerged. Bio-oils can be used as a biofuel or as a source of high value molecules. Therefore, it can be a promising alternative to reduce fossil oil consumption and climate changes. This paper presents the optimization methodology of an ultrasonic post treatment on pyrolysis bio-oils. Ultrasounds create cavitation bubbles who generate different effects. Their mechanisms have various effects on bio-oils, such as composition modification, calorimetry or water content. To protect the ultrasonic bath and minimize the amount of raw material needed,

bio-oils were placed in a sealed plastic bag before the treatment. Different methods were used to characterize the reduction of ultrasonic effects by the plastic bag. In these works, different frequencies (40 and 170 kHz), temperatures (25 and 45 °C), powers (500 and 1000 W) and exposure times (0.5 and 1.5 h) were studied to determine the effect of each parameter on bio-oils, just after post-treatment and after 15 and 30 days. Results have shown that the presence of the plastic bag influences the ultrasound diffusion. Moreover, ultrasonic post-treatment modifies the composition, calorimetry, and time stability of bio-oils.

4.4 Introduction

Nowadays, the general consumption of fossil energies is growing [1]. This overconsumption causes many troubles, like a reduction of biodiversity and climate changes [2]. Therefore, it is necessary to find new ways to reduce global carbon footprint. The use of biomass to produce biofuels could be a part of the solution for these problems if this resource is intelligently exploited or come from residual biomass. In Canada, a lot of lignocellulosic biomass is available [3]. This high volume of biomass is the result of the decrease of pulp and paper market due to the technological evolution and the competition of emerging countries. Bio-oils can be produced with the pyrolysis process. This transformation consists in heating a lignocellulosic biomass at very high temperature (500 °C) without oxygen. This warm-up breaks molecular bonds of the biomass principal components (cellulose, hemicelluloses and lignin) and creates three products: syngas, biochar and bio-oils [4]. This latter could be considered like biofuels or a compound convertible into high added-value products. However, the bio-oils quality is worse than conventional petroleum. It is less energetic, more viscous, contained water and is unstable over time. In many studies, different ways were explored to resolve these weak points. Chemical treatment can improve the stability of bio-oils [5, 6], such as catalytic methods or physicochemical treatment directly on bio-oils or upstream of the pyrolysis. Biomass treatments can also modify bio-oils quality or production yield [7]. Ultrasonic treatment could be a method to improve biooils. They are often mentioned and effective to catalyze chemical reactions, to help extraction of specific chemical compounds [8]. Moreover, ultrasounds have positive effects on residual oil [9]. This heavy oil formed after fuel

production is somewhat similar to pyrolysis bio-oils. Ultrasounds are acoustic waves inaudible to human ears at a frequency between 20 kHz and 1 MHz. They have the capacity to break molecular bonds or to degrade them with the aid of cavitation effects. Indeed, these create super-energetic micro bubbles under vacuum in liquid solution. This cavitation bubbles are growing following the oscillation frequency until their breaking point. During the implosion, large amounts of energy is released and a jet is created toward solid surfaces, which affects the treated sample. The frequency choice influences the type of cavitation bubble to favour mechanical effects or sonochemical effects. Around 20-60 kHz, transient bubbles are created, thus mechanical effects are promoted. Whereas, sonochemical effects are the result of higher frequencies (100-1000 kHz) and induced by more stable bubbles. They lead to the water sonolysis with creation of radicals H^{\cdot} and OH^{\cdot} [10]. In these study, the objective is to treat the bio-oils with mechanical effects (40 kHz) and sonochemical effects (170 kHz). However, bio-oils could not be inserted directly in an ultrasonic bath due to their corrosiveness. The idea is to insert oil in sealed plastic bag which allows to manage the treated quantity precisely. However, a plastic bag will create a physical border between the ultrasonic transducers and the biooils. To determine efficient amount of ultrasounds applied inside the bag, Weissler's method [11] is used to measure the sonochemical effects intensity. For mechanical effects, a simple commercial aluminum foil is irradiated and the mass decreased is measured. These two methods can be used to determine an absorbance coefficient of the plastic bag. Thus, objectives of this work are (1) to find the absorbance coefficient of plastic bags for mechanical and sonochemical effects, (2) to compare bio-oils characteristics before and after ultrasonic post-treatment and (3) to study the aging evolution of treated bio-oils after 15 and 30 days.

4.5 Experimental section

4.5.1 Original bio-oil

The bio-oil used in this work was produced by canmetENERGY (Ottawa, Canada) with a fluidized bed fast pyrolysis process [12]. The feed stock was composed of 60 %

softwoods and 40 % hardwoods. The bio-oil produced is a complex mixture formed of around 200 different molecules, which explains the difficulty into analyzing it.

4.5.2 Physico-Chemical characterization of the bio-oil

Characterization was done to determine the high heating value (HHV) and the composition of the bio-oils. Oxygen bomb calorimeter (Parr) was used for the first characterization (tableau 4.1). Approximately 1 gram of bio-oil was collected and burned in the calorific bomb. For the second analysis, to determine bio-oils composition, an Agilent 7890B Gaz Chromatograph with flame ionization detectors (GC-FID) was used. Agilent J&W DB-5.625 column was installed with a length of 30 m, an internal diameter of 0.25 mm and a film thickness of 0.25 μm . 1 μL of bio-oils were injected at each analysis with a split ratio of 50:1. The oven heats in steps at different rates of temperature: 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 40 to 130 $^{\circ}\text{C}$, 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 130 to 160 $^{\circ}\text{C}$ and 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 160 to 300 $^{\circ}\text{C}$. At the end of the run, the temperature was maintained at 300 $^{\circ}\text{C}$ during 6 min. A helium flow of 0.6 mL/min browse the column and was carrying the bio-oils components up to the FID detectors. It is difficult to determine the bio-oils composition because of the huge number of different molecules. That is why the classification was done by families and not by single components. Bio-oils composition was therefore classified in 5 families: lights, acids, alcohols, ketones and phenols (table I). To define family limits, the lightest component of each family was injected individually. These retention times were used to determine the separation between two families.

Tableau 4.1 Original biooil characterization

| HHV (kJ.g ⁻¹) | Gaz Chromatography (%) | | | | |
|---------------------------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------------|
| | <i>Lights</i> | <i>Acids</i> | <i>Alcohols</i> | <i>Ketones</i> | <i>Phenols</i> |
| 23.78 | 26.79 | 5.06 | 1.61 | 14.14 | 52.40 |

4.5.3 Ultrasonic bath and experimental conditions

To apply ultrasound to bio-oils, a 34 L ultrasonic bath, model BT90 made in 316L stainless steel (Ultrasonic Power Corporation) was used. Ultrasounds were diffused by 12 transducers installed on the bottom of the bath and generated by commercial frequency

generator of 40 and 170 kHz (Ultrasonic Power Corporation). Nominal ultrasonic energy available is between 125 and 1000 W. During post-treatment, the bio-oils were placed in a plastic bag (ULINE, size: 21*30 cm, thickness: 0,09 mm) to protect ultrasonic bath and manage the quantity of bio-oils. The bag was immersed in 3 L of demineralized water and a weighted meshing kept the bag at the bottom of the bath. Water temperature was controlled with a heat exchanger placed in the bath. 100 g of bio-oils were introduced in the plastic bag for each treatment. Finally, the temperature was controlled at 25 or 45 ± 1 °C, for 30 or 90 min with an ultrasonic power of 500 or 1000 W. Ten different post treatments were performed on bio-oils (UST-1 to 10), as shown in tableau 4.2. Characterization was done on each ultrasonic treatment (UST) and a sample without treatment (WT-0) was also characterized as reference.

Tableau 4.2 Ultrasonic post-treatment conditions

| Sample | Frequency (kHz) | Time (min) | Temperature (°C) | Power (W) |
|--------|-----------------|------------|------------------|-----------|
| UST-1 | 40 | 90 | 45 | 1000 |
| UST-2 | 170 | 30 | 25 | 500 |
| UST-3 | 170 | 90 | 45 | 1000 |
| UST-4 | 170 | 90 | 45 | 500 |
| UST-5 | 170 | 30 | 45 | 1000 |
| UST-6 | 40 | 90 | 25 | 1000 |
| UST-7 | 40 | 30 | 25 | 500 |
| UST-8 | 170 | 90 | 25 | 500 |
| UST-9 | 40 | 30 | 25 | 1000 |
| UST-10 | 40 | 30 | 45 | 500 |

4.5.4 Ultrasonic bath mechanical effect characterization with aluminium foil degradation

The presence of the plastic bag between ultrasonic transducers and the bio-oil acted like a border for different ultrasounds effects. Therefore it was necessary to determine an absorbance coefficient of this border for mechanical effects. When ultrasounds are applied to aluminum foil (size 20*29 cm, thickness: 0,01 mm), cavitation bubbles collapse at the

foil surface and puncture it. The mass loss is related to the quantity and power of mechanical effects. Two tests were compared. The first without a bag where the aluminum foil was directly placed at the bottom of the bath and submerge with 3 L of demineralized water at 25 ± 1 °C for different periods of time. The second test with the same conditions as the first, but the foil was placed in a sealed plastic bag filled with 100 mL of demineralized water to help ultrasound diffusion. To measure the bag absorbance coefficient, ratio between the two tests was calculated.

4.5.5 Ultrasonic bath sonochemical effect characterization with weissler's method

To measure the sonochemical effects and their absorbance by plastic bags, Weissler's method was employed. This method consisted in applying ultrasounds on a solution of potassium iodide (KI) at 0.1 M. In presence of ultrasounds, I^- ions are oxidized in I_2 . The reaction of I^- excess and I_2 gives I_3^- ions. The concentration of I_3^- is directly related to the quantity of sonochemical effect. UV-VIS spectrophotometer ($\lambda = 355$ nm, $\epsilon = 26303 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$) is used to measure the solution absorbance. I_3^- absorbance and concentration are determined with Beer Lambert relation ($A = C \cdot \epsilon \cdot l$). As for the mechanical effect, two tests were compared, with and without a plastic bag. First, 3 L of KI solution were placed in the ultrasonic bath. The second one, consist in filling a sealed plastic bag with 100 g of KI solution and plunge it in 3 L of demineralized water in the bath. The ratio between the two tests have allowed to obtain sonochemical absorbance coefficients of the plastic bag.

4.6 Results

4.6.1 Ultrasonic effect on aluminium foil

The sealed plastic bag affected the ultrasound diffusion and particularly mechanical effects. As shown on Fig. 1, at low frequencies (40 kHz), the mass loss is more important without a bag. This loss corresponds to an efficiency reduction of 84 %. Thus, mechanical effects are stopped partly by the plastic border. Likewise, for higher frequencies (170 kHz), the presence of the bag reduces, moderately, the post-treatment efficiency is subject to 34 % reduction. In accordance with the literature, as shows in Figure 4.1,

mechanical effects are more important at low frequencies. That can explain the difference of bags absorption ratios at the two frequencies.

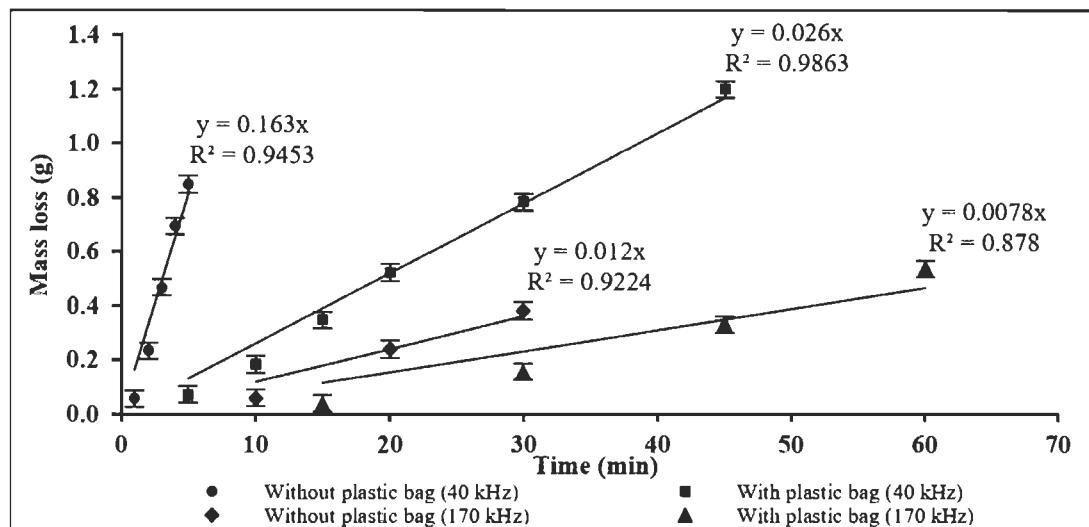


Figure 4.1 Mass loss of aluminum foil exposed to ultrasound with and without plastic bags at 40 kHz and 170 kHz

4.6.2 Potassium iodide dosimetry

As shown in the previous section, the sealed plastic bag reduces the mechanical effects during the ultrasonic treatment. However, the opposite observation is made for sonochemical effects (Figure 4.2). First of all, these effects are lower at 40 kHz than 170 kHz. This can partly explain why the results are in contradiction to common knowledge would suggest. Indeed, sonochemical effects are amplified inside the bag at 40 kHz. Our hypothesis is that additional cavitation bubbles implosions happened at the plastic bag surface. At 170 kHz, the observation is the same for the first hour of experiments but after that the concentration is higher without plastic bags (Figure 4.3). The differences of slopes can be explained by the same hypothesis for 40 kHz. For a short period of time (under 1 h), ultrasonic waves diffusion is lower but more bubble implosions are produced leading to a higher concentration of I_3^- ions in the bag. After 1 h, the additional implosion sites are no longer compensating the diffusion. These results allowed us to quantify the ultrasound intensity transmitted inside plastic bags. This

information is fundamental before the ultrasonic treatment of bio-oils. Finally, plastic bags significantly affect mechanical effects, especially at low frequency

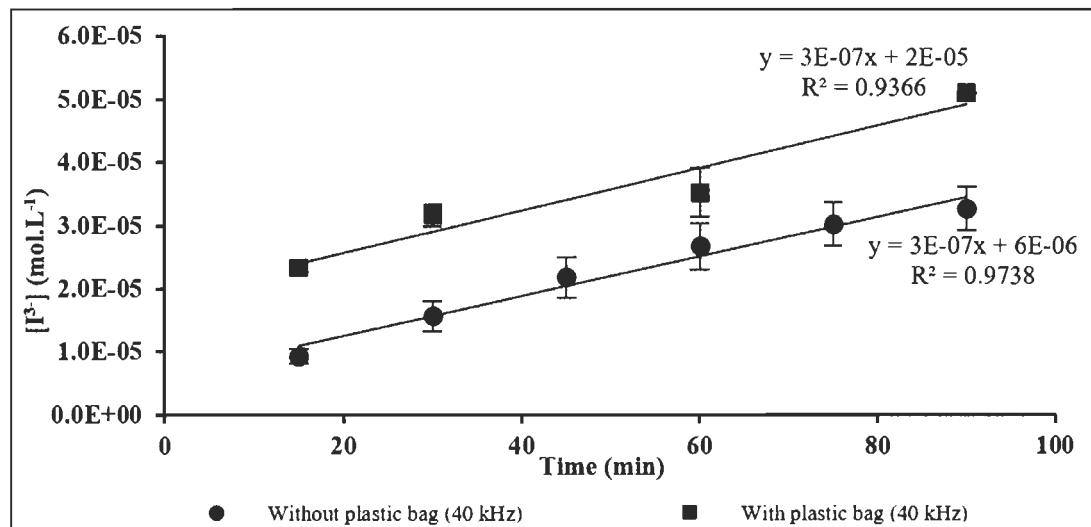


Figure 4.2 Evolution of potassium iodide formed during ultrasound exposure, with and without plastic bags at 40 kHz

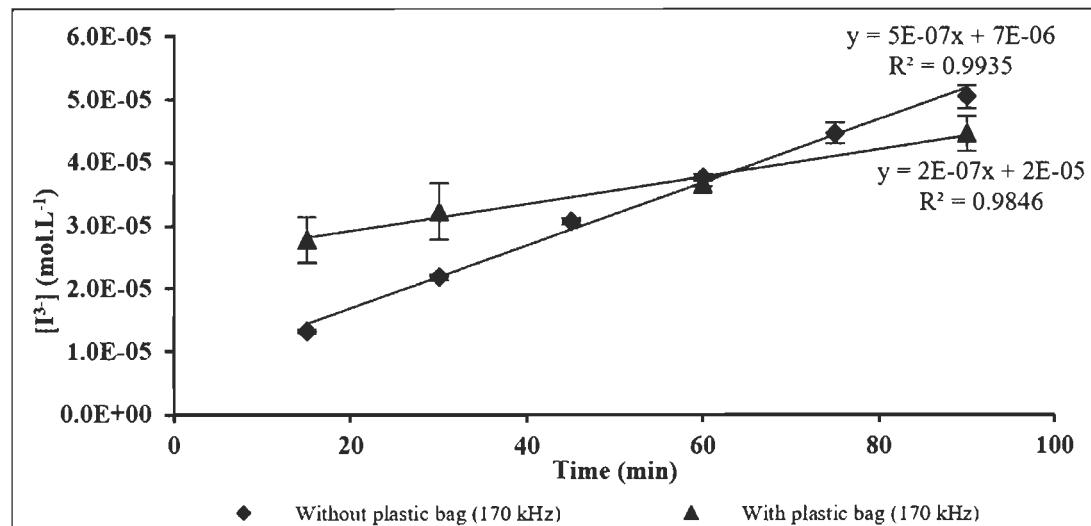


Figure 4.3 Evolution of potassium iodide formed during ultrasound exposure, with and without plastic bags at 170 kHz

4.6.3 Direct effects of ultrasound on the bio-oil

All results of bio-oil evolutions, just after the ultrasonic treatment, are shown in Table III. To analyze the direct ultrasounds impact, the percentage of change of the High Heat Values (HHV) and the bio-oil composition is calculated between the native bio-oils (Tableau 4.3) and the treated one.

Tableau 4.3 Percentage evolution of high heat value and families

| Sample | HHV (%) | Gaz Chromatography (%) | | | | |
|--------|--------------|------------------------|-------|---------|---------|--------------|
| | | Lights | Acids | Alcools | Ketones | Phenols |
| UST-1 | -11.6 | -9.8 | +56.5 | +59.6 | +56.2 | -19.4 |
| UST-2 | -7.5 | -21.3 | +30.6 | +26.7 | +17.7 | +2.4 |
| UST-3 | -6.3 | -27.9 | +5.5 | +8.7 | +1.6 | +11.1 |
| UST-4 | -8.8 | -22.4 | +29.1 | +20.5 | +21.9 | +2.1 |
| UST-5 | -6.7 | -10.8 | +23.5 | +24.8 | +32.0 | -6.2 |
| UST-6 | -7.4 | -41.3 | +17.8 | +4.4 | +17.4 | +14.5 |
| UST-7 | -10.0 | -11.1 | +39.1 | +25.5 | +44.7 | -11.2 |
| UST-8 | -5.1 | -30.4 | +7.1 | +12.4 | +10.8 | +11.6 |
| UST-9 | -8.6 | -24.9 | +32.2 | +26.7 | +21.3 | +3.0 |
| UST-10 | -7.0 | -23.3 | +27.5 | +23.6 | 17.7 | +3.8 |

Without any treatment (WT-0), the HHV is 23,78 kJ.g⁻¹ but immediately after each ultrasonic treatment this value drop. A decrease from 5 to 11.5 % shows a negative effect of ultrasonic treatment on bio-oils HHV. The ultrasound mechanical effect seems to be the worst. Indeed, an average decrease of 8.9 % was calculated for experiments at 40 kHz while 6.8 % average reduction was observed at 170 kHz. The most energetic molecules forming the bio-oils are degraded. These observations can be related to gas chromatography results. The quantity of lights decreased for each experiment. These lights molecules are needed to maintain the HHV but they are probably fractionated in lighter components, evaporable or reactive with other molecules. For acids, alcohols, and ketones families, an increase is probably found due to the reaction of molecules of treated bio-oils. The phenol part is quite different. Depending on the experiment, phenol amount varied but none of the ultrasonic treatment parameters could be clearly related to this

effect. However, the phenol evolution can impact the HHV. Indeed, a significant drop of phenols and HHV have been observed for trials UST-1 and 7. So, there is also a relation between the amount of phenol and the HHV.

4.6.4 Chemical evolution of the bio-oils in the time

During aging, the bio-oil composition and HHV evolved. The results are grouped in Figure 4.4 and Fig 4.5. For each treatment, three different aging times were performed: T1 directly after the ultrasonic treatment, T15 after 15 days and T30 after 30 days. Bio-oils are stocked in sealed vials placed in a cold room at 4 °C. As shown in Figure 4.4, the HHV of bio-oils can change in different ways. First, the biggest drop is observed for the bio-oils without treatment (WT-0). After 30 days the HHV goes from 23,78 kJ.g⁻¹ to 21,68 kJ.g⁻¹, which represents over 8 % decrease. At 40 kHz, all bio-oils HHV declined. So, using ultrasounds at this frequency doesn't completely stabilize the bio-oil but it can strongly limit the HHV drop. At a higher frequency (170 kHz), the observations are different. According to the treatment of conditions, it is possible to observe an increase in the bio-oil HHV with time. Molecules formed during the post-treatment may continue to react to produce higher energetic molecules. These results show the effect of the treatment which stabilizes the bio-oil. However, it was not possible, for now, to correlate the bio-oil stabilization with parameters (time, temperature and power).

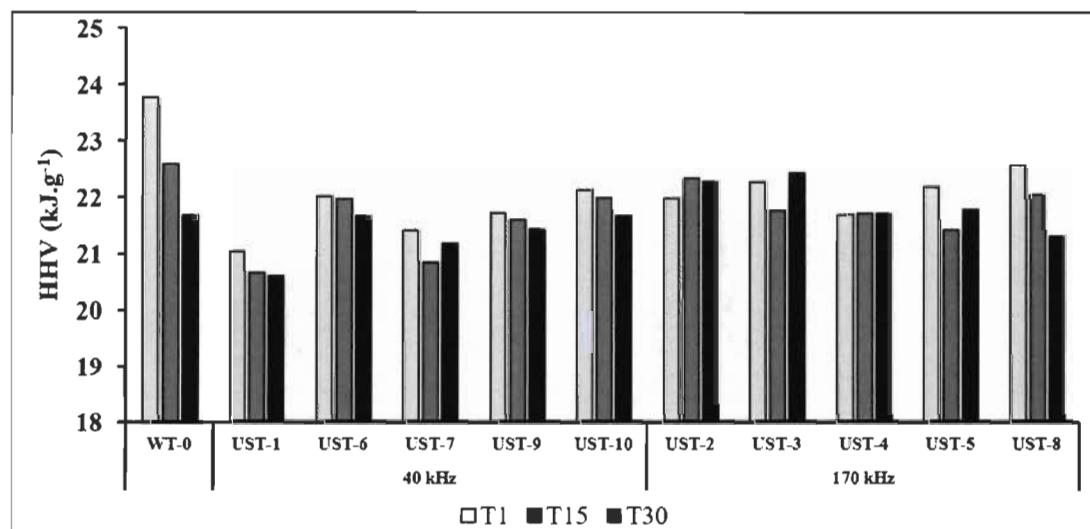


Figure 4.4 HHV evolution of bio-oils in the time for all ultrasonic treatments

Ultrasounds changed the bio-oils composition and impact its evolution with time (Figure 4.5). To simplify the results, bio-oil composition without treatment (WT-0) is compared to the average of bio-oils treated at 40 kHz and those treated at 170 kHz. Without ultrasonic treatment, the percent of light compounds decrease because of the aging reaction and repolymerization [5, 13, 14]. In the opposite, the amount of light increases in time after ultrasonic treatments. This increase is faster at 40 kHz than 170 kHz. According to the previous results and these observations, we can assume that ultrasonic treatments preserve the stabilized lights in bio-oils. For the acids, alcohols and ketones families the evolution is minimal, but it's slowed by the treatments. Which shows a stabilizing effect of ultrasounds. Finally, the percent of phenols decrease with or without treatment. Ultrasounds has not allowed stabilization of the phenol decomposition. It's difficult to create a correlation between HHV and bio-oil composition due to the complexity of molecules. But lights and phenols are the main families that evolve in time. Therefore, bio-oils HHV modification may be related to these two families.

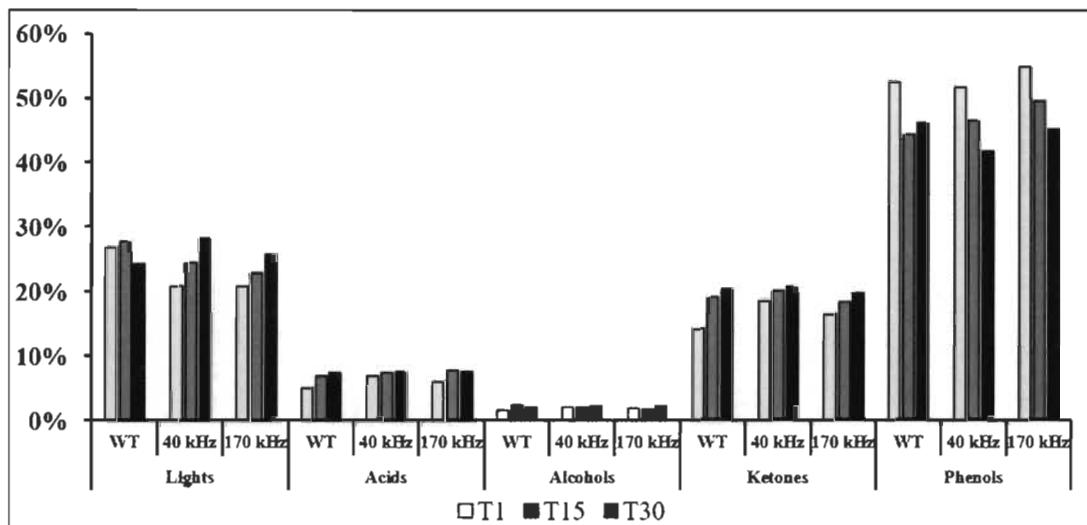


Figure 4.5 Untreated bio-oil composition evolution in time compared to the average of bio-oils treated at 40 kHz and at 170 kHz

4.7 Conclusion

Bio-oils are low-value products due to its very complex mixture, composed of around 200 different molecules, which also make characterization difficult. This paper proposed a new manner to treat the bio-oil with ultrasound. The use of a plastic bag created challenges. The efficiency of mechanical effects are respectively reduced by 84 % and 34 % for treatment at 40 and 170 kHz. The sonochemical effects are amplified inside the bag for the two frequencies due to the increase of implosion sites. The ultrasound modified the bio-oils HHV and composition as well as the aging evolution. Best stabilization is observed with the ultrasound at high frequency.

4.8 Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the helpful assistance of M. David Myja in reviewing. Special thanks to CanmetENERGY-Ottawa for the supplying the bio-oils and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Fondation UQTR for financing

4.9 Reference

- [1] M. I. Jahirul, M. G. Rasul, A. A. Chowdhury and N. Ashwath, “Biofuels production through biomass pyrolysis – A technological review,” *Energies*, vol 5, pp. 4952-5001, Nov. 2012.
- [2] M. C. Fitzpatrick and R. R. Dunn, “Contemporary climatic analogs for 540 north American urban areas in the late 21st century,” *Nature Communications*, 10, article number 614, Feb. 2019.
- [3] Natural Resources Canada, “The state of Canada’s Forests -annual report 2018,” 2018.
- [4] A. V. Bridgwater, “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,” *Biomass & Bioenergy*, vol 38, pp. 68-94, Mar. 2012.
- [5] Y. Mei, M. Chai, C. Shen, B. Liu and R. Liu, “Effect of methanol addition on properties and aging reaction mechanism of bio-oil during storage,” *Fuel*, vol 244, pp. 499-507, Feb. 2019.

- [6] S. Wang, G. Dai, H. Yang and Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a stat-of-the-art review," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol 62, pp. 33-86, 2017.
- [7] L. Cherpozat, E. Loranger and C. Danneault, "Ultrasonic pretreatment on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis," *Journal of Analytical and applied pyrolysis*, vol 126, pp 31-38, Jun. 2017.
- [8] C. A. Bizzi, D. Santos T. Sieben, G. Motta, P. A. Mello et al, "Furfural production from lignocellulosic biomass by ultrasound-assisted acid hydrolysis," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol 51, pp. 332-339, Sep. 2018.
- [9] P. E. E. Maye, Y. Jingyi, Y. Taoyan and X. Xinru, "The effects of ultrasonic treatment on the molecular structure of residual oil," *China petroleum processing and petrochem. Tech.*, vol 4, pp. 82–88, Dec 2017.
- [10] T. J. Mason and J. P. Lorimer, *Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing*, Wiley-VCH, 2002.
- [11] S. Koda, T. Kimura, T. Kondo and H. Mitome, "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system," *Ultrasonics sonochemistry*, vol 10, pp. 149-156. Jan. 2003.
- [12] D. Mazerolle, H. Rezai, B. Bronson, L. Nguyen and F. Preto, "Sieving and acid washing as a pretreatment to fast pyrolysis of a high ash hog fuel," *Energy and Fuels*, vol 33, pp. 5352-5359. Jun. 2019.
- [13] A. Oasmaa, T. Sundqvist, E. Kuoppala, M. Garcia-Perez, Y. Solantausta et al. "Controlling the phase stability of biomass fast pyrolysis bio-oils," *Energy and fuels*, vol 29, pp. 4373-4381. Jun. 2015.
- [14] J. Meng, A. Moore, D. Tilotta, S. Kelley, S. Park "Toward understanding of bio-oil aging: accelerated aging of bio-oil fractions," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol 2, pp. 2011-2018. Jul. 2014

Chapitre 5 - Article scientifique II

5.1 Avant-Propos

L'article scientifique II a pour titre anglophone: "Direct effects and time evolution of two pyrolytic biooils from different ages post-treated by ultrasounds". Cet article présente les effets d'un traitement par ultrasons sur deux biohuiles pyrolytiques d'âge différent. Il a été soumis dans le journal *Biomass and Bioenergy* en fin octobre 2019.

Les auteurs et leurs coordonnées dans l'ordre :

Loïck Pichon, M.Sc

Étudiant à la maîtrise en sciences et génies des matériaux lignocellulosiques
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I²E³), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : loick.pichon@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de recherche pour la maîtrise et titulaire de la chaire de recherche Énergies et Technologies vertes et auteur pour la correspondance
Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies (I²E³), Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Contribution des auteurs : M Pichon est l'auteur principal de cet article. Il a effectué la très grande majorité de la rédaction, les expériences scientifiques et exposé les résultats en découlant. M. Loranger est le directeur de la recherche et à participer à l'établissement de la structure et la révision du texte de l'article.

5.2 Résumé

De nos jours, de nombreuses études sont menées sur l'utilisation de la biohuile pyrolytique comme source d'énergie. Le procédé de fabrication et la stabilité du produit final sont les points clés qui doivent être résolus afin d'augmenter l'utilisation de la biohuile. Cette dernière est comparable à un biocarburant et pourrait être une des solutions pour réduire notre consommation d'énergie fossile et ainsi diminuer notre empreinte carbone grâce à l'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme matière première. Actuellement, l'instabilité de la biohuile est un point faible. Ce qui rend son utilisation comme énergie verte difficile. Dans cette recherche, les effets d'un post-traitement ultrasonique sur la biohuile sont étudiés. Avec l'aide de la cavitation, les ultrasons ont la capacité de modifier les propriétés physiques et chimiques de la biohuile pyrolytique. Plusieurs combinaisons de fréquences (40 et 170 kHz), températures (25 et 45 °C), puissances (500 et 1000 W) et temps d'exposition (0,5 and 1,5 h) sont appliquées sur deux biohuiles différentes. La première est une biohuile nouvelle/fraîche et la seconde est une vieillie (6 mois). Les effets immédiats et l'évolution après 15 et 30 jours seront étudiés pour chacune d'entre elles. Ces travaux ont montré que le traitement par ultrasons génère des réactions de dépolymérisations sur la vieille biohuile et ralenti l'évolution de la plus nouvelle.

5.3 Abstract

Nowadays, many studies on the use of pyrolysis bio-oil as energy resources are being undertaken. The ameliorations in the manufacturing process and in the stability of the final product are key issues needed to be solved for increased bio-oil utilization. Comparable to biofuels, the bio-oil could be a solution to reduce fossil energy consumption and therefore lower our carbon foot print due to the lignocellulosic biomass use as feedstock. Currently, the instability is a weak point for this product to be considered as a source of green energy. In this research, the effects of an ultrasonic post-treatment on the bio-oil stability were studied. With the help of the cavitation effects, the ultrasound can modify the physical and chemical properties of pyrolysis oil. Several frequencies (40 and 170 kHz), temperatures (25 and 45 °C), powers (500 and 1000 W) and exposure

time (0.5 and 1.5 h) combinations were applied on two different bio-oils. The first is a new/fresh bio-oil while the second is an old (6 months). The immediate effect and the evolution after 15 and 30 days were studied for each one. These works have shown that the ultrasonic treatment generates depolymerizations reactions to the old bio-oil and slow down the evolution of the new.

5.4 Introduction

For many years in Canada, the traditional pulp and paper market has decreased. This can be explained by the increase in uses of electronics equipment and the strong competition between the producer countries [1]. The biomass, now available, could be used in a new manner, to create new materials or to produce energy [2]. Indeed, a worldwide challenge to uses renewable energies to reduce the overconsumption of fossil resources is actually explored in many fields. As a reminder, green house emissions are provoking a global warming with inescapable and irremediable consequences, if no changes are made [3]. Thus, many researches were done to produce cleaner energy with different process. Using the biomass available in Canada could be a solution to restart a dying pulp and paper industry and to act against the environmental problems.

Many thermochemical processes could be used to produce energy with biomass: traditional combustion [4], gasification [5] or pyrolysis. After complementary transformations, the bio-oils produced by pyrolysis could be able to help to reduce the consumption of fossil energy. To obtain this potential green energy, the biomass is heated (500 °C) in closed reactors under a nitrogen atmosphere to prevent any combustion [6]. This process breaks down the molecules composing the feed stock. With lignocellulosic biomass, the natural polymers of cellulose, hemicelluloses and lignins are divided into smaller units. Three main parts are produced: the biochar, the syngas and the bio-oil. The biochar is the solid part, with has a large specific surface area mainly used as activated carbon [7]. The syngas is the reunification of non condensable gases, like dihydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO) usable as an energy source. The most significant in this paper, bio-oil is considerate as biofuels or as sources of high-value molecules [8].

However, to be used in specific fields, it needs to be treated. Firstly, to upgrade the production yield or the calorific energy by reducing the water content and secondly, to improve stability over time. This instability is the result of aging reactions between the many compounds of the bio-oil. The pyrolysis act like a depolymerization process of the lignocellulosic biomass and the aging reaction do the opposite, repolymerization [9]. This instability is a real constraint for the commercial utilization of bio-oil and causes many problems during the storage [10]. There are different ways to resolve these problems, with chemical treatments, by the addition of solvents as methanol [11] or with esterification. This reaction has a beneficial effect on the bio-oil properties [12]. The mechanical treatments are also studied, upstream and downstream of the pyrolysis. Roasting of the biomass increase the calorific capacity of the biomass [13] while microwave or ultrasound applied on the biomass promotes the pyrolysis yields [14]. Using the ultrasound treatment on bio-oil directly could have a positive effect directly on this stability and this composition. Similar results are shown in the literature on residual oil which can be considered as heavy oil from fuel production analogous to the bio-oil [15]. However, according to the literature, ultrasounds have never been applied directly to pyrolytic biooil, which make it original and unique work.

Ultrasounds are mechanical acoustic waves with frequency between 20 kHz and 1 MHz, upper than audible human capacity [16]. Depending on the frequencies, the oscillation of the wave created pressure and depression which formed vacuum bubbles: it's the cavitation. These super-energetic micro bubbles are growing in the liquid solution until their breaking point and so their implosion. During this step, the bubble closes on itself and created a micro-jet which going to hit the closest solid surface. When the frequency is around 20–60 kHz, transient bubbles are generated, while the stable one appeared between 100 and 1000 kHz. These two types of bubble correspond to the mechanical and the sonochemical effects, respectively. The water sonolysis, induced by the sonochemical effect, forms free radicals H[•] and OH[•] [17]. In this work, the frequencies used were 40 and 170 kHz to study each dominant effect.

Therefore, the objectives of this paper are to compare the direct effect of the ultrasonic treatment on bio-oils with different age and to study the evolution of their

composition after 15 and 30 days. The temporal evolution of the composition could inform us on the ultrasounds effect on the stability and maybe, solve part of their storage problem. Part of the results for the old bio-oil were presented by a conference paper from our research group [18]. However, the experiments were completed and repeated to estimate the standard deviation. In this paper, we then compare our completed old bio-oil analysis with the same analysis but for a new/fresh bio-oil.

5.5 Experimental section

5.5.1 Bio-oils production

The composition of pyrolysis bio-oil is very complex, with around 200 different molecules, as this mixture is the result of many polymers decomposition, which compose the biomass (cellulose, hemicelluloses and lignins). The two bio-oils used in this research were produced with a fast pyrolysis process by canmetENERGY (Ottawa, Canada) in two different batches [19]. A mix of 60 % softwood and 40 % hardwood was used as feed stock, which is prepared and feed in a bubbling fluidized bed system at a rate of 5-10 kg.h⁻¹. The heating temperature is between 400 and 480 °C for a residence time estimated at one second. The gas condensation is done in 2 steps, the first, between 30 and 50 °C and the second between 30 and 10 °C. The first bio-oil used in this study was a new/fresh bio-oil (BO new) with only a few days delay between the production and the ultrasonic treatment. The second (BO old) was an old bio-oil who was stocked for 6 months at 4 °C before the treatment.

5.5.2 Physical and chemical characterization of the bio-oils

To analyze the bio-oils characteristics, their calorific capacity and composition were determined. For the first one, an oxygen bomb calorimeter (Parr) was used to calculate the Higher Heating Value (HHV). An oil sample of 1 g was collected and burned for the analysis. For the second one, a Gaz Chromatograph with a flame ionization detector (GC-FID) was used [8, 20]. The GC was a model 7890B by Agilent, coupled with an Agilent J&W DB-5.625 column of a length of 30 m, an internal diameter of 0.25 mm, a film thickness of 0.25 µm. Helium flow of 0.6 mL/min was maintained. Split mode was

used for the injection (1 μ L), with a ratio of 50:1. A complete run lasted approximately 90 min with different ramps of temperature: 3 $^{\circ}$ C/min from 40 to 130 $^{\circ}$ C, 1 $^{\circ}$ C/min from 130 to 160 $^{\circ}$ C, 6 $^{\circ}$ C/min from 160 to 300 $^{\circ}$ C and at the end 6 min at 300 $^{\circ}$ C. Because of the large quantity of signals, thus components, the composition analysis was studied and separated in 5 different families. The lightest component of each family was injected separately to have their retention time identified. In the bio-oil injections, these retention times were used to identify the separation between two neighbouring families. The lights, acids, alcohols, ketone and phenols are part of the chromatogram from the shortest retention time to the longest, respectively. The initial characterization for each bio-oil (BO_{new} and BO_{old}) is shown in the Tableau 5.1.

Tableau 5.1 New and old bio-oil characterization

| | HHV (kJ.g ⁻¹) | Gaz Chromatography (% signal area) | | | | |
|-------------------|------------------------------|------------------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------------|
| | | <i>Lights</i> | <i>Acids</i> | <i>Alcohols</i> | <i>Ketones</i> | <i>Phenols</i> |
| BO _{new} | 20,76 | 27.19 | 9.29 | 2.61 | 19.39 | 41.52 |
| BO _{old} | 23.78 | 26.79 | 5.06 | 1.61 | 14.14 | 52.4 |

5.5.3 Ultrasonic bath apparatus

The ultrasonic treatment was applied to bio-oils with a 34 L ultrasonic bath in 316L stainless steel by Ultrasonic Power Corporation (model BT 90) coupled with 12 transducers on this bottom [21]. To produce the ultrasonic waves, commercial frequency generator of 40 and 170 kHz (Ultrasonic Power Corporation) was used with an applicable ultrasonic energy between 125 and 1000 W. An exterior tubular heat exchanger was installed in the bath to control the temperature and to compensate any temperature increase due to the ultrasonic effects (Figure 5.1). Treatment of the bio-oils were not done directly in the ultrasonic bath due to their corrosiveness and as lighters components may evaporate. To solve these problems, the bio-oil was inserted in rectangular sealed plastic bag (ULINE, size: 21*30 cm, thickness: 0.09 mm). This solution is enabling us to protect the bath, better manages the treated quantity and avoid evaporation of lighter compounds. 100 g of bio-oil was used for each treatment. The bio-oil filled bags were immersed in the bath, with 3 L of water to facilitate the ultrasonic diffusion. A weighted meshing kept the sample under the water (Figure 5.1). While solving issues, the presence of this plastic bag

has consequences in the intensity of the ultrasonic treatment. A conclusion found from the results of our previous works [18].

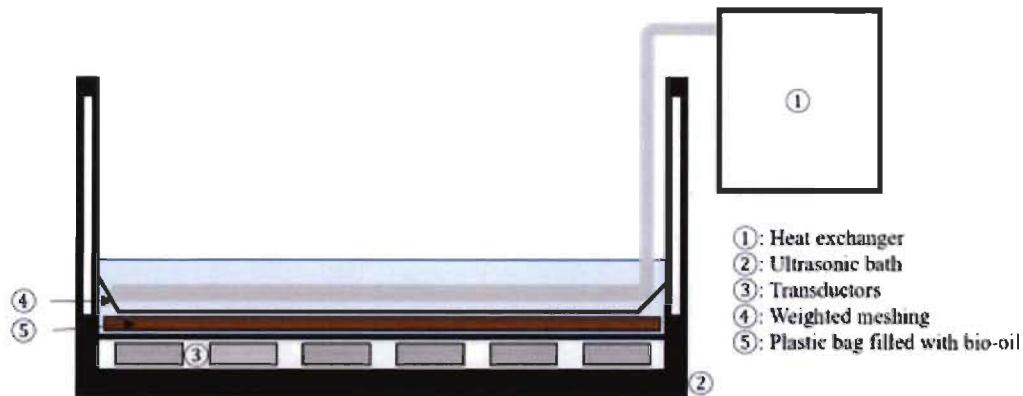


Figure 5.1 Ultrasonic bath

5.5.4 Ultrasonic treatments methodology and bio-oils storage

Ten post-treatments were performed for each bio-oils (Tableau 5.2). The conditions which were changed for the treatments were, the frequency (40 or 170 kHz), the temperature (25 or 45 ± 1 °C), the duration (30 or 90 min) and the ultrasonic power (500 or 1000 W).

Tableau 5.2 Ultrasonic treatment conditions for each bio-oils

| Sample (new or old) | Frequency (kHz) | Time (min) | Temperature (°C) | Power (W) |
|----------------------------|--------------------|---------------|---------------------|--------------|
| UST _{new/old} -1 | 40 | 90 | 45 | 1000 |
| UST _{new/old} -2 | 170 | 30 | 25 | 500 |
| UST _{new/old} -3 | 170 | 90 | 45 | 1000 |
| UST _{new/old} -4 | 170 | 90 | 45 | 500 |
| UST _{new/old} -5 | 170 | 30 | 45 | 1000 |
| UST _{new/old} -6 | 40 | 90 | 25 | 1000 |
| UST _{new/old} -7 | 40 | 30 | 25 | 500 |
| UST _{new/old} -8 | 170 | 90 | 25 | 500 |
| UST _{new/old} -9 | 40 | 30 | 25 | 1000 |
| UST _{new/old} -10 | 40 | 30 | 45 | 500 |

Characterization was done on a sample without treatment (W/OT_{new} -0 and W/OT_{old} -0) as a reference and on each ultrasonic treatment (UST_{new} -1 to 10 and UST_{old} -1 to 10). The two reference samples and all treated biooils were introduced into vials. Each sample were analyzed (T1) and stored in a cold room (4 °C) the second and the third analysis which were done after 15 days (T15) and 30 days of aging (T30), respectively. Cold storage slows down the evolution of bio-oil [22] and is commonly used as such.

5.6 Results

5.6.1 New and old untreated bio-oils comparison

The two bio-oils have different characteristics as shown in Table 1. The Higher Heated Values are subject to a 14.5% reduction for the new bio-oil compared to the old one. The quantity of lights, acids, alcohols and ketones is higher in the BO new than in the BO old while the opposite is found for the phenols. Firstly, this difference can be partly attributed to the production process. Despite being a similar feed stock and that the same process was used, the bio-oils were produced in two different batches. This could very well explain part of the differences for their initial composition. Moreover, the bio-oils have two very different ages and the older show a larger quantity of phenols than the new. A situation that can be explained by the aging reaction during the storage of the old one. With the repolymerization of the bio-oil in time, the smallest component (lights, acids, alcohols, ketones) react and condense in bigger molecules such as phenols. That is why, Table 1 show in the new bio-oil more lights, acids, alcohols, ketones but less phenols because this repolymerization reaction has not yet begun. Furthermore, for these bio-oils, phenol quantity is linked to the HHV as the global energetic value of bio-oils is higher when the phenols content is increasing. The same observations were made in previous works [18].

5.6.2 Ultrasonic effect on the new/fresh bio-oil properties

From Figure 5.2, we can conclude that in general, ultrasounds have a small effect on the calorific capacity (HHV). Immediately after the treatments, the variation is between

a 3% reduction and a 2% rise. Thus, the calorific capacity of bio-oil is relatively constant for the different treatment. However, for UST-1 and UST-4, there is a direct decrease in HHV (T1). The combination of high temperature and long exposure time seems to be detrimental for the HHV while the ultrasound frequency does not seem to have an influence. Further investigation is needed to determine the specific role of these two conditions when applied together or separately. A slight decrease is observed for the bio-oil without treatment (W/OT_{new}, T30) due to the aging reaction.

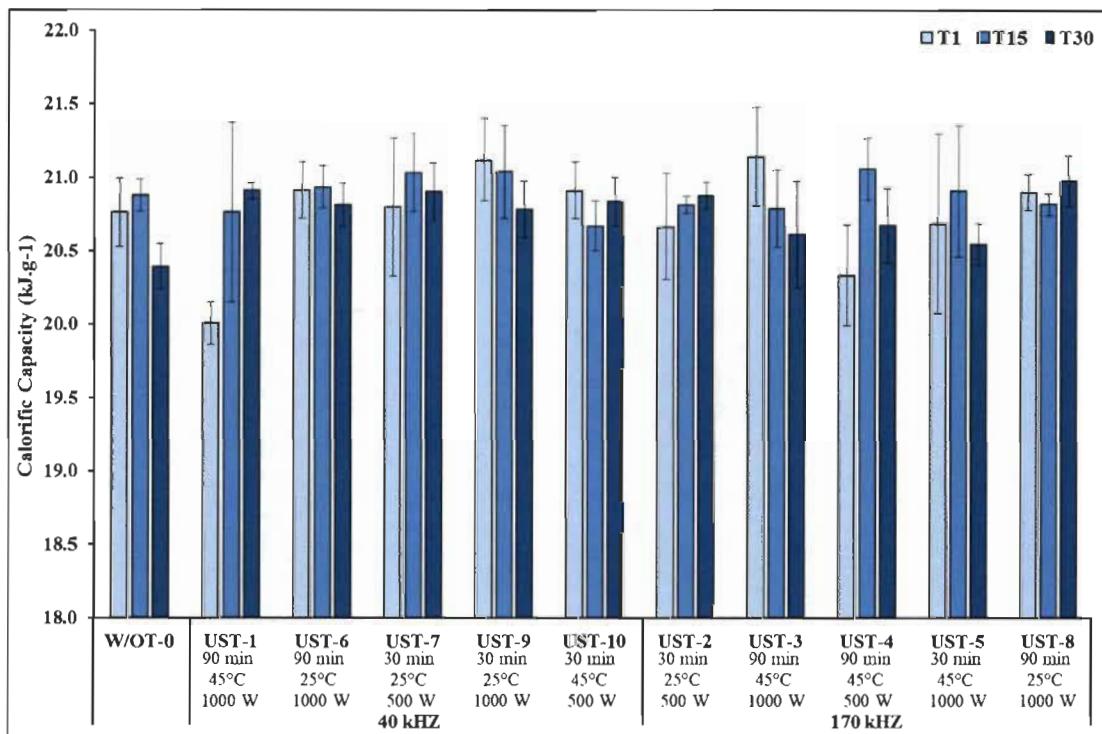


Figure 5.2 Caloric capacities time evolution of new bio-oils for all ultrasonic treatments

From the analysis of the complete results (data not shown), we can simplify the composition studies presentation by grouping families to a single value (Figure 5.3). Therefore, we have grouped them by frequencies with an average of all the treatments at 40 or 170 kHz. Calculated values for the 5 families and the 3 aging time were then obtained. This grouping of result by the average will be used for all the composition evolution analysis.

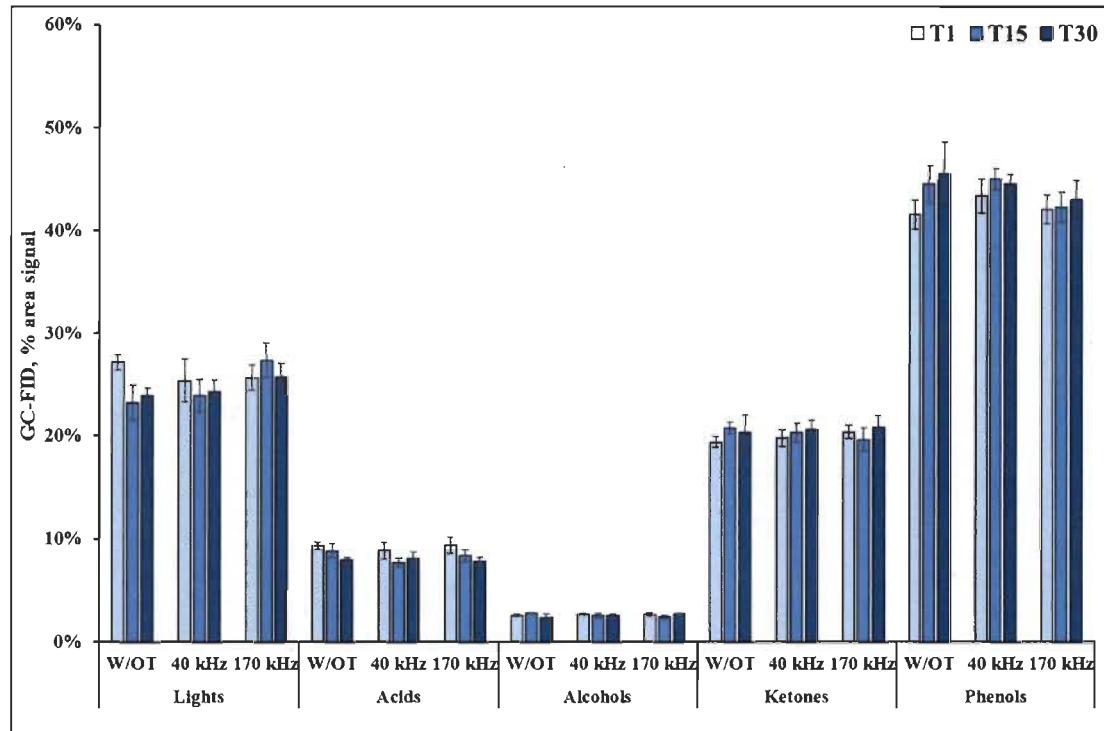


Figure 5.3 Composition time evolution of the untreated new bio-oil compared to the average of bio-oils treated at 40 kHz and 170 kHz

As we can see in the Figure 5.3, after the ultrasonic treatment, the composition is almost similar as before. This first observation is in correlation with the few evolutions of calorific capacity value. A slight reduction of lights, acids and alcohols is observed. For the ketones and phenols, it's the opposite, a little increase happens. Nevertheless, a subtle evolution in time is noted. After 15 and 30 days, the lightest compound (lights, acids and alcohols) tend to decrease while the ketones and phenols quantity increase. These results show an evolution in time from polymerization. However, this evolution seems to be slower when ultrasonic treatment is applied before hand. The ultrasounds seem to have the ability to slow the aging process.

5.6.3 Ultrasonic effect on old bio-oil properties

As we can see in Figure 5.4, ultrasonic treatment has a direct effect on the bio-oil calorific capacity. By comparing the HHV for W/OT_{old} (23.78 kJ.g⁻¹) and the different ultrasonic treatments (UST 1 to 10), a decrease is observed between 5 and 11.5%

immediately after the treatment (T1) for each sample. The most energetic molecules of bio-oil seem to be degraded by the ultrasounds. As mentioned previously, high temperature and long exposure time seems to amplify the direct decrease for few treatments (UST-1, UST-4). After 15 and 30 days, the HHV of the bio-oil without treatment decrease quickly (8 % of decrease in 30 days). The majority of samples calorific capacity decrease, except for a few treatments at 170 kHz. At this frequency for few bio-oil (UST-2, UST-3, UST-4), the HHV is indeed increasing or at very least, stabilizing. Sonochemical effects found at this frequency [23] have better influence than mechanical (at 40 kHz) on the different bio-oils.

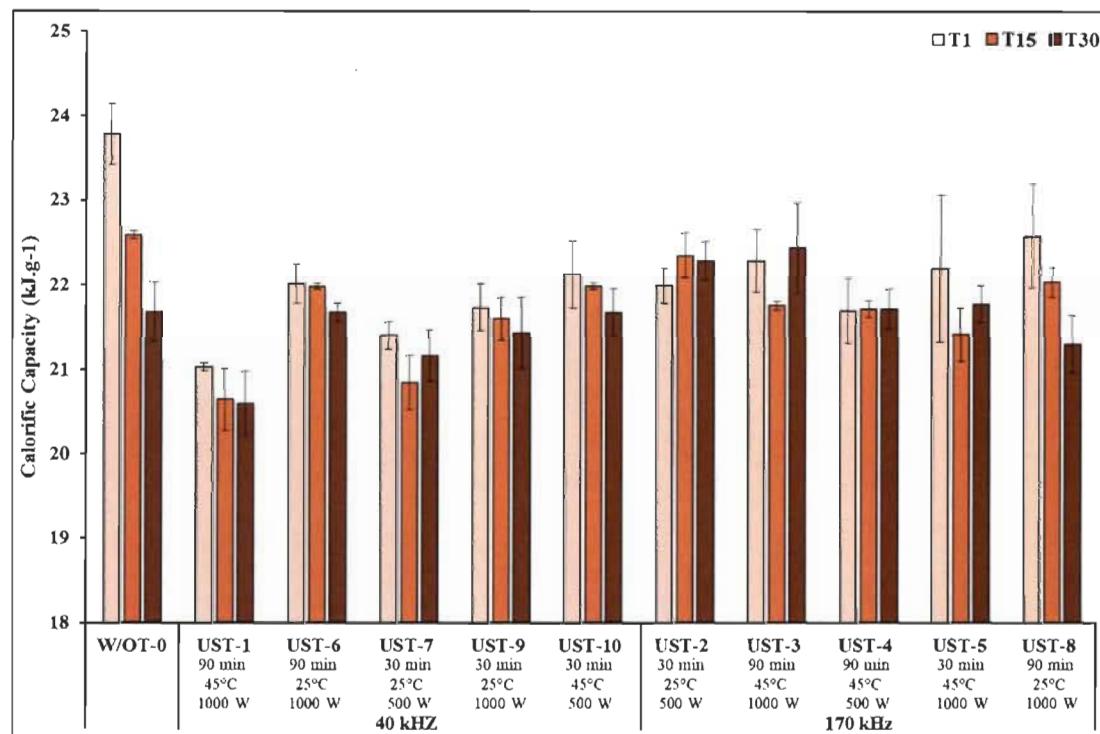


Figure 5.4 Caloric capacities time evolution of old bio-oils for all ultrasonic treatments

For the composition analysis (Figure 5.5), immediately after the treatment, the light components decreased while all other family are increasing. Without treatment, the quantity of the lightest molecules decreases and the other increase, except for phenols which is decreasing or is stabilizing if we consider the standard deviation. That evolution is explained by the aging reaction and repolymerization. However, the trend is not like the

treated bio-oil, ultrasound is depolymerizing the sample, not immediately (T1), but after 15 and 30 days (T15, T30), like a delayed effect. For all these treatments, the temperature, time and power have no significative effects on the energy and the composition of bio-oil.

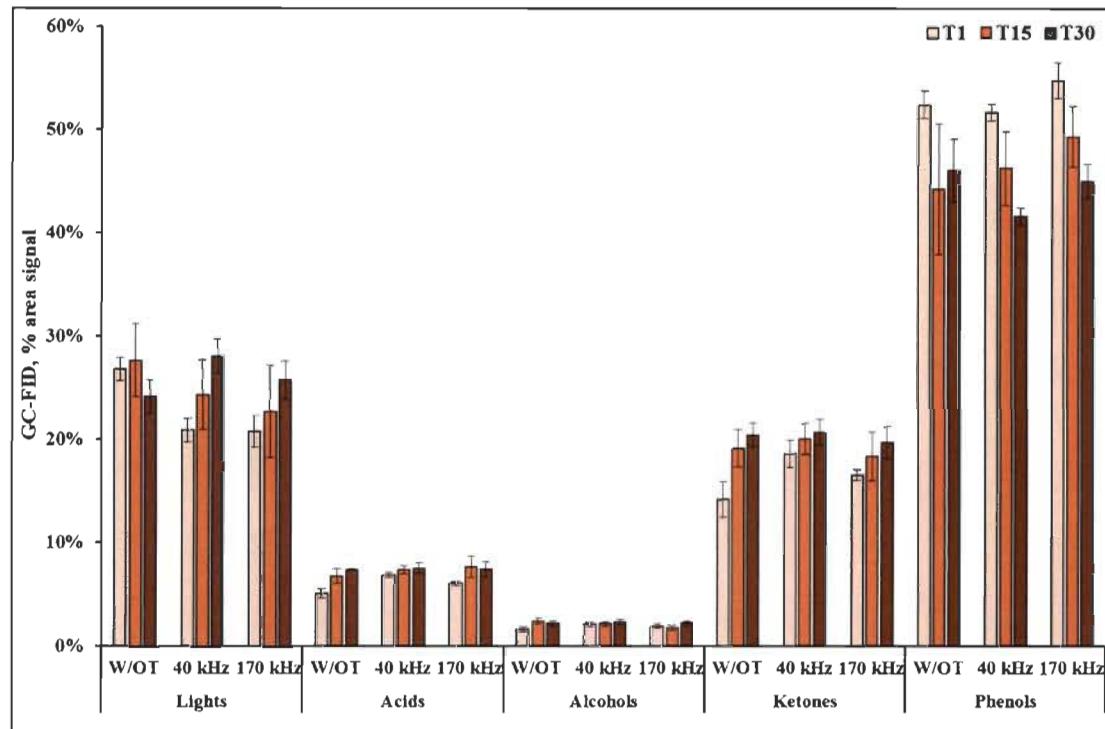


Figure 5.5 Composition time evolution of the untreated old bio-oil compared to the average of bio-oils treated at 40 kHz and 170 kHz

5.6.4 Comparison of the ultrasonic effects on the two bio-oils

The age of the bio-oil influences the HHV (Figure 5.6). The oldest oils have higher caloric capacity than the youngest for the reference (W/OT) and for all the treatments. The evolution is generally faster for the old one, but the ultrasonic treatment shows a real deceleration for the HHV decrease. This observation is less noticeable with the new bio-oil. In the end, the ultrasonic treatment has more effects on the HHV of aged bio-oil than a new bio-oil. An effect attributed to their different composition. The old bio-oil probably include molecules that are more energetical and in a larger quantity which in the end, are degraded during the ultrasonic treatment.

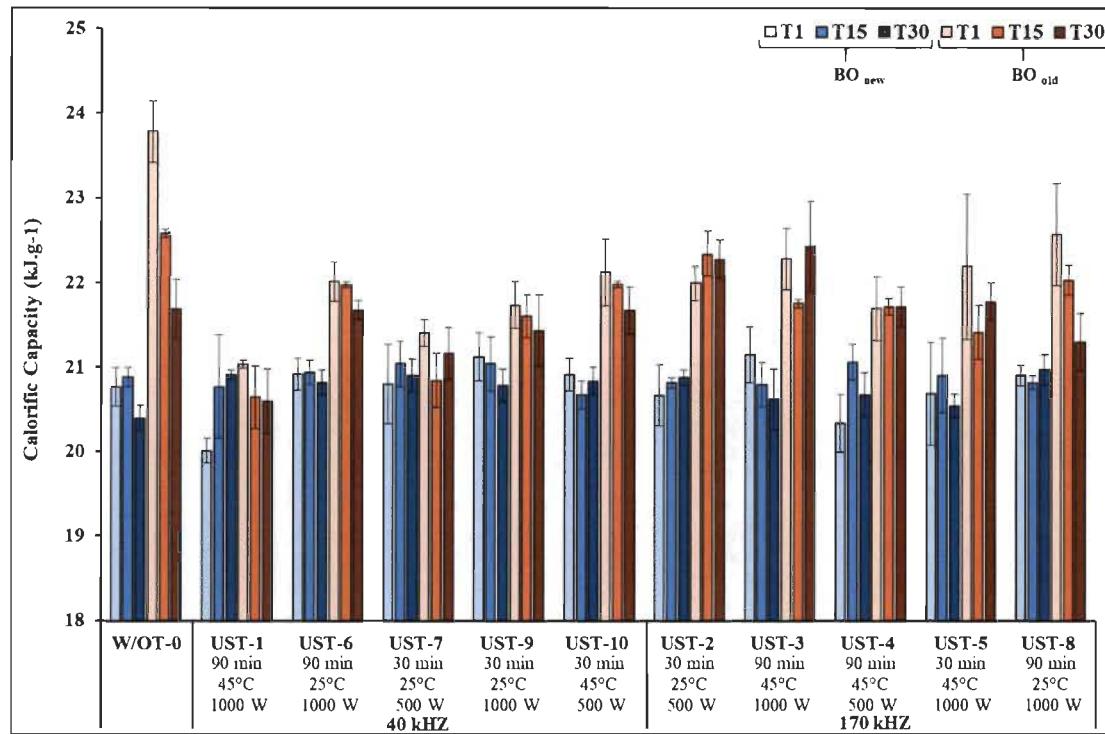


Figure 5.6 Calorific capacities time evolution of each bio-oils (BO new, BO old) for all ultrasonic treatments

For the evolution of the composition of the two bio-oils, the same observation as with the calorific capacity was made. As we can see on Figure 5.7, the evolution of all the families and the two frequencies are quicker for old bio-oil than for a new one. Again, the ultrasonic treatments have more effect on old bio-oil, which can be explained by aging reactions and repolymerization of bio-oil components. The ultrasounds act like a depolymerizer to bio-oil. The ultrasonic waves seem to break bonds between the molecules or is promoting radicalar degradation reactions produced from the sonochemical effect. Further investigation is needed to clearly identify which mechanism is better, but it seems a slight advantage is found toward the sonochemical effect. For the old bio-oil, the quantity of the lightest family's increases and the phenols decrease. The biggest molecules formed during the aging by repolymerization, are broken down in small units. Ultrasound seem to show a rejuvenating effect for old bio-oil. As a reminder, this effect was not observed with the fresh bio-oil as the repolymerization has not yet happened. Ultrasound is then less effective at first, but after the treatment, the normal

aging evolution is slowed down, acting as ageing retardant. In general, the composition evolution is lower with ultrasonic treatment at 170 kHz than 40 kHz with new or old bio-oil. The lights family content decrease and the phenols content increase less quickly at 170 kHz for new bio-oil. Same thing for the old one, as mentioned previously.

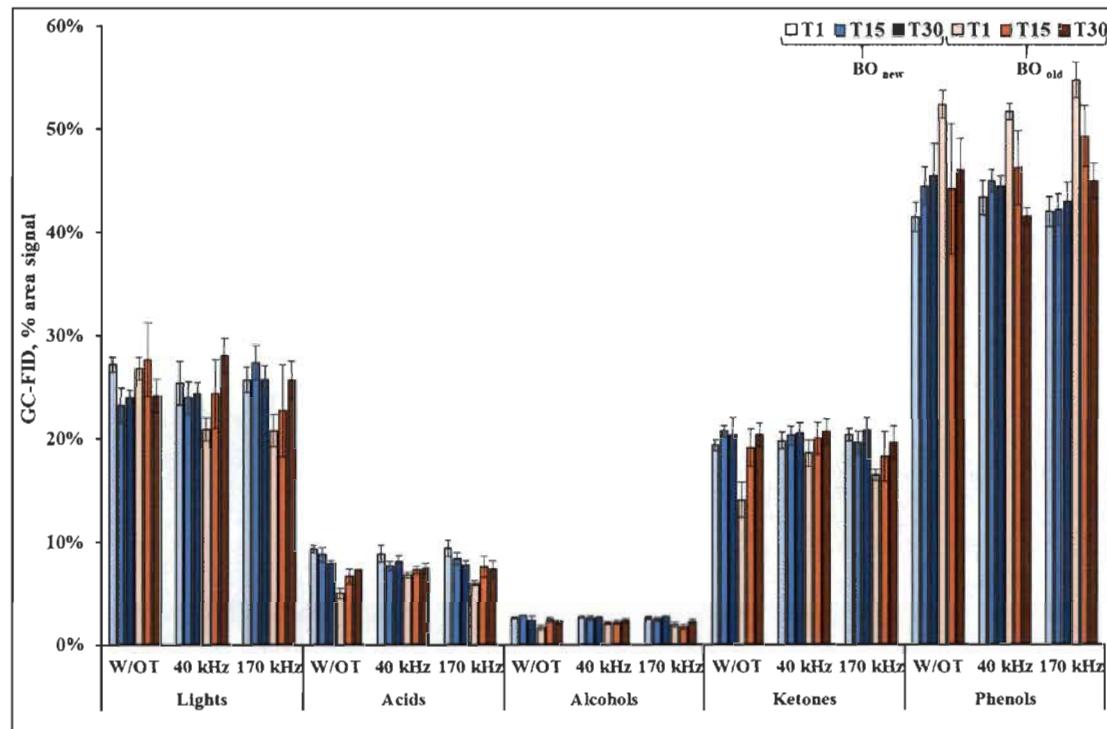


Figure 5.7 Average composition time evolution of each bio-oils (BO new, BO old) treated at 40 kHz and 170 kHz

5.7 Conclusion

Despite the same process and the same feed stock used to produce bio-oils, we have found a slight difference between the properties of the new and the old. The differences can be explained partly by production batches but also, with the aging reaction, which modify rapidly the composition. The ultrasonic treatment on these 2 bio-oil shows many effects. Mainly, they seem to have the capacity to act on the stability of bio-oil by influencing the aging reaction. The evolution with time of ultrasound treated bio-oils is slowed down on new/fresh bio-oil (BO new) and even a rejuvenating effect are observed on old one (BO old). However, the largest modifications are happening with the ultrasonic

treatment applied to an old bio-oil. This was attributed to the repolymerization reaction generated by the aging reaction. As the ultrasounds depolymerize the bio-oil by breaking molecular bonds, they therefore have a bigger effect when larger molecules are indeed found. The sonochemical effects a shown, slightly, a better stabilization. Further studies are needed to clearly identify the mechanism and to determine the specific role of combination of temperature and exposure time parameters. This study was successful in demonstrating the utility of such ultrasound treatment, but a careful technico-economic study is required before any industrial applications to even be considered.

5.8 Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge CanmetENERGY-Ottawa for the supplying the bio-oils and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Fondation UQTR for financing.

5.9 Reference

- [1] S.K. Mandy Haggith, Sergio Baffoni, Patrick Anderson, Jim Ford, Rune Leithe, Emmanuelle Neyroumande, Neva Murtha, Bas Tinhout, The state of the global paper industry, in: E.P. Network (Ed.) 2018.
- [2] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, N. Ashwath, Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review, *Energies* 5(12) (2012) 4952-5001.
- [3] TM. Allen, O. P. Dube, W. Solecki, F. Aragón-Durand, W. Cramer, S. Humphreys, M. Kainuma, J. Kala, N. Mahowald, Y. Mulugetta, R. Perez, M. Wairiu, K. Zickfeld, Framing and Context. In: Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty, 2018.
- [4] T. Nussbaumer, Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals technologies and primary measures for emission reduction, *Energy and Fuels* 17 (2003) 1510-1521.
- [5] A. Molino, S. Chianese, D. Musmarra, Biomass gasification technology: The state of the art overview, *Journal of Energy Chemistry* 25(1) (2016) 10-25.

- [6] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy* 38 (2012) 68-94.
- [7] X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M.B. McBride, A.G. Hay, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresource technology* 102(19) (2011) 8877-84.
- [8] L. Cherpozat, E. Loranger, C. Daneault, Ultrasonic pretreatment effects on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 126 (2017) 31-38.
- [9] A. Oasmaa, T. Sundqvist, E. Kuoppala, M. Garcia-Perez, Y. Solantausta, C. Lindfors, V. Paasikallio, Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils, *Energy & Fuels* 29(7) (2015) 4373-4381.
- [10] J.P. Diebold, A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils, in: N.R.E. Laboratory (Ed.) 2000.
- [11] Y. Mei, M. Chai, C. Shen, B. Liu, R. Liu, Effect of methanol addition on properties and aging reaction mechanism of bio-oil during storage, *Fuel* 244 (2019) 499-507.
- [12] M. Suota, E.L. Simionatto, D.R. Scharf, H.F. Meier, V. Wiggers, Esterification, Distillation and Chemical Characterization of Bio-oil and Fractions, *Energy & Fuels* (2019) 1-43.
- [13] B.J. Alvarez-Chavez, S. Godbout, J.H. Palacios-Rios, É. Le Roux, V. Raghavan, Physical, chemical, thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review, *Biomass and Bioenergy* 128 (2019) n°105333.
- [14] C. Yin, Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production, *Bioresource technology* 120 (2012) 273-284.
- [15] P.E.E. Maye, Y. Jingyi, Y. Taoyan, X. Xinru, The Effects of Ultrasonic Treatment on the Molecular Structure of Residual Oil, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 19 (2017) 82-88.
- [16] T.S. Leong, G.J. Martin, M. Ashokkumar, Ultrasonic encapsulation - A review, *Ultrason Sonochem* 35(Pt B) (2017) 605-614.
- [17] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, WILEY-VCH, 2002.
- [18] L. Pichon, E. Loranger, Preliminary study in using ultrasound as a post-treatment of pyrolytic bio-oils, *IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings*, 6-9 October 2019, Glasgow, Scotland, United Kingdoms.

- [19] D. Mazerolle, H. Rezaei, B. Bronson, L. Nguyen, F. Preto, Sieving and Acid Washing as a Pretreatment to Fast Pyrolysis of a High Ash Hog Fuel, *Energy & Fuels* 33(6) (2019) 5352-5359.
- [20] L. Cherpazat, E. Loranger, C. Daneault, Ultrasonic pretreatment of soft wood biomass prior to conventional pyrolysis: Scale-up effects and limitations, *Biomass and Bioenergy* 124 (2019) 54-63.
- [21] E. Loranger, A. Charles, C. Daneault, Effect of ultrasonic pre-treatment of thermomechanical pulp on hydrogen peroxide bleaching, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 42 (2012).
- [22] W. Cai, N. Kang, M.K. Jang, C. Sun, R. Liu, Z. Luo, Long term storage stability of bio-oil from rice husk fast pyrolysis, *Energy* 186 (2019) n°115882.
- [23] T. Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish, The fundamentals of power ultrasound - a review, *Acoustics Australia* 39 (2) (2011) 54-63.

Chapitre 6 - Résultats complémentaires

6.1 Bilan énergétique des étapes à l'échelle laboratoire

Ces résultats complémentaires visent à traiter l'aspect énergétique de la production et du post-traitement de la biohuile pyrolytique. L'objectif est de faire une analyse complète de l'énergie consommée pour produire et traiter de la biohuile; et surtout d'effectuer un bilan énergétique afin de comparer cette consommation énergétique à l'énergie finale dégagée par la biohuile pyrolytique traitée. L'ensemble de ce chapitre est fait à partir des données acquises lors des recherches en laboratoire et de données bibliographiques. C'est pourquoi l'ensemble des étapes sont étudiées à très petite échelle et donc pas totalement représentatif face à une production industrielle. L'aspect énergétique du traitement par ultrasons est le point principal. Mais il est tout de même primordial de s'intéresser aux étapes précédant le traitement, nous permettant d'obtenir la biohuile. C'est pourquoi, une première partie est dédiée à la production de la biohuile, la seconde au traitement par ultrasons et enfin la dernière à la comparaison énergétique de ces deux étapes.

6.1.1 Production de la biohuile

La biomasse utilisée est de type résineux (bois mou) provenant de l'industrie papetière (lavée et préséchée). Les deux premières étapes consistent à préparer la biomasse (broyage, séchage), puis la pyrolyse est effectuée. La quantité de biomasse nécessaire pour une pyrolyse est de 0,14 kg, mais 0,20 kg sera broyée et séchée afin de compenser la perte de masse due au séchage.

6.1.1.1 Le broyage

Le broyeur utilisé a une capacité de broyage de 10 kg.h^{-1} . De nombreux facteurs influent l'apport énergétique requis pour réduire en taille un type de biomasse. Pour estimer la consommation énergétique de cette étape, une publication sur le sujet est prise comme référence, ces travaux permettent d'estimer la consommation énergétique de cette étape [55]. En effet, dans cette publication, pour passer de copeaux de pin d'environ 9 mm

à 1 mm, une moyenne de 115 kWh.t^{-1} est nécessaire. Dans notre cas, les copeaux sont également en pin, tandis que les dimensions sont 5 fois supérieures. En effet, les copeaux de base font environ 45-50 mm au lieu de 9 mm, et 5 mm au lieu de 1 mm pour les copeaux broyés. On constate dans les deux cas que le rapport de réduction (avant/après broyage) est le même. On estime donc que la consommation énergétique entre les deux est proche. La valeur retenue est donc 115 kWh.t^{-1} , ce qui rapporté à notre échelle revient à une consommation de 23 Wh pour 0,20 kg de biomasse.

6.1.1.2 Le séchage

Le séchage a pour but de réduire l'humidité de la biomasse. Pour cela, une étuve (Fisher Scientific) à 105°C durant 24 h est utilisée pour évaporer une partie de l'eau présente dans les copeaux. Dans l'industrie cela est différent, car des séchoirs spécialisés sont utilisés. Pour effectuer ces calculs, plusieurs paramètres sont pris en compte au travers de nombreuses équations pour arriver à la consommation énergétique requise pour sécher une quantité précise de biomasse [56]. Dans le cadre de ce chapitre, pour déterminer la consommation énergétique afin de sécher 0,20 kg de biomasse, la méthode utilisée est simplifiée. En effet, le but est de déterminer l'énergie requise pour chauffer de la biomasse de 20 à 105°C , et pour la maintenir à 105°C pendant 24 h. Pour cela, une des relations de la thermodynamique est utilisées (Eq. 6.1). La valeur de l'énergie (Q , J) est déterminée grâce aux données de chaleur spécifique (C_p , $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), de masse (m , Kg) et différence de température (ΔT , $^\circ\text{C}$).

$$Q = m \times C_p \times \Delta T \quad \text{Eq. 6.1}$$

Pour faire ce calcul, la valeur de chaleur spécifique du pin est prise, cette dernière est de $2000 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [57]. De plus, pour calculer le maintien à température durant 24 h, on considère que notre système n'est pas adiabatique, la perte ainsi est évaluée à 1°C toutes les heures. De plus, lors de cette chauffe, nous ne considérons pas la consommation d'énergie pour le changement de phase liquide/gaz de l'eau contenue dans le bois. En effet, à l'entrée de l'étuve l'humidité est relativement faible ce qui nous permet d'ignorer ce paramètre. De plus, la valeur de C_p utilisée prend en compte que le bois n'est pas forcément sec. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 6.1.

Tableau 6.1 Consommation énergétique pour le séchage

| | | |
|---|-------------------|-------|
| Energie pour la montée en température (J) | $2000*0,2*85 =$ | 34000 |
| Energie pour le maintien à température (J) | $2000*0,2*1*24 =$ | 9600 |
| Total (J) | | 43600 |
| Total (Wh) | | 12,11 |

Avec :

| Cp pin (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) | Température initiale (°C) | Température finale (°C) | Masse (kg) |
|---|---------------------------|-------------------------|------------|
| 2000 | 20 | 105 | 0,2 |

6.1.1.3 La pyrolyse

Le pyrolyseur utilisé est un réacteur fermé. La chauffe se fait grâce à 2 brûleurs à gaz situés en dessous de ce dernier. Afin d'effectuer la dégradation complète de 0,14 kg de biomasse, la chauffe dure 1 h. La température maximale de 500 °C est atteinte en 30 minutes, la deuxième moitié de l'opération consiste à maintenir cette température constante. Comme pour la partie précédente sur le séchage, nous considérons que le système n'est pas adiabatique, ce dernier perd ainsi une grande quantité de chaleur évaluée à 10 °C par minute lors de la dernière demi-heure (pour le maintien à température). Pour calculer la dépense énergétique de cette étape, nous pouvons estimer la consommation de gaz naturel. Cependant, dans ce cas de figure elle est difficile à déterminer. Le choix qui est donc fait consiste à calculer l'apport énergétique pour effectuer la chauffe du bois de 20 °C à 500 °C et pour le maintien à une température constante de 500 °C. Pour cela, la même relation que pour la partie séchage va être utilisée. La valeur énergétique du changement d'état de l'eau (contenue dans le bois) n'est pas prise en compte afin de simplifier les calculs. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 6.2.

Tableau 6.2 Consommation énergétique pour la pyrolyse

| | | |
|---|---------------------|--------|
| Energie pour la montée en température (J) | $2000*0,14*480 =$ | 134400 |
| Energie pour le maintien à température (J) | $2000*0,14*30*10 =$ | 84000 |
| Total (J) | | 218400 |
| Total (Wh) | | 60,7 |

Avec :

| Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) | Température initiale (°C) | Température finale (°C) | Masse (kg) |
|---|---------------------------|-------------------------|------------|
| 2000 | 20 | 500 | 0,14 |

La deuxième étape de la pyrolyse consiste à condenser les vapeurs produites à la sortie du réacteur. Pour cela deux températures de condensations sont utilisées : 20 et 0 °C afin de récupérer le maximum de biocombustibles. Nous considérerons que les vapeurs sortent de notre réacteur à 500 °C. Afin de calculer l'énergie nécessaire pour cette réduction de température il faut passer par plusieurs étapes. La première est la réduction de température de 500 à 100 °C, puis le changement de phases gaz/liquide, et enfin la deuxième réduction de température pour arriver à 20 et 0 °C. La température de vaporisation choisie est 100 °C, car la biohuile contient une quantité importante d'eau. De plus, le choix de cette valeur arbitraire de 100 °C permet de simplifier les calculs partant du postulat que la biohuile comprend un très grand nombre de composés différents. On considère un rendement massique en biohuile de 20 % (soit 0,028 kg pour une pyrolyse). De plus, 90 % de la biohuile est condensée à 20 °C tandis que les 10 % restant le sont à 0 °C. Afin de déterminer l'énergie nécessaire pour le changement d'état (Q, J) (Eq. 6.2). Il faut connaître la masse (m, kg) et la chaleur latente de vaporisation (Hv, J.kg⁻¹).

$$Q = Hv \times m \quad \text{Eq. 6.2}$$

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 6.3. D'un point de vue pratique, la dépense énergétique due à la condensation n'en est pas forcément une. En effet, le refroidissement des vapeurs permet de récupérer de l'énergie sous forme de chaleur, qui elle-même peut servir dans une autre étape. Cependant, seule la consommation réelle d'énergie sans compensation est prise en compte, afin de réaliser un modèle avec un scénario le plus juste.

Tableau 6.3 Consommation énergétique pour la condensation des biohuiles

| | | |
|---|------------------------|--------|
| Énergie pour passer de 500 à 100°C (J) | 2435*0,028*(400) = | 27 272 |
| Énergie pour changement de phase (J) | 0,028*609931 = | 17 078 |
| Énergie pour condensation 1 (J) | 2435*0,028*0,9*(80) = | 4 909 |
| Énergie pour condensation 2 (J) | 2435*0,028*0,1*(100) = | 682 |
| Total (J) | | 49 941 |
| Total (Wh) | | 13,9 |

Avec :

| Cp biohuile (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) | Hv biohuile (J.kg ⁻¹) | T° initiale (°C) | T° de vaporisation (°C) | T° 1 de condensation (°C) | T° 2 de condensation (°C) |
|--|-----------------------------------|------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 2 435 | 609 931 | 500 | 100 | 20 | 0 |

6.1.2 Le post-traitement ultrasonique

Le bain est donc rempli avec 2,9 kg d'eau déminéralisée et 0,1 kg de biohuile. La quantité de biohuile traitée correspond à plusieurs pyrolyses, mais pour rester cohérent dans notre démarche, la consommation énergétique sera ramenée à une seule pyrolyse soit 0,028 kg de biohuile traitée.

6.1.2.1 Consommation des générateurs

L'étape du post-traitement ultrasonique est ajoutée à la suite de la pyrolyse avec pour objectif d'améliorer les caractéristiques de cette dernière. Pour ce traitement, un émetteur à ultrasons de 1000 W est couplé avec un bain à ultrasons muni de 12 transducteurs. Cet émetteur est à l'origine de la majorité de la consommation énergétique. En effet, si on considère que le traitement dure 90 min, le calcul pour déterminer la consommation énergétique de cette étape consiste simplement à multiplier la puissance de l'appareil par son temps de fonctionnement. Nous en arrivons à la déduction que la consommation énergétique pour le traitement par ultrasons est de 1500 Wh. Cependant, les 0,1 kg de biohuiles traitées dans le bain à ultrasons sont le fruit de plusieurs pyrolyses. Il faut rapporter cela à une seule pyrolyse (0,028 kg de biohuile). La consommation estimée est donc réduite à 420 Wh.

6.1.2.2 Maintien à température

Lors d'un traitement par ultrasons ces derniers produisent de la chaleur. En effet, nous considérons, après des essais menés au laboratoire, que les ultrasons augmentent la température du bain à une vitesse de $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Cette montée en température est compensée par la présence d'un échangeur de chaleur qui va maintenir la température constante. De plus, le bain à ultrasons est ouvert, donc il y a une déperdition de chaleur qui est prise en compte dans la vitesse de montée en température de $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La masse à maintenir à température est de 3 kg au total, elle comprend 0,1 kg de biohuiles et 2,9 kg d'eau déminéralisée. Pour déterminer la consommation énergétique (Tableau 6.4) l'équation utilisée sera la même que celle pour le séchage de la biomasse.

Tableau 6.4 Consommation énergétique pour le maintien en température du bain à ultrasons

| | | |
|--|---------------------|---------|
| Énergie pour maintenir l'eau à T° (J) | 4186*2,9*0,5*(90) = | 546 273 |
| Énergie pour maintenir la biohuile à T° (J) | 2435*0,1*0,5*(90) = | 10 958 |
| Total (J) | | 557 231 |
| Total (Wh) | | 154,8 |

Avec :

| Cp biohuile (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) | Durée (min) | Vitesse de chauffe (°C/min) | Cp eau (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) |
|--|-------------|-----------------------------|---|
| 2 435 | 90 | 0,5 | 4 186 |

Comme pour l'étape précédente cette consommation correspond au maintien à température des 0,1 kg de biohuiles. Afin de rester cohérent, cette quantité doit être ramenée à une seule pyrolyse (0,028 kg), soit une consommation d'énergie ajustée à 43,3 Wh.

6.1.3 Conclusion sur le bilan énergétique

Afin d'effectuer un bilan énergétique complet, il ne reste qu'à déterminer l'énergie que peut fournir la biohuile. En effet, pour que toutes ces étapes de transformation soient utiles il faut que l'énergie de la biohuile soit supérieure à l'énergie requise pour sa production et sa transformation. La biohuile produite à la suite du traitement à une valeur de capacité calorifique évaluée à 23 kJ.g⁻¹ (bombe calorimétrique). Le postulat de départ indiquait que la quantité de biohuile produite à l'aide d'une pyrolyse était de 0,028 kg, soit une valeur énergétique de 644 Kj, qui correspond à 178,9 Wh. Afin de répondre à la question initiale, les résultats sont comparés entre consommation et production (Tableau 6.5).

Tableau 6.5 Bilan énergétique complet

| Étapes | Consommation énergétique | Production d'énergie |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Broyage | 23 | 0 |
| Séchage | 12,1 | 0 |
| Pyrolyse | 60,7 | 0 |
| Condensation des | 13,9 | 0 |
| Émetteurs à Ultrasons | 420 | 0 |
| Maintien à température | 43,3 | 0 |
| Biohuile finale | 0 | 178,9 |
| Total | 573 | 178,9 |

On constate donc que le rapport consommation d'énergie/production d'énergie de la biohuile n'est pas intéressant pour des essais qui sont menés à l'échelle laboratoire. En effet, la consommation d'énergie est 3,2 fois plus importante que la production. Pour une industrialisation de la production de biohuile, la technologie de la pyrolyse lente ne sera pas utilisée car le rendement est trop faible. Nous pouvons également estimer qu'à plus grande échelle les coûts énergétiques seront fortement diminués. Comme attendu, on constate que la majorité de la dépense énergétique vient du traitement par ultrasons. Cette étape de traitement est très énergivore. De plus, la façon de traiter les biohuiles par ultrasons avec les sacs n'est pas la plus simple. En effet cette technique est utilisée afin de protéger le bain, mais la biohuile constitue seulement 3 % de la masse totale traitée dans le bain, ce qui rend la consommation énergétique excessive face à la masse de biohuile réellement traitée. Également, si on considère que l'énergie pour condenser les vapeurs de biohuiles n'est pas de l'énergie « dépensée » mais « récupérée », alors notre bilan devient un peu plus favorable. C'est pourquoi, d'un premier abord le traitement par ultrasons ne semble pas bénéfique pour une utilisation à des fins énergétiques. Mais lorsqu'ils sont mis à l'échelle et couplés avec un procédé de pyrolyse favorisant la production de biohuile alors ce mode de traitement devrait être plus compétitifs. Le parti pris de cette étude complémentaire étant d'étudier la consommation énergétique réelle des manipulations effectuées, il est évident que celle-ci ne sont pas comparable à une utilisation industrielle du procédé de traitement. Cependant, ces résultats informeront sur la quantité d'énergie que pourrait prendre un traitement à l'aide des ultrasons par rapport aux autres étapes à l'échelle laboratoire.

Synthèse et conclusion

L'importance actuelle de réduire nos émissions de gaz à effet de serre n'est plus à démontrer. Cette pollution grandissante engendre un réchauffement climatique et nuit à la biodiversité. Cependant, l'activité l'Homme est la principale cause de tous ces changements, avec le boom industriel du 20e siècle ou encore l'exploitation pétrolière importante. En effet, la surconsommation de ressources fossiles, telles que le pétrole, pose un réel problème. La population mondiale est en pleine croissance et avec une volonté de vie meilleure et plus confortable. Ce qui engendre encore plus d'émissions de polluants dans la nature. C'est pourquoi de nombreuses recherches scientifiques sont effectuées dans le domaine des énergies renouvelables. Qu'elle soit produite grâce au soleil, au vent, à la marée ou à partir de biomasse naturelle, cette énergie « verte » pourrait permettre de réduire notre dépendance aux énergies fossiles. Par sa grande superficie et son exploitation forestière importante, le Canada est une place de choix pour l'exploitation de la biomasse forestière. Au regard du passif industriel et de sa production papetière en déclin, le Québec possède une situation avantageuse pour l'exploitation de cette biomasse lignocellulosique rendue disponible à la suite de la fermeture d'usines de papier.

C'est pourquoi l'idée de base de cette recherche est d'utiliser cette biomasse afin de produire une source d'énergie renouvelable. Le procédé de la pyrolyse a été sélectionné, sa simplicité et de son coût raisonnable face aux procédés concurrents le rendent avantageux. La pyrolyse permet de créer un biocombustible : la biohuile, pouvant s'apparenter à un biocarburant. Cependant, les rendements de production ont atteint un seuil maximum, de nombreuses recherches sont donc entreprises pour améliorer le procédé de production, ou la qualité et stabilité de la biohuile, qui est un frein non négligeable à son exploitation. Des traitements chimiques ou physiques peuvent être appliqués sur la biomasse afin de préparer cette dernière à sa conversion en biohuile, ou directement sur le produit obtenu. Des traitements chimiques existent pour la biomasse et la biohuile. Cependant, l'utilisation de solvants supplémentaires ne rentre pas en logique avec la volonté d'avoir un traitement « propre ». Les traitements physiques, malgré leur grande consommation énergétique, ne produisent pas de déchets supplémentaires ce qui les rend intéressants, surtout ici au Québec où la production d'électricité est d'origine

hydroélectrique. Le choix de traitement s'est donc porté sur les ultrasons. En effet, des premières recherches sur les effets de ces derniers, appliqués sur de la biomasse comme prétraitement pyrolytique, ont montré des résultats intéressants et une augmentation de rendement. C'est alors qu'est venu l'idée d'effectuer le même type de traitement, mais cette fois-ci sur la biohuile pyrolytique afin d'étudier les effets des ultrasons sur les caractéristiques physiques et de stabilité de cette dernière.

La première étape de cette recherche a été de mettre en place la méthodologie de traitement des biohuiles à l'aide d'un bain à ultrasons. En effet, ne pouvant pas directement être traitées dans le bain, pour des questions de protection de ce dernier, les biohuiles ont donc été introduites dans un sac en plastique avant d'être traitées. Les résultats ont montré que suivant la fréquence, l'obstruction des ondes ultrasoniques était différente. Les effets mécaniques sont moins importants à l'intérieur du sac, tandis que pour les effets sonochimiques, on observe une augmentation des effets à l'intérieur de ce dernier. Les premiers essais sur une biohuile vieillie ont montré que les ultrasons avaient un effet dépolymérisant sur les biohuiles. Ces résultats ont été soumis sous forme d'article de conférence et présentés sous forme d'affiche au congrès IUS à Glasgow, Écosse.

Le deuxième axe de ces travaux était d'effectuer une série de traitement avec des conditions de fréquence, durée de traitement, température et puissance différentes, sur deux biohuiles, l'une neuve et une autre âgée de 6 mois. Les résultats ont montré que les ultrasons agissent sur les réactions de vieillissement de la biohuile. Ces dernières sont ralenties lorsque le traitement est appliqué sur la biohuile neuve et encore plus marqué à 170 kHz. De plus, ils ont un effet rajeunissant sur la biohuile vieilli, comme montré pour le premier article, mais en plus détaillé, avec l'ajout de l'erreur standard. Ces résultats ont été soumis au journal scientifique *biomass and bioenergy* En octobre 2019.

En conclusion, ces travaux de maîtrise ont permis d'explorer un sujet encore jamais traité dans la littérature, ce qui fait une recherche novatrice et unique. Ils ont permis de mettre en place une méthode de traitement et d'explorer les effets directs et dans le temps des ultrasons sur deux biohuiles d'âges différents. En ce qui concerne la transformation de la biohuile à la suite du post traitement ultrasonique et après 15 ou 30 jours, les hypothèses de recherches ont donc été validées. Cependant la séparation de phases

attendue n'a pas été observée. Cela peut s'expliquer par des conditions de stockage non idéal (durée, température). Pour la suite, il serait donc intéressant d'étudier les effets des ultrasons pour un temps de vieillissement plus élevé et à des températures différentes. Le couplage d'un prétraitement pyrolytique, déjà exploré dans notre équipe, avec ce post-traitement pourrait également être une voie intéressante à explorer.

Communications reliées à la maîtrise

1. Présentation du projet de recherche lors du concours de vulgarisation scientifique en 3 minutes "Transition énergétique : 3 minutes pour changer le monde" organisé par l'Association Québécoise Pour les Énergies Renouvelables (AQPER) durant la Colloque "Transition énergétique : Moteur de développement économique", du 6 au 7 février 2019 à Québec, Québec.
2. Présentation du projet de recherche lors du concours d'affiches scientifiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), du 20 au 21 mars 2019 à Trois-Rivières, Québec. Première place obtenue dans la catégorie : cycle supérieur en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques.
3. Présentation du projet de recherche lors du concours de vulgarisation scientifique en 3 minutes "Ma thèse en 180 secondes" organisé par le décanat des études de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), le 26 mars 2019 à Trois-Rivières, Québec. Première place obtenue dans la catégorie maîtrise.
4. Présentation du projet de recherche sous forme d'affiche lors de la conférence *International Ultrasonic Symposium (IUS)* organisé par *Institute of Electrical and Electronics Engineers* (IEEE), du 6 au 9 octobre 2019 à Glasgow, Écosse.
5. Article de conférence :

Loick. Pichon, Eric. Loranger, Preliminary study in using ultrasound as a post-treatment of pyrolytic bio-oils, IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings, 6-9 October 2019, Glasgow, Scotland, United Kingdoms.

6. Article scientifique

Loick Pichon, Éric Loranger, 2019, Direct effects and time evolution of two pyrolytic biooils from different ages post-treated by ultrasounds, biomass and bioenergy.

Bibliographie

- [1] Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K., "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%", *Nature Energy* 2017, 2(5): n°17032.
- [2] Parra D., Valverde L., Pino F. J., Patel M. K., "A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 101: 279-294.
- [3] Ressources Naturelles Canada, "L'État des forêts au Canada Rapport-annuel 2018", 2018.
- [4] Environmental Paper Network, "The state of the global paper industry", 2018.
- [5] British Petroleum, "BP Statistical review of world energy- 68th edition", 2019.
- [6] Fitzpatrick M. C., Dunn R. R., "Contemporary climatic analogs for 540 North American urban areas in the late 21st century", *Nat Commun* 2019, 10(1): n°614.
- [7] Bridgwater A. V., "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass and Bioenergy* 2012, 38: 68-94.
- [8] Cherpozat L., Loranger E., Daneault C., "Ultrasonic pretreatment of soft wood biomass prior to conventional pyrolysis: Scale-up effects and limitations", *Biomass and Bioenergy* 2019, 124: 54-63.
- [9] Chen X., Che Q., Li S., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H., "Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield", *Fuel Processing Technology* 2019, 196: 106-180.

- [10] Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z., "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review", *Progress in Energy and Combustion Science* 2017, 62: 33-86.
- [11] Rojas O. J., "Cellulose chemistry and properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Material". Volume 271: Springer 2016.
- [12] George J., Ramana K. V., Sabapathy S. N., Bawa A. S., "Physico-Mechanical Properties of Chemically Treated Bacterial (*Acetobacter xylinum*) Cellulose Membrane", *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2005, 21(8-9): 1323-1327.
- [13] Hendriks A. T., Zeeman G., "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass", *Bioresour Technol* 2009, 100(1): 10-18.
- [14] Loo S. V., Koppejan J., "The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing": Hearthscan 2008.
- [15] Gowlett J. A., "The discovery of fire by humans: a long and convoluted process", *Philosophical Transaction*, 371: 150-164.
- [16] Nussbaumer T., "Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals technologies and primary measures for emission reduction", *Energy and Fuels* 2003, 17: 1510-1521.
- [17] Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M., "Pollutants from combustion of solid biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science* 2012, 38: 113-137.
- [18] CAA, Association Canadienne des Automobilistes, <https://www.caaquebec.com/fr/a-la-maison/conseils/capsules-conseils/conseil/show/sujet/chauffage-au-bois-et-pollution-de-lair>, consulté le 21 octobre 2019.

- [19] Elliott D. C., Biller P., Ross A. B., Schmidt A. J., Jones S. B., "Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process", *Bioresour Technol* 2015, 178: 147-156.
- [20] Gollakota A. R. K., Kishore N., Gu S., "A review on hydrothermal liquefaction of biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018, 81: 1378-1392.
- [21] Sansaniwal S. K., Pal K., Rosen M. A., Tyagi S. K., "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 72: 363-384.
- [22] Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H., "Review of literature on catalysts for biomass gasification", *Fuel processing technology* 2001, 73: 155–173.
- [23] Molino A., Chianese S., Musmarra D., "Biomass gasification technology: The state of the art overview", *Journal of Energy Chemistry* 2016, 25(1): 10-25.
- [24] Sharifzadeh M., Sadeqzadeh M., Guo M., Borhani T. N., Murthy Konda N. V. S. N., Garcia M. C., Wang L., Hallett J., Shah N., "The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions", *Progress in Energy and Combustion Science* 2019, 71: 1-80.
- [25] Perkins G., Bhaskar T., Konarova M., "Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018, 90: 292-315.
- [26] Rasul M. G., Jahirul M. I., "Recent Developments in Biomass Pyrolysis for Bio-Fuel Production: Its Potential for Commercial Applications", WSEAS/ NAUN conferences, Greece, July 2012.
- [27] Alvarez-Chavez B. J., Godbout S., Palacios-Rios J. H., Le Roux É., Raghavan V., "Physical, chemical, thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review", *Biomass and Bioenergy* 2019, 128: 1-15.

- [28] Van Zwieten L., Kimber S., Morris S., Chan K. Y., Downie A., Rust J., Joseph S., Cowie A., "Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility", *Plant and Soil* 2009, 327(1-2): 235-246.
- [29] Mohan D., Sarswat A., Sik Ok Y., Pittman C. U. Jr., "Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—A critical review", *Bioresource technology* 2014, 160: 191-202.
- [30] Jahirul M., Rasul M., Chowdhury A., Ashwath N., "Biofuels Production through Biomass Pyrolysis—A Technological Review", *Energies* 2012, 5(12): 4952-5001.
- [31] Xiu S., Shahbazi A., "Bio-oil production and upgrading research: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16: 4406-4414.
- [32] Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y., "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research", *Energy Conversion and Management* 2007, 48(1): 87-92.
- [33] Oasmaa A., Sundqvist T., Kuoppala E., Garcia-Perez M., Solantausta Y., Lindfors C., Paasikallio V., "Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils", *Energy & Fuels* 2015, 29(7): 4373-4381.
- [34] Meng J., Moore A., Tilotta D., Kelley S., Park S., "Toward Understanding of Bio-Oil Aging: Accelerated Aging of Bio-Oil Fractions", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2014, 2(8): 2011-2018.
- [35] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "A Review of the Chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils" 2000.
- [36] Yin C., "Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production", *Bioresour Technol* 2012, 120: 273-284.
- [37] Cherpozat L., Loranger E., Daneault C., "Ultrasonic pretreatment effects on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2017, 126: 31-38.

- [38] Mei Y., Chai M., Shen C., Liu B., Liu R., "Effect of methanol addition on properties and aging reaction mechanism of bio-oil during storage", *Fuel* 2019, 244: 499-507.
- [39] Suota M., Simionatto E. L., Scharf D. R., Meier H. F., Wiggers V., "Esterification, Distillation and Chemical Characterization of Bio-oil and Fractions", *Energy & Fuels* 2019: 1-43.
- [40] Sondakh R. C., Hambali E., Indrasti N. S., "Improving characteristic of bio-oil by esterification method", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 2019, 230.
- [41] Xu Q., Feng P., Huang K., Xin S., Wei T., Liao L., Yan Y., "Research of the combined reforming of bio-oil model compound for hydrogen production", *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2019, 13: 1-9.
- [42] Maye P. E. E., Jingyi Y., Taoyan Y., Xinru X., "The Effects of Ultrasonic Treatment on the Molecular Structure of Residual Oil", *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology* 2017, 19: 82-88.
- [43] Wang Z., Wang H., Guo Q., "Effect of Ultrasonic Treatment on the Properties of Petroleum Coke Oil Slurry", *Energy & Fuels* 2006, 20, 1959-1964.
- [44] Newman P. G., Rozycki G. S., "The history of ultrasounds". Volume 78, 1998.
- [45] Berlant J., Trabelsit F., Delmast H., Wilhelmt A. M., Petrignani J. F., "Oxidative degradation of phenol in aqueous media using ultrasound", *Ultrasonics Sonochemistry* 1993, 1(2): 97-102.
- [46] Mason T. J., and Lorimer J. P., "Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing", WILEY-VCH, 2002.
- [47] Leong T., Ashokkumar M., Kentish S., "The fundamentals of power ultrasound - a review", *Acoustics Australia* 2011, 39 (2): 54-63.

- [48] Leong T. S., Martin G. J., Ashokkumar M., "Ultrasonic encapsulation - A review", Ultrason Sonochem 2017, 35(Pt B): 605-614.
- [49] Laborde J.-L., Hita A., Caltagirone J.-P., Gerard A., "Fluid dynamics phenomena induced by power ultrasounds", 2000, 38: 297-300.
- [50] Koda S., Kimura T., Kondo T., Mitome H., "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system", Ultrasonics Sonochemistry 2003, 10(3): 149-156.
- [51] Paquin M., Loranger E., Hannaux V., Chabot B., Daneault C., "The use of Weissler method for scale-up a Kraft pulp oxidation by TEMPO-mediated system from a batch mode to a continuous flow-through sonoreactor", Ultrason Sonochem 2013, 20(1): 103-108.
- [52] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J.-F., "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires", Revue des sciences de l'eau 2009, 22(4): 535-564.
- [53] Ressources Naturelles Canada, https://www.rncan.gc.ca/energie/bureaux-labos/canmet/centre-de-recherche-dottawa/canmetenergie-ottawa-installations/5756?_ga=2.111951684.1717568081.1571769676-2144807322.1571769676, Consulté le 22/10/2019.
- [54] Mazerolle D., Rezaei H., Bronson B., Nguyen L., Preto F., "Sieving and Acid Washing as a Pretreatment to Fast Pyrolysis of a High Ash Hog Fuel", Energy & Fuels 2019, 33(6): 5352-5359.
- [55] Esteban L. S., Carrasco J. E., "Evaluation of different strategies for pulverization of forest biomass", Powder technology 2006, 166: 139-151.
- [56] Vigants E., Vigants G., Veidenbergs I., Lauka D., Klavina K., Blumberga D., "Analysis of energy consumption for biomass drying process", Environment technology 2015, 2: 317-322.

[57] Badertscher E., “Biomasse énergie” Symposium UVSS ADER, 2011.