

DEDICACES

The love of Allah, “O God, I call thee to witness, and thou art sufficient witness”.

A la mémoire de mon grand père Omar El Azhar

A ma mère El Azhar, mon Cœur, mon soutien après Dieu bien sûr et la plus belle merveilleuse mère du monde entier, qui a souffert pour moi et avec moi, sans elle je ne vaudrais rien ; maman je t’aime.

A mon père Guida, mon bras droit, qui m’a aidé à accomplir mes tâches et mes travaux, qui m’a donné beaucoup de son temps et sa santé plusieurs ans ; mon père je t’aime.

A mon frère Karim Guida, après tout ce temps, j’ai découvert que j’ai un frère de qualité et qui est prêt de faire n’importe quoi pour m’aider ; mon frère je t’aime.

A mes Oncles, Mr. ZineAbidine qui m’a aidé et m’a beaucoup soutenu, Mr. Simohamed, Mr. Zouhair, Mr. Abdellali et Mr. Akka, qui m’ont soutenu de plusieurs façons ; je vous aime.

A mes tantes, Fatima, Khadija, Amina et aziza, qui m’ont soutenu beaucoup, surtout de points de vue psychique ; je vous aime.

A ma grand-mère, A mes cousins et cousines ; Omar, Outhmane, Taha, Ismail, Hichame, Ismaïle, Bouchra, Sabah, Kenza, Zineb..... Je vous aime.

A toute ma Famille ; El Azhar et Guida

Témoignage d’affection et de reconnaissance

A tous ceux qui m’ont soutenu.

M.Y. Guida

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Organique et Analytique, à la Faculté des Sciences et Techniques et au Laboratoire Interdisciplinaire de Recherches en Sciences et Techniques, à la Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal, sous la direction de Monsieur le Professeur **A. HANNIOUI** mon encadrant et mon directeur de thèse.

Je tiens d'abord à remercier chaleureusement le Professeur Monsieur **A. HANNIOUI** mon encadrant et mon directeur de thèse au Laboratoire de Chimie Organique et Analytique à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, pour l'aide scientifique qu'il a su m'apporter tout au long de ces années et pour m'avoir ouvert au monde de la recherche, mais aussi pour sa patience, sa disponibilité, son soutien, son encouragement et ses nombreuses observations de mon travail et ses relectures de mon manuscrit. Je tiens à lui témoigner mon plus grand respect et mes salutations les plus distinguées.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur **K. EL HARFI** enseignant chercheur à la Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal et directeur du Laboratoire Interdisciplinaire de Recherches en Sciences et Techniques de Béni-Mellal pour son aide.

Je remercie aussi très sincèrement monsieur le Professeur **A. ABOULKAS** enseignant chercheur à la Faculté Polydisciplinaire, qui a toujours été disponible pour m'écouter et qui a été d'un aide précieux que ce soit pour le déroulement des manipulations et expériences ou bien pour le déroulement des prélèvements des échantillons, qui m'a aidé à régler les soucis techniques auxquels j'ai été confronté au cours de ce travail. Je tiens à nouveau à remercier les Professeurs Mr. **A. HANNIOUI** et Mr. **A. ABOULKAS** sur qui je comptais toujours pour passer les commandes de matériels nécessaires au plus tôt possible au cours de cinq ans de travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur **El Mostapha RAKIB**, Monsieur le Professeur **Abdelouahed MEDAGHRI-ALAOUI**, le Professeur **Abdelaziz BAçAOUI** et Madame le Professeur **Ouafae ABDELAOUI**, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail ainsi que Monsieur le Professeur **Aziz HASIB** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à tous mes collègues surtout : Bouaik H, Akhermaz S, Fadili H, pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer tout au long de ces années de thèse.

Mes derniers remerciements vont enfin à mes familles **EL Azhar** et **Guida**, en particulier ma mère, mon père, mon frère, mes oncles, mes tantes, mes cousins, ma grand mère, qui m'ont soutenu, m'ont défendu, m'ont encouragé et m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleurs conditions.

M. Y. Guida

Avant Propos

Nom et Prénom de l'auteur :

Guida Mohamed Yassine (M. Y. G)

y.guida@usms.ma

myassineguida@gmail.com // guida.yassine@gmail.com

-Intitulé du travail : **Valorisation thermochimique des déchets de l'activité oléicole par la pyrolyse.**

-Encadrant :

● Nom, prénom et grade : **Abdellah Hannioui, PES**, Laboratoire de Chimie Organique et Analytique, Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal.

-Lieux de réalisation des travaux :

● Laboratoire de Chimie Organique et Analytique, Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, Maroc.

● Laboratoire Interdisciplinaire de Recherche en Sciences et Techniques, Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal, Maroc.

Publications

1-**M. Y. Guida**, A. Hannioui. A review on thermochemical treatment of biomass: pyrolysis of olive mill wastes in comparison with other types of biomass, **2016** Journal of Progress in Agricultural Engineering sciences, 12(1): pp: 1-23. DOI: 10.1556/446.12.2016.1.

2-**M. Y. Guida**, A. Hannioui. Evaluation of reliability of Coats-Redfern and Criado methods for kinetics analysis of olive mill solid waste and olive mill wastewater, **2016** International Journal of Scientific and Engineering Research (IJSER), 7(11): pp 193-203. DOI: 10.14299/ijser.2016.11.

3-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, L. EL Mouden, A. Moubarik, A. Aboulkas, K. EL Harfi, A. Hannioui. Utilization of Starink approach and Avrami theory to evaluate the Kinetic Parameters of the pyrolysis of olive Mill Solid Waste and Olive Mill Wastewater, **2016** J. Adv. Chem. Eng, 6(2): pp 1-8. DOI: 10.4172/2090-4568.1000155.

4-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, K. EL Harfi, A. Hannioui. Effect of temperature and heating rates on pyrolysis products from olive mill solid waste (OMSW) and olive mill wastewater (OMWW), **2016** Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR), 11 (2): pp 1134-1143.

5-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Tabal, K. EL Harfi, A. Solhy, A. Barakat, A. Aboulkas, A. Hannioui. Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater: pyrolysis Kinetics, **2015** J. Therm. Anal. Calorim, 123 (2): pp 1657-1666. DOI: 10.1007/s10973-015-5061-7.

Communications

1-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, L. El Mouden, A. Moubarik, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Effect of temperature and heating rates on pyrolysis products from olive mill solid waste (OMSW) and olive mill wastewater (OMWW), the 6th International Meeting on Chemometrics, Quality and Molecular Chemistry, Béni-Mellal April 2016.

2-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Kinetic Study of Thermal decomposition of olive mill solid waste and olive mill wastewater, 2014, 1^{ère} Rencontre Internationale de Chimie Moléculaire, Chimie & Applications (1^{ère} RICMCA), Béni-Mellal 29 et 30 mai.

3-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Thermochemical treatment of olive mill wastes (OMSW and OMWW), 2014, 1^{ère} Edition des Journées Doctoriales, sous le thème : Recherche Scientifique : Innovation et développement, Béni-Mellal 10 et 11 Juin.

4-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Valorization of olive mill waste (olive mill solid waste and olive mill wastewater): Thermochemical treatment, 2014, Première Edition des Journées de l'Environnement, Béni-Mellal 5 Juin.

5-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Impact of different Application rates on olive production, phenolic compounds, phytotoxicity and microbial counts, 2014, Première Edition des Journées de l'Environnement, Béni-Mellal 5 Juin.

6-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater : Pyrolysis Kinetic, 2014, 3^{ème} Edition du Congrès International de Thermique AMT'2014 sous le thème : Solaire Thermique et Environnement, Agadir 21 et 22 Avril.

7-**M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Pyrolysis of olive mill solid waste and olive mill wastewater, 2014, 1^{ère} Journée sur l'Impact de la Pollution de l'Environnement (eaux, air et sol) sur la Population (JIPEP-01), Kénitra 15 mars.

Contribution dans d'autres thèmes de recherche

1-H. Bouaik, **M. Y. Guida**, L. El Mouden, A. Moubarik, A. Aboulkas, K. Elharfi. Macroalgae pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effect of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products, the 6th International Meeting on Chemometrics, Quality and Molecular Chemistry, Béni-Mellal April 2016.

2-H. Bouaik, **M. Y. Guida**, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi. Etude de la dégradation thermique des macroalgues par la pyrolyse, 2015, 2^{ème} Edition des Journées Doctoriales, sous le thème : Recherche Scientifique : Innovation et développement, Béni-Mellal 26 et 28 Mars.

3-H. Bouaik, **M. Y. Guida**, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi. Valorisation of macroalgae : thermochemical treatment (pyrolysis), 2014, 1^{ère} Edition des Journées Doctoriales, sous le thème : Recherche Scientifique : Innovation et développement, Béni-Mellal 10 et 11 Juin.

4-A. Tabal, **M. Y. Guida**, H. Bouaik, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui. Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics-biomass blends through thermogravimetric analysis, 2014, 1^{ère} Rencontre International de Chimie Moléculaire, Chimimétrie & Applications (1^{ère} RICMCA), Béni-Mellal 29 et 30 mai.

5-H. Bouaik, **M. Y. Guida**, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi. Investigation of the pyrolysis behaviour of marine macroalgae biomass: thermogravimetric characteristics and kinetics, 2014, 1^{ère} Rencontre International de Chimie Moléculaire, Chimimétrie & Applications (1^{ère} RICMCA), Béni-Mellal 29 et 30 mai.

6-H. Bouaik, **M. Y. Guida**, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi. Investigation of the pyrolysis behaviour of marine macroalgae biomass : thermogravimetric characteristics and kinetics, 2014, 1^{ère} Journée sur l'Impact de la Pollution de l'Environnement (eaux, air et sol) sur la Population (JIPEP-01), Kénitra 15 mars.

Organisations

1-1^{ère} Edition de Journées de l'Environnement (1^{ère} EJE), tenue le 5 juin 2014 à la Faculté Polydisciplinaire de Béni-Mellal.

2-1^{ère} Rencontre Internationale de Chimie Moléculaire, Chimimétrie & Applications (1^{ère} RICMCA), organisée à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, les 29 et 30 mai 2014.

3-2^{ème} Workshop sur la Chimie Moléculaire & Perspectives (2^{ème} WCMP), organisé à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, les 28 et 29 mai 2013.

ملخص

عنوان الرسالة : الحل الحراري للنفايات السائلة و الصلبة لمعاصر زيت الزيتون.

هذا العمل يندرج في اطار استغلال النفايات السائلة و الصلبة لمعاصر زيت الزيتون كخطوة اولى، لقد ميزنا السلوك الحراري للمواد : النفايات الصلبة و النفايات السائلة في هذه الدراسة حددنا نسبة تدهور الحرارة و مجال الحرارة لهذه الانواع من النفايات و المواد. في ظروف عملنا لوحظ ان هناك تباين و اختلاف منحنيات التدهور الحراري للنفايات و هذا ناتج عن اختلاف و تركيبة النفايات الصلبة مقارنة مع النفايات السائلة. و قد حصلنا بعد معالجة هذه النفايات بدرجة حرارة تصل 850 درجة مئوية على كتل متبقية مختلفة تصل الى 21.5 في المائة بالنسبة للنفايات الصلبة و 35.6 في المائة بالنسبة للنفايات السائلة مقارنة مع الكتلة الاولى لهذه المواد . أما في يخص قيم تفعيل الطاقات فقد وجدنا : بالنسبة للنفايات الصلبة القيم التالية : 150 – 176 كيلو جول /مول للهيميسيلولوز و 210.5-235.7 كيلو جول /مول للسيلولوز. أما فيما يخص النفايات السائلة فقد وجدنا : 133-145 كيلو جول /مول للهيميسيلولوز ، و 255-275 كيلو جول /مول للسيلولوز.

الجزء الثاني من هذا العمل يبحث الحل الحراري للمادتين "النفايات الصلبة و السائلة" في مفاعل انبوبي من الفولاذ الذي لا يصدأ، أظهرنا أن سرعة التسخين و الحرارة عاملان لهما اثر كبير على انتاج و تركيب السوائل و كمية الزيوت الكبيرة ثم الحصول عليها بالنسبة للمادتين في مجال الحرارة 450-500 درجة مئوية و سرعة التسخين 5 دقيقة / درجة مئوية. في ظل الظروف المعتمدة الزيوت المحصل عليها من النفايات السائلة و الصلبة تنطوي على خصوصيات مهمة جدا "تحتوي على هيدروكربون مشبع اكثر برافينية " و غنية بالكربون و الهيدرجين و تتوفر على نسب قليلة من الكبريت و الاوكسجين . هذه النتائج و تلك التي تم الحصول عليها عن طريق النتائج المعقدة للزيوت مكنتنا من استخلاص هذه المميزات البرافينية التي تحتوي على هيدروكربونات مشبعة و مركبات بسلسلة طويلة للزيوت المستخلصة من النفايات الصلبة و السائلة لمعاصر زيت الزيتون.

الكلمات المفتاح :

معاصر زيت الزيتون
نفايات صلبة
نفايات سائلة
الحل الحراري
الزيوت المستخلصة

Abstract

Title: thermochemical valorization of olive mill wastes by pyrolysis.

This work enters in the upgrading of olive mill wastes. As first step, we characterized the thermal behaviours by thermogravimetric analysis (TGA, TGD), two types of olive mill wastes studied: olive mill solid waste and olive mill wastewater. In this study, we have identified the heating rate and temperature ranges of different degradation of these samples. In our operating conditions, TGA (DTG) curves obtained indicate that OMSW and COMWW differ in reactivity. Residual masses at 850 °C are 21.5 % of the initial mass for OMSW and 35.6 % for COMWW. Concerning the kinetic parameters, the values of activation energies are in agreement with those of literature (Olive mill solid waste: 150-176 KJ/mol for hemicellulose and 210.5-235.7 KJ/mol for cellulose, Concentrated olive mill wastewater: 133-145 KJ/mol for hemicellulose and 255-275 KJ/mol for cellulose).

For second parts of this work, the results of pyrolysis in tubular reactor of two types of samples (OMSW and COMWW) were studied. We have shown that the heating rate and temperature have a significant effect on yield and composition of the liquid products and that the optimum amount of oil is obtained for the two materials, in the pyrolysis temperature 450-500 °C and a heating rate of 5 °C/min. Under the operating conditions adopted, the oil obtained by pyrolysis of olive mill wastes is rich in carbon and hydrogen and lower in nitrogen and oxygen. These results and those obtained by IR spectroscopy, ¹H NMR and gas chromatography have concluded that the oils obtained by pyrolysis of olive mill solid waste and olive mill wastewater are characterized by a paraffinic character and contain a long chain product.

Keywords: Olive mill solid waste; Olive mill wastewater; TGA; Modeling kinetics; pyrolysis.

Résumé

Titre de la thèse : valorisation thermochimique des déchets de l'activité oléicole par la pyrolyse.

Ce travail entre dans le cadre de la valorisation des déchets des activités oléicoles marocaines (grignons d'olives et margines). Dans un premier temps, nous avons caractérisé les comportements thermiques par analyse thermogravimétrique ATG (DTG), des deux types de déchets étudiés : grignons d'olives et margines. Lors de cette étude, nous avons donné les taux et les domaines de température des différentes dégradations de ces deux types de sous produits. Dans nos conditions opératoires, Les courbes d'ATG et DTG obtenues, ont montré que les deux échantillons différent dans leurs comportements thermiques de décomposition. La masse résiduaire obtenue après 850°C est d'environ 21.5% et 35.6% de la masse initiale pour les grignons et les margines respectivement. Concernant les paramètres cinétiques, les valeurs des énergies d'activation obtenues sont en accord avec celles de la littérature (grignons d'olives : 150-176 KJ/mol pour l'hémicellulose et 210.5-235.7 KJ/mol pour la cellulose, margines : 133-145 KJ/mol pour l'hémicellulose et 255-275 KJ/mol pour la cellulose).

Pour la deuxième partie de ce travail, les résultats de la pyrolyse des deux types d'échantillons dans le réacteur tubulaire en acier inoxydable ont été étudiés. Nous avons montré que la température et la vitesse de chauffe ont un effet considérable sur le rendement et la composition des pyrolysats et que la quantité optimale des huiles est obtenue, pour les deux échantillons, dans un domaine de température de pyrolyse de 450-500 °C et une vitesse de 5°C/min. Selon les conditions opératoires adoptées, les huiles obtenues par pyrolyse présentent des caractéristiques intéressantes (plus paraffiniques et moins aromatiques et polaires) et sont riches en carbone et hydrogène et pauvres en azote et oxygène. Ces résultats et ceux obtenus par spectroscopie IR, RMN¹H et chromatographie en phase gazeuse ont montré le caractère paraffinique des huiles obtenues par la pyrolyse des grignons d'olives et des margines, ainsi que la présence des composés à longue chaîne dans la fraction paraffinique.

Mots clés : Grignons d'olives ; margines ; analyse thermogravimétrique ; modélisation cinétique ; pyrolyse.

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure I-1: Aires de répartition des oliviers au monde | 9 |
| Figure I-2: Superficie et production d'olivier dans la région de Tadla-Azilal (Bour et irrigué) | 10 |
| Figure I-3: Caractéristique du secteur de transformation de l'huile d'olive au Maroc | 11 |
| Figure I-4: Evolution de la production de l'huile d'olive au Maroc et par Pays | 11 |
| Figure I-5: Répartition géographique des principales zones oléicoles nationales | 12 |
| Figure I-6: Répartition des unités artisanales au Maroc | 14 |
| Figure I-7: Schéma de l'industrie oléicole équipée d'un procédé tri-phasique avec le système de presse | 14 |
| Figure I-8: Composition de l'olive | 15 |
| Figure I-9: Les différentes filières de valorisation des margines | 21 |
| Figure I-10: Les différentes filières de valorisation des grignons d'olives | 21 |
| Figure I-11: La formule développée de la cellulose | 24 |
| Figure I-12: Quelques Glucides qui constituent les hémicelluloses | 24 |
| Figure I-13: Motifs élémentaires de la lignine | 25 |

Chapitre II

| | |
|---|----|
| Figure II-1 : Schéma simplifié de la pyrolyse | 33 |
| Figure II-2 : Influence de la vitesse de chauffe sur la teneur en gaz, vapeurs condensables et char en fonction de la température | 34 |
| Figure II-3 : L'analyseur thermogravimétrique | 41 |
| Figure II-4: Simple diagramme de la pyrolyse | 42 |
| Figure II-5: Left: tubular reactor inserted in a furnace; Middle: condenser; Right: two collecting | 42 |
| Figure II-6: Le charbon issu de la pyrolyse des margines | 43 |
| Figure II-7 : Schéma de fractionnement des huiles | 44 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure III-1 : Evolution de perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des grignons d'olives à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ | 59 |
| Figure III-2 : Evolution de perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des margines à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ | 59 |
| Figure III-3 : Evolution de la perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des grignons d'olives pour des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 62 |

| | |
|---|----|
| Figure III-4 : Evolution de la perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des margines pour des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50°C/min | 63 |
| Figure III-5 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffes pour l'hémicellulose des grignons d'olives | 66 |
| Figure III-6 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffes pour la cellulose des grignons d'olives | 66 |
| Figure III-7 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de l'hémicellulose des grignons d'olives | 68 |
| Figure III-8 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de la cellulose des grignons d'olives | 68 |
| Figure III-9 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à 10 °C/min relative à la dégradation de l'hémicellulose des grignons d'olives | 71 |
| Figure III-10 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à 10°C/min relative à la dégradation de la cellulose des grignons d'olives | 72 |
| Figure III-11 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffes pour l'hémicellulose des margines | 73 |
| Figure III-12 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffes pour la cellulose des margines | 73 |
| Figure III-13 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de l'hémicellulose des margines | 75 |
| Figure III-14 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de la cellulose des margines | 75 |
| Figure III-15 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à 10°C/min relative à la dégradation de l'hémicellulose des margines | 78 |
| Figure III-16 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à 10°C/min relative à la dégradation de la cellulose des margines | 79 |
| Chapitre IV | |
| Figure IV-1: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des huiles de pyrolyse des grignons d'olives | 94 |
| Figure IV-2: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des huiles de pyrolyse des margines | 94 |
| Figure IV-3: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement du charbon de pyrolyse des grignons d'olives | 95 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV-4: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement du charbon de pyrolyse des margines | 95 |
| Figure IV-5: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des gaz et les pertes de pyrolyse des grignons d'olives | 96 |
| Figure IV-6: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des gaz et les pertes de pyrolyse des margines | 96 |
| Figure IV-7 : Spectre RMN ¹ H de l'huile obtenue par pyrolyse des grignons d'olives à 500 °C et 5°C/min | 100 |
| Figure IV-8: Spectre RMN ¹ H de l'huile obtenue par pyrolyse des margines à 450 °C et 5°C/min | 101 |
| Figure IV-9: Spectre IR de l'huile obtenue par pyrolyse des grignons d'olives à 500 °C et 5°C/min | 102 |
| Figure IV-10: Spectre IR de l'huile obtenue par pyrolyse des margines à 450 °C et 5°C/min | 103 |
| Figure IV-11: Chromatogramme des composés paraffiniques obtenus par pyrolyse des grignons d'olives | 103 |
| Figure IV-12: Chromatogramme des composés paraffiniques obtenus par pyrolyse des margines | 104 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|---|----|
| Tableau I-1: Les oliviers par région pendant l'année 2014/2015 au Maroc | 10 |
| Tableau I-2: Bilan matière en margines et grignons d'olive, obtenus par différents procédés de trituration des olives, 100 kg d'olives donnent en moyenne 20 kg d'huile d'olive | 16 |
| Tableau I-3: Composition physico-chimique des margines | 17 |
| Tableau I-4: Caractéristiques et composition chimique des grignons d'olives | 17 |
| Tableau I-5: La charge polluante des unités industrielles dans le bassin hydraulique d'Oum Er-Rbia (Maroc) | 18 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Tableau II-1 : Les caractéristiques des grignons d'olives et des margines | 40 |
| Tableau II-2: Quelques caractéristiques physico-chimique des margines brut | 40 |
| Tableau II-3 : Les conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse | 45 |

Chapitre III

| | |
|--|----|
| Tableau III-1 : Expressions utilisées pour les fonctions $f(x)$ et $g(x)$ | 57 |
| Tableau III-2 : Température caractéristiques de la pyrolyse des grignons d'olives | 62 |
| Tableau III-3 : Température caractéristiques de la pyrolyse des margines | 64 |
| Tableau III-4 : Les énergies d'activation calculées par FR, FWO et VYA pour la pyrolyse de l'hémicellulose et la cellulose des grignons d'olives | 67 |
| Tableau III-5 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de l'hémicellulose des grignons d'olives à 10°C/min | 70 |
| Tableau III-6 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de la cellulose des grignons d'olives à 10°C/min | 70 |
| Tableau III-7 : Les énergies d'activation calculées par FR, FWO et VYA pour la pyrolyse de l'hémicellulose et la cellulose des margines | 74 |
| Tableau III-8 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de l'hémicellulose des margines à 10°C/min | 77 |

Tableau III-9 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de la cellulose des margines à 10°C/min 77

Chapitre IV

Tableau IV-1: Rendements (% en masse) du degré de conversion de pyrolyse des grignons d'olives 93

Tableau IV-2: Rendements (% en masse) du degré de conversion de pyrolyse des margines 93

Tableau IV-3: Influence de la vitesse de chauffe sur le rendement (%) des produits de pyrolyse des margines et grignons d'olives à 450 °C 98

Tableau IV-4: Influence de la vitesse de chauffe sur le rendement (%) des produits de pyrolyse des margines et grignons d'olives à 500 °C 98

Tableau IV-5: Fractionnement des huiles obtenues à des conditions optimales 99

Tableau IV-6: Analyse élémentaire des huiles de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives 100

Tableau IV-7: Nomenclature et déplacement chimiques des protons en RMN ¹H 101

Tableau IV-8: Pourcentage des protons contenus dans les huiles obtenues par pyrolyse des margines et grignons d'olives 101

Glossaire

ATG: Analyse thermogravimétrique.

CHAR: Charbon

CH₄: Méthane.

CO: Monoxyde de carbone.

CPG: Chromatographie en phase gazeuse.

CR: Coats-Redfern.

CRI: Criado.

DBO: Demande biochimique en oxygène.

DCO: Demande chimique en oxygène.

DPV: Direction de production végétale.

DTG: Analyse thermogravimétrique différentielle.

E_a: Energie d'activation.

FR: Friedman.

IR: Infrarouge.

KAS: Kissinger-Akahira-Sunose.

KT: Kilotonne.

MES: Matière en suspension.

MM: Matière minérale.

MV: Matière volatile.

NLN: Méthode non linéaire avancée.

NTK: Azote kjeldahl total.

OCP: Office chérifien de phosphate.

OMSW: Olive mill solid waste.

OMWW: Olive mill wastewater.

OFW: Ozawa-Flynn-Wall.

RMN: Résonance magnétique nucléaire.

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 2 |
| Références bibliographiques | 6 |
| CHAPITRE I : Généralités sur l'oléiculture | 8 |
| I. Introduction | 9 |
| II. Secteur oléicole au Maroc | 9 |
| II.1. Patrimoine oléicole et production au Maroc | 11 |
| II.2. Procédé d'extraction d'huile d'olive | 13 |
| II.2.1. Introduction | 13 |
| II.2.2. Composition de l'olive | 15 |
| II.2.3. Procédés continus ou systèmes à centrifugation | 15 |
| II.2.4. Procédés discontinus ou systèmes à presse | 15 |
| III. Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents d'huileries d'olive : margines et Grignons d'olives | 16 |
| III.1. Introduction | 16 |
| III.2. Caractéristiques physico-chimiques | 16 |
| III.2.1. Margines | 16 |
| III.2.2. Grignons d'olives | 17 |
| III.3. Caractéristiques microbiologiques | 17 |
| IV. Impact des effluents d'huileries d'olive sur l'environnement | 18 |
| IV.1. Impact des effluents d'huileries sur la végétation : les plantes | 18 |
| IV.2. Impact des effluents d'huileries sur les sols | 18 |
| IV.3. Impact des effluents d'huileries sur les ressources en eaux | 19 |
| V. Valorisation des déchets oléicoles : margines et grignons d'olives | 19 |
| V.1. Procédés de valorisation des margines | 19 |
| V.2. Procédés de valorisation des grignons d'olives | 20 |
| VI. Biomasse | 22 |
| VI.1. Définition | 22 |
| VI.2. Composition élémentaire de la biomasse | 23 |
| VI.3. Composés de la biomasse ligno-cellulosique | 23 |
| VI.3.1. Cellulose | 23 |

| | |
|---|-----------|
| VI.3.2. Hémicellulose | 24 |
| VI.3.3. Lignine | 24 |
| VII. Voies de valorisation thermochimique | 25 |
| VII.1. Combustion | 25 |
| VII.2. Gazéification | 25 |
| VII.3. Pyrolyse | 26 |
| VII.4. Liquéfaction | 26 |
| VIII. Conclusion | 27 |
| IX. Références bibliographiques | 28 |
| CHAPITRE II : Pyrolyse, analyse thermogravimétrique et techniques expérimentales | 32 |
| I. Définition et généralités | 33 |
| II. Influence des paramètres opératoires sur les produits de la pyrolyse | 34 |
| II.1. Influence de la température | 34 |
| II.2. Influence de la vitesse de chauffe | 35 |
| II.3. Influence de la taille des particules | 35 |
| II.4. Produits de la pyrolyse | 35 |
| III. Schémas réactionnels de la pyrolyse | 35 |
| III.1. Dégradation de la biomasse comme un seul élément homogène | 36 |
| III.2. Dégradation de la biomasse en fonction de ses constituants | 37 |
| IV. Influence de la composition de la biomasse sur les produits de pyrolyse | 38 |
| IV.1. Effet de la composition de la biomasse en cellulose, hémicellulose et lignine | 38 |
| IV.2. Effet de la matière minérale | 38 |
| IV.2.1. Imprégnation de la biomasse | 38 |
| IV.2.2. Lavage de la biomasse | 39 |
| V. Analyse thermogravimétrique | 39 |
| VI. Techniques Expérimentales | 40 |
| VI.1. Description des Grignons d'Olives et des Margines de Béni-Mellal | 40 |
| VI.2. Techniques Thermiques ATG | 41 |
| VI.3. Extraction des huiles de pyrolyse dans un réacteur tubulaire | 41 |
| VI.4. Autres techniques d'analyses et de caractérisation physico-chimique des produits d'extraction | 43 |

| | |
|--|----|
| VI.4.1. Méthodes de séparation des huiles d'extraction | 43 |
| VI.4.1.1. Désasphaltage | 44 |
| VI.4.1.2. Fractionnement des huiles par la chromatographie en phase liquide (CPL) | 44 |
| VI.4.2. Spectroscopie infrarouge (IR) | 45 |
| VI.4.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^1H | 45 |
| VI.4.4. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) | 45 |
| VI.4.5. Couplage chromatographie gazeuse –spectrométrie de masse (CPG - SM) | 45 |
| VII. Références bibliographiques | 47 |
| CHAPITRE III : Analyse thermogravimétrique et modélisation cinétique | 49 |
| I. Introduction | 50 |
| II. Pyrolyse par analyse thermogravimétrique | 50 |
| III. Méthodes de détermination des paramètres cinétiques | 51 |
| IV. Méthodes permettant de calculer l'énergie d'activation sans faire l'hypothèse sur la loi cinétique | 52 |
| IV.1. Méthodes isoconversionnelles | 52 |
| IV.1.1. Méthode de Friedman (FR) | 53 |
| IV.1.2. Méthodes intégrales | 53 |
| IV.1.2.1. Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW) | 54 |
| IV.1.2.2. Méthode de Vyazovkin (VYA) | 55 |
| V. Méthodes permettant d'obtenir simultanément l'énergie d'activation et la loi cinétique | 55 |
| V.1. Méthode de Coats-Redfern (CR) | 55 |
| V.2. Méthode de Criado (CRI) | 56 |
| VI. Résultats bibliographiques : résultats et discussion des travaux antérieurs | 57 |
| VI.1. Dégradation thermique des grignons d'olives | 57 |
| VI.2. Dégradation thermique des margines | 59 |
| VI.3. Dégradation thermique de la biomasse (d'origine Héli-cellulosique) | 60 |
| VII. Résultats et Discussion : Pyrolyse par analyse thermogravimétrique des margines et grignons | 61 |
| VII.1. Analyses thermogravimétriques ATG/DTG | 61 |
| VII.1.1. Pyrolyse des grignons d'olives | 61 |
| VII.1.2. Pyrolyse des margines | 63 |
| VII.2. Analyse cinétique des données thermogravimétriques | 65 |

| | |
|--|------------|
| VII.2.1. Pyrolyse des grignons d'olives | 65 |
| VII.2.1.1. Détermination de l'énergie d'activation | 67 |
| VII.2.1.2. Détermination de la loi cinétique | 69 |
| III.2.1.2.1. Méthode de Coats-Redfern | 69 |
| III.2.1.2.2. Méthode de Criado | 71 |
| VII.2.2. Pyrolyse des margines | 72 |
| VII.2.2.1. Détermination de l'énergie d'activation | 74 |
| VII.2.2.2. Détermination de la loi cinétique | 76 |
| VII.2.2.2.1. Méthode de Coats-Redfern | 76 |
| VII.2.2.2.2. Méthode de Criado | 78 |
| VIII. Conclusion | 81 |
| IX. Références bibliographiques | 82 |
| CHAPITRE IV : Rendements et analyses des produits de pyrolyse des margines et grignons d'olives | 87 |
| I. Introduction | 88 |
| II. Pyrolyse des combustibles solides | 88 |
| II.1. Pyrolyse des produits issus de l'activité oléicole | 88 |
| II.2. Pyrolyse des produits issus de différents types de biomasse | 90 |
| III. Résultats et discussion | 91 |
| III.1. Influence de la température | 92 |
| III.2. Influence de la vitesse de chauffe | 97 |
| III.3. Analyse des huiles de pyrolyse | 99 |
| III.3.1. Fractionnement des huiles obtenues à des conditions optimales | 99 |
| III.3.2. Analyse élémentaire | 100 |
| III.3.3. Analyse par RMN ¹ H | 100 |
| III.3.4. Analyse infrarouge IR à transformées de Fourier | 102 |
| III.3.5. Analyse de la fraction paraffinique par CG | 103 |
| IV. Conclusion | 105 |
| V. Références bibliographiques | 107 |
| CONCLUSION GENERALE | 110 |

Introduction Générale

Les conditions de l'environnement produisent des effets majeurs sur la santé, la vie et la sécurité des populations. Des activités en rapport avec l'environnement peuvent ainsi s'avérer être des moyens de démarginalisation des pays. La maîtrise de l'énergie et la protection de l'environnement sont parmi les piliers du développement durable qui constitue un enjeu majeur pour l'avenir des populations et de notre globe terrestre. Face à ça, la dégradation de l'environnement et les changements climatiques affecteront l'humanité. Le Maroc est l'un des pays qui accorde beaucoup d'importance à l'environnement durable, lequel figure parmi les priorités de son plan de développement économique et social [1, 2].

Face à l'augmentation de la demande et la consommation de l'énergie, le Maroc devrait pouvoir produire à partir des énergies renouvelables de différents types des quantités d'énergie de 2750 MW à l'horizon 2020 et 6000 MW à l'horizon 2030 [3]. La volonté du Royaume Marocain de s'engager en faveur de l'énergie renouvelable est nettement envisagée, sous différentes formes, à savoir : l'énergie éolienne, l'énergie solaire et l'énergie issue de la biomasse. Parmi les opportunités de substitution les plus pertinentes au Maroc, la biomasse générée annuellement par les activités oléicoles marocaines est citée comme une source énergétique renouvelable disponible pour la production d'énergie sous différentes formes. Ce qui représente un avantage de point de vue environnemental économique et social [4, 5].

C'est dans ce sens que ce travail met l'accent sur la valorisation des sous produits des activités oléicoles (grignons d'olives et margines). Avec une production nationale qui dépasse 750.000 tonnes d'huile d'olive, le Maroc occupe le 6^{ème} rang après la Tunisie, la Grèce, la Turquie, l'Italie et l'Espagne. L'industrie oléicole procrée, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous produits solides et liquides. Les quantités annuelles des grignons d'olives ont été estimées à plus de 180.000 tonnes, tandis que les margines représentent un volume qui dépasse 250.000 m³, selon les estimations, 25 Kg de feuilles et de brindilles sont produites par an et par arbre [6-8].

Bien que les utilisations des grignons d'olives bruts soient multiples, étant donné leur composition chimique encore riche en cellulose, hémicellulose, en huile alimentaire et en matières azotées, ces déchets étalent encore de sérieux problèmes pour l'environnement. Leurs effets nocifs dérivent en grande partie de leur contenu en polyphénols difficilement biodégradables [9, 20].

A part les grignons d'olives (déchets solides générés par les huileries), les margines, rejets liquides issus de la production d'huile d'olive, sont rejetés dans les lacs, les rivières ou les égouts [10, 22]. En conséquence, ces effluents posent de sérieux problèmes pour l'écosystème aquatique à cause de leur contenu en composés phénoliques solubles dans sa phase aqueuse. Ces composés aromatiques colmatent le sol, asphyxient et prohibent la croissance des organismes vivants. Les margines sont bien plus nuisibles que les eaux usées urbaines. Plusieurs traitements de dépollution de ces eaux ont été testés, mais l'effet antioxydant reste le facteur limitant dans ces traitements [11].

Certains auteurs dans leurs recherches [12-17], ont confirmé que les margines et les grignons d'olives qui proviennent de l'activité oléicole peuvent être utilisés comme des bons combustibles. Le traitement thermique de ces déchets semble le meilleur choix. Egalement, Ils sont considérés comme une ressource d'énergie renouvelable sous différentes formes et aussi ressources d'autres produits qui peuvent être utilisés dans plusieurs domaines.

A l'échelle universitaire, à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal, plusieurs thèmes de recherche ont été effectués sur la valorisation des déchets oléicoles à savoir les grignons d'olives et les margines. Ces thèmes ont été focalisés sur les traitements physico-chimiques, sur le compostage, sur la fermentation et sur la méthanisation des déchets oléicoles. Alors que du point vue thermique, on ne trouve pas de thème sur le traitement thermique de ce type de déchet, ce qui constitue un avantage, un point positif et une valeur ajoutée dans le cadre de recherche à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal.

Le travail décrit dans ce mémoire constitue une contribution à ces recherches. Nous nous sommes intéressés à l'étude de la pyrolyse des déchets des activités oléicoles de Béni-Mellal. Ce procédé présente d'une part une solution efficace pour valoriser les déchets d'origine oléicole, et d'autre part, une nouvelle voie pour améliorer le rendement et la qualité des huiles produites à partir des margines et grignons d'olives [18, 19]. En effet, les grandes quantités produites de déchets des huileries, leurs diversités et leurs compositions, qui croient d'une manière remarquable sans cesse et sans limite, posent des défis environnementaux importants. Les méthodes traditionnelles de traitement de ces déchets [20-24] (étang de décantation par exemple et autres) ont un effet fortement négatif sur l'environnement et n'ont pas une telle efficacité pour traiter ces déchets. La pyrolyse reste l'une des meilleures méthodes de recyclage des déchets des activités oléicoles.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres :

- Les deux premiers chapitres sont consacrés à la présentation de la situation oléicole à l'échelle mondiale, marocaine et régionale ainsi la caractérisation des déchets d'activités oléicoles à savoir les margines et les grignons d'olives, à la description des dispositifs expérimentaux utilisés (Analyse thermogravimétrique et réacteur tubulaire de pyrolyse) et aux méthodes d'analyses développées pour la caractérisation des produits de pyrolyse ;

- Le troisième chapitre concerne la caractérisation des comportements thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG) des deux matériaux : grignons d'olives et margines. Ce n'est qu'après une mise au point bibliographique sur la dégradation thermique des deux types d'échantillons, que nous donnerons les résultats expérimentaux relatifs à la décomposition thermique des deux matériaux. Ces résultats seront analysés par différents modèles et méthodes cinétiques ;

- Et enfin le quatrième chapitre, nous donnerons les résultats relatifs à la pyrolyse des deux échantillons dans le réacteur tubulaire et l'influence de la vitesse de chauffe et la température finale sur le rendement des produits de pyrolyse (huile, résidu et gaz). Nous présenterons ensuite les résultats des analyses des huiles obtenues par différentes méthodes.

Références Bibliographiques

[1] Industrie oléicole au Maroc et son impact sur l'environnement : Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les huileries d'olives cas de la province de Taounate, 2002/2003, pp 14.

[2] Rapport principal. Plan national oléicole. Direction de Production Végétale, Ministère de l'Agriculture, de l'Équipement et de l'Environnement, Département de l'Agriculture, 2009.

[3] Rapport principal. Ministère de l'agriculture et de la pêche maritime. Veille économique, secteur oléicole, septembre 2013.

[4] Commercialisation et transformation des olives. Division des projets de Mise en Valeur et de l'Industrie Agricole. Direction de la Production Végétale. Effect of waste waters from olive oil extraction plants of the bacterial of soil. Chemosphere, 1998, 15, pp 659-664.

[5] Industrie oléicole au Maroc et son impact sur l'environnement : Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les huileries d'olives, cas de la province de Taounate, 2003/2004, pp1-7.

[6] Amélioration de la qualité de l'huile d'olive, Conseil Oléicole International- Madrid, 2009, pp 10.

[7] Rapport final, Industrie oléicole au Maroc et son impact sur l'environnement : Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les huileries d'olives, 2003/2004, pp 20-24.

[8] Rapport final, Inventaire du degré de pollution, Secrétariat d'état chargé de l'eau et de l'environnement, Département de l'environnement, Direction de la surveillance et de la prévention des risques, 2008, pp 38.

[9] A. Nefzaoui, Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier, Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales, Rome, 1984, pp 43.

[10] M. Mebirouk, Rejets des huileries. Développement d'un procédé intégré dans la biodégradation des polyphénols dans la margine. CMPP News, 2002, n°11.

[11] Y. Yacoub, Valorisation des sous produits. L'investisseur agricole, 1997, 19, pp 17-18.

[12] P. Amirante, Di Renzo G.C., L. Di Giovacchino, Banchiand B. et Catalano P, Evolution technologique des installations d'extraction de l'huile d'olives, *Olivae*, 1993, 48, pp 43-53.

[13] P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81, pp 1475–1485.

[14] L. Baeta-Hall et al, Biodegradation of olive oil husks in composting aerated piles, *Bioresource Technol*, 2005, 96, pp 69–78.

[15] C. Paredes et al, Characterization of olive-mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes, *Bioresource Technol*, 1999, 67, pp1-5.

[16] E. Garcia-Castello et al, Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system, *Water Res*, 2010, 44, pp 3883–3892.

[17] J. Sierra et al, Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal, *Sci Total Environ* 2001; 279(1–3), pp 207–214.

[18] Di Giovacchino et al, Utilization of olive mill by-products, In: Proceedings of “Olive.bioteq 2006. Recent advances in olive industry, 2006, pp 379–389.

[19] K. Zein, N. Benyahia, analyse des problèmes de l’industrie de l’huile d’olive. contribution spéciale de sustainable Business Associates (SESEC II), Suisse, janvier 2003.

[20] D. Atmani et al, Antioxidant potential, cytotoxic activity and phenolic content of *Clematis flammula* leaf extracts. *J. Med. Plant. Res* 2011, pp 589–98.

[21] T-A. Lazou et al, Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food. Chem.* 2011, pp 92–98.

[22] S. Dermeche et al, Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies, *Pro. Bioch*, 2013, pp 1532-1552.

[23] E. Christoforou et al, A review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques, *Waste Management*, 2016, pp xxx-xxx.

[24] G. B. Garcia, et al, Characterization and modelling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste. *Fuel. Process. Technol*, 2014, pp 104–111.

Chapitre I

Généralités sur l'oléiculture

I. Introduction

L'oléiculture occupe une grande importance dans les pays méditerranéens (figure I-1). L'olivier est la principale espèce fruitière cultivée, où il s'est répandu dans tout les pays en raison de sa capacité à produire dans des conditions de cultures variables et de sa capacité d'adaptation à des sols et des conditions climatiques difficiles [1, 2, 3].

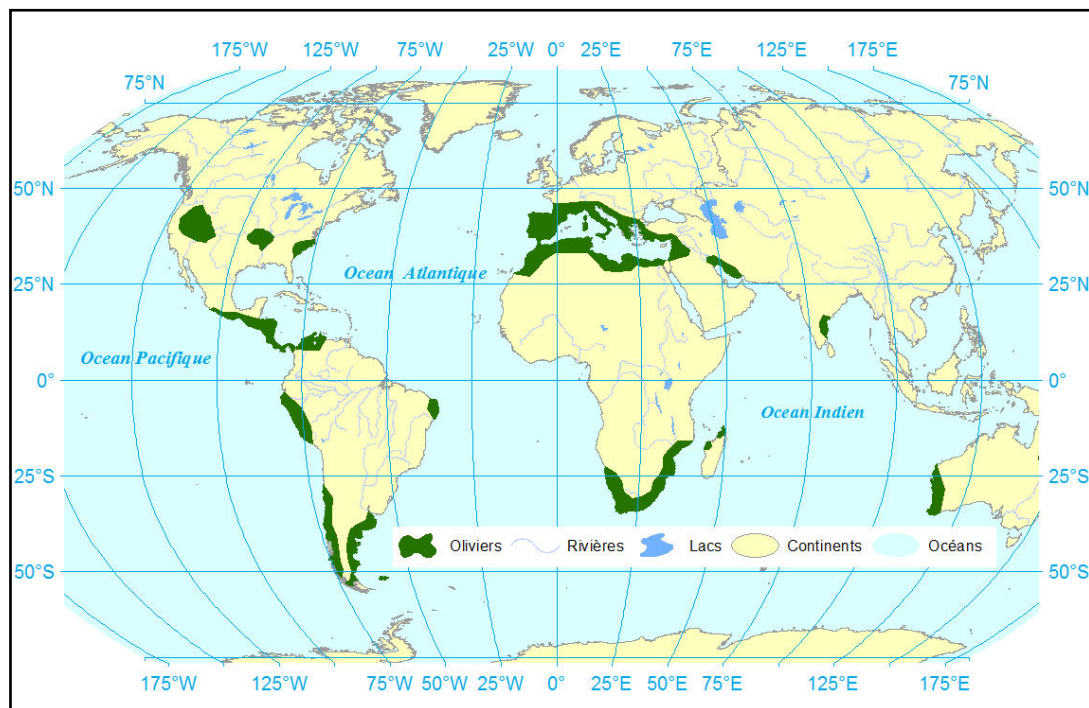


Figure I-1: Aires de répartition des oliviers au monde [4].

II. Secteur oléicole au Maroc

Le Maroc est l'un des pays méditerranéens renommés en production d'huile d'olive, le secteur oléicole joue un rôle très important sur le plan socio-économique (tableau I-1). Il contribue d'une manière active à la fixation des populations en milieu rural en offrant plus de 15 millions de journées de travail. Avec une production nationale qui dépasse 750 000 tonnes d'huile d'olive, le Maroc occupe le 6^{ème} rang après la Tunisie, la Grèce, la Turquie, l'Italie et l'Espagne. L'industrie oléicole produit et procrée, en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous produits solides (Grignons d'Olive, feuilles et bois de taille) et liquides (Margines). Les quantités annuelles des grignons ont été estimées à plus de 180 000 tonnes, tandis que les margines représentent un volume qui dépasse 250 000 m³, selon les estimations, 25 Kg de feuilles et brindilles (avec un diamètre qui est inférieur à 3 cm) sont produites par an et par arbre [5, 6].

Tableau I-1: Les oliviers par région pendant l'année 2014/2015 au Maroc [7].

| Région | Bour | | | Irrigué | | |
|--------------------------------|-----------------|----------------------------|---------------------|-----------------|----------------------------|---------------------|
| | Superficie (Ha) | Superficie Productive (Ha) | Production (Tonnes) | Superficie (Ha) | Superficie Productive (Ha) | Production (Tonnes) |
| CHAOUIA - OUARDIGHA | 3040.81 | 564.02 | 715.44 | 14645.16 | 13774.87 | 24214.77 |
| DOUKKALA - ABDA | 7887.83 | 4991.64 | 5159.33 | 3963.44 | 3751.68 | 9869.45 |
| FES - BOULEMANE | 53418.33 | 47465.77 | 44157.87 | 21237.63 | 19734.2 | 39428.92 |
| GHARB - CHRARDA - BENI HSEN | 25512.95 | 22942.94 | 22134.26 | 4352.85 | 3500.33 | 7738.88 |
| GRAND-CASABLANCA | 25.9 | 25.44 | 20.35 | 540.47 | 520.98 | 937.76 |
| GUELMIM - ES-SEMARA | - | - | - | 1859.93 | 1792.35 | 2790.76 |
| MARRAKECH - TENSIFT - AL HAOUZ | 43249.65 | 29004.58 | 18124.55 | 157390.63 | 138833.84 | 242035.72 |
| MEKNES - TAFILALET | 29791.88 | 24814.52 | 24788.21 | 29319.3 | 26748.06 | 56043.95 |
| ORIENTAL | 49428.58 | 25430.51 | 18953.44 | 39600.51 | 38187.15 | 97146.15 |
| RABAT - SALE - ZEMMOUR - ZAER | 24753.31 | 13346.25 | 23942.95 | 6611.98 | 5481.79 | 16503.32 |
| SOUSS - MASSA - DRAA | 2643.85 | 1917.59 | 497.09 | 21395.6 | 18597.88 | 27656.51 |
| TADLA - AZILAL | 24989.08 | 12887.7 | 20501.47 | 34357.55 | 32931.55 | 103877.32 |
| TANGER - TETOUAN | 137887.72 | 100989.04 | 104123.18 | 2039.77 | 1604.15 | 2662.89 |
| TAZA - AL HOCEIMA - TAOUNATE | 226340.59 | 176326.81 | 176231.9 | 30987.34 | 29531.53 | 52816.73 |
| Total | 628971 | 460707 | 459350 | 368302 | 334990 | 683723 |

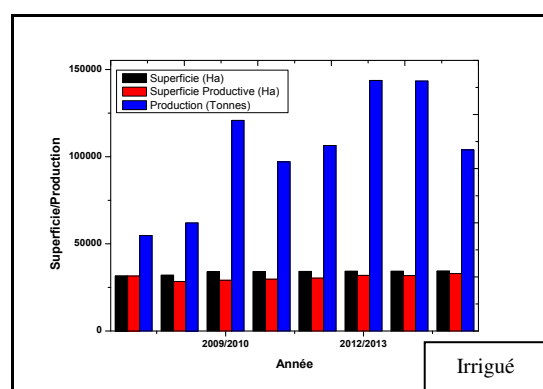
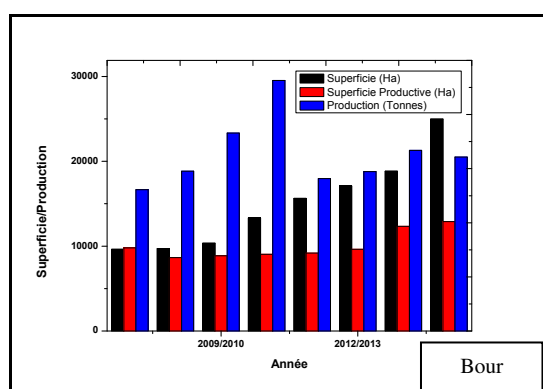


Figure I-2: Superficie et production d'olivier dans la région de Tadla Azilal (Bour et irrigué) [7].

II.1 Patrimoine oléicole et production au Maroc

A l'échelle nationale, l'oléiculture connaît actuellement une grande expansion avec un progrès et un développement de la surface consacrée aux oliviers (Bour et irrigué) qui est passée de 748 498 ha en 2007/2008 à 997 273 ha en 2014/2015 (figure I-2) [8,9].

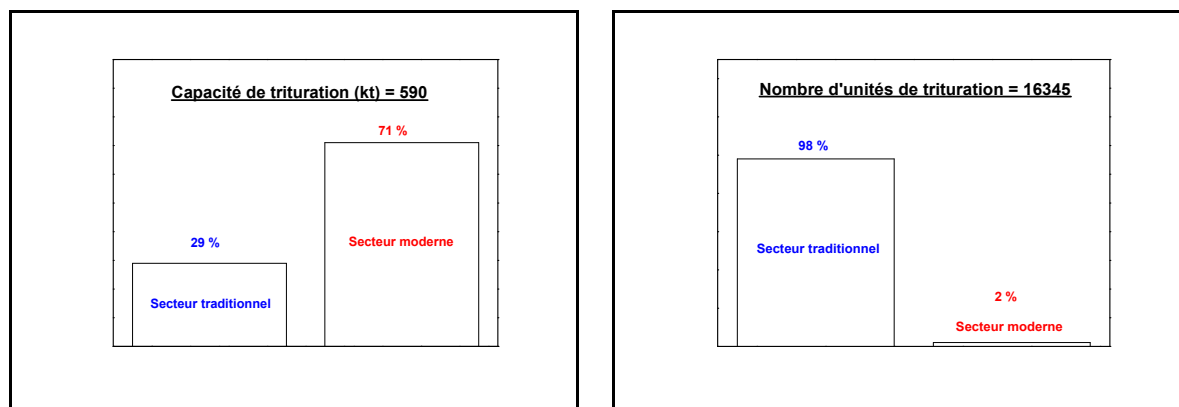


Figure I-3: Caractéristique du secteur de transformation de l'huile d'olive au Maroc [7].

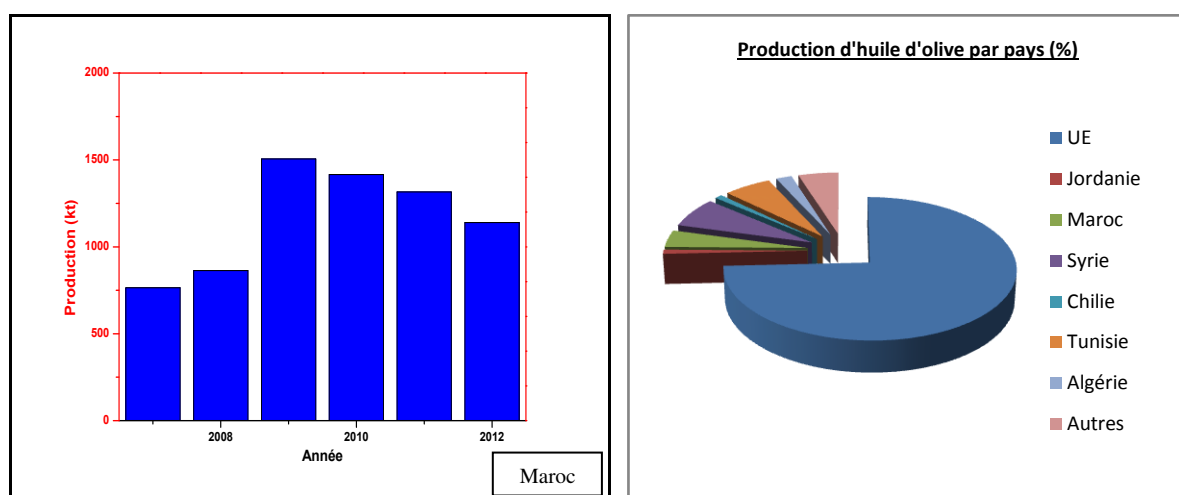


Figure I-4: Evolution de la production de l'huile d'olive au Maroc et par Pays [7].

A l'échelle Marocaine, l'olivier constitue le principal arbre fruitier planté, il occupe une surface de 900 000 ha, ce qui représente plus de 60% de la superficie arboricole totale nationale. A l'échelle régionale, la région de Tadla-Azilal est parmi les régions les plus productives d'huiles d'olives. La superficie consacrée à la production a connu une augmentation très importante entre 2007 et 2015 (figure I-2), avec une capacité de production qui atteint 20501 tonnes (en Bour) et 103877 tonnes (en irrigué) (Tableau I-1).

La production annuelle moyenne de l'olivier enregistrée à l'échelle nationale a connu plusieurs fluctuations et variations, ces dernières sont dues à trois facteurs essentiels, à savoir :

- Les techniques d'entretien qui demeurent et restent en général peu développées ;
- L'alternance qui est un phénomène physiologique caractérisant les oliviers ;
- Les conditions climatiques (le climat), en particulier la pluviométrie qui influence d'une grande manière sur la maturation [10, 11, 12].

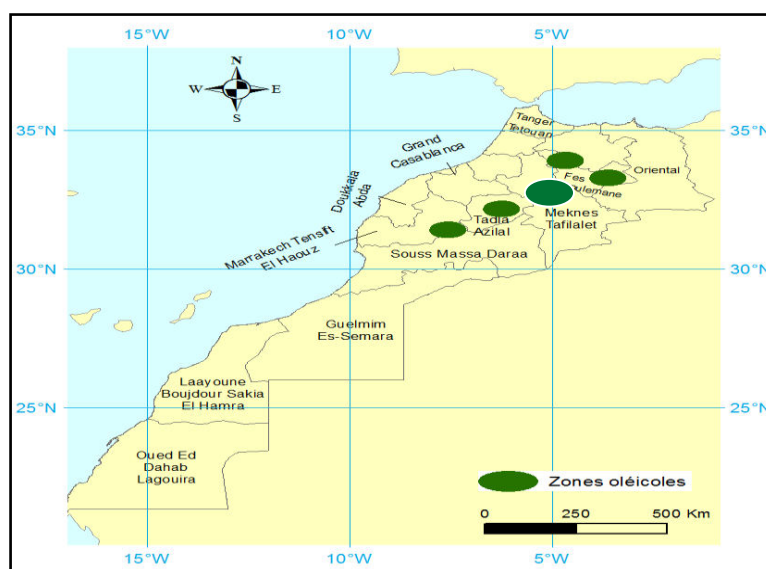


Figure I-5: Répartition géographique des principales zones oléicoles nationales [13].

La production annuelle moyenne enregistrée entre les années 1990 et 2003 était de l'ordre de 505 000 tonnes. En 2007/2008, la production était de l'ordre de 750 000 tonnes. Cependant, l'année 2003/2004 était une année exceptionnelle et jugée comme critique, les estimations des productions d'olive sont de l'ordre de 1 000 000 tonnes [14].

A l'échelle marocaine, il existe plusieurs variétés d'oliviers, mais la variété la plus cultivées est la picholine marocaine qui représente plus de 95% des espèces cultivées au Maroc, pour produire à la fois les olives de table (4^{ème} place mondiale) et l'huile d'olive (figure I-5). De cette dernière, l'évolution depuis les années 2001/2002, a montré une orientation à l'augmentation qui est due essentiellement à un élargissement des superficies plutôt qu'à une amélioration des rendements (entre 0.7 et 1.7 T.Ha⁻¹ d'après DPV, 2008). En dépit de cette amélioration, ces rendements restent faibles en confrontation au autres pays oléicoles (1.7 T.Ha⁻¹, pour la Grèce et 1.6 T.Ha⁻¹, pour l'Espagne) [15].

L'activité oléicole s'étend sur la totalité du territoire marocain, et cela est dû à la capacité des oliviers de s'adapter à tous les climats et tous les étages bioclimatiques : du présaharien chaud et sec en culture irriguée, jusqu'au climat tempéré humide [16], ce qui donne à cette activité une grande importance et des rôles multiples à jouer, telles que, la valorisation des terres agricoles, la lutte contre l'érosion et la fixation des populations dans les zones marginales.

Le patrimoine oléicole marocain est rassemblé dans trois zones principales [17], on trouve :

- Zone sud : qui est une zone caractérisée par une pluviométrie inférieure à 400 mm/an, une irrigation pérenne ou d'appoint et des sols relativement riches à topographie plane, cette zone représente plus de 40% de la superficie totale, on trouve dans cette zone, Marrakech, Béni-Mellal, Tadla, Kalaa des sraghna.....etc.
- Zone Nord : connue par sa pluviométrie importante qui peut atteindre 1000 mm/an, des terrains à topographie accidentée et des sols généralement pauvres, elle représente presque 35% de la superficie totale du patrimoine oléicole, on trouve dans cette zone les villes suivantes, Taounate, Chefchaoun, Ouazzan.....etc.
- Zone Centre : occupe une superficie qui représente environ 22% du patrimoine oléicole, avec une pluviométrie entre 450 et 500 mm/an, sols généralement riches et profonds et des terrains à topographie peu accidentée, on trouve dans cette zone, Meknès, Fes, Taza..... etc.

II.2 Procédé d'extraction d'huile d'olive

II.2.1 Introduction

Dans notre pays, l'existence des moulins traditionnels (Mâasras) et d'unités semi-industrielles et industrielles est la caractéristique la plus dominante dans le secteur de trituration d'olive (figure I-6). Dans le secteur traditionnel, on note l'existence de plus de 16 300 Mâasras, avec une capacité annuelle de trituration (= 590 kt) qui compense près de 50% de la production nationale. En ce temps là, le secteur moderne et semi-moderne est représenté par 334 unités, avec une capacité minimale de trituration qui peut atteindre 10 tonnes/ jour et capable d'être augmentée de façon substantielle (figure I-3) [7].

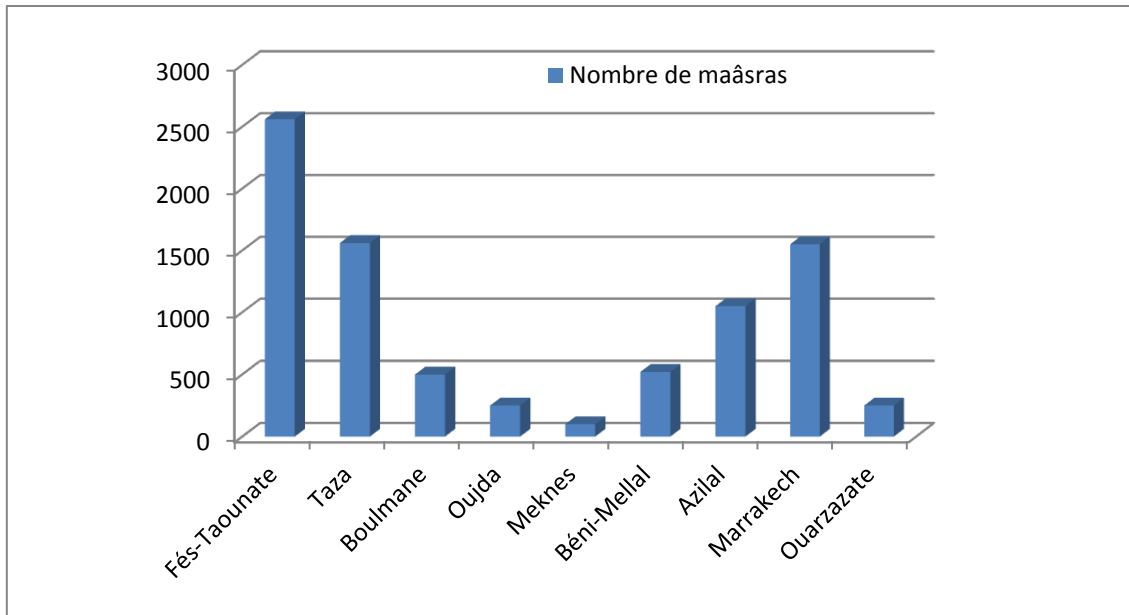


Figure I-6: Répartition des unités artisanales au Maroc [2].

L'utilisation du procédé tri-phasique (système de presse ou de centrifugation), par les unités traditionnelles ou artisanales (Mâasras) génère deux types d'effluents solides et liquides qui sont les grignons et les margines, respectivement. En plus de ce procédé, on trouve que notre pays a amené le procédé à deux phases qui produit des grignons humides et avec une faible production des margines (figure I-7).

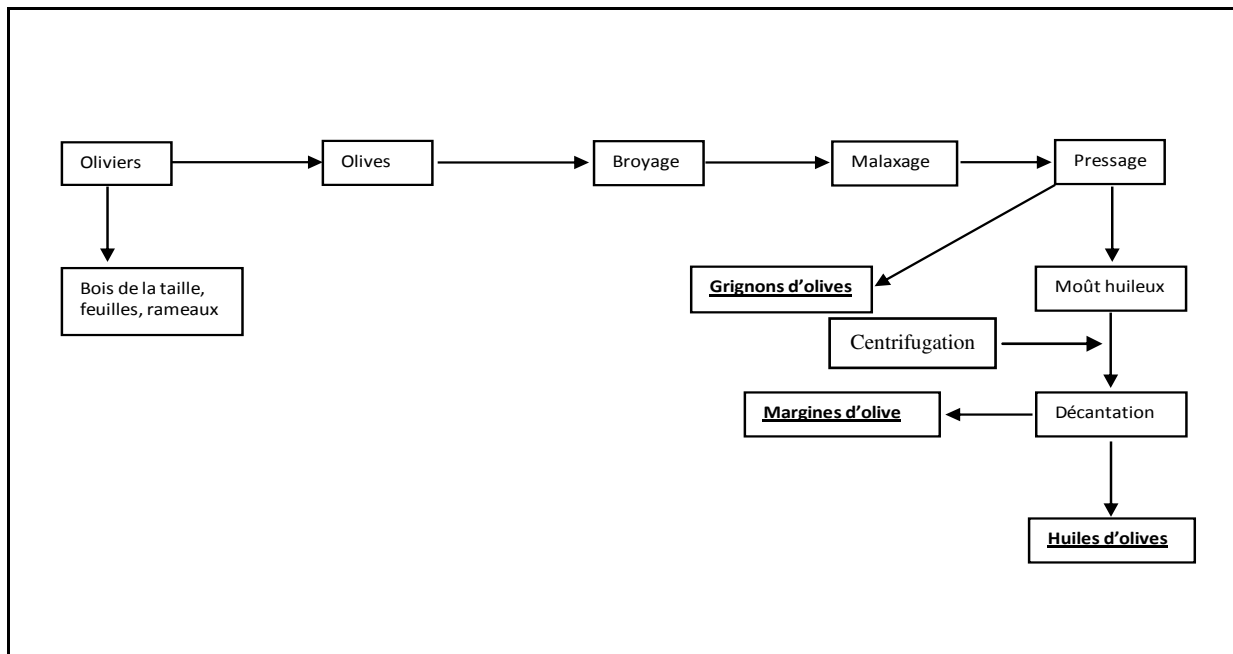


Figure I-7: Schéma de l'industrie oléicole équipée d'un procédé tri-phasique avec le système de presse [18].

II.2.2 Composition de l'olive

La composition de l'olive dépend de plusieurs facteurs ; la variété, le sol et le climat (figure I-8). Le contenu de l'olive est composé du noyau (17.3% - 23%), d'amandon (2% - 5.5%), d'épicarpe (2% - 2.5%) et de la pulpe (71.5% - 80.5%) [19].

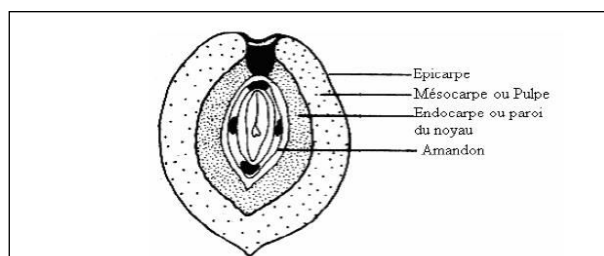


Figure I-8: Composition de l'olive.

II.2.3 Procédés continus ou système à centrifugation

On trouve deux types de procédés continus, on a les procédés continus à trois phases et les procédés continus à deux phases (procédé écologique). Pour le premier type, les systèmes se font à travers des phases successives, les olives sont lavées, broyées, mélangées avec de l'eau chaude et malaxées pour donner la pâte d'olive qui est ensuite diluée. La centrifugation permet de séparer les deux phases liquides et solides en donnant les grignons et le moût. Ce dernier subit à son tour une centrifugation pour disjoindre l'huile des effluents d'huileries d'olive.

Concernant le deuxième type, il est différent du système précédent, dans ce cas, le décanteur sépare l'huile et mélange le grignon et les eaux de végétation en une unique phase de consistance pâteuse appelée grignon humide ou grignon à deux phases.

II.2.4 Procédés discontinus ou système à presses

Le système à presse est un système classique. Il commence par un broyage des olives, suivi du malaxage et du pressage. Après la pression, on obtient trois sous-produits qui sont les grignons d'olives bruts, un moût huileux constitué de l'eau de végétation appelé les margines et de l'huile d'olive. Ce dernier produit (huile d'olive) est obtenu après décantation accompagnée d'une séparation par une centrifugation.

III. Caractérisation physico-chimique et microbiologique des effluents d'huileries d'olives (Margines) et Grignons d'olives

III.1 Introduction

En plus de l'huile d'olive qui est le produit principal, l'activité oléicole produit trois autres sous produits, les deux premiers sont de type solides (produits de la taille des oliviers et les grignons d'olives), le troisième est de type liquide (les margines d'olives). Les quantités produites dépendent intimement du procédé appliqué de trituration.

Le tableau suivant reporte les bilans massiques en grignons et en margines pour chaque procédé de trituration (tableau I-2).

Tableau I-2: Bilan matière en margines et grignons d'olive, obtenus par différents procédés de trituration des olives, 100 kg d'olives donnent en moyenne 20 kg d'huile d'olive.

| Procédés de trituration | Margines d'olive | Grignons d'olive | Références |
|---------------------------------|------------------|------------------------------|------------|
| Biphasique | 10 Kg | 70 Kg avec 60-70% d'humidité | [20, 21] |
| Triphasique de presse | 40 Kg | 40 kg avec 30-40% d'humidité | [22] |
| Triphasique avec centrifugation | > 100 Kg | 55 Kg avec 40-50% d'humidité | [23] |

III.2 Caractéristiques physico-chimiques

III.2.1 Margines

Les caractéristiques physico-chimiques des margines sont assez variables. Les conditions édaphiques (les caractéristiques du sol), la maturité des olives, la variété, le climat, la méthode de culture et le mode d'extraction des huiles sont les facteurs qui influencent sur la composition physico-chimique des margines (effluents liquides des huileries) [24].

Les margines sont caractérisés par un aspect trouble avec une couleur qui varie de brune, brune-rougeâtre à noire. Ces déchets liquides (effluents) sont acides (pH de 2.24 à 5.9), ont une forte charge saline (teneur des sels de potassium < 17.10 g/l > et des phosphates), riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables (tableau I-3). Ces effluents sont caractérisés par une conductivité de l'ordre de 5 à 12 mS.cm⁻¹ due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium. Le tableau I-3 présente la composition physico-chimique des margines.

Tableau I-3: Composition physico-chimique des margines

| | Margines (OMWW) | Références |
|-------------------------------|-----------------|--------------|
| pH | 2.24-5.9 | [25, 26, 27] |
| Conductivité (mS/cm) | 5.5-10 | [28, 27,29] |
| Carbone organique total (g/L) | 20.19-39.8 | [30, 31] |
| DBO (g/L) | 35-132 | [32, 33] |
| DCO (g/L) | 30-320 | [34, 32] |
| Matière organique (%) | 57.2-62.1 | [26, 35] |
| Phénols (%) | 0.63-5.45 | [36, 37] |
| Matière sèche (%) | 6.33-7.19 | [38, 29] |
| P (%) | 0.19 | [37] |
| K(%) | 0.44-5.24 | [27, 28] |
| Mg (%) | 0.11-0.18 | [31, 27] |

III.2.2 Grignons d'olives

Ce sont des résidus solides issus de la première pression ou centrifugation et sont formés de pulpes et noyaux d'olives (tableau I-4). On peut dire que les grignons d'olives sont composés d'une fraction qui renferme la lignine qui provient des fragments de noyaux et autre fraction riche en cellulose et hémicellulose et dans un moindre mesure des protéines et de l'huile résiduelle. Généralement la composition varie en fonction des variétés d'olives triturés et de la technique utilisée d'extraction [39].

Tableau I-4: Caractéristiques et composition chimique des grignons d'olives.

| | Grignons d'olives (%) | Références |
|------------------|-----------------------|------------|
| Humidité | 6.3- 7.4 | [40, 41] |
| Matière volatile | 66.6-74.8 | [40, 41] |
| Cendre | 2.16-5.1 | [40, 41] |
| Carbone fixe | 12.8-23.85 | [40, 41] |
| Hémicellulose | 15.91-44 | [42,44] |
| Cellulose | 34.90-47.6 | [43, 42] |
| lignine | 45-48.4 | [44, 45] |

III.3 Caractéristiques microbiologiques

De point de vue microbiologique, on peut dire qu'il y a absence de micro-organismes pathogènes dans les effluents d'huileries. Ce qui ne pose alors aucun problème de point de vue sanitaire. Seulement, quelques levures et moisissures qui arrivent à se développer. Les pigments bruns ou catécholmélaniniques et l'action exercée par les phénols monomériques agissent sur le pouvoir antimicrobien des effluents d'huilerie d'olives [24, 35]. Ces derniers agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes.

Ces effluents peuvent inhiber également l'activité des bactéries symbiotiques fixatrice d'azote en inhibant l'activité des enzymes digestives et/ou en précipitant les protéines nutritionnelles.

IV. Impact des effluents d'huileries d'olive sur l'environnement

IV.1 Impact des effluents d'huileries sur la végétation : les plantes

Plusieurs auteurs [46, 47, 48] ont montré que l'application et l'utilisation directe des effluents d'olive (surtout les margines 'effluent liquide') bruts peut diminuer les rendements en matière sèche, ainsi que l'inhibition de la germination de quelques graines comme : la tomate, le soja et le pin.... etc.

L'utilisation agronomique par épandage direct des déchets d'huiles d'olives (richesse des margines en polyphénols) a de mauvaises influences et conséquences sur les eaux, les sols, les microorganismes et les plantes. Ce qui impose et exige de traiter et soigner ces déchets dans le but de palier aux problèmes environnementaux engendrés.

IV.2 Impact des effluents d'huileries sur les sols

Le rejet direct des déchets des activités oléicoles (les effluents d'olives ; solides et liquides) sur les sols peut provoquer une réduction de la qualité des sols et aussi leur colmatage. Ces rejets peuvent aussi causer une diminution du pH, une augmentation de la salinité des sols, ce qui entrainait un changement radical des caractéristiques physico-chimiques. Les substances toxiques telles que les phénols contenus dans ces effluents se fixent dans les sols et peuvent inhiber l'activité microbienne et détruire la microflore du sol [49, 50].

Tableau I-5: La charge polluante des unités industrielles dans le bassin hydraulique d'Oum Er-Rbia (Maroc) [15].

| | Rejets en 10 ³ m ³ /an | DBO ₅ en T | DCO en T | NTK en T/an | MES en T/an |
|-------------------------|---|-----------------------|------------------|-----------------|----------------------|
| Sucrierie | 3 382.89 | 5 000.73 | 7 329.80 | 234.03 | 1 912.62 |
| Huilerie | 31.46 | 1 738.06 | 5 543.45 | 12.90 | 301.33 |
| Tannerie | 67.25 | 74.34 | 294.79 | - | 198.37 |
| Conserverie de fruits | - | 14.50 | 35.03 | - | - |
| Conserverie de poissons | 215 518.32 | 474.14 | 1 692.68 | 12.07 | 637.93 |
| Farinage de poisson | - | 2 736.00 | 4 973.00 | 398.00 | 1 473.00 |
| Industrie du lait | 482.08 | 726.84 | 1 630.35 | 13.71 | 494.02 |
| OCP extraction | 16 883.63 | 303.90 | 20 845.25 | 974.43 | 4 102 722.37 |
| OCP minérale | 1 619 391.30 | 2 727.39 | 4 470.75 | - | 13 352 617.32 |
| Levure | 137.72 | 2 198.60 | 3 430.81 | - | - |
| Total | 1 855 894.65 | 15 994.50 | 50 245.91 | 1 645.14 | 17 460 356.96 |

IV.3 Impact des effluents d'huileries sur les ressources en eaux

Les substances phytotoxiques et antimicrobiennes (phénols, acide gras, etc.) qui se trouvent dans les effluents d'huileries d'olive, les rendent peu dégradables, ce qui pose un grand problème pour les ressources en eaux. (Tableau I-5)

Dans la plupart des cas, les effluents d'huileries (les rejets liquides et solides) sont rejetés dans la nature sans aucun prétraitement ou traitement convenable. Ils influencent d'une manière remarquable sur la qualité des ressources en eaux (les eaux souterraines et les eaux superficielles). L'effet le plus remarquable est la coloration des eaux naturelles aux tanins. Les déchets liquides (les margines ou effluent liquide d'huilerie) contiennent une forte charge en DCO (demande chimique en oxygène) et aussi en DBO (demande biochimique en oxygène) (tableau I-5), ce qui empêche les eaux de s'auto-épurer et la pollution peut s'étendre sur de très longues distances [51].

L'influence des effluents des huileries, ne se limite pas aux ressources en eaux superficielles, elle peut atteindre les eaux souterraines, ce qui affecte automatiquement la qualité des eaux potables. L'épandage des effluents qui sont très riches en éléments azotés, peut causer une pollution par les nitrates des nappes phréatiques situés dans la zone ou à proximité de la zone d'épandage et souiller la qualité de l'eau potable. Or dans le bassin méditerranéen, les ressources en eaux sont rares et leur préservation, tant quantitativement que qualitativement est fondamentale. Dans ce sens, plusieurs travaux ont été effectués pour remédier à ce problème [52].

V. Valorisation des déchets oléicoles : margines et grignons d'olives

V.1 Procédés de valorisation des margines

Plusieurs auteurs ont proposé des traitements de dépollution des margines, pour lutter contre la pollution de l'environnement par ces déchets oléicoles qui ont un impact environnemental très important. Parmi les principales voies de valorisation des margines, on trouve l'entreposage par épandage dans des bassins ou des étangs de décantation. Cette solution est la plus utilisée car elle est simple à réaliser et moins coûteuse. Malgré ça, elle présente plusieurs inconvénients tels que, l'évaporation difficile des effluents qui peut exiger des périodes très longues, l'infiltration des polluants vers le sous-sol et vers la nappe phréatique (figure I-9).

Les margines sont riches en nutriments et en matières organiques, ces effluents peuvent être utilisés comme fertilisants pour les cultures et les sols, ce qui peut résoudre partiellement le problème de pollution dans plusieurs régions surtout ; les régions arides et semi-arides [24,50].

Le compostage des margines représente une alternative parmi les alternatives de valorisations et traitements des déchets liquides (effluents liquides) des activités oléicoles. Il a pour but essentiel de fixer les éléments fertilisants sur un substrat carboné au cours d'un processus aérobie, pour les rétablir au sol en fonction des besoins des plantes. Dans ce cas, les éléments fertilisants sont mieux assimilés dans le complexe humique et sont mis progressivement à la disposition de la plante par la biodégradation de la matière organique, ce qui les rend moins capables de migrer en grosse quantité vers la nappe phréatique.

Il existe plusieurs autres techniques de valorisation et de traitement des margines. Avant tout procédé, il est préférable de procurer à une étape de prétraitement dans le but d'extraire les composés phénoliques, ces derniers constituent le facteur limitant pour tout traitement des effluents. Ces techniques peuvent revaloriser les margines en biogaz, eau d'irrigation (eau traitée) et en biomasse riche en protéine valorisable en aliment de bétail. Kapellakis et al (2006) [53], ont proposé plusieurs traitements physico-chimiques tels que l'ultrafiltration, la clarification, la floculation, l'adsorption, l'échange d'ions.....etc. D'autre part le traitement thermique (figure I-9), représente une solution efficace pour l'environnement. Il s'agit d'utiliser des techniques thermiques (pyrolyse, combustion, gazéification) qui ont un intérêt dans la production de l'énergie sous toutes ses formes soit mécanique, électrique ou thermique.

V.2 Procédés de valorisation des grignons d'olives

On trouve plusieurs filières de valorisation des grignons d'olive. La figure I-10 ci-dessous, décrit toutes les possibilités de valorisation des grignons d'olive. Parmi les procédés de valorisation de ces déchets oléicoles, on trouve la technique d'extraction de l'huile résiduelle par les solvants, c'est une technique qui a pour objectif la récupération d'au moins 6 à 7% d'huile alimentaire qui s'appelle huile de grignons [54].

Dans le domaine agricole, les grignons d'olives épuisés sont considérés comme une matière première dans le secteur de production du furfural, du méthanol et de l'acide acétique [54]. Ces déchets (grignons d'olives) peuvent être employés comme des fertilisants, après leur

traitement par une pré-décomposition ou bien un compostage dans le but d'éliminer ses effets phytotoxique et pour faciliter sa dégradation [19]. D'après Topal et al, 2003 [55], l'analyse de la composition de cendres issus de la combustion des grignons d'olives permet de les utiliser comme un fertilisant (figure I-10).

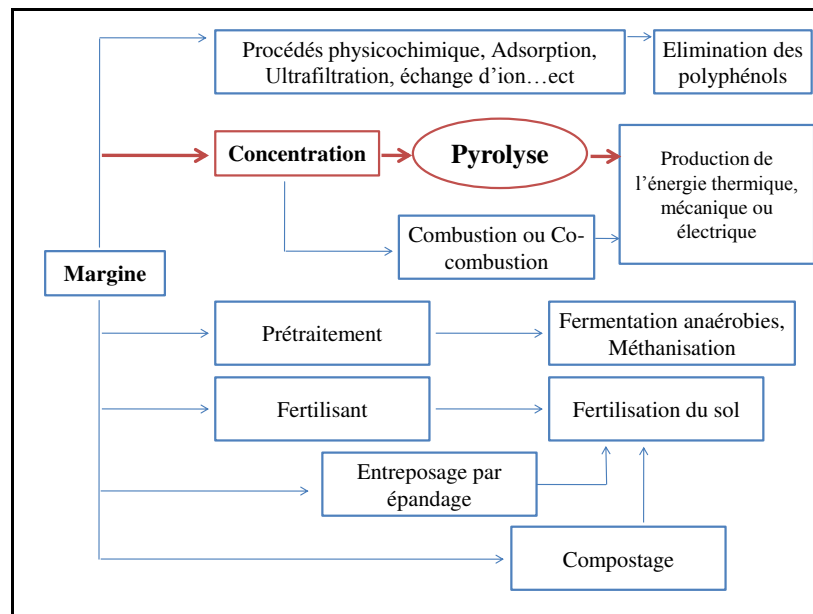


Figure I-9: Les différentes filières de valorisation des margines.

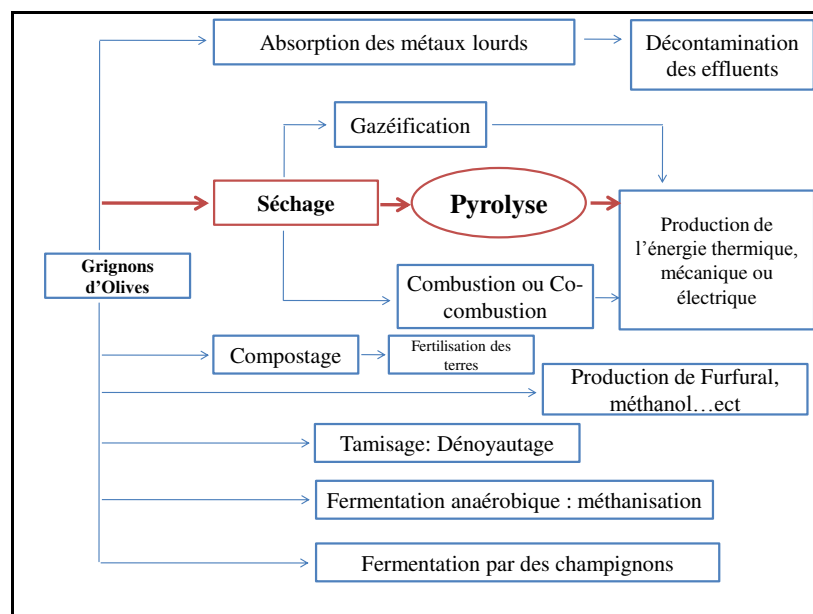


Figure I-10: Les différentes filières de valorisation des grignons d'olives.

Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux) ont une meilleure valeur alimentaire et sont de conservation facile. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de pénurie et de disette. C'est pour ça, ces sous-produits de l'industrie oléicole peuvent être utilisés comme un aliment pour les bétails (nutrition des bétails).

Dans les domaines agroalimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques, les grignons d'olives peuvent être utilisés pour la production des arômes, en fermentant ces résidus dans un milieu solide par des champignons thermophiles et filamenteux.

Plusieurs chercheurs ont étudié la possibilité de produire du méthane (57% - 65% du biogaz produit) par fermentation anaérobique des lisses de vaches avec grignons d'olives. Ce biogaz (méthane) peut être utilisé comme source d'énergie en production de l'électricité à usage domestique et pour le chauffage de l'eau.

Martinez-Garcia et al, Stasinakis et al, Pagnanelli et al [56, 57, 58], ont montré que les grignons d'olives ont une capacité élevée de rétention de plusieurs métaux tels que : le Plomb, le Zinc, le Cadmium...etc. Ce qui a donné la possibilité de les utiliser dans le traitement des eaux usées et de margines (la biosorption des métaux lourds et de phénols par les grignons d'olive). Cette technique peut remplacer les autres méthodes conventionnelles qui peuvent être peu efficaces et trop chères.

Plusieurs chercheurs ont montré que la valorisation thermochimique est la filière la plus pertinente et la plus efficace pour réduire les déchets oléicoles (sous-produits oléicoles). Cette alternative consiste à convertir les grignons d'olives en énergies utilisables sous différentes formes (figure I-10). La combustion, la pyrolyse et la gazéification restent les trois principales voies de conversions thermochimiques les plus développées des sous-produits oléicoles.

VI. Biomasse

VI.1 Définition

Le terme biomasse désigne au sens large l'ensemble de la matière vivante, c'est-à-dire la matière organique d'origine animale, végétale mais aussi les résidus organiques liés à des activités humaines comme les ordures ménagères ou les boues de stations d'épuration. On peut distinguer huit catégories de biomasses [59] :

- Biomasse produite sur les surplus des terres agricoles, non utilisée pour l'alimentation humaine ou animale : cultures dédiées appelées « énergétiques » ;
 - Biomasse produite par le déboisement (entretien de forêts) ou le nettoyage de terres agricoles ;
 - Résidus agricoles issus des cultures de céréales, vignes, vergers, divers fruits et légumes, résidus de l'agroalimentaire ;
 - Résidus forestiers issus de la sylviculture et la transformation du bois ;
 - Résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières, fientes,...) ;
 - Résidus organiques des ménages (papiers, cartons, déchets verts,...) ;
 - Biomasse directement utilisée à des fins non alimentaires et non énergétiques (bois pour le papier) ;
 - Déchets organiques industriels banals (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles...)
- [60].

VI.2 Composition élémentaire de la biomasse

La biomasse est un composé organique essentiellement constitué de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O), azote (N) et matières minérales (MM). Les proportions de ses constituants varient d'un type de biomasse à l'autre mais restent relativement semblables : environ 50% de C, 40% de O et 6% de H. Les biomasses contiennent très peu de N (de 0.4 à 1.2% environ) [60].

VI.3 Composés de la biomasse ligno-cellulosique

VI.3.1 Cellulose

Elle est la substance constitutive de la membrane squelettique des cellules végétales. C'est un sucre, polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, avec n compris entre 200 et 3000. Bien que sa structure chimique soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue (figure I-11). Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est liée aux hémicelluloses et les complexes ; cellulose hémicellulose prend le nom d'holocellulose.

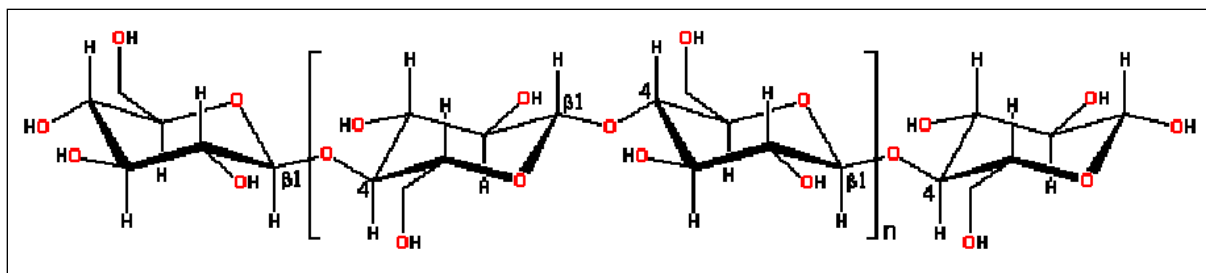


Figure I-11: La formule développée de la cellulose [60].

VI.3.2 Hémicellulose

Ce sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et sont donc assez mal définis. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale (figure I-12).

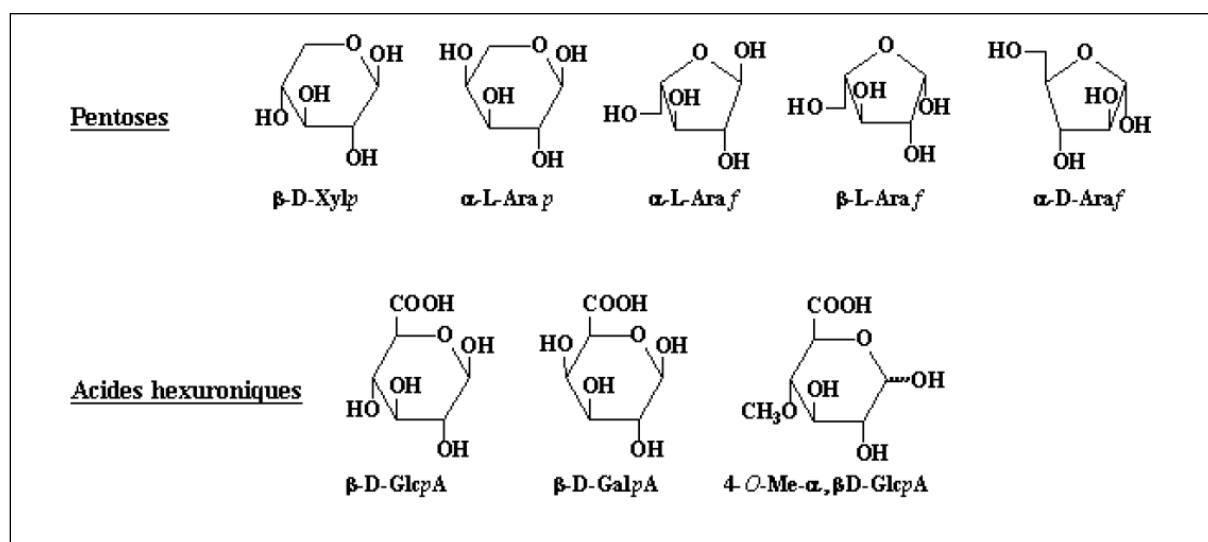


Figure I-12: Quelques Glucides qui constituent les hémicelluloses [60].

VI.3.3 Lignine

La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques (figure I-13). De façon générale, sa structure naturelle dépend du type de biomasse où elle se trouve (origine, âge...).

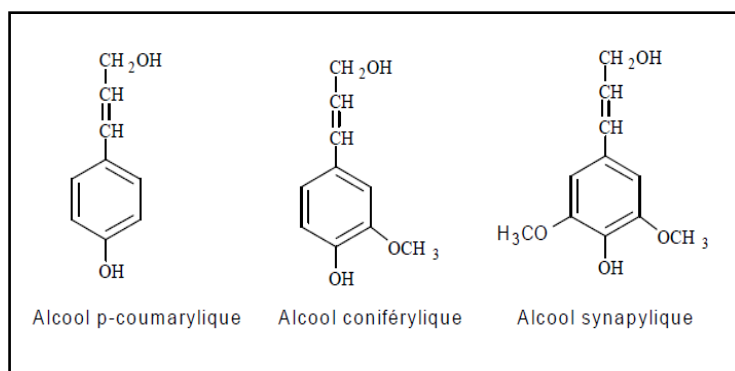
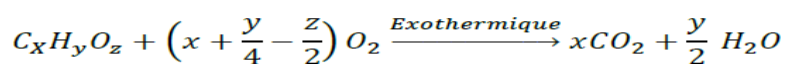


Figure I-13: Motifs élémentaires de la lignine [60].

VII. Voies de valorisation thermochimique

VII.1 Combustion

La combustion est un procédé qui consiste à oxyder le matériau (biomasse) en présence d'air (milieu riche en oxygène). C'est un procédé très ancien, il a pour objectif la production de la chaleur utilisée pour produire de l'électricité et/ou de la chaleur dans un second réseau. C'est une réaction rapide, complexe et exothermique. L'équation ci-dessous, représente la réaction de combustion d'un matériau carboné oxygéné :



L'apport de l'énergie initial pour cette réaction provient d'une source externe.

Dans un premier temps, la température qui monte provoque le dégagement des matières volatiles, ces derniers entrent en contact avec l'oxygène de l'air et elles sont converties par oxydation homogène. En plus de ça, on a les réactions d'oxydation hétérogène (en présence de l'oxygène) permettent la conversion du résidu carboné. La réaction de combustion est exothermique et conduit à la production de la vapeur d'eau (H₂O vapeur) et CO₂, de cendres et d'énergies sous forme de chaleur [61].

VII.2 Gazéification

La gazéification est une transformation thermochimique d'un combustible solide (charbon, bois, paille...) en présence d'oxygène libre (O₂, air, CO₂, Vapeur d'eau) en un combustible gazeux. Elle englobe les phases de séchage de la biomasse, la pyrolyse, la gazéification du résidu carboné et le reformage des gaz et des vapeurs condensables de pyrolyse.

VII.3 Pyrolyse

C'est le craquage thermique en absence de produits oxydants (tel que l'oxygène par exemple) certains chercheurs distinguent deux étapes de la pyrolyse :

- La pyrolyse primaire qui provoque la décomposition de solide uniquement en gaz non condensables, en vapeurs condensables et en char ;
- La pyrolyse secondaire qui fait intervenir des réactions homogènes (par exemple, craquage et repolymérisation des gaz et des vapeurs condensables de la pyrolyse primaire) et hétérogènes (par exemple, réactions <<gaz-char>>). (voir chapitre II).

VII.4 Liquéfaction

C'est un processus de transformation qui permet la production direct de carburants liquides. Elle consiste à transformer directement par voie thermochimique sous pression, un matériau solide en un liquide organique à teneur en O₂ réduite et à ratio H/C proche de celui des hydrocarbures fossiles [61].

VIII. Conclusion

L'activité oléicole occupe une grande et importante place à l'échelle nationale, internationale et méditerranéenne, elle joue un rôle très important sur le plan socio-économique en contribuant à la fixation des populations en milieu rural en créant des journées de travail. En plus de sa production principale qui est l'huile d'olive, l'industrie d'extraction d'olive génère deux résidus importants, l'un solide (les grignons d'olives) et l'autre liquide (les margines), ce qui pose de sérieux problèmes environnementaux.

Ces effluents d'huileries d'olive ne subissent aucun traitement préalable et convenable, ils sont stockés dans des bassins d'évaporation, déversés dans les égouts d'assainissement ou bien épandus d'une manière aléatoire sur le sol. Ils en résultent un impact négatif sur l'environnement qui se traduit par le colmatage des sols, la pollution des eaux superficielles et souterraines et le dégagement d'odeur nauséabonde (mauvaise odeur).

Ces considérations ont conduit plusieurs chercheurs à toutes échelles à trouver des applications et alternatives pour le traitement et la valorisation de ces effluents d'huileries. Et parmi ces solutions ou bien applications, on trouve les procédés de traitement thermochimique, ces derniers modifient la structure du produit sous action de la chaleur et sous atmosphère contrôlé en oxygène. En fonction des paramètres opératoires, le traitement thermochimique de déchets et biomasses produit en proportions variables des produits valorisables sous forme de solide, liquide et gazeux.

Parmi ces procédés thermochimiques, on trouve la pyrolyse qui est un traitement thermique parmi d'autres traitements (Gazéification, combustion, liquéfaction... etc) et qui nous permet de valoriser les déchets et qui est considéré comme une solution primaire pour traiter les effluents d'huileries d'olives (les grignons d'olives et les margines), sachant que ces déchets oléicoles sont des biomasses valorisables et constitués de la cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

IX. Références Bibliographiques

[1] Rapport principal. Plan national oléicole 1998-2010. Direction de Production Végétale, Ministère de l'Agriculture, de l'Équipement et de l'Environnement, Département de l'Agriculture, 2009.

[2] Commercialisation et transformation des olives. Division des projets de Mise en Valeur et de l'Industrie Agricole. Direction de la Production Végétale. Effect of waste waters from olive oil extraction plants of the bacterial of soil. Chemosphere, 1998, 15, pp 659-664.

[3] Y. Lazzeri, Les défis de la mondialisation pour l'oléiculture méditerranéenne, l'olivier en méditerranée, conférence centre culturel français de Tlemcen, Algérie, Novembre 2009.

[4] M. C. Amoretti, G. Comet, Le livre de l'olivier, EDISUD, 1985.

[5] A. Annaki, M. Chaouchi. Traitement des margines mélangées avec les eaux usées urbaines par digestion aérobie, Revue Marocaine du génie civil, N° 83, septembre/octobre 1999, pp 53-57.

[6] Industrie oléicole au Maroc et son impact sur l'environnement : Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les huileries d'olives, cas de la province de Taounate, 2002/2003, pp 14.

[7] Rapport principal. Ministère de l'agriculture et de la pêche maritime. Veille économique, secteur oléicole, septembre 2013.

[8] Amélioration de la qualité de l'huile d'olive, Conseil Oléicole International- Madrid, 2009.

[9] Industrie oléicole au Maroc et son impact sur l'environnement : Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les huileries d'olives, cas de la province de Taounate, 2003/2004, pp14.

[10] Ryckeboer et al, Microbiological aspects of biowaste during composting in monitored compost bin. Journal of Applied Microbiology, 2000, 94, pp 127-137.

[11] De Bertoldi et al, The biology of composting: a review. Waste Management and Research, 1983, pp 157-176.

[12] M. Tuomela et al, Biodegradation of lignin in a compost environment: a review, Bioresource Technology, 2000, 72, pp 169-183.

[13] S. Aissam, Etude de la biodégradation des effluents des huileries (margines) et leur valorisation par production de l'enzyme tannase, thèse de Doctorat, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Faculté des Sciences Dhar El Mehraz Fés, 2003.

[14] Rapport final, Industrie oléicole au Maroc et son impact sur l'environnement : Propositions d'actions de lutte contre la pollution générée par les huileries d'olives, 2003/2004.

[15] Rapport final, Inventaire du degré de pollution, Secrétariat d'état chargé de l'eau et de l'environnement, Département de l'environnement, Direction de la surveillance et de la prévention des risques, 2008.

[16] R. Loussert, G. Brousse, L'olivier, techniques agricoles et production méditerranéenne. Ed. G.P. maison neuve de Larose Paris, 1978, pp 464.

[17] A. Achkari-Begdouri, Problématiques des margines produites par les huileries et possibilités de valorisation et de traitement, Ministère de l'intérieur, Maroc, 1994.

[18] M. Ismaili-Alaoui et A. Heddoun, Tentative de modernisation des Maâsra traditionnelles. Unité mobile d'extraction des huiles d'olives. In : Ismaili Alaoui, M., Roussos, S., Perraud-Gaime, I., (Eds.), Biotechnology and quality of Olive tree products around the Mediterranean basin, Actes Editions, Rabat, Maroc, 2006, pp 243-258.

[19] A. Nefzaoui, Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier, Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales, Rome, 1984, pp 43.

[20] L. Di Giovacchino, A. Mascolo, et I. Seghiti, Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, 1988, 65, pp 481-488.

[21] U. Bing, A. Cioni et V. Laurendi, 1994. Smaltimento-recupero delle sanse de oliva proveniente da un due fasi mediante distribuzione in campo, Informatore Agrario, 47, pp 75-78.

[22] P. Amirante, Di Renzo G.C., L. Di Giovacchino, Btanchiand B. et Catalano P, Evolution technologique des installations d'extraction de l'huile d'olives, *Olivae*, 1993, 48, pp 43-53.

[23] P. Amirante, G. C. Di Renzo, L. Di Giovacchino, B. Btanchiand et Catalano P, Evolution technologique des installations d'extraction de l'huile d'olives, *Olivae*, 1994, pp 29.

[24] P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81, pp 1475.

[25] T. Akar et al, An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace, J Hazard Mater, 2009, 166, pp 1217–25.

[26] R. Ordonez, P. Gonzalez et al, Effet de l'amendement avec grignons d'olive sur les nutriments principaux d'un sol agricole, In: Munoz- Carpena R, Ritter A, Tascon C, editors, Estudios de la Zona no Saturada, 1999, ISBN: 84-699-1258-5.

[27] L. Baeta-Hall et al, Biodegradation of olive oil husks in composting aerated piles, Bioresource Technol 2005, 96(1), pp 69–78.

[28] C. Paredes et al, Characterization of olive-mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes, Bioresource Technol, 1999, 67, pp 111–115.

[29] ML. Cayuela, La production Industrielle de compost écologique à partir des déchets de moulin à huile (huileries) , University of Murcia, Spain; 2004.

- [30] E. Garcia-Castello et al, Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system, *Water Res* 2010, 44, pp 3883–92.
- [31] AG. Vlyssides et al, Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products, *J Clean Prod*, 2004, 12 (6), pp 603–11.
- [32] K. Al-Malah et al, Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, *Sep Purif Technol*, 2000, 20, pp 225–34.
- [33] J. Sierra et al, Characterisation and evolution of a soil affected by olive oil mill wastewater disposal, *Sci Total Environ*, 2001, 279(1–3), pp 207–14.
- [34] P. Galiatsatou et al, Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products, *Waste Manage*, 2002, 22, pp 803.
- [35] ES. Aktas et al, Characterization and lime treatment of olive mill wastewater, *Water Res* 2001, 35 (9), pp 2336–40.
- [36] T. Yangui et al, Potential of hydroxytyrosol-rich composition from olive mill wastewater as a natural disinfectant and its effect on seeds vigour response, *Food Chem*, 2009, 117, pp 8.
- [37] Di Giovacchino et al, Utilization of olive mill by-products, In: *Proceedings of "Olive.bioteq 2006. Recent advances in olive industry, 2006*, pp 379–89.
- [38] AG. Vlyssides et al, Study of a demonstration plant for the co-composting of olive-oil processing wastewater and solid residue, *Bioresource Technol*, 1996, 56, pp 187–93.
- [39] K. Zein, N. Benyahia, analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive. contribution spéciale de sustainable Business Associates (SESEC II), janvier 2003.
- [40] A. Ounas, A. Aboulkas et al, Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non isothermal thermogravimetric Kinetic Analysis, *Bioresource Technology*, 2011, pp 11234-11238.
- [41] A. Chouchen et al, Thermal degradation of olive sold waste: influence of particle size and oxygene concentration resources, conservation and recycling, 2010, 54, pp 271-277.
- [42] P. Brachi et al, Isoconversional Kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operationg condition, *Fuel Processing Technology*, 2015, 130, pp 147-154.
- [43] K. Chaabane et al, utilisation de différents types de grignons d'olives dans l'alimentation de lapereaux, *World Rabbit Science*, 1997, 5(1), pp 17-21.
- [44] J. Jauhiainen, I. Martín-Gullón, A. Conesa Juan, R. Font, Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74, pp 512-517.
- [45] A. Demirbas, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 72, pp 243-251.

- [46] Md. Abu khayer et al, Olive mill waste composting : a review, *International Biodeterioration and biodegradation*, 2013, 85, pp 108-119.
- [47] L. Theodora-Ioanna et al, Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes, *Food Chemistry*, 2011, 125, pp 92-98.
- [48] A. Chouchene et al, Combined process for the treatment of olive oil mill wastewater : Absorption on sawdust and combustion of the impregnated sawdust, *Bioresource Technology*, 2010, 101, pp 6962-6973.
- [49] F. Ros de Ursenos et al, Epuration des margines par digestion anaérobie en vue de leur utilisation comme source d'énergie, valorisation des sous-produits de l'olivier, 1983, pp 131-139.
- [50] A. Morisot, Tournier J.P, Répercussions agronomique de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. *Agronomie*, 1986, 6, pp 235-241.
- [51] M. Mebirouk, Rejets des huileries. Développement d'un procédé intégré dans la biodégradation des polyphénols dans la margine. *CMPP News*, 2002, n°11.
- [52] I. Fki, The use of polyphenolic extract, purified hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenol acetic acid from olive mill wastewater for the stabilization of refined oils: a potential alternative to synthetic antioxidants, *Food Chemistry*, 2005, 93, pp 197-204.
- [53] I. E. Kapellakis et al, Olive oil history, production and by-product management, *Reviews, Environmental Science and Biotechnology*, 2008, 7, pp 1-26.
- [54] Y. Yacoub, Valorisation des sous produits. *L'investisseur agricole*, 1997, 19, pp 17-18.
- [55] H. Topal et al, Olive cake in a circulating fluidized bed. *Fuel*, 2003, 82, pp 1049-1056.
- [56] G. Martinez-Garcia et al, Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2006, 58, pp 231-238.
- [57] A. S. Stasinakis et al, Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *Jour of Hazardous Materials*, 2008, 160, pp 408-413.
- [58] F. Pagnanelli et al, Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Waste Management*, 2002, 22, pp 901-907.
- [59] M. Hoogwijk et al, Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy, *Biomass & Bioenergy*, 2003, 25, pp 119-133.
- [60] I. Carlesi, Etude d'un procédé de gazéification de biomasse en ambiance plasma sur bain de verre, thèse de doctorat d'état, université de Limoges, 2012.
- [61] C. François-Xavie, Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse : Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse, thèse de doctorat d'état, université de compiègne, 2012.

Chapitre II

Pyrolyse, analyse thermogravimétrique et techniques expérimentales

I. Définition et généralités

Le terme pyrolyse englobe deux étapes très importantes, l'une qui est une pyrolyse primaire qui provoque la décomposition de la biomasse (Combustible solide) en gaz condensables, non condensables et en charbon et l'autre qui est la pyrolyse secondaire qui fait intervenir des réactions homogènes tels que le craquage et la repolymérisation du gaz et des vapeurs condensables de la pyrolyse primaire et des réactions hétérogènes telles que les réactions gaz-charbon. La figure II-1 présente un schéma simplifié de la pyrolyse [1].

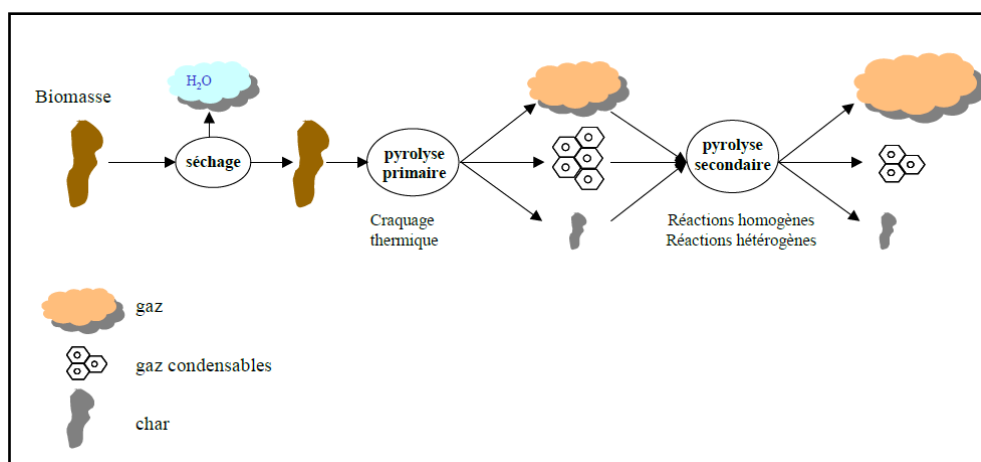


Figure II-1 : Schéma simplifié de la pyrolyse.

Les conditions opératoires surtout, la température et la vitesse de chauffe ($\beta=dT/dt$) influencent d'une manière très importante sur la composition, la quantité et les propriétés des produits de la pyrolyse. Et en fonction de ces conditions opératoires, on distingue trois grands types de pyrolyse :

- La pyrolyse rapide : réalisée à des températures comprises entre 850 et 1250 K, avec des vitesses de chauffe comprises entre 10 et 200 K/s.
- La pyrolyse flash : généralement elle se réalise à des températures comprises entre 1050 et 1300 K, et des vitesses de chauffe supérieure à 1000 K/s.
- La pyrolyse lente : réalisée à des températures comprises entre 550 et 950 K, avec des vitesses de chauffe comprises entre 0.1 et 1 K/s [2].

On peut représenter l'influence de la vitesse de chauffe sur la teneur en gaz, vapeurs condensables et charbon en fonction de la température par la figure II-2.

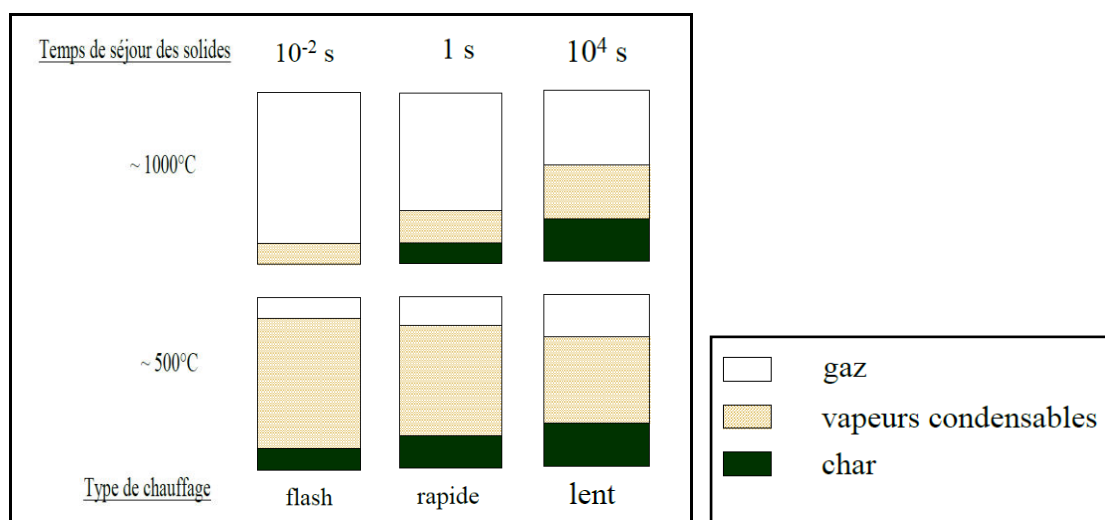


Figure II-2 : Influence de la vitesse de chauffe sur la teneur en gaz, vapeurs condensables et char en fonction de la température [3].

II. Influence des paramètres opératoires sur les produits de la pyrolyse

Dans cette partie on va essayer d'étudier l'influence des paramètres opératoires tels que, la température, la vitesse de chauffe et la taille des particules sur la formation des produits de la pyrolyse.

II.1 Influence de la température

La température est un paramètre très important, elle influence d'une grande manière sur les produits de la pyrolyse. Lorsque la température augmente, la quantité de gaz formée augmente. En effet, l'augmentation de la température favorise le craquage des vapeurs condensables et donc la formation de gaz. Cette augmentation influence sur la quantité d'hydrogène formée et ça est dû au craquage des hydrocarbures dans la phase gazeuse. Au fur et à mesure de cette montée de la température, la quantité de CO et le rapport H₂/CO augmentent alors que les quantités de CO₂ et CH₄ diminuent [4, 5].

En augmentant la température, la porosité du charbon augmente du fait de la dévolatilisation (dégradation de la biomasse) intense à haute température. La quantité de charbon formée, les pourcentages de H et de O contenus dans le charbon diminuent. Tandis que le pourcentage de C contenu augmente [6].

II.2 Influence de la vitesse de chauffe

La vitesse de chauffe est parmi les paramètres qui influencent sur les produits de la pyrolyse. A des températures élevées, lorsque la vitesse de chauffe augmente le rendement en charbon et en gaz condensables diminuent alors que le rendement en gaz augmente car une vitesse de chauffe élevée entraîne une formation rapide des gaz, et donc une augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule et une expulsion brutale des gaz produits.

A des basses températures et lorsque la vitesse de chauffe augmente, le rendement en gaz et en charbon diminuent alors que les gaz condensables augmentent [7].

II.3 Influence de la taille des particules

Plusieurs chercheurs ont été focalisés sur l'influence de la taille des particules sur la formation des produits de pyrolyse [4, 5, 7, 8]. Ces travaux ont donnés plusieurs résultats en utilisant des particules dont la taille est comprise entre 0.1 et 2 mm. Ces résultats montrent que plus la taille des particules est petite, plus les rendements en gaz condensables et en charbon diminuent et plus le rendement en gaz augmente. Ce qui influence sur le rendement en H₂, CO, CO₂ et sur le rapport H₂/CO.

II.4 Produits de la pyrolyse

On a déjà mentionné précédemment que les principaux produits de la pyrolyse sont : les gaz condensables, non condensables et le charbon. La phase condensable qui contient les huiles est composée d'eau, de plusieurs espèces organiques et de plusieurs espèces inorganiques. Ces dernières sont présentes sous plusieurs formes (Ca, Si, K, Fe, Na, S...etc) et de métaux lourds. Tandis que les espèces organiques qui s'appellent des goudrons sont essentiellement des aromatiques et des hydrocarbures polyaromatiques. Le solide (charbon) contient du carbone avec des faibles quantités d'hydrogène et d'oxygène ainsi quelques espèces inorganiques [7].

III. Schéma réactionnels de la pyrolyse

Les schémas réactionnels de la pyrolyse sont divers et variés. La biomasse est un mélange complexe de polymères. Sa dégradation thermique suit un ensemble complexe de réactions. On peut dire qu'il y a deux approches proposées pour expliquer les phénomènes qui se déroulent lors de la pyrolyse. Une première approche qui considère la biomasse comme un

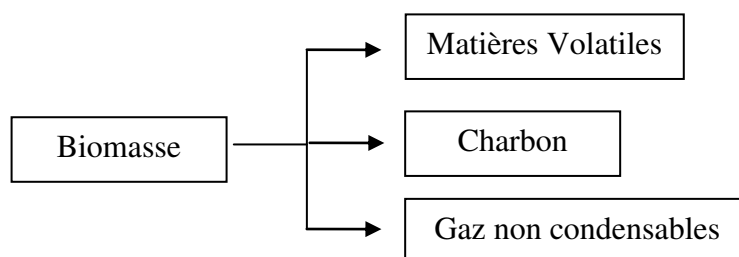
seul élément homogène. Une seconde approche qui prend en compte la contribution de chacun de ses composés de cette biomasse ; cellulose, hémicellulose et lignine.

III.1 Dégradation de la biomasse comme un seul élément homogène

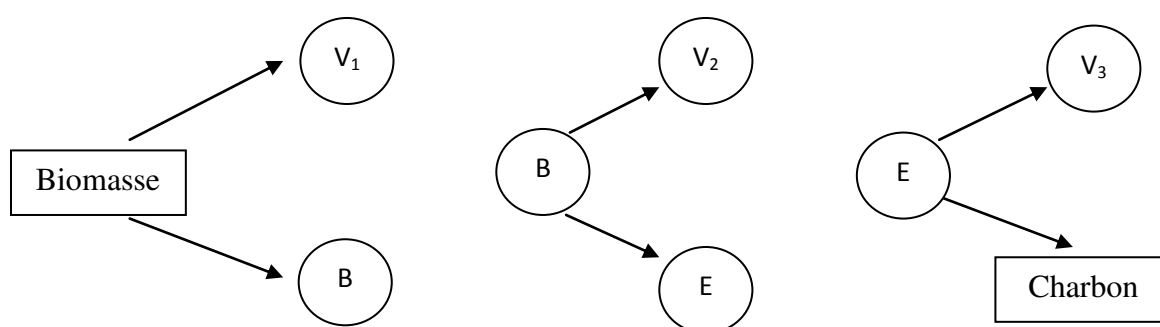
En général la pyrolyse de la biomasse et de ses composantes est fréquemment décrite par la réaction suivante :



Dans plusieurs recherches, certains chercheurs proposent des schémas réactionnels en une seule étape en donnant la matière volatile, le charbon et les gaz non condensables, mais de façon compétitive :



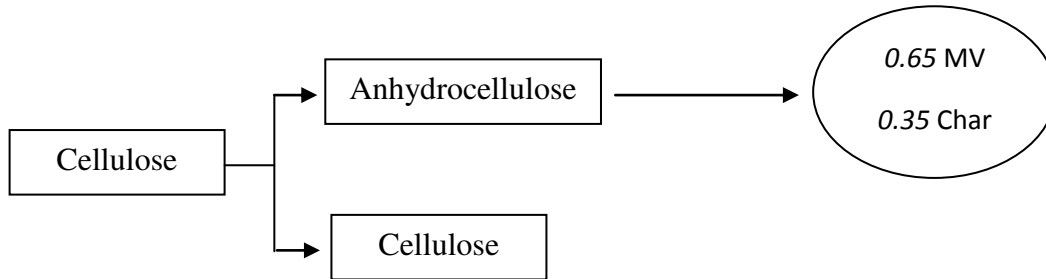
D'autres chercheurs ont dit qu'au cours de la pyrolyse, il y a la présence des réactions secondaires comme les réactions secondaires faisant intervenir les vapeurs condensables (MV). On trouve également des mécanismes à plusieurs étapes, les produits issus de la première étape de pyrolyse se décomposent en produits secondaires :



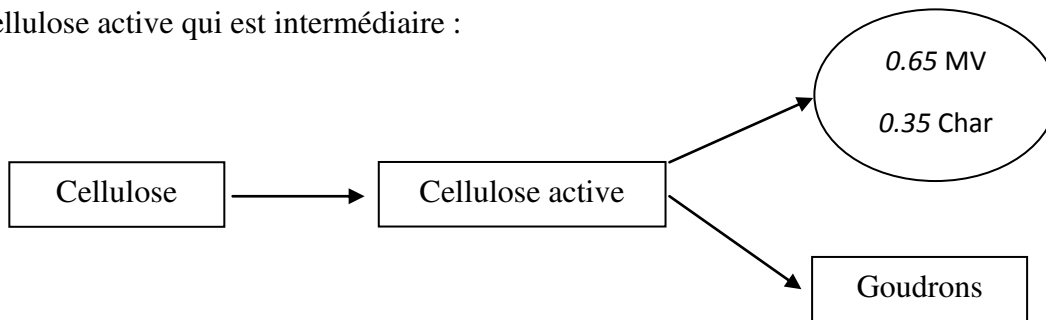
Avec V_1 , V_2 et V_3 sont trois classes de matières volatiles générées, B et E sont des produits solides intermédiaires [9, 10].

III.2 Dégradation de la biomasse en fonction de ses constituants

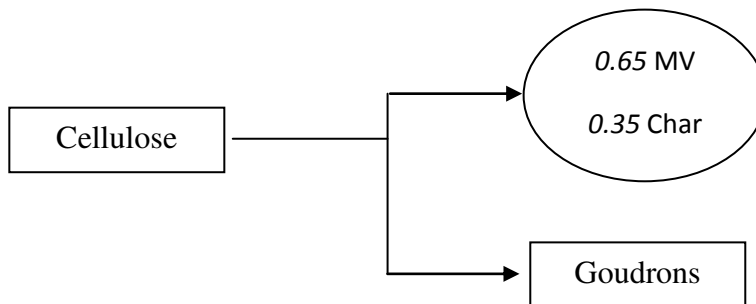
Plusieurs auteurs dans plusieurs recherches ont modélisé la décomposition thermique de la biomasse par des réactions indépendantes représentant : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [1, 11-14]. De nombreux schémas ont été proposés par différents auteurs, certains ont considéré des chemins multi-réactionnels :



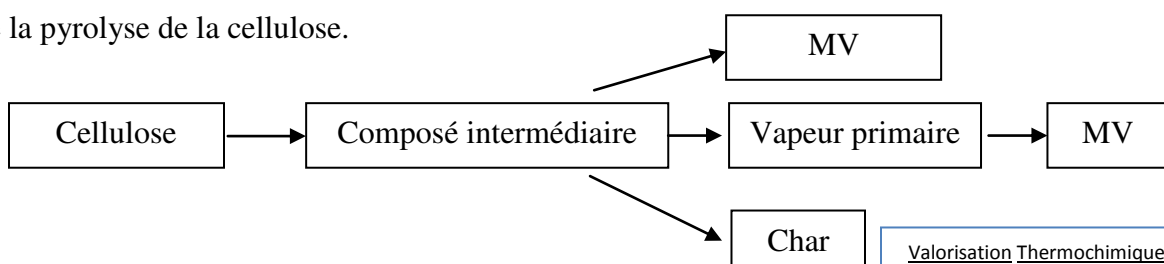
D'autres ont modifié ce schéma et ont fait apparaître un nouveau composé qui est la cellulose active qui est intermédiaire :



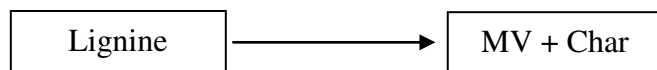
D'autres auteurs ont éliminé carrément cette étape intermédiaire :



D'autres chercheurs ont mis en évidence la formation d'un composé intermédiaire lors de la pyrolyse de la cellulose.



Contrairement à la cellulose qui a une structure bien caractérisée ce qui en fait un matériau idéal pour étudier la pyrolyse de la biomasse, peu d'études ont été menées sur la pyrolyse de l'hémicellulose, concernant la lignine, leur mécanisme est souvent décrit par une réaction unique, sachant qu'il est difficile de la séparer d'autres composés.



IV. Influence de la composition de la biomasse sur les produits de la pyrolyse

IV.1 Effet de la composition de la biomasse en cellulose, hémicellulose et lignine

Le profil de perte de masse lors de la pyrolyse d'une biomasse réelle se rapproche de celui de la cellulose ou de la lignine et ça dépend de type de la biomasse étudiée. Le comportement pyrolytique d'une biomasse dépend donc de la proportion de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine dans cette biomasse. Il existe des types, dont les vitesses de pyrolyse diminuent lorsque la proportion de la lignine augmente. Cette corrélation entre la proportion de la lignine dans la biomasse et la vitesse de la réaction de pyrolyse peut être utilisée pour prédire les caractéristiques pyrolytiques de plusieurs types de biomasses ainsi que pour estimer les temps de pyrolyse [15].

La principale différence entre le comportement pyrolytique d'un type de biomasse et d'un autre provient de la composition en lignine, cellulose et hémicellulose qui sont caractérisées par des températures de dégradation différentes. Une biomasse composée plus de cellulose et d'hémicellulose est une meilleure source de gaz riche en hydrogène qu'une biomasse composée de beaucoup de lignine [7].

IV.2 Effet de la matière minérale

IV.2.1 Imprégnation de la biomasse

Afin d'étudier l'effet de matière minérale sur la pyrolyse de la biomasse, certains chercheurs ont réalisé des imprégnations de biomasse en minéraux. Ils ont montré que la pyrolyse de la biomasse montre deux pics de vitesse de perte de masse, le premier correspond à la vitesse de perte de masse de l'hémicellulose et le deuxième correspond à la vitesse de la cellulose, mais un seul pic de vitesse de perte de masse est observé lors de la pyrolyse de la biomasse imprégnée en minéraux (KCl, K₂CO₃, Na₂CO₃, CaMg(CO₃)₂, ...etc.), ce qui inhibe

la pyrolyse de l'hémicellulose (déplacement du pic de la vitesse de perte de masse vers les hautes températures) et catalyse la pyrolyse de la cellulose (déplacement du pic de la vitesse de perte de masse vers les basses températures). L'imprégnation de la biomasse provoque une réduction des rendements en vapeurs condensables et augmentation des rendements en charbon [16].

IV.2.2 Lavage de la biomasse

Deux types de lavage sont généralement réalisés : le lavage à l'eau et le lavage acide. Le premier type peut être réalisé à température ambiante ou bien à une température légèrement supérieure pendant une durée déterminée, ce lavage peut enlever plus de 70% des composés métalliques présents dans la biomasse. Le second type peut être fait par de l'acide tel que l'HCl, ce lavage permet d'éliminer entre 15 et 24% de la matière minérale [16].

V. Analyse thermogravimétrique

L'Analyse Thermogravimétrique trace l'évolution de la masse de l'échantillon lors d'une montée en température. elle est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants. Cette méthode permet ainsi d'étudier, par exemple, la stabilité thermique des matériaux.

Les mesures sont réalisées avec le module TGAQ50 de Thermal Analysis. Une masse de 5 à 10 mg d'échantillons est déposée dans une coupelle en alumine. Une thermobalance pèse cette masse sous un flux gazeux inerte d'azote. La vitesse de montée en température est généralement de 10°C/min de la température ambiante jusqu'à 1000°C maximum.

Le pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse en fonction de la température sont représentés en fonction de cette température. En fonction des échantillons, nous pouvons observer sur ces thermogrammes les déshydratations, les dénaturations et les dégradations. Ces divers phénomènes seront observés sous forme d'une diminution de masse sur le signal du pourcentage de masse, et d'un pic sur le signal de la dérivée [17].

VI. Techniques expérimentales

VI.1 Description des grignons d'olives et des margines de Béni-Mellal

La ville de Béni-Mellal est parmi les villes marocaines les plus soumises à une activité intense d'huileries, surtout les unités de trituration traditionnelles, ce qui influence d'une grande manière sur le secteur économique et environnemental de la ville.

Les échantillons des grignons d'olives et des margines de Béni-Mellal utilisés dans ce travail ont été obtenus par les huileries traditionnelles connus sous le nom de Mâasras. Les margines ont été évaporées dans le but d'obtenir un concentré, puis ont été séchées pour obtenir un résidu. Concernant les grignons d'olives, ils ont été séchés à l'air libre, et les deux échantillons ont été broyés pour obtenir un matériel uniforme entre 0.1-0.2 mm. Le tableau II-1 et le tableau II-2 présentent les caractéristiques des deux échantillons.

Tableau II-1 : Caractéristiques des grignons d'olives (G.O) et des margines (MA).

| | OMSW /% (G.O) | COMWW /% (MA) |
|---------------------------|------------------|------------------|
| Proximate analysis | | |
| Moisture | 8.3 | 3.8 |
| Volatile matter | 73.5 | 61.4 |
| Ash | 4.5 | 25.1 |
| Fixed carbon | 13.7 | 9.7 |
| Elemental analysis | | |
| C | 45.5 | 39.7 |
| H | 5.3 | 4.6 |
| N | 1.8 | 1.7 |
| O | 47.4 | 46 |
| Chemical analysis | | |
| Hemicellulose | 21.6 | 17.4 |
| Cellulose | 30.4 | 23.3 |
| Lignin | 43.5 | 34.2 |

Tableau II-2: Quelques caractéristiques physico-chimiques des margines bruts.

| Parameters | Valeurs |
|---------------------------------------|---------|
| pH (25 °C) | 5.15 |
| Electrical conductivity mS/cm à 20 °C | 6.73 |
| Total phenols g/L | 13.35 |
| Total COD gO ₂ /l | 70.40 |

VI.2 Technique thermique ATG

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance de type Rheometric Scientific STA 1500 TGA. L'ensemble de cet appareillage permet d'effectuer des analyses thermiques en mesurant les variations de masse et de température des échantillons étudiés. Une expérience est conduite de la manière suivante : l'échantillon est placé sur la nacelle dans l'enceinte réactionnelle, cette dernière est introduite dans un four électrique et maintenue pendant toute la durée de l'expérience en montée linéaire de température. L'instant initial de la réaction ($t=0$) est obtenu à la température choisie par l'introduction de la nacelle dans le four déjà réglé à la température souhaitée ($T=25^{\circ}\text{C}$). A partir de ce moment là, on enregistre les courbes de perte de masse et de l'effet thermique en fonction du temps (Figure II-3).



Figure II-3 : L'analyseur thermogravimétrique.

Les échantillons sont chauffés jusqu'à une température de 900°C avec des vitesses de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Au cours du chauffage, les échantillons sont balayés par l'azote comme gaz vecteur avec un débit de $60\text{ mL}/\text{min}$. le dispositif expérimental permet de suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

VI.3 Extraction des huiles de pyrolyse dans un réacteur tubulaire

L'extraction a été effectuée dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 60 cm de hauteur, 3.8 cm de diamètre interne et 4.2 cm de diamètre externe, chauffé à l'aide d'un four tubulaire Compact de type R 50/250/12. La température est contrôlée par un système de régulation, muni d'un thermocouple interne ce qui permet d'assurer une vitesse de montée de

température régulièrement. Le dispositif expérimental comporte aussi un débitmètre pour contrôler le débit de l'azote.

Une masse de 40 g dans la nacelle d'échantillons (grignons d'olives et margines) est introduite dans le réacteur qui est inséré dans un four tubulaire. Le réacteur est ensuite purgé avec l'azote jusqu'à un débit qui varie entre 0.6 – 1cm³/min. Puis chauffé de la température ambiante jusqu'à la température de pyrolyse désirée (400, 450, 500, 550 et 600°C) avec une vitesse de chauffe de 5, 10, 20 et 50°C/min, avec un pallier de 15 min pour chaque expérience. Pour une bonne reproductibilité et fiabilité des résultats, on a fait les expériences trois fois pour chaque échantillon et à chaque température et vitesse de chauffe. Tous les rendements obtenus à partir des trois essais ont été présentés avec une marge d'erreur expérimentale inférieure à ± 0.5 %.

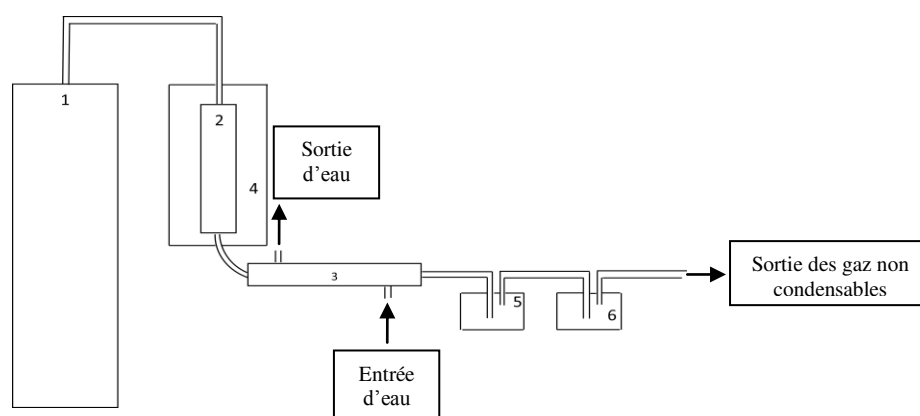


Figure II-4: Simple diagramme de la pyrolyse: (1) Nitrogen tube; (2) stainless steel tube; (3) condenser; (4) electrical furnace; (5) and (6) oily products collecting.



Figure II-5: Left: tubular reactor inserted in a furnace; Middle: condenser; Right: two collecting.



Figure II-6: Le charbon issu de la pyrolyse des margines.

Le pyrolysate (bio-oils) est récupéré dans des collecteurs remplis d'un solvant qui est le dichlorométhane. Après traitement dans le réacteur, on obtient trois types de produits, les gaz non-condensables, le charbon et les huiles (bio-oils), en ce qui concerne les gaz non-condensables, ils sont échappés et éjectés vers l'extérieur, concernant le charbon et les huiles on va les récupérer pour les peser. Les huiles obtenues sont filtrées et évaporées pour éliminer le solvant puis placées dans l'étuve à 40°C pendant 24H pour assurer leur élimination. Le charbon est récupéré et pesé pour déterminer son rendement. Les rendements des gaz non-condensables et les pertes sont soustraits (cent pour cent moins les pourcentages des huiles et charbons).

VI.4 Autres techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimique des produits d'extraction

Pour compléter les travaux de caractérisation des produits d'extraction, on peut utiliser d'autres techniques expérimentales et protocoles opératoires, pour analyser et caractériser les produits formés.

VI.4.1 Méthodes de séparation des huiles d'extraction

Les huiles obtenues après pyrolyse peuvent être séparées en deux principales fractions ; les asphaltènes et les maltènes, ces derniers peuvent subir à leur tour un fractionnement en composés aliphatiques, aromatiques et polaires.

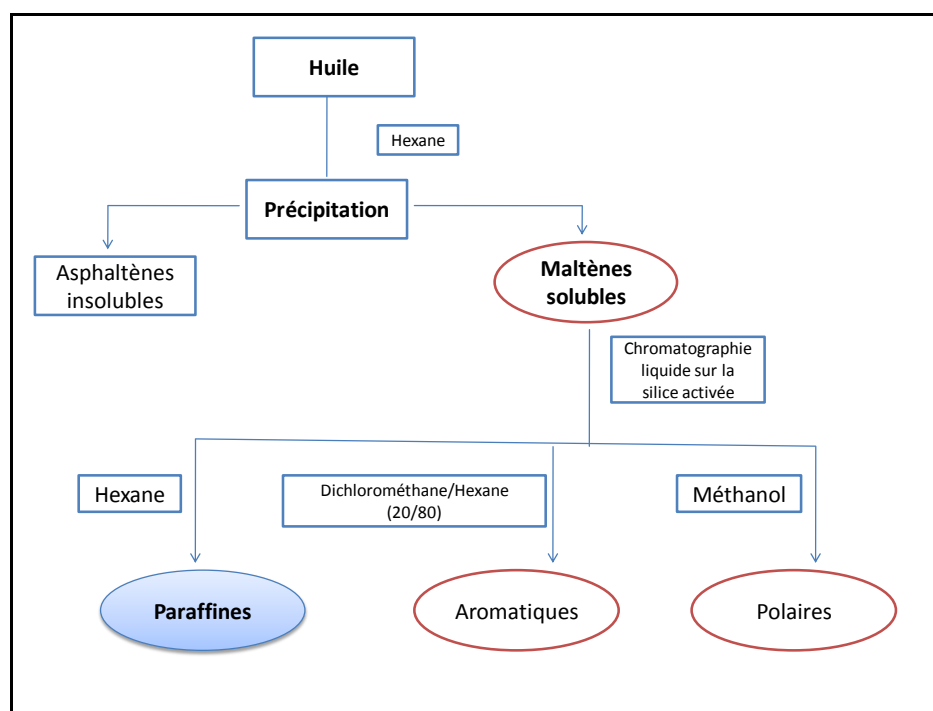


Figure II-7 : Schéma de fractionnement des huiles.

VI.4.1.1 Désasphaltage

Le mode opératoire de cette méthode repose sur l'utilisation d'au moins 10g d'hexane pour un gramme d'huile et un temps de contact (agitation magnétique) supérieur ou égal à 8 heures sans dépasser 20 heures. Cette méthode consiste à séparer les huiles en deux fractions : les asphaltènes et les maltènes. Ces derniers constituent la fraction soluble tandis que les premiers sont la fraction insolubles dans les solvants paraffiniques [18].

VI.4.1.2 Fractionnement des huiles par la chromatographie en phase liquide (CPL)

Le fractionnement consiste à séparer les maltènes qu'on a obtenus en familles de composés de caractéristiques voisines à savoir :

- Les composés saturés ou paraffiniques obtenus par élution à l'hexane ;
- Les composés aromatiques, élués par le dichlorométhane/hexane (20/80) ;
- Les composés polaires restent absorbés sur le gel de silice. Leur élution nécessite beaucoup de solvant, leur extraction est faisable à l'aide d'un soxhlet par méthanol.

Le choix de cette méthode se justifie par sa reproductibilité, sa facilité de mise en œuvre et sa flexibilité en fonction de la nature des solvants utilisés (polaire, apolaire). Les solvants utilisés ont des points d'ébullition relativement bas, ce qui nous permet de les

éliminer sans altérer la nature des produits de fractionnement. La séparation est effectuée sur une colonne de 0.5m de longueur et de 1.5 cm de diamètre, remplie de gel de silice. La quantité de silice utilisée est de l'ordre de 70g pour 1g de maltènes. La séparation peut être suivie par spectrophotométrie ultraviolet-visible.

VI.4.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des huiles ont été obtenus par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle Perkin-Elmer 1760.

VI.4.3 Résonance magnétique nucléaire du proton H (RMN'H)

Le solvant employé pour l'enregistrement des spectres étant le chloroforme deutérié, et l'appareil utilisé est un Bruker 300 MHZ.

VI.4.4 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau ci-dessous et le chromatographe utilisé est de type HP 6890.

Tableau II-3 : Les conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse

| Injection en mode split | rapport 10/1 |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| Echantillon | 1 μ L |
| Température de l'injecteur | 300 °C |
| Température du détecteur | 300 °C |
| Programmation de température | 30 ----> 300°C avec 3°C/min |
| | 30°C pendant 2 min |
| | 300°C pendant 20 min |
| Gaz Vecteur | Diazote (N ₂) |
| Débit | 5-20 mL/min |
| Colonne | Capillaire |

VI.4.5 Couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CPG-MS)

On peut utiliser cette technique dans la caractérisation des produits d'extraction, en utilisant un appareil Finnigam Inco 500 mass spectrométrie. Les conditions chromatographiques utilisées sont identiques à celles de la chromatographie en phase gazeuse décrite ci-dessus.

L'analyse élémentaire des échantillons (Grignons d'olives et margines) a été effectuée dans l'INRA Ingénierie des Agro-polymères et Technologies Emergentes (IATE) Montpellier, France. L'Analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons a été effectuée à l'université Mohammed VI Polytechnique, Ben-Guérir, Maroc. La pyrolyse des grignons d'olives et des margines dans le réacteur tubulaire a été effectuée dans le Laboratoire Interdisciplinaire de Recherche en Sciences et Techniques (LIRST), Béni-Mellal, Maroc. Le fractionnement des huiles et la chromatographie en phase liquide ont été effectués au Laboratoire de Chimie Organique et Analytique, Béni-Mellal, Maroc. Les analyses de résonance magnétique nucléaire, d'Infra-rouge et l'analyse élémentaire ont été effectuées à la Faculté des Sciences Semlalia, la Faculté des Sciences de Béni-Mellal, la Faculté des Sciences Dhar Mahraz de Fés, le Laboratoire Officiel d'Analyses et de Recherches Chimiques (LOARC) à Casablanca et au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), unités d'appui technique à la recherche scientifique à Rabat, Maroc.

VII. Références bibliographiques

- [1] J. Lède et al., Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets : products and mechanisms involved in transient and steady state conditions, *Fuel*, 2002, 81, pp 1269-1279.
- [2] A. Demirbas, Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, 71, pp 803-815.
- [3] X. Deglise, A. Donnot, *Bois energie, Sciences et techniques de l'ingénieur* article BE 85, 2004, pp 35.
- [4] J. Corella et al., Ultra-fast Biomass Pyrolysis in a High- Temperature (2200°C), Fluid-Wall Reactor, *Journal of Solar Energy Engineering*, 1988, 110, pp 10-13.
- [5] R. Zanzi et al., Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23, pp 357-366.
- [6] A. Demirbas, Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification : effects of catalyst on hydrogen yield, *Energy Conversion and Management*, 2002, 43, pp 897-909.
- [7] S. Li et al., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, 2004, 85, pp 1201-1211.
- [8] L. Wei al., Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor, *Fuel Processing Technology*, 2006, 87, pp 863-871.
- [9] C. Di Blasi, C. Branca, Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2001, 40, pp 5547-5556.
- [10] M. Antal, Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose-and kraft lignin- derived volatile matter, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1983, 22, pp 336-375.
- [11] A. Broido, M. Weinstein, Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose, *Combustion Science and Technology*, 1971, 3, pp 285-296.
- [12] F. Shafizadeh, A.G.W. Bradbury, Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature, *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23, pp 1431-1441.
- [13] G. Varhegyi et al, Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true, *Energy and fuel*, 1994, 8, pp 1335-1352.
- [14] O. Boutin et al., Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation experiments and modelling, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, pp 15-25.
- [15] A. Gani, I. Naruse, Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, *Renewable Energy*, 2007, 32, pp 649-661.

[16] R. Boigelot, Gazéification de déchets organiques dans un réacteur à flux entraîné : impact des inorganiques sur le fonctionnement du réacteur et choix des céramiques réfractaires, thèse, université d'orléans, 2012.

[17] E. Carsalade, transition et relaxations dans les assemblages polymères à base polyester a finalité ballons stratosphérique, thèse, université de toulouse, 2009.

[18] C. Dupont, Vapogazeification de la biomasse : contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000°C, thèse, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2006.

Chapitre III

Analyse thermogravimétrique et modélisation cinétique

I. Introduction

Plusieurs recherches et travaux ont été réalisés ces dernières années sur la pyrolyse de la biomasse (Grignons d'olives, maïs, coton, bois, chêne, pin, déchet de forêt...etc.) [1-8], les résultats obtenus ont montré que le chauffage à une température modérée et sous une atmosphère inerte provoque différents phénomènes qui apparaissent pendant la montée en température, l'évolution typique de la masse d'un échantillon lors de la pyrolyse réalisée en thermogravimétrie permet de visualiser et de découper ces différents phénomènes. Ces résultats nous ont incité à entreprendre une étude sur la pyrolyse des grignons d'olives et des margines de Béni-Mellal (Maroc).

Ce Chapitre sera divisé en deux parties. Une première qui sera consacrée à l'étude bibliographique sur les modèles cinétiques et la cinétique de dégradation de la biomasse, une seconde partie qui sera consacrée aux résultats expérimentaux concernant la dégradation des deux échantillons par analyse thermogravimétrique et leurs analyses cinétiques (détermination des paramètres cinétiques).

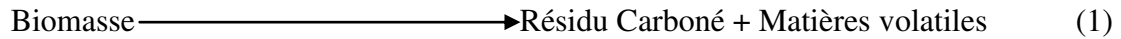
II. Pyrolyse par analyse thermogravimétrique

Au cours d'une étude cinétique, on doit prendre en considération deux facteurs très importants, le premier est celui des conditions expérimentales et le second est la méthode de mesure utilisée pendant la pyrolyse. L'enregistrement de la variation de la masse de l'échantillon et l'analyse qualitative et quantitative des gaz produits sont les deux méthodes de mesure qui nous permettent de suivre la cinétique de pyrolyse des échantillons [9-14]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la technique parmi les autres techniques qui est la plus utilisée pour suivre la variation de la masse d'un échantillon. Elle contribue à l'établissement des conditions optimales de dégradation au cours de la pyrolyse et elle permet de déterminer la quantité de carbone organique et de dioxyde de carbone dégagés.

Comme autre méthode, l'ATG présente des avantages et des inconvénients. Elle ne nous permet d'obtenir qu'un résultat global : la variation de masse mesurée correspond à la perte de masse totale, englobant l'eau, l'huile de vapeur et les gaz non condensables. Parmi les avantages qu'elle présente, on trouve la possibilité d'être couplée avec d'autres méthodes d'analyse telles que, la colorimétrie à balayage différentiel (DSC), l'analyse thermique différentielle (ATD), la spectroscopie de masse (SM), la chromatographie en phase gazeuse (CG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR) [15].

III. Méthode de détermination des paramètres cinétiques

La réaction de décomposition thermique d'un solide peut être décrite par le schéma réactionnel suivant :



Les paramètres cinétiques sont tous issus de l'expression suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k(T).f(x) \quad (2)$$

x, t, T, f(x) et k signifient respectivement le degré de conversion, le temps, la température, la fonction cinétique qui décrit le mécanisme et la constante de vitesse définie par l'équation d'Arrhenius :

$$K(T) = A. \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3)$$

A est un facteur de fréquence (appelé aussi : facteur pré-exponentiel), E est l'énergie d'activation et R représente la constante des gaz parfait ($R=8.3144621 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Le degré de conversion x est défini par l'expression suivante :

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$$

Où : m_0 est la masse de l'échantillon à l'instant t_0

m_t est la masse de l'échantillon au temps t

m_∞ est la masse de l'échantillon à la fin de l'expérience.

On peut classer les méthodes de détermination des paramètres cinétiques en deux critères : intégrales et différentielles. Les premières sont délassées sur des données de perte de masse, alors que les deuxièmes demandent des informations sur la perte de masse et sa dérivée.

Plusieurs recherches [16-21] ont révélé plusieurs méthodes qui conduisent à la détermination des paramètres cinétiques. Plusieurs chercheurs ont utilisé une approche appelée analyse isoconversionnelle non-linéaire, c'est une approche qui permet de calculer les

paramètres d'Arrhenius sans formuler d'hypothèse sur les mécanismes réactionnels. Ses travaux ont montré que cette approche permet d'obtenir des interprétations nouvelles sur les mécanismes réactionnels des systèmes. D'autres chercheurs ont montré une nouvelle méthode appelée : méthode isoconversionnelle intégrale : itérative linéaire, cette méthode permet de montrer la dépendance d'énergie d'activation (E_x) de degré de conversion x . Ces auteurs ont montré que les valeurs d' E_x obtenus ont une même forme et même tendance, en utilisant les méthodes, KAS et OFW [16-21].

Nicolas Sbirrazzuoli et al [22], ont travaillé avec la méthode de Vyazovkin et ont montré que cette méthode intégrale donne des résultats fiables. Ils ont dit que les méthodes isoconversionnelles sont les plus fiables pour déterminer l'énergie d'activation. Ils ont réclamé que les méthodes les plus populaires sont représentées par la méthode différentielle de Friedman (FR) et les méthodes intégrales proposées par Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ou Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), ces méthodes sont référées comme méthodes isoconversionnelles. Récemment Vyazovkin a proposé une méthode non linéaire avancée (NLN). Les méthodes intégrales isoconversionnelles telles que : OFW, KAS et Vyazovkin sont limitées à une utilisation d'une linéaire variation de la température et une vitesse de chauffe positive, l'avantage de la méthode de Friedman est qu'elle ne nécessite pas d'approximation.

Nous allons présenter ci-dessous les méthodes utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques. Ces méthodes sont classées selon le but recherché :

- Méthodes permettant d'obtenir simultanément l'énergie d'activation et la loi cinétique ;
- Méthodes permettant de calculer l'énergie d'activation sans faire d'hypothèse sur la loi cinétique (méthodes isoconversionnelles).

IV. Méthodes permettant de calculer l'énergie d'activation sans faire l'hypothèse sur la loi cinétique

IV.1. Méthodes isoconversionnelles

Ce sont des méthodes qui sont indépendantes du choix du modèle cinétique et livrent de précieuses informations sur l'énergie d'activation. Le modèle suivant décrit le comportement cinétique de dégradation :

$$\frac{dx}{dt} = A_x \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(x) \quad (4)$$

La fonction $f(x)$ est une fonction cinétique dont la forme mathématique devine le mécanisme réactionnel. A_x et E_x sont les paramètres d'Arrhenius qui varient avec le degré de conversion x . La forme intégrale de $f(x)$ est notée $g(x)$:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} \quad (5)$$

Par définition, l'analyse isoconversionnelle des données cinétiques (température, degré de conversion et/ou vitesse de réaction) comprend le calcul de l'évolution de la valeur de l'énergie d'activation apparente E_x en fonction du degré de conversion x , sans faire aucune hypothèse sur $f(x)$ et A_x .

Les méthodes d'analyses isoconversionnelles peuvent être classées en deux groupes : la méthode différentielle de Friedman et les méthodes intégrales [23, 24].

IV.1.1 Méthode de Friedman (FR)

C'est une méthode qui utilise l'équation différentielle de l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = A_x \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(x) \quad \longrightarrow \quad \ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(f(x) \cdot A_x) - \frac{E}{RT_x} \quad (6)$$

Et qui nécessite la connaissance de la température et du taux d'avancement à chaque degré de conversion x , au cours d'une série d'expérience non-isothermes.

Pour la détermination de l'énergie d'activation, on trace la courbe de $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ à chaque degré de conversion x . Cette méthode est une méthode simple à utiliser et ne nécessite pas d'approximation précise [25].

IV.1.2 Méthodes intégrales

En utilisant la forme intégrale de l'équation (4), il est possible d'obtenir des expressions moyennant certaines approximations, dans le cas des expériences non-isothermes à vitesse de chauffe constante β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Pour cela, les auteurs considérant une forme modifiée de l'équation (4) :

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A_x}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(x) \quad (7) \quad \text{Avec : } \beta = \frac{dT}{dt}$$

Considérant l'équation (5), la forme intégrale de l'équation (7) devient :

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = g(x) = \frac{A_x}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) dT \quad (8)$$

En posant $u = E_x/RT$, la forme intégrale s'écrit :

$$g(x) = \frac{E_x A_x}{\beta R} \int_x^{x_0} \left(\frac{\exp(-u)}{u^2}\right) du \quad (9)$$

Par conséquent :

$$g(x) = \frac{E_x A_x}{\beta R} P(u) \quad (10) \quad \text{avec : } P(u) = \left(\frac{\exp(-u)}{u}\right) - \int_0^\infty \left(\frac{\exp(-u)}{u}\right) du \quad (11)$$

Le calcul de la valeur $P(u)$ pose un problème car il n'existe pas une forme analytique qui nous permet de la calculer. Des chercheurs ont utilisé une forme approchée de la valeur $P(u)$ pour essayer d'obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès à l'énergie d'activation [26-29].

IV.1.2.1 Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW)

C'est une méthode qui fait partie des méthodes intégrales linéaires et qui repose sur l'approximation de Doyle [30-32], cette dernière est valable pour $20 < u < 60$:

$$\ln P(u) = -5.331 - 1.052u \quad (12)$$

Ainsi $g(x)$ de l'équation (10) va devenir une équation linéaire ayant la forme suivante :

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(x)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT_x} \quad (13)$$

IV.1.2.2 Méthode de Vyazovkin (VYA)

C'est une méthode isoconversionnelle, elle est développée par Vyazovkin et Lesnikovich [33], elle est utilisée dans l'évaluation des réactions simples et complexes [34]. Dans l'équation (8), puisque $E/2RT \gg 1$, l'intégrale de la température peut être approximé par l'équation suivante :

$$\int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) dT \approx \frac{R}{E} T^2 \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) \quad (15)$$

En substituant l'intégrale de température et introduisant le logarithme, on aura :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{RA_x}{Eg(x)}\right) - \frac{E}{RT_x} \quad (16)$$

Pour chaque valeur de conversion x , on trace $\ln(\beta/T^2)$ en fonction de $1/T$ et on détermine la valeur de $-E/R$ par la pente. Cette valeur de E est une fonction de degré de conversion x .

Plusieurs chercheurs [23, 35], ont révélé que la méthode d'Ozawa-Fynn-Wall (OFW) est une méthode bien adoptée sauf aux valeurs extrêmes de conversion, alors que la méthode de Friedman est la méthode la plus précise, ceci est dû à l'absence de l'utilisation d'aucune approximation.

V. Méthodes permettant d'obtenir simultanément l'énergie d'activation et la loi cinétique

On trouve dans la littérature plusieurs méthodes qui sont utilisées dans le calcul et la détermination de la loi cinétique de dégradation thermique à partir des données thermogravimétriques non-isothermes : les méthodes les plus utilisées et les plus fiables, sont celles de Coats et Redfern (CR) et la méthode de Criado (CRI) [36, 37].

V.1 Méthode de Coats et Redfern (CR)

Dans cette méthode, les auteurs admettent que le terme E/RT est très grand et ils utilisent l'approximation suivante :

$$P(u) = \left(\frac{\exp(-u)}{u^2}\right) \left(1 - \frac{2!}{u}\right) \quad (17)$$

Avec $2RT/E \ll 1$ l'expression de la fonction $g(x)$ devient :

$$g(x) = \frac{A_x R_x T^2}{E\beta} \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) \quad (18)$$

Et l'expression logarithmique est :

$$\ln \frac{g(x)}{T^2} = \ln \left(\frac{A_x R}{\beta E_x} \right) - \frac{E_x}{RT_x} \quad (19)$$

Dans un intervalle de température étroit, le premier terme du second membre de l'équation (19) est présomptif constant, la représentation graphique de $\ln (g(x)/T^2)$ en fonction de $1/T$ doit, pour le mécanisme décrivant la réaction, permettre d'obtenir une droite : l'énergie d'activation se calcule ensuite à partir de la pente de la droite obtenue. En pratique, on utilise toutes les fonctions $g(x)$ habituelles (Tableau III-1) et l'on admet que l'expression de $g(x)$ donnant le meilleur coefficient de régression linéaire est la plus probable [36].

V.2 Méthode de Criado (CRI)

Cette méthode est basée sur l'obtention d'une courbe « maitresse » ($z(x)/z(0.5)$), elle nous permet de déterminer la loi cinétique de dégradation thermique. En utilisant et combinant les équations (7) et (19), la fonction suivante $z(x)/z(0.5)$ peut être définie [37] :

$$\frac{Z(x)}{Z(0.5)} = \frac{f(x).g(x)}{f(0.5).g(0.5)} = \left(\frac{T_x}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(dx/dt)_x}{(dx/dt)_{0.5}} \quad (20)$$

Où 0.5 correspond au degré de conversion $x=0.5$

$$\frac{f(x).g(x)}{f(0.5).g(0.5)} \quad (21) \qquad \left(\frac{T_x}{T_{0.5}} \right)^2 \frac{(dx/dt)_x}{(dx/dt)_{0.5}} \quad (22)$$

Le terme (21) est une courbe théorique, qui caractérise chaque mécanisme dans le tableau III-1, tandis que le terme (22) peut être obtenu à partir des données expérimentales. La comparaison de la courbe expérimentale et les courbes « maitresses » nous donne la loi cinétique la plus probable.

Tableau III-1 : Expressions utilisées pour les fonctions f(x) et g(x)

| Modèles cinétique | | f(x) | g(x) |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Diffusion D_n | Symétrie Plane- D1 | $1/2x^{-1}$ | x^2 |
| | Symétrie Cylindrique- D2 | $[-\ln(1-x)]^{-1}$ | $[(1-x)\ln(1-x)]+x$ |
| | Symétrie sphérique, Jander- D3 | $3/2(1-x)^{2/3}[1-(1-x)^{1/3}]^{-1}$ | $[1-(1-x)^{1/3}]^2$ |
| | Type Ginstling-Brounshtein- D4 | $3/2[(1-x)^{-1/3}-1]$ | $1-(2x/3)-(1-x)^{2/3}$ |
| Réaction d'ordre F_n | Ordre 1- F1 | $(1-x)$ | $-\ln(1-x)$ |
| | Ordre 2- F2 | $(1-x)^2$ | $(1-x)^{-1}-1$ |
| | Ordre 3- F3 | $(1-x)^3$ | $[(1-x)^{-2}-1]/2$ |
| Loi de Puissance (loi potentielle) P_n | P2 | $2x^{1/2}$ | $x^{1/2}$ |
| | P3 | $3x^{2/3}$ | $x^{1/3}$ |
| | P4 | $4x^{3/4}$ | $x^{1/4}$ |
| Croissance Cristalline (nucléation) A_n | A2 | $2(1-x)[- \ln(1-x)]^{1/2}$ | $[- \ln(1-x)]^{1/2}$ |
| | A3 | $3(1-x)[- \ln(1-x)]^{2/3}$ | $[- \ln(1-x)]^{1/3}$ |
| | A4 | $4(1-x)[- \ln(1-x)]^{3/4}$ | $[- \ln(1-x)]^{1/4}$ |
| Réaction à étape limitante R_n | Symétrie Cylindrique- R2 | $2(1-x)^{1/2}$ | $[1-(1-x)^{1/2}]$ |
| | Symétrie sphérique- R3 | $3(1-x)^{2/3}$ | $[1-(1-x)^{1/3}]$ |

VI. Études bibliographiques : résultats et discussion des travaux antérieurs

Plusieurs recherches et études ont été réalisées sur la dégradation thermique des déchets d'origine agricoles, ainsi que d'autres types de biomasse issus de l'activité agricole. Dans notre travail, on s'est intéressé à l'étude de la dégradation thermique des déchets de l'activité oléicole ; margines et grignons d'olives de la ville de Béni-Mellal dont le but est de comprendre le comportement thermiques de ces déchets.

VI.1 Dégradation thermique des grignons d'olives

De nombreux travaux sur la dégradation thermique des grignons d'olives ont été réalisés par analyse thermogravimétrique. Cette technique nous permet de déterminer d'une part, les températures caractéristiques et d'autre part les paramètres cinétiques de la pyrolyse.

Ounas, aboukhas et al [38] ont étudié le comportement thermique des grignons d'olives par analyse thermogravimétrique avec des vitesses de chauffe qui varient de 2 à 50 K.min⁻¹, ils ont montré que la dégradation de la biomasse commence à 473K et la courbe de DTG

présente deux pics majeurs, le premier est celui de la dégradation de l'hémicellulose (région entre 433-513K) alors que le deuxième pic correspond à la dégradation de la cellulose (région entre 513-633K). Dans leur étude, ils ont utilisé les méthodes de Vyazovkin et Ozawa-Flynn-Wall dans le but de déterminer les énergies d'activation des grignons d'olives.

D'autres travaux tels que ceux d'Aboulkas et El Harfi [39-41], ont étudié la pyrolyse des grignons d'olives de différentes régions par ATG/DTG en régime non-isotherme. Ils ont montré que la dégradation thermique des grignons d'olives ou bien autrement dit la pyrolyse des grignons d'olives, est caractérisé par trois étapes, la première étape est celle de l'évaporation qui correspond à une légère perte de masse (environ 4-5%) et qui se produit à une température inférieure à 430 K (150°C), la seconde étape (entre 440 et 680 K) correspond à la dévolatilisation et la décomposition de la matière organique (hémicellulose, cellulose et lignine). Cette étape correspond à la dégradation de la composition des grignons d'olives, l'hémicellulose se décompose entre 433 et 513 K, la cellulose entre 513 et 633 K alors que celle de la lignine se décompose entre 433 et 900 K. La troisième étape de la décomposition correspond à une légère perte de masse à une température supérieure à 680 K (407°C).

Chouchene et al [42], ont étudié la dégradation thermique des grignons d'olives avec un débit de gaz de 12 NL.h⁻¹ sur des échantillons de masse comprises entre 7 et 15 mg. Ayant même granulométrie (1<d<1.6mm) à différentes vitesses de chauffe (5, 10, 15 et 20°C/min) sous atmosphère d'azote (N₂). Ils ont révélé que la pyrolyse des grignons d'olives est caractérisée par deux vitesses maximales de perte de masse bien définies correspondant principalement à la décomposition d'hémicellulose et de cellulose, la figure III-1 ci-dessous présente l'évolution de la perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des grignons d'olives à 5°C.min⁻¹.

D'autres travaux [43-47], ont montré que la température et la vitesse de chauffe sont parmi les facteurs qui influencent sur la dégradation et la décomposition thermique (pyrolyse) des grignons d'olives. Ces travaux ont montré que, quand la vitesse de chauffe augmente, les températures de dégradation augmentent aussi. Ce phénomène est lié surtout à la composition de la biomasse qui est caractérisée par une structure hétérogène et de nombreux constituants.

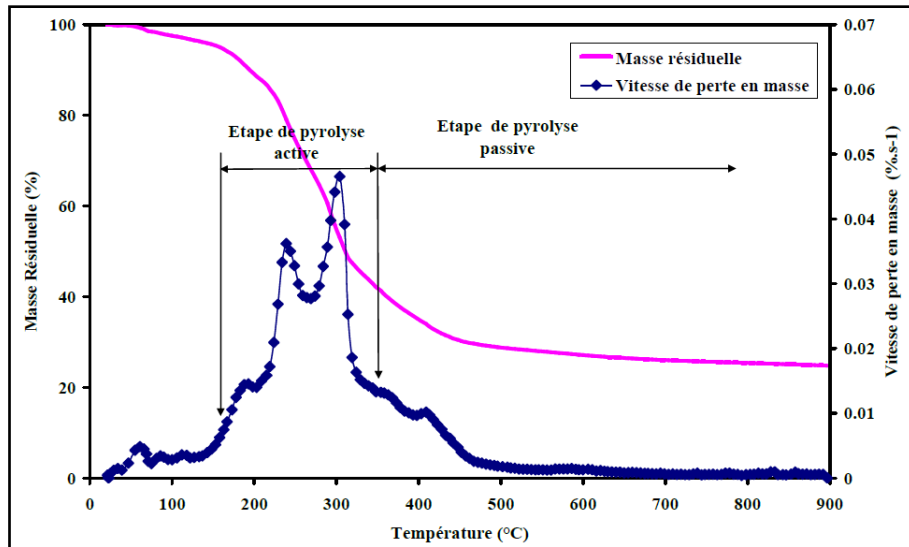


Figure III-1 : Evolution de perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des grignons d'olives à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [42].

VI.2 Dégradation thermique des margines

Vitolo et al [48], ont travaillé sur la pyrolyse des margines séchées issues de procédés discontinu et de procédé continu avec un taux de chauffe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, par l'analyse thermogravimétrique, le profile qui a été obtenu est représenté dans la figure III-2.

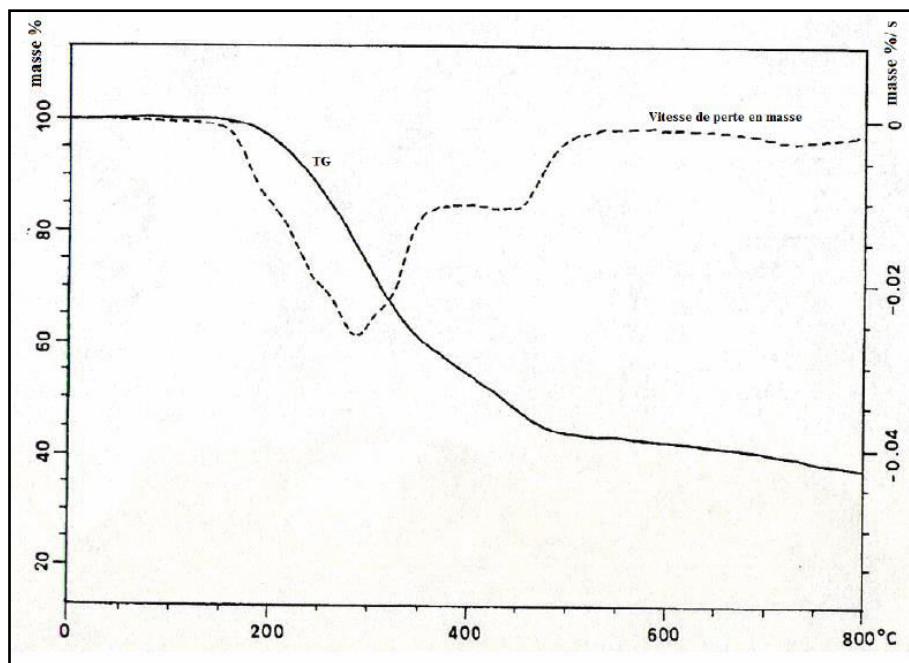


Figure III-2 : Evolution de perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des margines à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [48].

Ils ont constaté que cette biomasse (margines) se dégrade selon deux étapes entre 200°C et 500°C sous atmosphère inerte : la première étape est rapide avec une vitesse maximale à 300°C. La deuxième étape se caractérise par un épaulement. Après cette étape de pyrolyse, les pertes de masse continuent lentement jusqu'à l'obtention de 25% du résidu. Chouchene et al [44] ont travaillé sur la pyrolyse des margines, ils ont montré que la dégradation de la lignine contenant le polyphénol commence à une température basse, les énergies d'activation ont été de 35.3 kJ/mol et 55.9 kJ/mol.

VI.3 Dégradation thermique de la biomasse (d'origine hémi-cellulosique)

Plusieurs auteurs [49-54] se sont intéressés à l'étude cinétique de la décomposition de la biomasse de différents types et d'origine hémi-cellulosique (composés de cellulose, hémicellulose et lignine) par différentes méthodes dont le but est de déterminer plus particulièrement l'énergie d'activation. D'après plusieurs recherches, on peut constater que les valeurs cinétiques diffèrent d'un travail à un autre et d'un auteur à un autre. Ces différences proviennent surtout des conditions opératoires pendant les études telles que ; la composition de la biomasse (le pourcentage de cellulose, d'hémicellulose et de lignine), la température finale utilisée, la granulométrie, les vitesses de chauffe choisies.... etc.

Chao Gai et al [55] ont étudié la pyrolyse par analyse thermogravimétrique des résidus d'activité agricole de type ; paille de maïs (CS : Corn straw) et coque de riz (RH : Rice husk) dans des conditions non-isothermes, avec des vitesses de chauffe qui varient de 5 à 40K/min. ils ont montré que la composition en cellulose et hémicellulose a un effet sur le comportement pyrolytique au cours de la pyrolyse.

Selin Ceylan et Yildiray Topçu [56] ont étudié la pyrolyse des coques de noisettes en comparaison avec d'autres types de biomasse d'origine agricoles. Ils ont démontré que la matière volatile et les cendres influencent sur la réactivité de la biomasse.

Dans le cadre de l'étude cinétique, plusieurs méthodes [57-61] ont été utilisées pour la détermination des paramètres cinétiques et dont l'objectif est de bien comprendre la cinétique de dégradation de la biomasse de type hémi-cellulosique. Certains chercheurs [62-69] se sont intéressés à la combinaison des techniques d'analyse avec l'analyse thermogravimétrique telle que la combinaison Py- GC/MS ou bien d'autres, dont le but est d'analyser les gaz non-condensables qui se produisent au cours de la dégradation thermique de la biomasse au cours de la pyrolyse.

VII. Résultats et Discussions : pyrolyse par analyse thermogravimétrique des margines et des grignons d'olives

Afin de comprendre la dégradation des margines et des grignons d'olives pendant la pyrolyse, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées pour suivre l'évolution de la perte de masse de ces différentes biomasses.

Cette étude a été menée en régime dynamique (non-isotherme) jusqu'à la température de 900°C sur des échantillons de 20 mg, une granulométrie entre 0.1-0.2mm, un débit d'azote de 60 ml.min⁻¹ et différentes vitesses de chauffe (5, 10, 20 et 50°C/min).

VII.1 Analyse thermogravimétrique ATG/DTG

VII.1.1 Pyrolyse des grignons d'olives

Les courbes de la pyrolyse des grignons d'olives de Béni-Mellal pour des vitesses de chauffe égale à 5, 10, 20 et 50°C/min sont représentées sur la figure III-3. Elles représentent respectivement l'évolution de la perte de masse (TG) et sa dérivée par rapport au temps (DTG) en fonction de la température.

L'analyse des courbes de TG et DTG montre la présence de trois étapes de pyrolyse :

-la première étape qui présente une légère perte de masse qui s'effectue jusqu'à la température de 162°C correspond au séchage des grignons d'olives, la perte de masse est de 8% de la masse initiale ;

-la deuxième étape commence à 162°C et atteint un maximum entre 273 et 363°C (dépendant de la vitesse de chauffe et du constituant des grignons d'olives). Elle est attribuée à la dégradation de la matière organique (Cellulose et Hémicellulose). La perte de masse obtenue représente 57.8% de la masse initiale. La dégradation de la matière organique se fait en deux étapes, la première étape entre 162-329°C et la deuxième étape entre 296-404°C (ce qui correspond à la dépolymérisation de l'hémicellulose et de la cellulose). Ces résultats sont en accord avec la dégradation thermique d'autres types de grignons d'olives trouvés dans la littérature [38, 41] ;

-la troisième étape avec une petite perte de masse (Perte de masse moins importante), commence à une température de 405°C jusqu'à une température de 600°C. Elle correspond à

la dégradation de la lignine et du matériel inorganique. La masse résiduelle correspondante est d'environ 21.5% de la masse initiale.

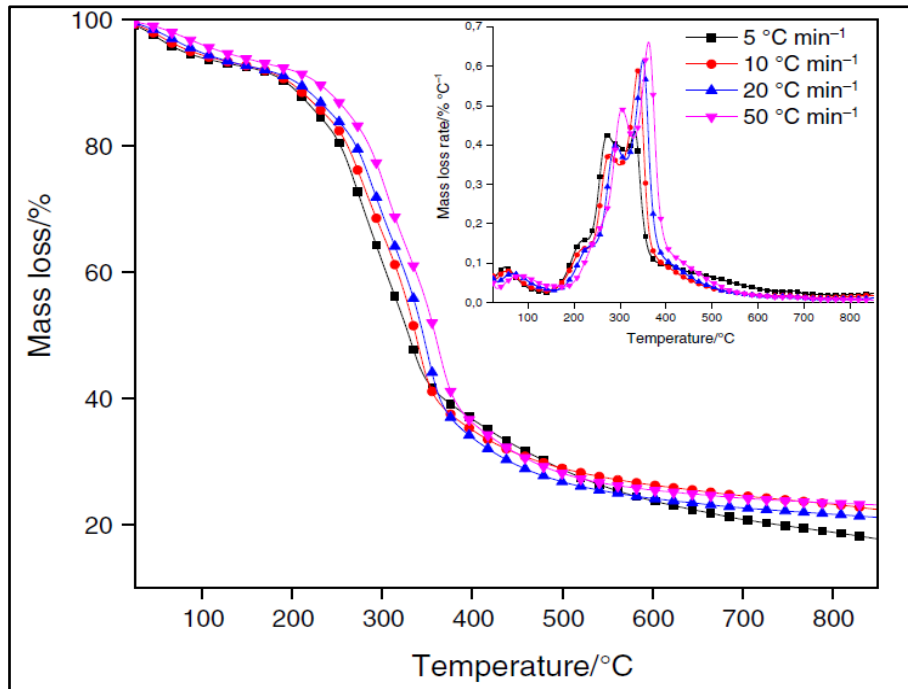


Figure III-3 : Evolution de la perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des grignons d'olives pour des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50 °C/min.

Les températures caractéristiques des courbes de la figure III-3 pour différentes vitesses de chauffe (5, 10, 20 et 50 °C/min) sont regroupées dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Températures caractéristiques de la pyrolyse des grignons d'olives.

| sample | Heating rate / °C.min ⁻¹ | First step /°C $T_i/T_{max1}/T_f$ | Second step /°C $T_i/T_{max2}/T_f$ |
|--------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|
| OMSW | 5 | 162/273/296 | 296/333/381 |
| | 10 | 171/279/302 | 302/338/394 |
| | 20 | 184/291/311 | 311/350/413 |
| | 50 | 204/302/329 | 329/363/404 |

T_i : température initiale de dégradation de la matière organique ;

T_f : température finale de dégradation de la matière organique ;

$T_{\max 1}$: température qui correspond au maximum de la perte de masse de l'hémicellulose ;

$T_{\max 2}$: température qui correspond au maximum de la perte de masse de la cellulose.

Sur la figure III-3, on note qu'une augmentation de la vitesse de chauffe de 5 à $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ décale les thermogrammes vers les hautes températures. De même, en augmentant la vitesse de chauffe, les températures T_i , T_f , $T_{\max 1}$ et $T_{\max 2}$ augmentent (tableau III-2). Des résultats similaires ont été observés par d'autres auteurs qui ont travaillé sur l'analyse thermogravimétrique des grignons d'olives [39, 40].

VII.1.2 Pyrolyse des margines

La pyrolyse des margines se traduit par les courbes de la figure III-4 qui présente l'évolution de la perte de masse et sa dérivée à plusieurs vitesses de chauffe de 5 à $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dans le tableau III-3, nous avons regroupé les températures initiale (T_i), finale (T_f) et la température qui correspond au maximum de perte de masse (T_{\max}) de la pyrolyse des margines pour des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

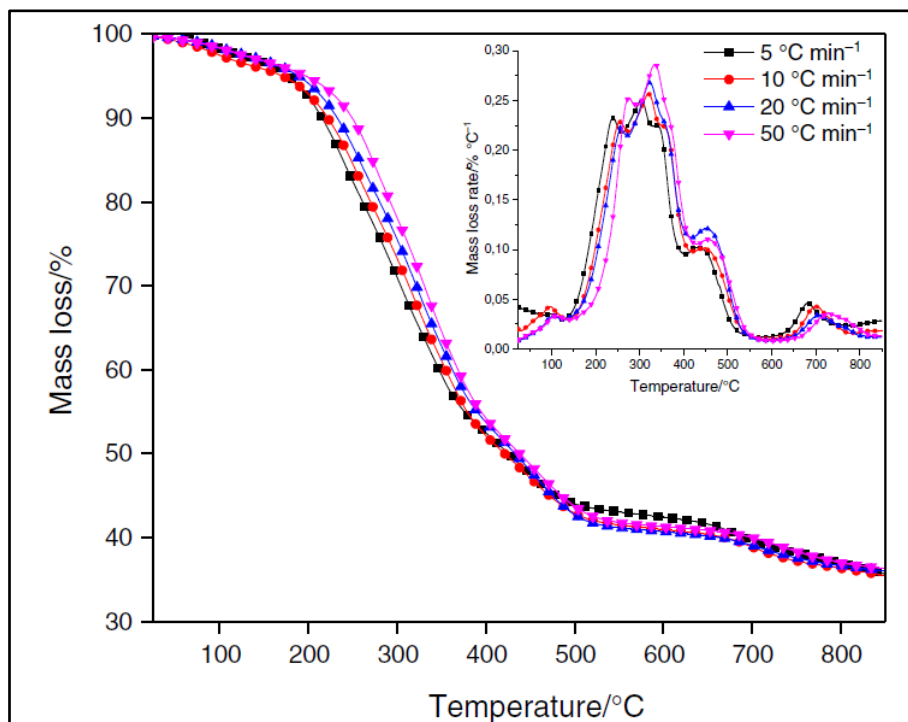


Figure III-4 : Evolution de la perte de masse et sa dérivée par rapport au temps avec la température des margines pour des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tableau III-3 : Températures caractéristiques de la pyrolyse des margines.

| sample | Heating rate / °C.min ⁻¹ | First step /°C T _i /T _{max1} /T _f | Second step /°C T _i /T _{max2} /T _f |
|--------------|--|---|--|
| COMWW | 5 | 150/239/262 | 262/304/403 |
| | 10 | 161/257/274 | 274/320/416 |
| | 20 | 167/261/277 | 277/324/423 |
| | 50 | 175/273/294 | 294/336/434 |

Les résultats de la figure III-4 et le tableau III-3 montrent que les margines se dégradent en deux étapes, ceci est traduit par la présence de deux pics dans les courbes de DTG. La perte de masse est de 3.4% de la masse initiale en première étape. On note également que l'augmentation de la vitesse de chauffe déplace les domaines de température de dégradation vers des valeurs élevées. Le domaine de température de la dégradation des margines se situe entre 150 °C et 403°C à une vitesse de chauffe de 5°C/min, entre 161°C et 416°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min, entre 167°C et 423°C à une vitesse de chauffe de 20°C/min et entre 175°C et 434°C à une vitesse de chauffe de 50°C/min. Les températures qui correspondent au maximum de perte de masse sont 239°C, 257°C, 261°C et 273°C à des vitesses de chauffe 5, 10, 20 et 50°C/min, respectivement pour l'hémicellulose. Alors qu'ils sont de 304°C, 320°C, 324°C et 336°C aux mêmes vitesses de chauffe pour la cellulose.

Les margines sont caractérisées par une basse température de décomposition thermiques en comparaison aux grignons d'olives, cela peut être expliqué par les caractéristiques et la composition organiques des margines. La première étape finit très tôt pour les margines à 294°C et 329°C pour les grignons d'olives, ce résultat peut être expliqué par la composition des grignons d'olives qui sont riches en cellulose. La perte de masse atteint 57.8% pour les grignons d'olives et 46.2% pour les margines. Ce phénomène est en accord avec le pourcentage bas des cendres dans les grignons d'olives.

La différence de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la DTG indique que les deux échantillons diffèrent dans leurs réactivités, ils révèlent une large différence dans leur comportement de décomposition thermique. Cette étape est associée à la décomposition thermique de l'hémicellulose et la cellulose qui composent les deux échantillons. La température et la vitesse de dégradation thermique sont lentes pour l'hémicellulose et la lignine en comparaison avec la cellulose.

La température initiale de dégradation est très élevée pour les grignons d'olives en comparaison avec les margines, et ceci est dû à la forte existence des celluloses dans les grignons d'olives ce qui influence sur les propriétés de dégradation des échantillons au cours de la pyrolyse. Entre 400 et 600°C, la lignine commence à se dégrader, après 600°C une légère dégradation correspond aux composés inorganiques qui se trouvent dans les margines.

La vitesse de décomposition des margines est plus lente que celle des grignons d'olives (les valeurs de DTG_{max}), ce qui nous permet de dire que les margines sont moins réactives que les grignons. La masse résiduelle à 850°C est de 21.5% pour les grignons et de 35.6% pour les margines, ces dernières (eaux de végétations) contiennent des quantités très importantes de composés poly-aromatiques, ce qui nécessite une haute température pour leur dégradation. Les margines contiennent des sels inorganiques ce qui nous permet d'expliquer le haut pourcentage des cendres.

La vitesse de chauffe est l'un des paramètres les plus importants qui influencent sur la pyrolyse. Il est à noter que la vitesse de chauffe affecte d'une manière significative le maximum de la vitesse de décomposition. Avec un maximum de vitesse qui tend à croître à haute température quand la vitesse de chauffe est élevée. Ce changement peut être interprété par ; l'hétérogénéité et la variété des constituants de la biomasse et aussi par le transfert thermique qui produit des écarts importants de température entre le four et l'échantillon.

VII.2 Analyse cinétique des données thermogravimétriques

L'analyse cinétique des résultats expérimentaux obtenus porte uniquement sur l'étape de la pyrolyse de la matière organique. Les courbes de $x=f(T)$ ont été déterminées à partir des courbes thermogravimétriques de la perte de masse des matériaux (margines et grignons d'olives) (figure III-3 et figure III-4).

VII.2.1 Pyrolyse des grignons d'olives

Les figures III-5 et III-6 représentent l'évolution du degré de conversion x des étapes de la dégradation de la matière organique des grignons d'olives (hémicellulose et cellulose) en fonction de la température pour des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50°C/min.

D'après les figures, on constate que le degré de conversion x augmente en fonction de la température pour les deux intervalles de températures qui correspondent à la dégradation de l'hémicellulose et la cellulose des grignons d'olives.

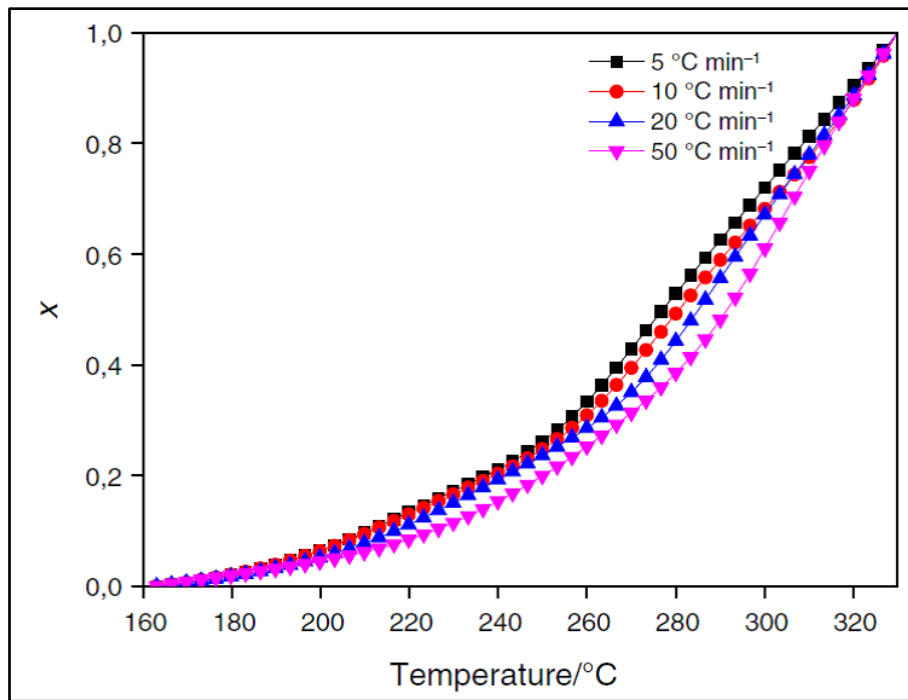


Figure III-5 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe pour l'hémicellulose des grignons d'olives.

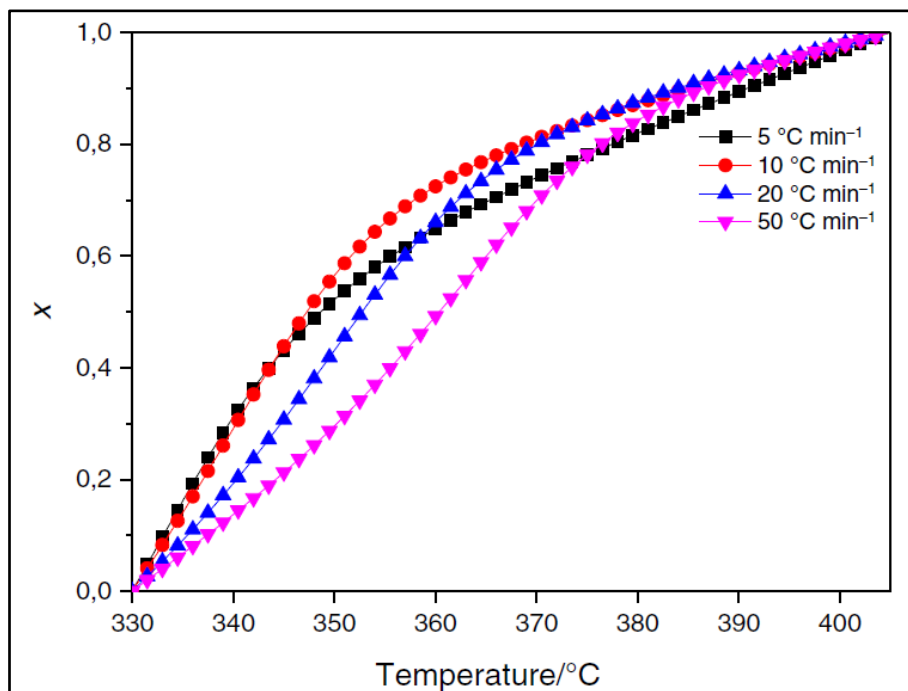


Figure III-6 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe pour la cellulose des grignons d'olives.

VII.2.1.1 Détermination de l'énergie d'activation

Les méthodes isoconversionnelles de Friedman (FR), d'Ozawa-Flynn-Wall (FWO) et de Vyazovkin (VYA) ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation pour des degrés de conversions compris entre 0.2-0.8 avec une croissance de 5%. On a essayé de tracer les meilleures droites et de calculer les coefficients R^2 de régression linéaire correspondants.

On a utilisé la méthode de Friedman (FR) pour calculer l'énergie d'activation pour différentes valeurs de degré de conversion en traçant le logarithme $\ln(dx/dt)$ en fonction de l'inverse de température ($1/T$) (équation 6). La méthode d'Ozawa-Flynn-Wall (FWO) utilise l'équation (13) en traçant $\ln(\beta)$ en fonction de $1/T$, les pentes des droites permettent de calculer l'énergie d'activation. Nous avons utilisé aussi la méthode de Vyazovkin (VYA) en traçant le logarithme $\ln(\beta/T^2)$ en fonction de $1/T$.

En utilisant ces trois méthodes isoconversionnelles, les valeurs des énergies d'activation obtenues avec un meilleur coefficient de corrélation supérieur à 0.9950 sont reportées dans le tableau III-4. La dépendance d'énergie d'activation avec le degré de conversion est représentés dans la figure III-7 et la figure III-8.

Tableau III-4 : Les énergies d'activation calculées par FR, FWO et VYA pour la pyrolyse de l'hémicellulose et la cellulose des grignons d'olives.

| Sample | Conversion x | Hemicellulose | | | Cellulose | | |
|--------|--------------|------------------------|-------------------|------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| | | E _a /KJ/mol | | | E _a /KJ/mol | | |
| | | FR | OFW | VYA | FR | OFW | VYA |
| OMSW | 0.2 | 177.32 | 163.01 | 143.81 | 245.85 | 207.41 | 208.24 |
| | 0.25 | 180.42 | 163.84 | 146.85 | 234.02 | 207.41 | 208.04 |
| | 0.3 | 164.2 | 164.51 | 147.56 | 243.45 | 209 | 209.5 |
| | 0.35 | 173.5 | 168.08 | 151.07 | 234.92 | 209 | 209.55 |
| | 0.4 | 178.41 | 168.07 | 150.98 | 214.73 | 209 | 209.53 |
| | 0.45 | 160.74 | 165.47 | 148.4 | 213.28 | 210.59 | 211.24 |
| | 0.5 | 175.08 | 167.45 | 150.19 | 252.41 | 210.59 | 211.38 |
| | 0.55 | 168.82 | 167.45 | 150.27 | 256.02 | 212.15 | 213.19 |
| | 0.6 | 181.60 | 167.45 | 150.87 | 249.78 | 212.15 | 213.86 |
| | 0.65 | 181.23 | 167.45 | 150.83 | 256.25 | 212.15 | 216.03 |
| | 0.7 | 183.98 | 169.45 | 154.38 | 215.77 | 213.67 | 216.58 |
| | 0.75 | 183.89 | 169.45 | 153.01 | 216 | 213.67 | 217.28 |
| | 0.8 | 178.96 | 169.45 | 153.08 | 232.64 | 215.21 | 218.34 |
| | Mean | 176.01 ± 7 | 167.01 ± 2 | 150.1 ± 3 | 235.78 ± 16 | 210.92 ± 2 | 212.52 ± 4 |

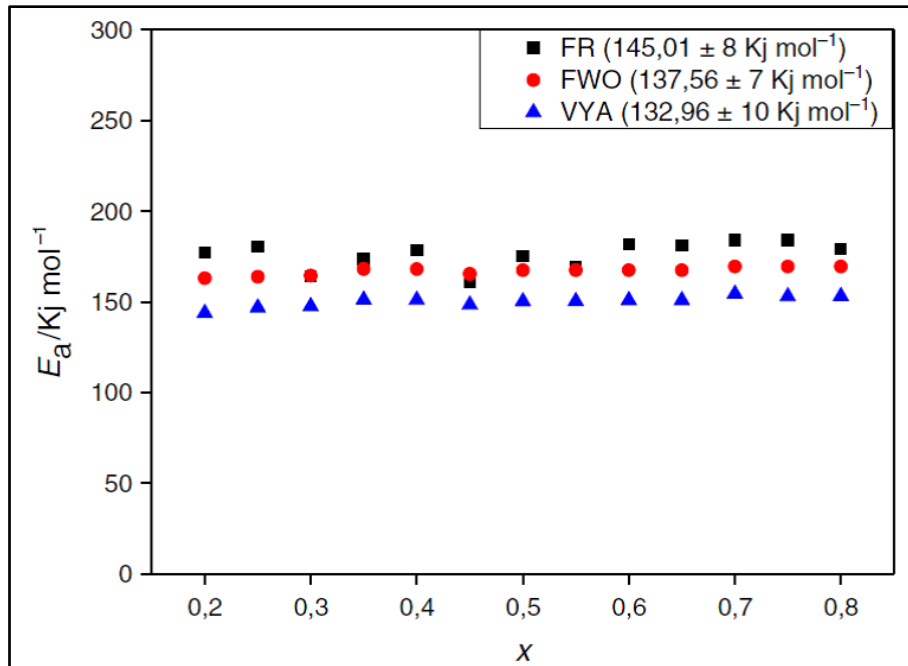


Figure III-7 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de l'hémicellulose des grignons d'olives.

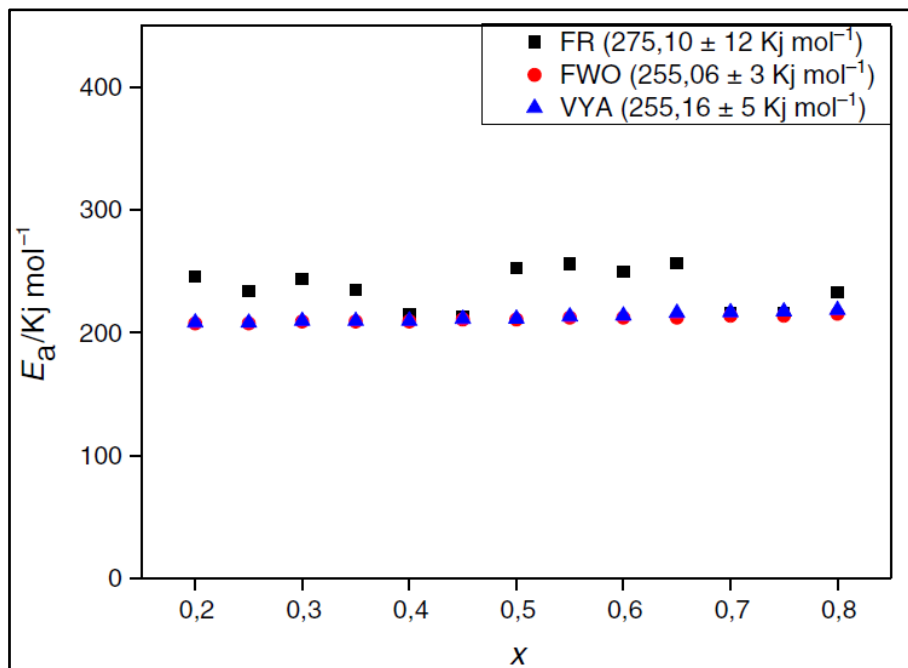


Figure III-8 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de la cellulose des grignons d'olives.

En utilisant la méthode de Friedman (FR), qui est la plus précise, nous trouvons des valeurs moyennes de 176 kJ/mol pour l'hémicellulose et 235.78 kJ/mol pour la cellulose dans l'intervalle de conversion 0.2-0.8. La méthode de FWO et VYA donnent des valeurs de 167.01 kJ/mol, 210.92 kJ/mol et de 150.1 kJ/mol et 212.52 kJ/mol pour l'hémicellulose et la cellulose respectivement. On remarque que les trois méthodes donnent presque la même évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion.

D'après la figure III-7 et la figure III-8, on constate que l'énergie d'activation semble constante pour l'hémicellulose et la cellulose dans une large gamme de degré de conversion. Ceci montre que la dégradation de l'hémicellulose et la cellulose se fait en une seule étape ce qui veut dire que la dégradation des grignons d'olives se fait en deux étapes successives. On remarque que les méthodes de FWO et VYA donnent presque la même valeur et la méthode de FR donne une valeur moyenne supérieure que les autres. Cette différence des énergies d'activation peut être causée par l'erreur d'intégration des équations utilisées dans les méthodes de FWO et VYA, alors que la méthode de Friedman (FR) utilise des valeurs de vitesse instantanées et elle est sensible au bruit des expériences.

VII.2.1.2 Détermination de la loi cinétique

VII.2.1.2.1 Méthode de Coats-Redfern

La méthode de Coats-Redfern a été utilisée pour déterminer la loi cinétique de la dégradation de la cellulose et l'hémicellulose des grignons d'olives. On a essayé de traiter les données de la figure III-5 et la figure III-6 en utilisant l'équation (19), c'est-à-dire en représentant graphiquement $\ln(g(x)/T^2)$ en fonction de $1/T$ pour les différents mécanismes cités dans le tableau III-1 dans la gamme de degré de conversion 0.2-0.8. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-5 et le tableau III-6.

Le choix entre les différents mécanismes peut se faire en comparant les valeurs des énergies d'activations calculées par la méthode de Coats-Redfern et les valeurs des énergies d'activations calculées par les méthodes isoconversionnelles en prenant en considération la valeur d'énergie d'activation qui a un meilleur coefficient de corrélation et le meilleur coefficient de corrélation R^2 sera choisi comme mécanisme mais à confirmer par la méthode de Criado. D'après les tableaux ci-dessous, on constate que le mécanisme de dégradation de l'hémicellulose des grignons d'olives est **F1** tandis que celui de la cellulose est **F2**, avec des énergies d'activation de 160 kJ/mol pour l'hémicellulose et 218 kJ/mol pour la cellulose.

Tableau III-5 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de l'hémicellulose des grignons d'olives à 10°C/min.

| Modèle | Energie d'activation (KJ/mol) | Coefficient de corrélation |
|--------|-------------------------------|----------------------------|
| D1 | 180 | 0.9519 |
| D2 | 182 | 0.9602 |
| D3 | 201 | 0.9354 |
| D4 | 194 | 0.9615 |
| P2 | 73 | 0.8612 |
| P3 | 90 | 0.6467 |
| P4 | 47 | 0.7001 |
| R2 | 147 | 0.9523 |
| R3 | 149 | 0.9566 |
| F1 | 160 | 0.9630 |
| F2 | 187 | 0.9385 |
| F3 | 191 | 0.8872 |
| A2 | 128 | 0.9304 |
| A3 | 148 | 0.8495 |
| A4 | 91 | 0.5857 |

Tableau III-6 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de la cellulose des grignons d'olives à 10°C/min.

| Modèle | Energie d'activation (KJ/mol) | Coefficient de corrélation |
|--------|-------------------------------|----------------------------|
| D1 | 200 | 0.8600 |
| D2 | 193 | 0.8899 |
| D3 | 203 | 0.9266 |
| D4 | 190 | 0.9031 |
| P2 | 31 | 0.7686 |
| P3 | 15 | 0.6630 |
| P4 | 11 | 0.4989 |
| R2 | 177 | 0.8966 |
| R3 | 180 | 0.9159 |
| F1 | 205 | 0.9488 |
| F2 | 218 | 0.9786 |
| F3 | 240 | 0.9623 |
| A2 | 161 | 0.9333 |
| A3 | 153 | 0.9105 |
| A4 | 149 | 0.8755 |

VII.2.1.2.2 Méthode de Criado

En se basant sur la méthode de Criado, on a tracé les courbes maitresses en utilisant l'équation (20) pour les différents mécanismes regroupés dans le tableau III-1. La figure III-9 et la figure III-10 montrent les courbes maitresses de $Z(x)/Z(0,5)$ et la courbe expérimentale de l'hémicellulose et la cellulose des grignons d'olives à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

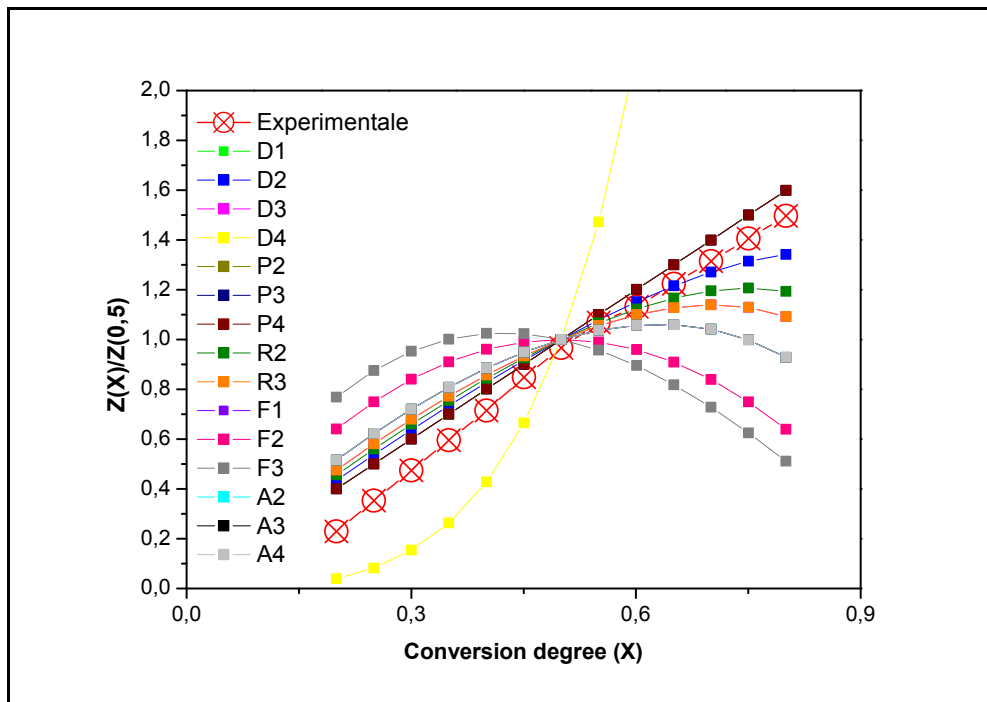


Figure III-9 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à 10 °C/min relative à la dégradation de l'hémicellulose des grignons d'olives.

La comparaison des courbes maitresses et la courbe expérimentale indique que le modèle cinétique le plus probable pour la dégradation de l'hémicellulose des grignons d'olives est le mécanisme ; **réaction d'ordre F1**. En revanche pour la dégradation de la cellulose des grignons d'olive, le modèle le plus probable est le mécanisme ; **réaction d'ordre F2**. Ces résultats sont en conformité avec les résultats précédents obtenus en utilisant la méthode de Coats-Redfern.

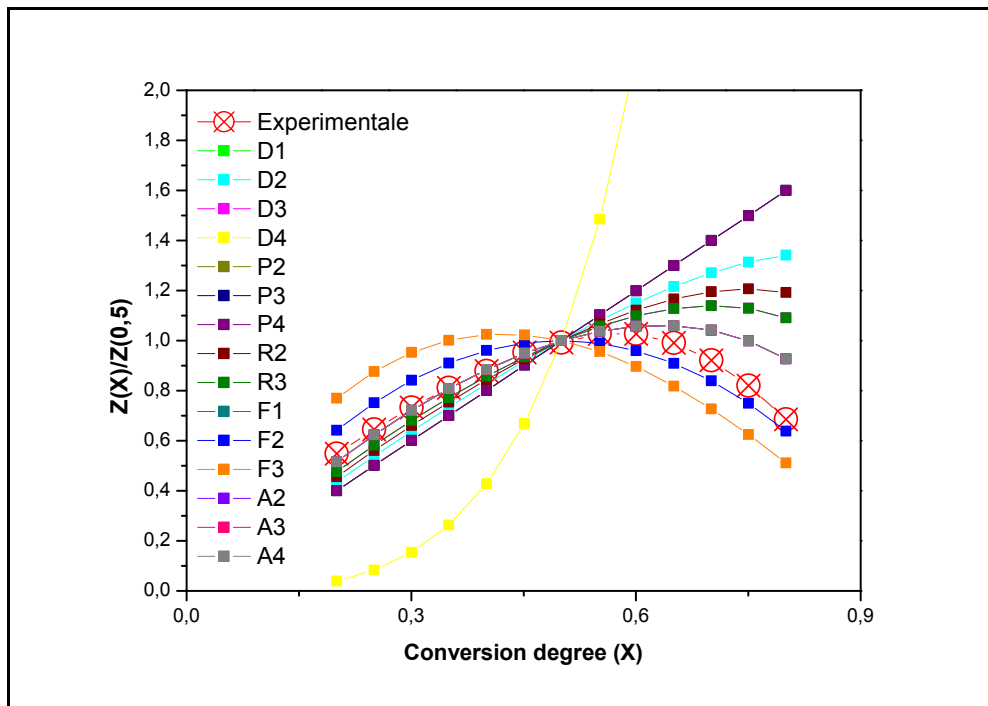


Figure III-10 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à 10°C/min relative à la dégradation de la cellulose des grignons d'olives.

VII.2.2 Pyrolyse des margines

Sur les figures III-11 et III-12 sont représentés les résultats de l'évolution du degré de conversion de l'hémicellulose et la cellulose des margines en fonction de la température. Les courbes ont été obtenues dans le domaine de température de 100-300°C pour l'hémicellulose et de 250-420°C pour la cellulose, pour des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50°C/min.

D'après les figures, on constate que le degré de conversion x augmente en fonction de la température pour les deux intervalles de températures qui correspondent à la dégradation de la matière organique des margines (hémicellulose et cellulose des margines).

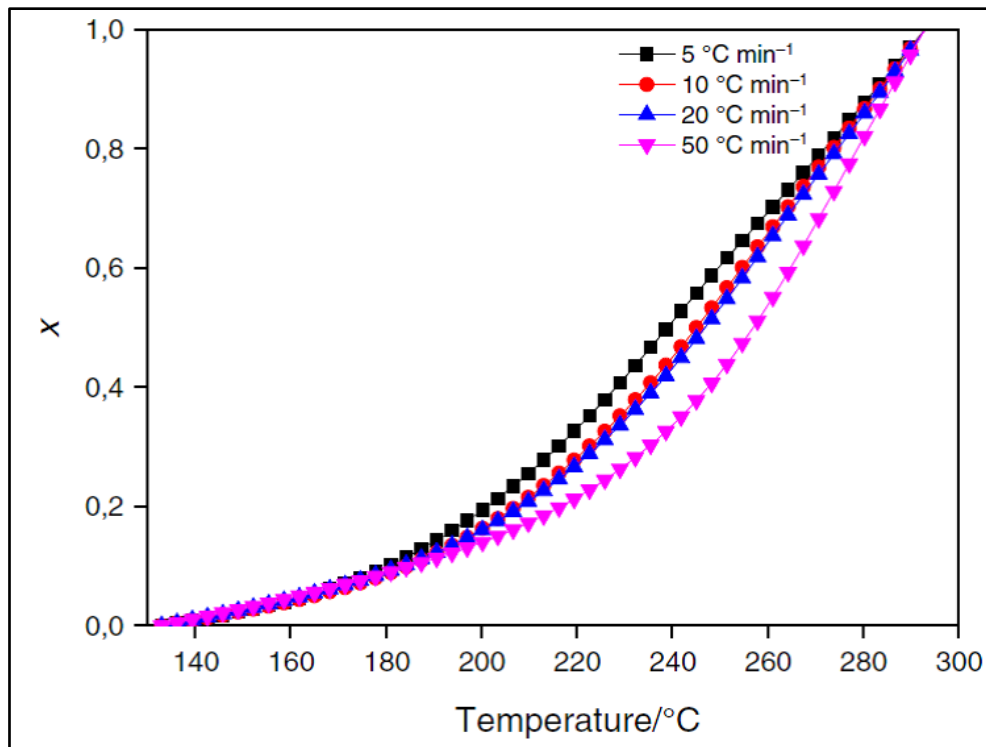


Figure III-11 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe pour l'hémicellulose des margines.

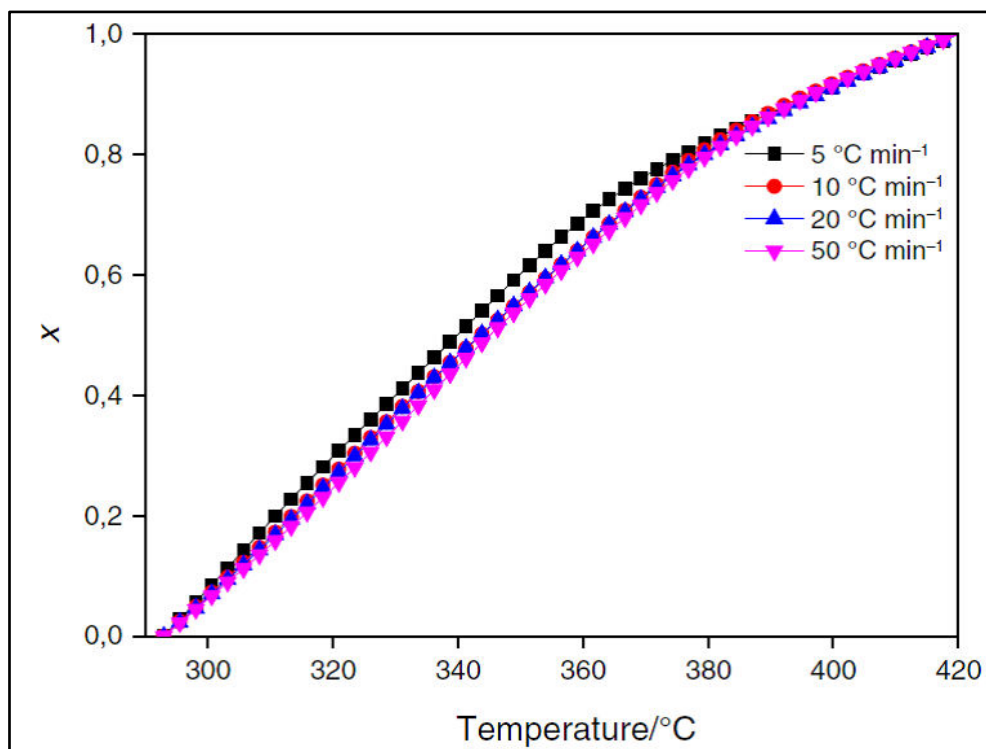


Figure III-12 : Evolution du degré de conversion x en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe pour la cellulose des margines.

VII.2.2.1 Détermination de l'énergie d'activation

Comme dans le cas des grignons d'olives, la méthode différentielle de Friedman a été utilisée pour traiter les données de la figure III-11 et la figure III-12. On a utilisé l'équation (6) pour déterminer les valeurs de l'énergie d'activation en traçant $\ln(dx/dt)$ en fonction de $1/T$ pour chaque degré de conversion. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-7. Les valeurs moyennes des énergies d'activation sont égales à 145.01 kJ/mol et 275.1 kJ/mol pour l'hémicellulose et la cellulose des margines respectivement.

Pour la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall on a trouvé des valeurs moyennes des énergies d'activation de 137.56 kJ/mol pour l'hémicellulose et de 255.06 kJ/mol pour la cellulose des margines. Enfin l'application de la méthode de Vyazovkin permet également de calculer les énergies d'activations pour différentes valeurs de conversion. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-7. Les valeurs moyennes des énergies d'activation sont égales à 132.96 kJ/mol pour l'hémicellulose et de 255.16 kJ/mol pour la cellulose des margines.

Tableau III-7 : Les énergies d'activation calculées par FR, FWO et VYA pour la pyrolyse de l'hémicellulose et la cellulose des margines.

| Sample | Conversion x | Hemicellulose | | | Cellulose | | |
|--------|-----------------|------------------------|-------------------|--------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| | | E _a /KJ/mol | | | E _a /KJ/mol | | |
| | | FR | OFW | VYA | FR | OFW | VYA |
| COMWW | 0.2 | 131 | 125.24 | 122.34 | 283.64 | 251.69 | 251.59 |
| | 0.25 | 140.17 | 128.81 | 125.88 | 281.53 | 258.08 | 258.63 |
| | 0.3 | 139.98 | 135.44 | 112.97 | 286.5 | 258.69 | 259.49 |
| | 0.35 | 140.51 | 132.53 | 122.39 | 274.66 | 254.12 | 254.78 |
| | 0.4 | 141.53 | 131.60 | 128.98 | 274.52 | 254.08 | 254.95 |
| | 0.45 | 149.5 | 129.77 | 127.05 | 292.32 | 254.08 | 242.85 |
| | 0.5 | 148.49 | 141.27 | 138.7 | 272.5 | 254.67 | 256.08 |
| | 0.55 | 144.29 | 142.89 | 140.56 | 279.09 | 260.55 | 262.25 |
| | 0.6 | 147.85 | 141.00 | 138.33 | 268.27 | 254.53 | 256.31 |
| | 0.65 | 139.2 | 146.75 | 144.57 | 255.65 | 254.67 | 256.03 |
| | 0.7 | 155 | 146.75 | 144.83 | 247.54 | 254.79 | 256.85 |
| | 0.75 | 160.7 | 147.13 | 145.16 | 276.48 | 254.20 | 255.74 |
| 0.8 | 146.92 | 139.11 | 136.69 | 283.64 | 252.69 | 251.59 | |
| | Mean | 145.01 ± 8 | 137.56 ± 7 | 132.96 ± 10 | 275.1 ± 12 | 255.06 ± 3 | 255.16 ± 5 |

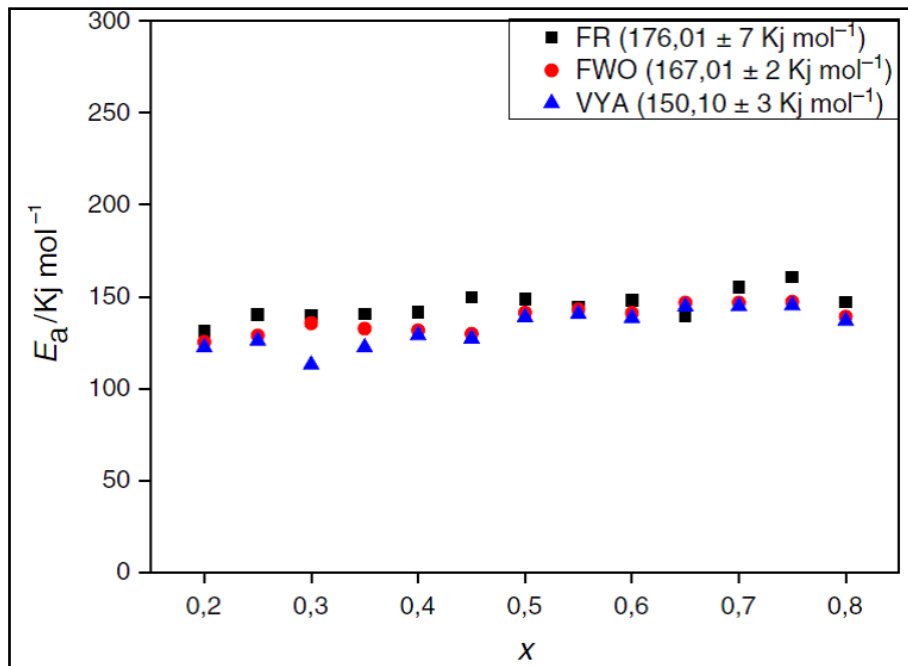


Figure III-13 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de l'hémicellulose des margines.

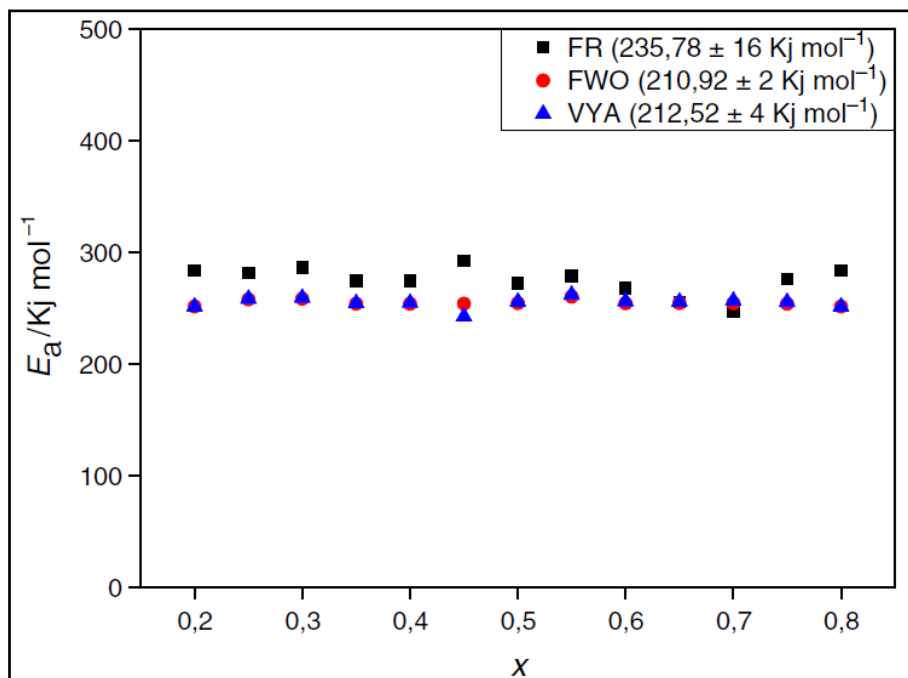


Figure III-14 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion lors de la pyrolyse de la cellulose des margines.

Le tableau III-7 montre que les valeurs moyennes des énergies d'activation sont de l'ordre de 132.96-145.01 kJ/mol pour l'hémicellulose des margines et de l'ordre de 255-275.1 kJ/mol pour la cellulose des margines. Les figures III-13 et III-14 représentent l'évolution de l'énergie d'activation avec le degré de conversion pour la cellulose et l'hémicellulose des margines en se basant sur les résultats des trois méthodes isoconversionnelles. On remarque que les trois méthodes utilisées nous donnent des valeurs d'énergie d'activation voisines et presque constantes dans la gamme du degré de conversion. On peut noter également que l'évolution de l'énergie d'activation avec le degré de conversion présente presque la même allure. Ceci suggère que la dégradation thermique de ces matériaux se fait en une seule étape pour la cellulose et l'hémicellulose ce qui veut dire que la dégradation des margines se fait en deux étapes.

VII.2.2.2 Détermination de la loi cinétique

VII.2.2.2.1 Méthode de Coats-Redfern

Dans le cadre de la détermination de la loi cinétique qui nous permet de décrire la dégradation thermique des margines, la méthode de Coats-Redfern a été appliquée pour déterminer la fonction $f(x)$. en utilisant l'équation (19), l'énergie d'activation pour chaque fonction $f(x)$ (tableau III-1) peut être calculée à partir du graphe $\ln(g(x)/T^2)=f(1/T)$ à une vitesse de chauffe constante.

Dans ce cadre, nous avons utilisé les mêmes valeurs du degré de conversion ($x=0.2-0.8$). Les tableaux III-8 et III-9 regroupe les valeurs des coefficients de régression linéaire à une vitesse de chauffe qui est égale à 10°C/min pour l'hémicellulose et la cellulose des margines.

Le choix entre les différents mécanismes peut se faire en comparant les valeurs des énergies d'activation obtenues et les valeurs des énergies d'activation obtenues par les méthodes de FR, FWO et VYA. L'énergie d'activation qui est une valeur proche de celle des méthodes isoconversionnelles et qui a un meilleur coefficient de corrélation sera prise en considération.

Tableau III-8 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de l'hémicellulose des margines à 10°C/min.

| Modèle | Energie d'activation (KJ/mol) | Coefficient de corrélation |
|--------|-------------------------------|----------------------------|
| D1 | 140 | 0.9870 |
| D2 | 149 | 0.9724 |
| D3 | 152 | 0.9785 |
| D4 | 147 | 0.9749 |
| P2 | 21 | 0.8965 |
| P3 | 17 | 0.7248 |
| P4 | 13 | 0.1679 |
| R2 | 117 | 0.9678 |
| R3 | 128 | 0.9716 |
| F1 | 129 | 0.9755 |
| F2 | 131 | 0.9506 |
| F3 | 130 | 0.8996 |
| A2 | 120 | 0.9556 |
| A3 | 118 | 0.9039 |
| A4 | 109 | 0.7194 |

Tableau III-9 : Exploitation par la méthode de Coats-Redfern de la dégradation de la cellulose des margines à 10°C/min.

| Modèle | Energie d'activation (KJ/mol) | Coefficient de corrélation |
|--------|-------------------------------|----------------------------|
| D1 | 167 | 0.8749 |
| D2 | 172 | 0.9041 |
| D3 | 177 | 0.9359 |
| D4 | 173 | 0.9159 |
| P2 | 23 | 0.6725 |
| P3 | 20 | 0.3266 |
| P4 | 8 | 0.1874 |
| R2 | 251 | 0.8982 |
| R3 | 253 | 0.9172 |
| F1 | 235 | 0.9463 |
| F2 | 270 | 0.9537 |
| F3 | 281 | 0.9206 |
| A2 | 134 | 0.9094 |
| A3 | 129 | 0.8274 |
| A4 | 115 | 0.6197 |

Le choix entre les différents mécanismes peut se faire en comparant entre les coefficients de corrélation, le meilleur coefficient de corrélation R^2 sera choisi comme mécanisme mais à confirmer par la méthode de Criado. D'après les tableaux ci-dessus, on constate que le mécanisme de dégradation de l'hémicellulose des margines est **D1** tandis que celui de la cellulose est **F2**, avec des énergies d'activation de 140 kJ/mol et 270 kJ/mol pour l'hémicellulose et la cellulose respectivement.

VII.2.2.2.2 Méthode de Criado

En se basant sur la méthode de Criado, on a tracé les courbes maitresses en utilisant l'équation (20) pour les différents mécanismes regroupés dans le tableau III-1. La figure III-15 et la figure III-16 montrent les courbes maitresses de $Z(x)/Z(0.5)$ et la courbe expérimentale de l'hémicellulose et la cellulose des margines à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

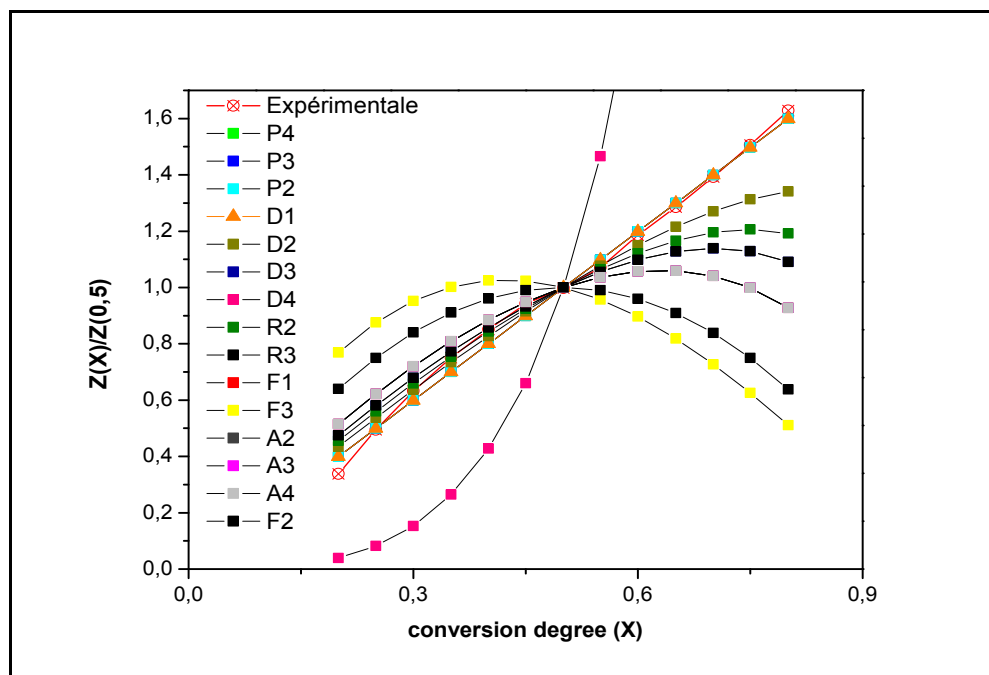


Figure III-15 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ relative à la dégradation de l'hémicellulose des margines.

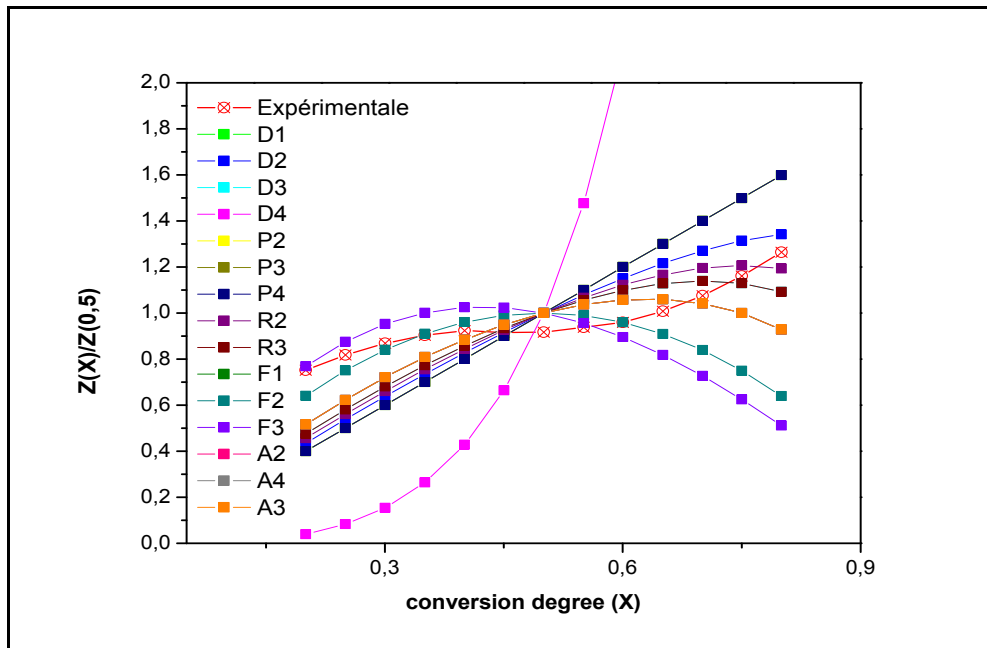


Figure III-16 : Courbes maitresses des différents mécanismes et la courbe expérimentale effectuée à 10°C/min relative à la dégradation de la cellulose des margines.

La comparaison des courbes maitresses et la courbe expérimentale indique que le modèle cinétique le plus probable pour la dégradation de l'hémicellulose des margines est le mécanisme ; **Diffusion D1**, alors que pour la dégradation de la cellulose des margines est le mécanisme ; **Réaction d'ordre F2**. Ces résultats sont en conformité avec les résultats précédents obtenus en utilisant la méthode de Coats-Redfern.

En comparaison avec les résultats d'autres travaux [38-41] sur d'autres types de grignons d'olives qui se dégradent en deux étapes, les valeurs des énergies d'activation obtenues sont égales à 153-162 kJ/mol pour l'hémicellulose et 204-215 kJ/mol pour la cellulose. D'autres chercheurs ont montré dans leurs travaux des valeurs de moyenne 165 kJ/mol pour l'hémicellulose et 219 kJ/mol pour la cellulose. Jaakko Jauhiainen et al [69], ont travaillé sur la pyrolyse des déchets des huileries, ils ont eu des valeurs de 181,8 kJ/mol dans la première étape (holocellulose) et 69.4 kJ/mol dans la deuxième étape (lignine).

Des chercheurs ont travaillé sur d'autres types de biomasse de nature hémicellulosique, certains [60] ont trouvé des valeurs de 334 kJ/mol à 3°C/min, 188 kJ/mol à 5°C/min et 129.4 kJ/mol à 8°C/min, d'autres [65] ont trouvé 148.5 kJ/mol et 169.15 kJ/min. D'autres [56] ont travaillé sur des biomasses composées de cellulose, hémicellulose et lignine, ils ont trouvé des valeurs des énergies d'activation égale à 127.57 kJ/mol en utilisant la

méthode de KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) et de 130 kJ/mol en utilisant la méthode de FWO (Ozawa-Flynn-Wall).

Cette différence peut être due; aux conditions opératoires utilisées (vitesse de chauffe, débit de gaz, masse initiale, ...etc.), ou aux méthodes utilisées dans le but de déterminer les paramètres cinétiques, ou encore aux types de la biomasse ainsi que sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine.

Le modèle cinétique est une description théorique et mathématique de ce qui se passe expérimentalement. Dans les réactions de décomposition thermique d'un matériau solide, un modèle peut décrire le type des réactions de particules et traduit ça d'une manière mathématique. A l'échelle des travaux de recherche, on ne trouve pas assez de résultats sur les mécanismes de décomposition de la biomasse, ceux qu'on a eu sont des hypothèses sur le mécanisme de dégradation thermiques des margines et des grignons d'olives, dans notre étude on a essayé d'étudier chaque composant, cela veut dire qu'on a déterminé le mécanisme de décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose de chaque échantillon. Plusieurs chercheurs dans leurs travaux [71, 72], ont conclu que la méthode de Coats-Redfern n'a pas une telle fiabilité, surtout lorsqu'on parle de la détermination de l'énergie d'activation. Dans notre cas d'étude, on a utilisé les deux méthodes, celle de Coats-Redfern et celle de Criado. Cette dernière est basée sur la comparaison entre les courbes théoriques et la courbe expérimentale et elle nous donne des résultats plus fiables que celle de Coats-Redfern.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les comportements thermiques des margines et des grignons d'olives. Les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique montrent que :

- La décomposition thermique des grignons d'olives et des margines se fait en trois étapes qui sont ; le séchage, la dévolatilisation suivie d'une légère dévolatilisation. La perte de masse en première étape est de 3.4% pour les margines et 8% pour les grignons d'olives.
- La dégradation thermique commence à 150°C pour les margines et à 163°C pour les grignons d'olives. La dévolatilisation finit tôt pour les margines à 294°C alors qu'elle est de 329°C pour les grignons d'olives. Cette différence est liée à la composition de ces derniers qui sont riches en cellulose.
- La perte de masse après la pyrolyse est de 57.8% et 46.2% pour les grignons d'olives et les margines respectivement.
- Les courbes de DTG, nous montrent que les deux matériaux (échantillons) diffèrent dans leurs comportements thermiques de décomposition. La masse résiduaire obtenue après 850°C est d'environ 21.5% et 35.6% de la masse initiale pour les grignons et les margines respectivement.

Le traitement des résultats expérimentaux par différentes méthodes cinétiques nous a permis de déterminer les énergies d'activation et de donner quelques premières hypothèses sur le mécanisme de décomposition de ces deux échantillons.

- Les valeurs des énergies d'activation obtenues pour la décomposition de la matière organique des grignons d'olives est de 150-176 kJ/mol et 133-145 kJ/mol pour l'hémicellulose des grignons d'olives et des margines respectivement. Et elle est de 210.5-235.7 kJ/mol et 255-275 kJ/mol pour la cellulose des grignons d'olives et des margines. Cette différence d'énergie d'activation nous montre les caractéristiques de la décomposition thermique des grignons d'olives et des margines, elle nous montre la complexité physico-chimique de la transformation de la dégradation thermique de ces matériaux.
- Selon les méthodes de Coats-Redfern et Criado, la loi cinétique qui décrit mieux la dégradation de la cellulose des margines et des grignons est la réaction d'ordre **F2**, alors que la dégradation de l'hémicellulose, elle est la diffusion **D1** pour les margines et **F2** pour la cellulose des grignons d'olives.

IX. Références Bibliographiques

- [1] S. Haman, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy convers. Mang*, 2006, 45, pp 716-731.
- [2] A. E. Putum, B. B. Uzun et al, bio-oil from olive oil industry wastes : pyrolysis of olive residue under different conditions, *Fuel Process. Techn*, 2005, 87, pp 25-32.
- [3] N. Grioui, K. Halouani et al, Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere, *Thermochimica Acta*, 2006, 440, pp 23-30.
- [4] S. Sensoz, D. Angin, Pyrolysi of sunflower (*Charthamus tinctorius*) seed press cake part 1. The effect of pyrolysis parameters on the product yields, *Bioresour. Technol*, 2008, 99 (13), pp 5492-5497.
- [5] S. Ceylan, T. Yildiray, Pyrolysis kinetics of Hazulnat husk using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 2014, 156, pp 182-188.
- [6] JE. White et al, Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *J. Anal Appl Pyrolysis*, 2011, 91(1), pp 1-33.
- [7] J. A. Caballero et al, Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1997, 44, pp 75-88.
- [8] J. Jauhiainen et al, Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste, *J. Anal. App. Pyrolysis*, 2004, 72, pp 9-15.
- [9] C. Gai et al, The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions, *Bioresource Technology*, 2013, 127, pp 298-305.
- [10] R. E. Lyon, An integral method on non-isothermal Kinetic Analysis, Office of Aviation Reserarch, Washington, D. C, Final rapport, 1996.
- [11] L. Sorum et al, Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel*, 2001, 80, pp 1217-1227.
- [12] N. Sbirrazzuoli et al, Isothermal and non-isothermal kinetics when mechanistic information available, *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, Vol 56, pp 783-792.
- [13] D. Chunjian et al, Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications, *Solid state sciences*, 2009, 11, pp 1375-1379.
- [14] T. Vega-Lizama et al, Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degee of soy biodiesel, *Fuel*, 2015, 156, pp 158-162.
- [15] Y. Haoran et al, Influences of copper on the pyrolysis process of demineralized wood dust throught thermogravimetric and Py-GC/MS analysis, *Journal of Analytical and Apllied Pyrolysis*, 2015, 112, pp 325-332.

- [16] N. Sbirrazzuoli, analyse isoconversionnelle non-linéaire (AINL) et mécanismes réactionnels, chimie des matériaux organiques et métalliques (C. M. O. M), faculté des sciences-parc Valrose-Nice.
- [17] M. J. Starink, the determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, Materials Research group, school of engineering sciences, university of Southampton, S017 1BJ, UK
- [18] T. Ozawa, Applicability of friedman plot, Journal of thermal analysis, 1986, Vol 31, pp 547-551.
- [19] G. Junmeng, Y. Chen, Iterative linear integral isoconversional method : theory and application, Bioresource technology, 2012, 103, pp 309-312.
- [20] P. Rousset et al, Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique, Ann. For. Sci, 2006, 63, pp 213-229.
- [21] R. Vijeux et al, Modèle thermochimique bidimensionnel de la pyrolyse de la biomasse, Revue des Energies Renouvelables, 2007, Vol. 10 N°3, pp 445-450.
- [22] N. Sbirrazzuoli et al, Integral, differential and advanced isoconversional methods complex mechanism and isothermal predicted conversion-time curves, Chemometrics and intelligent laboratory systems, 2009, 96, pp 219-226.
- [23] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, L. Elegant, Thermochem. Acta, 1997, 293, pp 25-37.
- [24] S. Vyazovkin, D. Dollimore, J. Chem. Int. Comput. Sci, 1996, 36, pp 42-45.
- [25] H. Friedman, J. Polym. Sci, Part C, 1964, 6, pp 183-195.
- [26] J. Flynn, L. A. Wall, polym. Lett, 1966, 4, pp 323-328.
- [27] T. Ozawa, B. Chem. Soc. Jpn, 1965, 38, pp 1881-1886.
- [28] H. E. Kissinger, Anal. Chem, 1957, 29, pp 1702-1706.
- [29] T. Akahira, T. Sunose, Sci.Tech, 1971, 16, pp 22-31.
- [30] JH. Flynn et al, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J Polym Sci, Part C:Polym Lett, 1996, 4(5), pp 323-328.
- [31] JH. Flynn et al, General treatment of the thermogravimetry of polymers. J Res Nat Bur Stand, 1966, 70(6), pp 487-523.
- [32] T. Ozawa, a new method of analyzing thermogravimetric data, Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38(11), pp 1881-1886.
- [33] S. Vyazovkin et al, Transformation of degree of conversion against temperature into degree of conversion against time kinetic data, Russ J Phys Chem, 1988, 62, pp 1525.

- [34] S. Vyazovkin et al, Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. *Anal Chim Acta*, 1997, 355(2), pp 175-180.
- [35] E. Leroy, these de Doctorat, INSA Lyon, France, 2000.
- [36] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature*, 1964, 201, pp 68-69.
- [37] J. M. Criado, *Thermochim, Acta*, 1978, 24, pp 186-189.
- [38] A. Ounas et al, Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse : Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis, *Bioressource Tachnology*, 2011, 102, pp 11234-11238.
- [39] A. Aboulkas, K. El Harfi et al, Non-isothermal kinetic studies on co-processing of olive residue and polypropylene, *Energy Conversion and Management*, 2008, 49, pp 3666-3671.
- [40] A. Aboulkas, K. El Harfi et al, Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry, *Fuel Processing Technology*, 2009, 90, pp 722-728.
- [41] A. Aboulkas, K. El Harfi et al, Pyrolysis of olive residue/low density polyethylene mixture: Part I Thermogravimetric kinetics, *Journal of fuel chemistry and technology*, 2008, volume 36, issue 6.
- [42] A. Chouchene et al, Thermal degradation of olive solid waste : influence of particle size and oxygen concentration, *Resources, Conversion and Recycling*, 2010, 54, pp 271-277.
- [43] U. Ozveren et al, Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry, *Biomass and Bioenergy*, 2013, 58, pp 168-179.
- [44] A. Chouchene et al, Energetic valorization of olive mill wastewater impregnated on low cost absorbent sawdust versus olive solid waste, *Energy*, 2012, 39, pp 74-81.
- [45] P. Brachi et al, Isoconversional kinetic analysis of olive pomace decomposition under torrefaction operating conditions, *Fuel processing Technology*, 2015, 130, pp 147-154.
- [46] C. Di Blasi, Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, 34, pp 47-90.
- [47] C. Ghabi et al, modélisation et simulation numérique de la pyrolyse du noyau d'olive, *Afrique science*, 2006, 02(2), pp 142-162.
- [48] S. Vitolo et al, treatment of olive oil industry waste, *Bioressources Technology*, 67, pp 129-137.
- [49] M. Carrier et al, Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *biomass and bioenergy*, 2011, 35, pp 298-307.
- [50] R. Font, M.D. Rey, Kinetics of olive oil pyrolysis, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2013, 103, pp 181-188.

- [51] M. Paini et al, Microencapsulation of phenolic compounds from olive pomace using spray drying : a study of operative parameters, Food science and technology, 2015, 62, pp 177-186.
- [52] O. Francioso et al, TG-DTA, DRIFT and NMR characterization of humic-like fractions from olive wastes and amended soil, Journal of Hazardous Materials, 2007, 149, pp 408-417.
- [53] X. Yiliang, C. Baoliang, investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis, Bioresource Technology, 2013, 146, pp 485-493.
- [54] M. Lajili et al, Physico-chemical properties and thermal degradation characteristics of agropellets from olive mill by-products/sawdust blends, Fuel Processing Technology, 2014, 126, pp 215-221.
- [55] G. Chao et al, the kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions, Bioresource technology, 2013, 127, pp 298-305.
- [56] S. Ceylan, Y. Topcu, Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis, Bioresource Technology, 2014, 156, pp 182-188.
- [57] H. Zhou et al, The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on TGA curves, Thermochimica Acta, 2013, 566, pp 36-43.
- [58] P. Luangkiattikhun et al, Non-isothermal analysis of oil-palm solid wastes, Bioresource Technology, 2008, 99, pp 986-997.
- [59] T. Vega-Lizama et al, Thermogravimetric analysis as a rapid and sample method to determine the degradation degree of soy biodiesel, Fuel, 2015, 156, pp 158-162.
- [60] K. Kwang-Hyun et al, Analysis of thermal degradation kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut shell and PET using TGA, Energy conversion and management, 2014, 86, pp 154-164.
- [61] N. Grioui et al, Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere, Thermochimica Acta, 2006, 440, pp 23-30.
- [62] Z. Guangyong et al, Study of cellulose pyrolysis using an in situ visualization technique and thermogravimetric analyzer, Journal of Anal and App Pyrolysis, 2012, 94, pp 126-130.
- [63] Ewa Rostek et B. Krzysztof, Thermogravimetric biomass to liquid processes, Journal of Kones powertrain and transport, 2011, vol 18, No 2.
- [64] H. Yuan et al, influences of copper on the pyrolysis process of demineralized wood dust through thermogravimetric and Py-GC/MS analysis, Jou of Anal and App pyrolysis, 2015, 112, pp 325-332.
- [65] Z. Chen et al, Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis, Bioresource Technology, 2015, 192, pp 441-450.

[66] A. Garcia-Maraver et al, Determination and comparison of combustion kinetics parameters of agricultural biomass from olive trees, *Renewable Energy*, 2015, 83, pp 897-904.

[67] G. John Reynolds et al, Pyrolysis decomposition kinetics of cellulose-Based materials by constant heating rate micropyrolysis, *Energy and Fuels*, 1997, 11, pp 88-97.

[68] O. Loannidou et al, a thermogravimetric model to predict yield product distribution in pyrolysis of agricultural biomass, *Catalysis today*, 2011, 167, pp 129-134.

[69] J. Jauhainen et al, Kinetics of pyrolysis and combustion of olive oil solid waste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, 72, pp 9-15.

[70] G. Blazquez Garcia et al, Characterisation and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste, *Fuel Processing Technology*, 2014, 126, pp 104-111.

[71] Y. Tonbul, K. Yurdakoc, thermogravimetric investigation of the dehydration kinetics of KSF, K10 and Turkish Bentonite, *Turk J. Chem*, 2001, 25, pp 333-339.

[72] R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. H. Abbasi, Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isotherma TGA, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2008, 18, pp 217-221.

Chapitre IV

Rendements et analyses des produits de pyrolyse des margines et grignons d'olives

I. Introduction

Le traitement thermochimique par la pyrolyse permet d'obtenir trois produits essentiels : les gaz non-condensables, le charbon et les huiles. Ces dernières obtenues de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives sont des mélanges complexes de plusieurs produits. Ces huiles peuvent être utilisées pour la production des carburants et des combustibles ou une matière première de l'industrie chimique. Toutefois, la valorisation est très limitée en raison de la composition chimique complexe de ces huiles qui apparait essentielle pour sa valorisation.

On a divisé ce chapitre en deux parties, la première partie est consacrée à l'étude de l'influence de la température finale et la vitesse de chauffe sur la distribution des produits liquides, solides et gazeux lors de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives. Alors que la deuxième partie sera consacrée à la présentation des résultats des analyses des huiles par différentes méthodes.

II. La pyrolyse des combustibles solides

La valorisation énergétique des combustibles solides nécessite l'utilisation d'une méthode thermochimique adéquate et parmi ces méthodes, on trouve la pyrolyse qui est une méthode convenable pour le traitement thermochimique de la biomasse et des combustibles solides en général. Le potentiel énergétique du solide dépend des processus de conversion de la matière organique en huile. D'après la littérature, on trouve beaucoup des travaux réalisés qui ont montré que les mécanismes de pyrolyse sont très complexes et ont essayé d'optimiser ces processus qui dépendent en réalité de plusieurs paramètres physico-chimiques. Ces derniers jouent un rôle très important dans les processus de pyrolyse et leur optimisation permet d'atteindre des rendements élevés et des huiles de bonne composition chimique.

II.1 Pyrolyse des produits issus de l'activité oléicole

Les facteurs opératoires tels que ; la vitesse de chauffe, la température finale de pyrolyse, le temps de séjour, la nature et le débit du gaz vecteur, la matrice minérale, la granulométrie et le mode de traitement (type de réacteurs), qui influencent sur la pyrolyse des déchets d'activités oléicoles (ainsi que d'autres types de biomasse telle ligno-cellulosique), ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche en vue d'établir les conditions optimales pour la réalisation de cette opération (pyrolyse) en vue de l'obtention de bons rendements en

huiles. D'après plusieurs travaux, il s'est avéré que les facteurs les plus importants qui influencent sur la pyrolyse sont la température finale et la vitesse de chauffe.

Plusieurs chercheurs [1-7], ont été intéressés par l'étude de l'influence de la température finale de la pyrolyse et la vitesse de chauffe sur les produits issus de l'activité oléicole (margines et grignons d'olives). Ces auteurs ont postulé que le rendement maximal d'huile a été obtenu à une température comprise entre 400 °C et 550 °C et avec une vitesse de chauffe qui varie entre 3 et 10 °C/min. Ils ont montré qu'en augmentant la température, le rendement de production des gaz CH₄, CO et H₂ augmentent. Alors que le rendement de CO₂ diminue en fonction de la température. D'autres auteurs [5, 6] ont montré que le rendement de C₂H₄ et C₂H₆ augmentent jusqu'à un maximum puis diminuent en fonction de la température. Ces résultats ont été interprétés par le fait que les réactions de craquage de l'huile et de conversion deviennent plus importantes quand la température augmente.

Certains auteurs [8], ont étudié l'influence de la température finale sur la pyrolyse des grignons d'olives sous différentes conditions. Ils ont montré que le rendement du degré de conversion augmente (de 67.6% à 72.5%) en fonction de la température (de 400°C à 700°C). le maximum des huiles a été trouvé à 500°C avec un rendement égal à 32.7%. Les huiles obtenues dans les conditions optimales ont été séparées en asphaltènes et maltènes. Ces derniers ont été fractionnés en trois fractions qui sont : la fraction aliphatique, aromatique et polaire. Avec un pourcentage de 34.6%, 27.5% et 38% pour les aliphatiques, aromatiques et polaires respectivement.

Zabaniotou et al [9], ont travaillé sur la pyrolyse des déchets des huileries (bagasse d'olive). Ils ont étudié l'effet de la vitesse de chauffe, la température finale de pyrolyse, la taille des particules et la vitesse de gaz (N₂) sur le rendement des produits de pyrolyse (huiles, charbon et gaz). Ils ont montré que quand la température augmente, les rendements des huiles et gaz non condensables augmentent, le maximum de rendement des huiles était de 30% entre 450°C et 550°C.

Sevgi Sensoz et al [10], ont trouvé que pour une vitesse de chauffe de 10°C/min. Le degré de conversion augmente de 61.9% à 69.4% quand la température augmente de 350°C à 550°C. Le rendement des huiles était de 34.4% à 500°C à 10°C/min, alors qu'il n'est que de 31% à 50°C/min. Ils ont montré que le rendement du charbon diminue en augmentant la température de 300°C à 600°C. Alors que le rendement des gaz non condensables augmente avec l'augmentation de la température. Ils ont conclu que la taille des particules n'a pas un

grand effet sur le rendement des huiles. Ces huiles ont été analysées par plusieurs méthodes et techniques telles que l'IR et la RMN¹H.

Minkova et al [11], ont travaillé sur la pyrolyse des déchets agricoles de type oléicoles, ils ont montré que la pyrolyse dans une atmosphère inerte (N₂) favorise la formation des composés aliphatiques et aromatiques. Autres chercheurs [12, 13], ont étudié l'influence de la matière minérale sur la pyrolyse des grignons d'olives. Ils ont montré que cette matière a des effets remarquables sur la composition des huiles produites ainsi que sur leurs rendements. Ils ont conclu que la matière minérale joue un rôle catalytique ce qui entraîne la diminution du rendement des huiles et l'augmentation des rendements des gaz. Cette influence a été expliquée par le fait que les minéraux catalysent le processus de dépolymérisation pour former un rendement haut de charbon ou bien un craquage des huiles ce qui diminue leurs rendements et entraîne la formation d'une quantité très importante d'Hydrogène. Ils ont fait une comparaison entre les huiles obtenues sans catalyseurs et avec catalyseurs, ils ont conclu que l'ajout des catalyseurs augmente le rendement de la fraction aliphatique avec un pourcentage très important.

II.2 Pyrolyse des produits issus de différents types de biomasse

Plusieurs recherches [14-24] ont été faites sur la pyrolyse de plusieurs types de biomasse d'origine agricole. Ces travaux ont montré que les rendements en gaz condensable, non condensable et en charbon différent d'un type de biomasse à un autre. En plus de la température de pyrolyse et la vitesse de chauffe qui influencent sur le rendement, la nature et la composition de la biomasse ont un effet remarquable sur le rendement des huiles et sur leur composition. Certains chercheurs ont utilisé la pyrolyse dans l'extraction des produits particuliers (tel que la production de furfural à partir de la pyrolyse la biomasse imprégnée par le Chlorure de Zinc "ZnCl₂" [22]), d'autres ont été focalisés sur la production d'autres produits qui peuvent être utilisés dans plusieurs domaines [15, 23].

A.E. Putun et al [25], ont travaillé sur la pyrolyse du tournesol (Sunflower bagasse), ils ont étudié l'influence de plusieurs paramètres sur le rendement des huiles et le charbon à différentes températures (300 – 700°C). Ils ont montré dans leurs recherches que le rendement maximal des huiles se situe entre 450 et 500 °C à une vitesse de chauffe de 7°C/min, avec un maximum de 37-38 %. Ils ont trouvé que le rendement du charbon diminue dans un intervalle de température de 300 à 700 °C, le rendement du charbon était de 26% à 300°C à une vitesse

de chauffe de 40 °C/min. l'analyse des huiles de pyrolyse a montré que ces huiles ont un caractère aliphatique, avec un pourcentage de 15%.

Ayhan Demirbas [26, 27], a travaillé sur l'influence de la température finale de la pyrolyse sur les produits de la pyrolyse des coquilles de noix [26] (four nut shell : Hazelnut shell, Almond shell, Walnut shell and Sunflower shell) et la pyrolyse du bois [27], il a montré qu'en augmentant la température de 200°C au 900°C, le rendement du charbon diminue, alors que le rendement des huiles augmente jusqu'un maximum et après diminue. Il a montré aussi que la quantité des composés organiques oxygénés diminue en augmentant la température ce qui aboutit à une valeur calorifique plus importante.

En utilisant les méthodes d'analyse, plusieurs chercheurs [11, 28, 29], ont montré que le type de traitement thermochimique influence sur la composition des huiles produites par la pyrolyse de la biomasse.

D'autres recherches [30-38] étaient focalisés sur l'influence de la température sur la composition des produits de la pyrolyse (Gaz, huile). Ils ont montré d'une part que les principaux gaz générés lors de la décomposition des différents types de biomasses sont le dioxyde de carbone, l'hydrogène, le monoxyde du carbone, le méthane et l'éthane et que les huiles obtenues par la pyrolyse contiennent essentiellement des aliphatiques. Le dioxyde de carbone (CO₂) est produit en grande quantité par rapport aux autres gaz. Ces proportions sont atteintes au bout de quelques secondes ou minutes à une température de 500°C. Le CO et CO₂ sont émis rapidement avant même l'atteinte de 500°C. D'autres types de biomasse ont émis l'hydrogène (H₂) à des températures élevées. Par conséquent, en faisant référence au profil pyrolytique, la formation de dioxyde du carbone (CO₂) et de monoxyde du carbone (CO) peut être liée aux pics à des températures de 300°C et de 350°C.

III. Résultats et Discussion

Les expériences de la pyrolyse ont été réalisées dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable, chauffé à l'aide d'un four tubulaire. Les grignons d'olives et les margines (une masse de 40g dans la nacelle) sont insérés dans le four. Les essais ont débuté par la purge avec de l'azote jusqu'à un débit qui varie entre 0.6 - 1 cm³/min) puis le four est chauffé de la température ambiante jusqu'à la température de pyrolyse désirée (400, 450, 500, 550 et 600°C) avec une vitesse de chauffe choisie (5, 10, 20 et 50°C/min).

III.1 Influence de la température

Pour comprendre l'influence de la température finale à laquelle est chauffée le matériau au cours de la pyrolyse, plusieurs expériences ont été réalisées dans le domaine de 400 à 600 °C à des vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50 °C/min pour les margines et les grignons d'olives.

L'effet de la température sur les produits de la pyrolyse des grignons d'olives et des margines est montré dans les figures de IV-1 au IV-6 et dans les tableaux IV-1 et IV-2. Pour chaque température et vitesse de chauffe, une reproductibilité des expériences a été obtenue pour trois essais.

Les figures IV-1 et IV-2 présentent le rendement des huiles de pyrolyse des margines et des grignons d'olives. Les résultats montrent que le rendement des huiles pour les deux échantillons augmente en fonction de la température jusqu'à un maximum à des températures de 450 °C pour les margines et de 500 °C pour les grignons d'olives. Après ces températures le rendement des huiles diminue. Le rendement du charbon (char) diminue lorsqu'on augmente la température avec un maximum à 400 °C et un minimum à 600°C pour les deux échantillons (figures IV-3 et IV-4). Concernant le rendement des gaz non-condensables, les figures IV-5 et IV-6, montrent que le rendement des gaz (+ les pertes) augmente généralement au fur et à mesure en augmentant la température de 400 °C à 600 °C (avec des diminutions entre 450-500 °C pour les grignons d'olives, et cela est dû aux grandes pertes qui ont été engendrées au cours des expériences). Les tableaux IV-1 et IV-2 représentent le degré de conversion en fonction de la température pour les margines et les grignons d'olives, les résultats montrent que le degré de conversion augmente en fonction de la température pour les deux échantillons.

L'analyse des résultats obtenus montre que :

- Le degré de conversion et le rendement de gaz augmentent au fur et à mesure que la température finale augmente et passe de 400 °C à 600 °C. En effet l'augmentation de la température favorise le craquage des vapeurs condensables et donc la formation de gaz.
- Le rendement des huiles de pyrolyse des margines et grignons d'olives évolue avec la température finale. Il augmente et passe par un maximum à T=450 °C pour les margines (COMWW) et à T=500 °C pour les grignons d'olives (OMSW). Des résultats similaires ont été obtenus sur la pyrolyse des grignons d'olives et autres types de biomasse issus des déchets

agricoles [1-4, 8, 9]. Le maximum des huiles est obtenu à des températures comprises entre 450 et 500 °C. Ces auteurs ont montré dans leurs travaux de recherche qu'une augmentation de température dans le domaine de température de 450-500 °C conduit tout simplement à une augmentation du chauffage des particules, de transfert de masse et par conséquent une augmentation du rendement d'huile de pyrolyse.

On peut analyser nos résultats de la façon suivante :

- Les rendements optimaux des huiles de pyrolyse des grignons d'olives et des margines ont été obtenus pour des températures qui se situent entre 450 °C et 500 °C ;
- Aux températures inférieures à une température appartenant au domaine de température de 450 – 500 °C, les faibles rendements en huiles sont attribués à une conversion incomplète de la matière organique ;
- Aux températures élevées, la réaction de craquage d'huile conduit à un faible rendement. Le séjour des huiles à haute températures permet leur craquage en petite molécules gazeuses ;
- Aux températures intermédiaires, on a un compromis entre les dites réactions secondaires et la température finale, ce qui conduit à des rendements optimaux d'huile.

Tableau IV-1: Rendements (% en masse) du degré de conversion de pyrolyse des grignons d'olives.

| | | Vitesse de chauffe (°C/min) | | | |
|---------------------|-----|-----------------------------|-------|-------|-------|
| Degré de conversion | | 5 | 10 | 20 | 50 |
| Temperature (°C) | 400 | 72.39 | 71.82 | 72.14 | 72.35 |
| | 450 | 72.59 | 73.22 | 75.57 | 74.13 |
| | 500 | 73.71 | 74.07 | 75.33 | 74.31 |
| | 550 | 74.1 | 74.27 | 75.21 | 75.05 |
| | 600 | 75 | 72.71 | 75.26 | 75.23 |

Tableau IV-2: Rendements (% en masse) du degré de conversion de pyrolyse des margines.

| | | Vitesse de chauffe (°C/min) | | | |
|---------------------|-----|-----------------------------|-------|-------|-------|
| Degré de conversion | | 5 | 10 | 20 | 50 |
| Temperature (°C) | 400 | 69.05 | 75.49 | 78.92 | 76.24 |
| | 450 | 73.17 | 75.59 | 79.15 | 77.33 |
| | 500 | 73.17 | 75.86 | 79.3 | 81.9 |
| | 550 | 79.8 | 76.54 | 77.9 | 81.4 |
| | 600 | 82.74 | 77.2 | 79.15 | 79.49 |

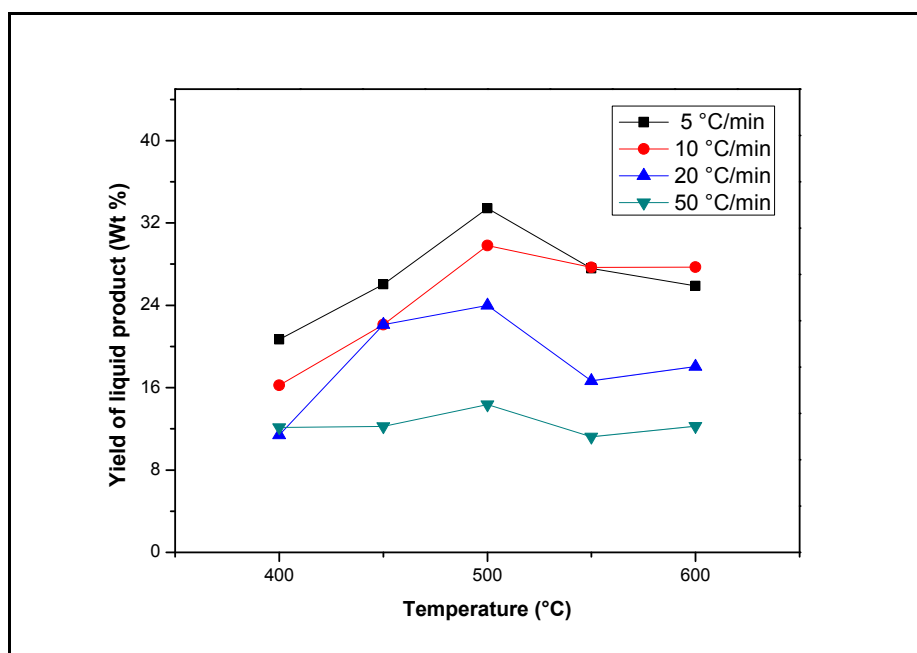


Figure IV-1: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des huiles de pyrolyse des grignons d'olives.

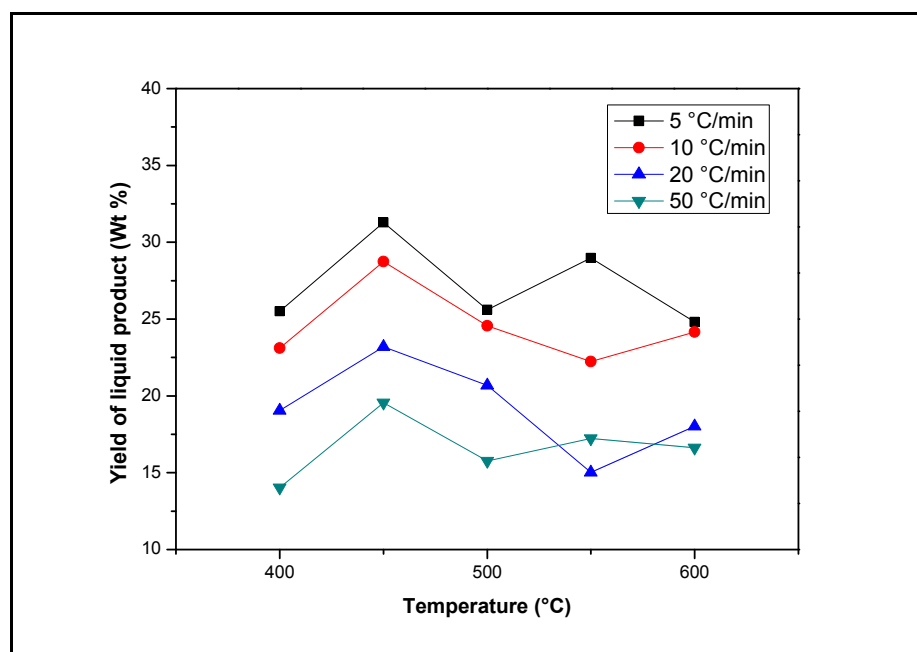


Figure IV-2: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des huiles de pyrolyse des margines.

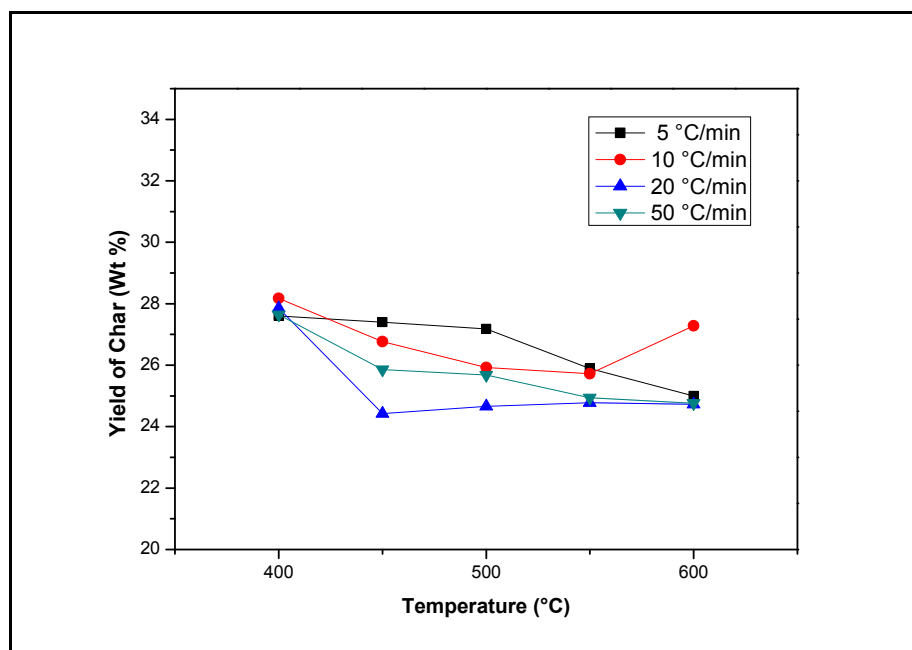


Figure IV-3: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement du charbon de pyrolyse des grignons d'olives.

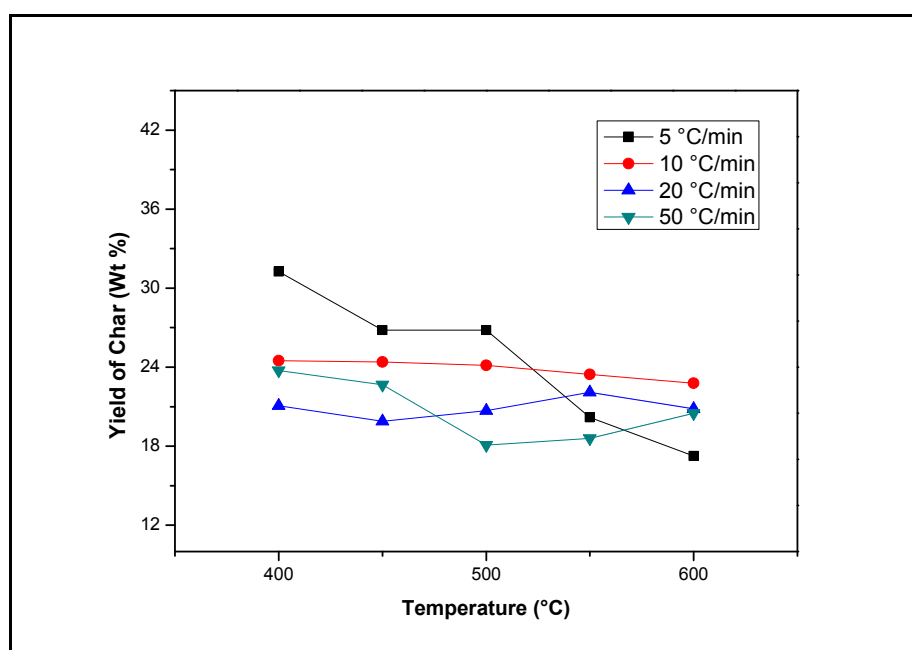


Figure IV-4: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement du charbon de pyrolyse des margines.

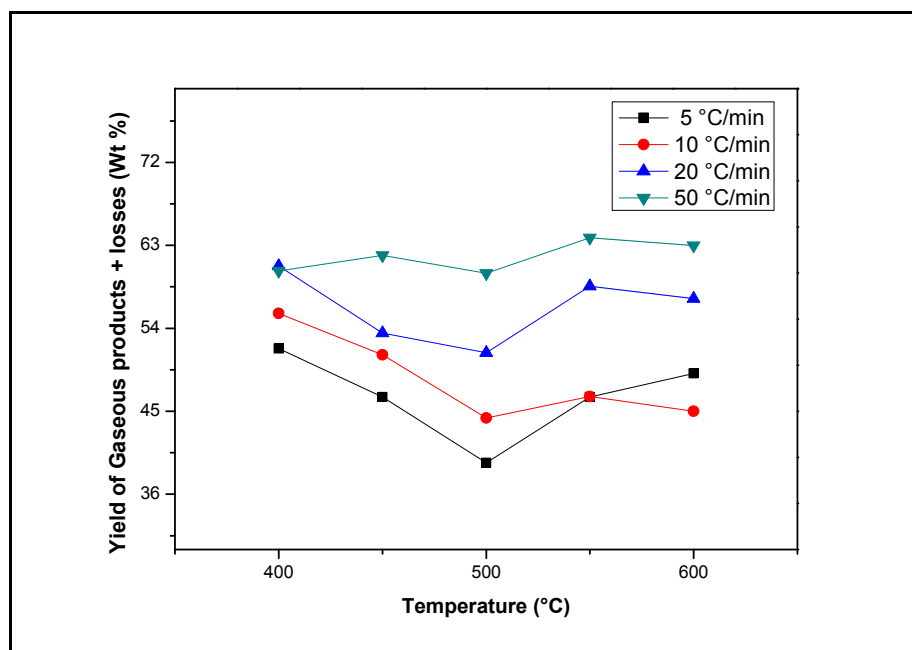


Figure IV-5: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des gaz et les pertes de pyrolyse des grignons d'olives.

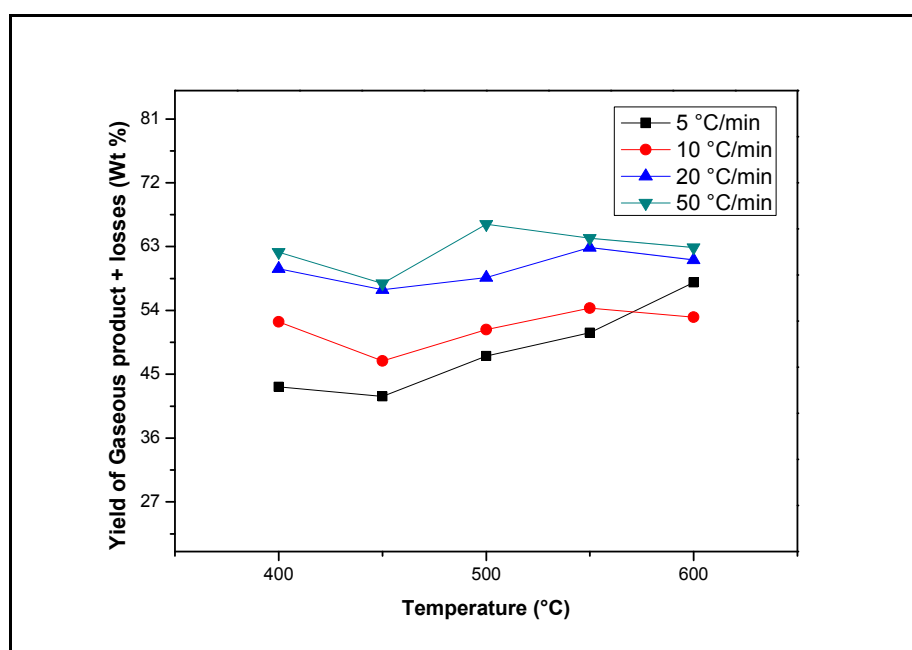


Figure IV-6: L'effet de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement des gaz et les pertes de pyrolyse des margines.

III.2 Influence de la vitesse de chauffe

L'effet de la vitesse de chauffe sur la pyrolyse des deux échantillons est abordé en réalisant des expériences à quatre vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50 °C/min. Les températures finales de la pyrolyse des échantillons étaient de 400, 450, 500, 550 et 600 °C.

Les résultats obtenus de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives à différentes vitesses de chauffe sont mentionnés dans les figures IV-1 – IV-6 et dans les tableaux IV-3 et IV-4. Ces derniers présentent les résultats de l'influence de la vitesse de chauffe à 450 °C pour les margines et 500 °C pour les grignons d'olives à différentes vitesses de chauffe. Pour chaque vitesse une reproductibilité des expériences a été obtenue pour trois essais.

D'après les résultats obtenus, leur analyse montre que le rendement des huiles et des charbons diminuent quand la vitesse de chauffe augmente de 5 à 50 °C/min, alors que le rendement des gaz et le degré de conversion augmentent quand la vitesse de chauffe augmente. D'après les tableaux IV-3 et IV-4 qui présentent l'influence de la vitesse de chauffe sur le rendement des produits de pyrolyse des margines et des grignons d'olives à 450°C et 500°C respectivement. Nous constatons que :

- Les rendements maximaux des huiles sont obtenus à une vitesse de chauffe de 5 °C/min, avec des pourcentages de 33.41 % pour les grignons d'olives (à T=500 °C) et 31.29 % pour les margines (à T=450°C).
- Le rendement du charbon diminue est passé de 26.82 % à 22.66 % en passant de 5 à 50 °C/min pour les margines à 450 °C. Alors qu'à 500 °C, il passe de 27.18 % à 25.68 % en augmentant la vitesse de chauffe pour les grignons d'olives.
- Concernant le rendement des gaz, il augmente d'une manière générale pour les deux échantillons en passant de 5 à 50 °C/min.

Ces résultats obtenus dans notre étude sont similaires et en concordance avec les résultats des autres études obtenues lors de la pyrolyse des déchets oléicoles [8, 10] et la pyrolyse d'autres types de biomasse lignocellulosique [12, 25-27]. Ces résultats ont montré qu'une dévolatilisation rapide favorise la formation du charbon avec une grande porosité et réactivité. La dégradation de la cellulose en composé anhydrocellulosique entraîne l'augmentation du rendement du charbon à des températures inférieures à 300 °C. Le pourcentage de la matrice minérale influence sur le rendement des huiles et charbon : quand la

matrice minérale est très importante, le rendement des huiles diminue alors que le rendement des charbons augmente.

On peut dire que l'explication de l'évolution de la quantité des huiles produites en fonction de la vitesse de chauffe réside dans le rôle que peuvent jouer certains paramètres tels que le séjour des huiles, le flux des gaz produits localement dans les particules, la matrice minérale et les réactions secondaires de cokéfaction et de craquage qui se produisent souvent lors de la pyrolyse. La quantité des huiles produites dépend en réalité des cinétiques de transfert des molécules dégradées à l'intérieur des particules :

- Aux grandes vitesses de chauffe : le temps de séjour des huiles est plus court. Les réactions de cokéfaction et de craquage des huiles sont d'autant plus importantes que la température est élevée, ce qui conduit à des rendements faibles des huiles ;

- Aux vitesses de chauffe faibles : le temps de séjour des huiles est plus long. Les réactions secondaires et les réactions de craquage du charbon deviennent plus importantes, ce qui conduit à des rendements grands et plus importants des huiles.

Tableau IV-3: Influence de la vitesse de chauffe sur le rendement (%) des produits de pyrolyse des margines et grignons d'olives à 450 °C.

| Vitesse de chauffe (°C/min) | | 5 | 10 | 20 | 50 |
|-----------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Grignons d'olives | bio-oil | 26.05 | 22.12 | 22.11 | 12.24 |
| | char | 27.4 | 26.77 | 24.42 | 25.86 |
| | Gas + losses | 46.55 | 51.11 | 53.47 | 61.9 |
| Margines | bio-oil | 31.29 | 28.74 | 23.19 | 19.55 |
| | char | 26.82 | 24.40 | 19.9 | 22.66 |
| | Gas + losses | 41.89 | 46.85 | 56.91 | 57.79 |

Tableau IV-4: Influence de la vitesse de chauffe sur le rendement (%) des produits de pyrolyse des margines et grignons d'olives à 500 °C.

| Vitesse de chauffe (°C/min) | | 5 | 10 | 20 | 50 |
|-----------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| Grignons d'olives | bio-oil | 33.41 | 29.81 | 23.98 | 14.36 |
| | char | 27.18 | 25.92 | 24.66 | 25.68 |
| | Gas + losses | 39.41 | 44.27 | 51.35 | 59.96 |
| Margines | bio-oil | 25.6 | 24.56 | 20.69 | 15.77 |
| | char | 26.82 | 24.13 | 20.69 | 18.09 |
| | Gas + losses | 47.58 | 51.30 | 58.62 | 66.14 |

III.3 Analyse des huiles de pyrolyse

On va donner et discuter dans ce paragraphe les résultats des analyses effectuées sur les huiles, obtenus à des conditions optimales (température appartenant au domaine 450 – 500°C et $\beta=5$ °C/min), lors de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives à l'aide des techniques d'analyse.

III.3.1 Fractionnement des huiles obtenues à des conditions optimales

Les huiles de pyrolyse obtenues lors de la pyrolyse des deux échantillons à savoir ; les margines et les grignons d'olives ont fait l'objet d'une séparation à l'hexane en asphaltènes et maltènes. Ces derniers produits ont été fractionnés sur une colonne de chromatographie liquide en fractions paraffiniques, aromatiques et composés polaires. Les résultats obtenus de fractionnement sont cités dans le tableau IV-5 ci-dessous.

Tableau IV-5: Fractionnement des huiles obtenues à des conditions optimales.

| | Huiles (%) | Asphaltènes + pertes (%) | Maltènes (%) | Aliphatiques (%) | Aromatiques (%) | Polaires + Pertes (par différence) (%) |
|-------------------|------------|--------------------------|--------------|------------------|-----------------|--|
| Grignons d'olives | 33.41 | 49.9 | 50.1 | 40.2 | 21.4 | 38.4 |
| Margines | 31.29 | 51.4 | 48.6 | 38 | 27.5 | 34.5 |

L'analyse des résultats du tableau IV-5, montre que dans le cas de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives, les huiles obtenues contiennent des pourcentages importants de maltènes. Nous remarquons aussi que ces huiles de pyrolyse sont de caractère paraffiniques aliphatiques, elles renferment aussi des fractions des composés aromatiques et polaires. Ces résultats sont presque en concordance avec d'autres travaux [8, 10]. Ces auteurs ont trouvé des huiles plus paraffiniques et aliphatiques que polaires et aromatiques, avec un pourcentage de maltènes qui dépasse 50 %, ainsi qu'ils ont trouvé que le pourcentage de la fraction aliphatique augmente au fur et à mesure en augmentant la température finale de la pyrolyse.

III.3.2 Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire sont rassemblés dans le tableau IV-6 ci-dessous, ces résultats nous montre que les huiles obtenues par pyrolyse des margines et grignons d'olives sont caractérisées par des teneurs importantes d'hydrogène et de carbone. On peut également noté que les huiles obtenues par pyrolyse ont un rapport H/C proche de celui des hydrocarbures commerciaux. Ce rapport élevé est due au caractère aliphatique des huiles de pyrolyse. Des résultats analogues ont été observés par plusieurs auteurs dans leurs travaux [9, 11, 13].

Tableau IV-6: Analyse élémentaire des huiles de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives.

| Huile | %C | %H | %N | %O | H/C |
|-------------------|-------|------|------|-------|------|
| Grignons d'olives | 67.11 | 8.61 | 1.3 | 22.98 | 1.50 |
| Margines | 66.30 | 7.68 | 1.56 | 24.46 | 1.38 |

III.3.3 Analyse par RMN¹H

Les spectres RMN¹H des huiles obtenues par pyrolyse des margines et des grignons d'olives sont représentés dans les figure IV-7 et IV-8. Les zones de déplacement chimiques des produits sont données dans le tableau IV-7.

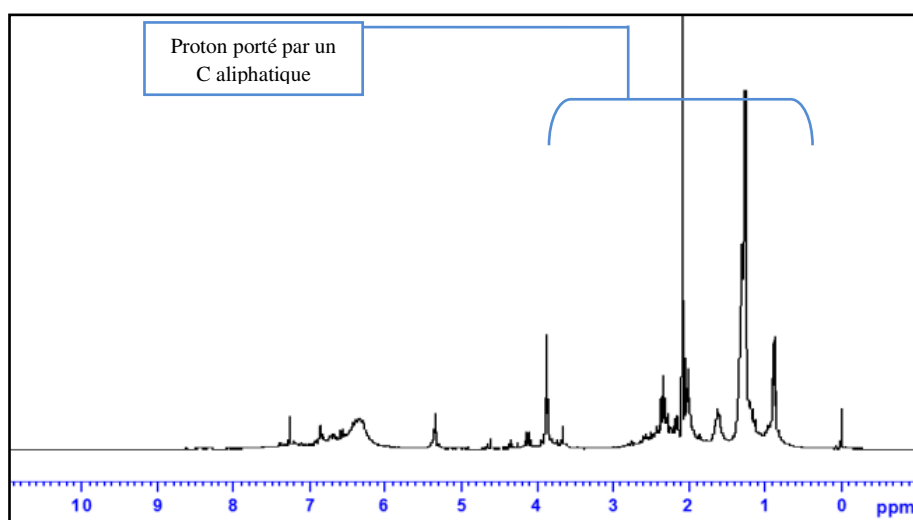


Figure IV-7: Spectre RMN¹H de l'huile obtenue par pyrolyse des grignons d'olives à 500 °C et 5°C/min.

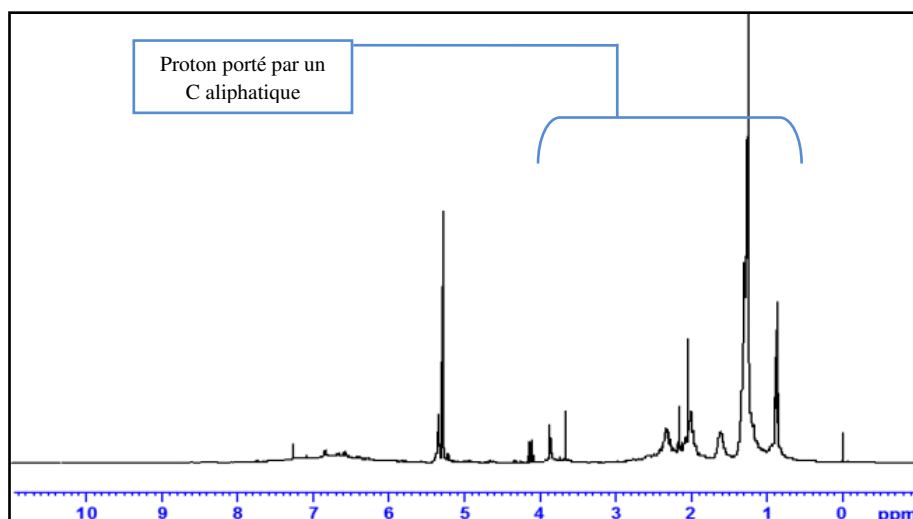


Figure IV-8: Spectre RMN¹H de l'huile obtenue par pyrolyse des margines à 450 °C et 5°C/min.

Tableau IV-7: Nomenclature et déplacement chimiques des protons en RMN ¹H.

| Domaine (ppm) | Nomenclature | Symbole |
|---------------|-----------------------------------|---------|
| 6.5-8.5 | Proton porté par un C aromatique | HA |
| 4.0-6.0 | Proton porté par un C oléfinique | HO |
| 0.5-4.0 | Proton porté par un C aliphatique | HS |

Tableau IV-8: Pourcentage des protons contenus dans les huiles obtenues par pyrolyse des margines et grignons d'olives.

| Echantillons | HA % | HO % | HS % |
|-------------------|------|-------|------|
| Grignons d'olives | 31.5 | 10.9 | 57.6 |
| Margines | 28.3 | 19.30 | 52.4 |

On remarque que les spectres des huiles obtenues par pyrolyse des deux échantillons sont similaires et révèlent la présence des protons aliphatiques, aromatiques et polaires avec des pourcentages différents. Des résultats analogues ont été observés par d'autres auteurs. Ces derniers ont révélé la présence des trois types de protons dans les huiles d'origines différentes soit des déchets d'activités oléicoles ou autres types de déchets agricoles [11, 22, 24]. Il est important de noter que l'analyse par RMN¹H a permis de montrer que les huiles obtenues par la pyrolyse des margines et des grignons d'olives sont moins aromatiques et oléfiniques et plus aliphatiques, donc on peut dire que ces huiles ont un caractère aliphatique. Avec un pourcentage de 57.6 % et 52.4 % de protons aliphatiques, de 10.9 % et 19.3 % de protons oléfiniques et de 31.5 % et 28.3 % de protons aromatiques pour les grignons d'olives et les margines, respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués dans nos conditions

opératoires par le fait que les deux échantillons (margines et grignons d'olives) ont des compositions et des caractéristiques différentes ce qui influence sur le pourcentage des protons dans les huiles de pyrolyse [23].

III.3.4 Analyse infrarouge IR à transformées de Fourier

Les spectres infrarouges des huiles obtenues par pyrolyse des deux échantillons sont représentés sur les figures IV-9 et IV-10. Ces derniers qui correspondent aux huiles de la pyrolyse des margines et grignons d'olives, présentent :

- Des bandes dans la zone $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, dues aux élongations C-H, $1350-1500\text{ cm}^{-1}$ (déformations C-H) et à environ de 700 cm^{-1} (squelette $-(\text{CH}_2)-$), attribuées aux groupements aliphatiques ;
- Des bandes situées à 3040 cm^{-1} , dues aux élongations $=\text{C-H}$, entre 850 et 1000 cm^{-1} (déformations $=\text{C-H}$) et à 1600 cm^{-1} (élongation C=C), attribuées aux groupements oléfiniques ;
- Des bandes dans les régions $3000-3080\text{ cm}^{-1}$, dues aux élongations C-H et $690-980\text{ cm}^{-1}$ (déformation du cycle aromatique) et à 1600 cm^{-1} (squelette C=C), attribuées aux groupements aromatiques.

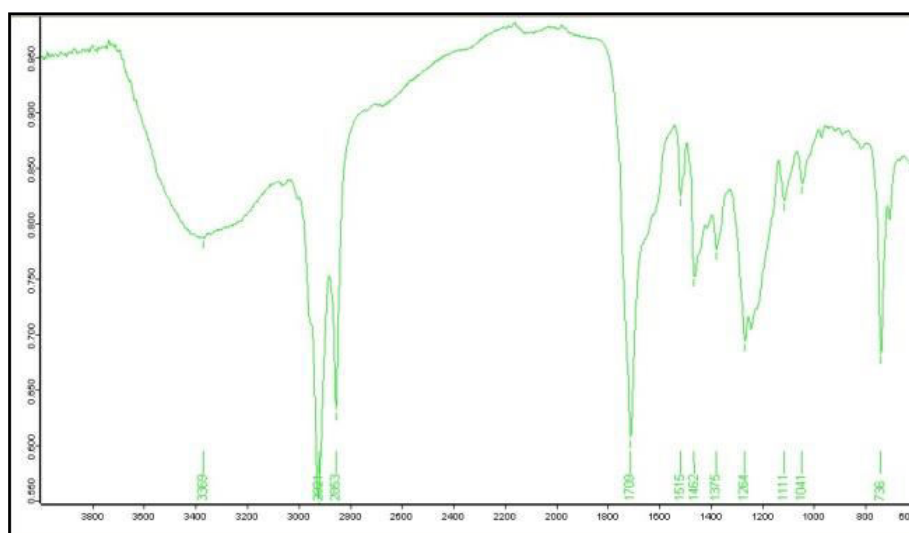


Figure IV-9: Spectre IR de l'huile obtenue par pyrolyse des grignons d'olives à 500 °C et 5 °C/min .

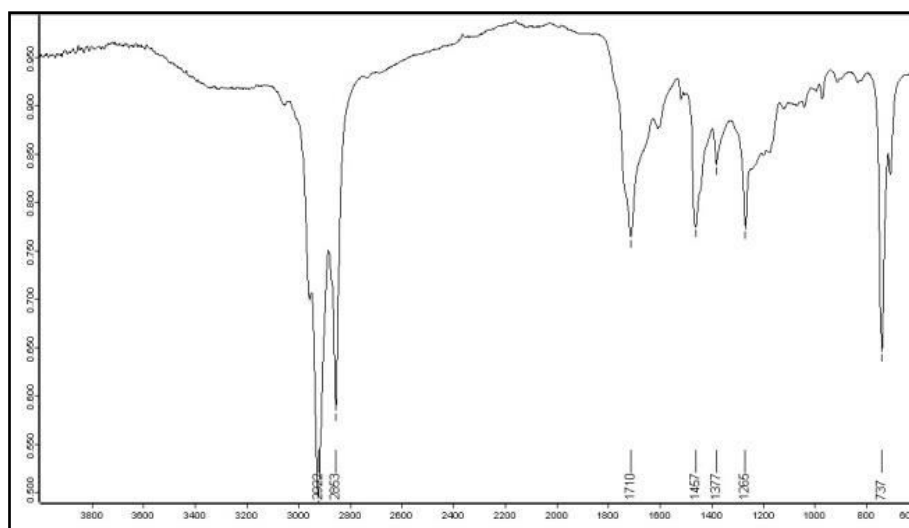


Figure IV-10: Spectre IR de l'huile obtenue par pyrolyse des margines à 450 °C et 5°C/min.

Les spectres des figures IV-9 et IV-10, correspondant aux huiles obtenues par pyrolyse des margines des grignons d'olives présentent une augmentation des groupements aliphatiques en comparaison avec les groupements aromatiques, carbonyles et hydroxyle. Ces résultats confirment ceux obtenus par RMN¹H et par l'analyse élémentaire.

III.3.5 Analyse de la fraction paraffinique

Les chromatogrammes des deux échantillons sont représentés sur les figures IV-11 et IV-12. Ces chromatogrammes correspondant à la fraction paraffinique des margines et des grignons d'olives, montrent que la distribution des composés paraffiniques s'étend de C₄ à C₂₉ pour les grignons d'olives et de C₄ à C₂₇ pour les margines [8]. L'analyse des chromatogrammes des paraffines met en évidence une augmentation notable des composés à longues chaînes.

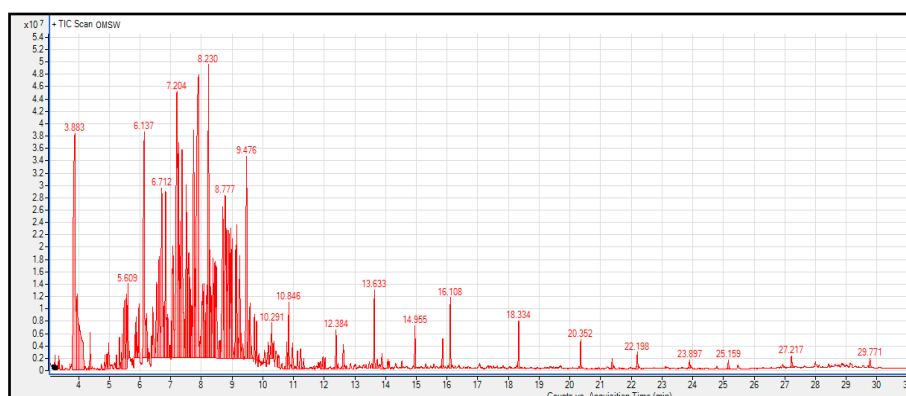


Figure IV-11: Chromatogramme des composés paraffiniques obtenus par pyrolyse des grignons d'olives.

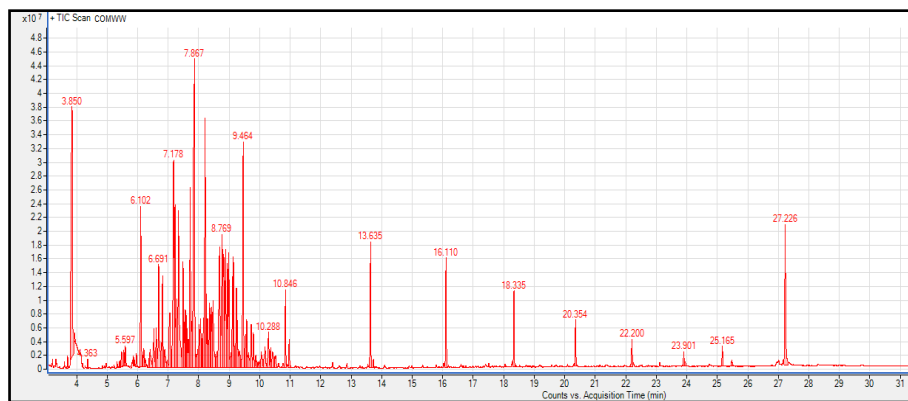


Figure IV-12: Chromatogramme des composés paraffiniques obtenus par pyrolyse des margines.

IV. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était, premièrement d'étudier l'influence de la vitesse de chauffe et la température finale sur le rendement des produits de pyrolyse (liquide, solide et gazeux), et deuxièmement, faire une caractérisation des huiles obtenues par pyrolyse des grignons d'olives et des margines.

L'ensemble des résultats obtenus montre que :

- La vitesse de chauffe et la température finale ont un effet considérable sur le rendement des produits. En effet, le degré de conversion et le rendement des gaz augmentent quand la température et la vitesse de chauffe augmentent pour les deux matériaux. En outre, le rendement des huiles augmente quand la vitesse de chauffe diminue et la température augmente et atteint un maximum. La quantité optimale des huiles a été obtenu pour les deux matériaux à une température comprise entre 450 et 500 °C et une vitesse de chauffe de 5°C/min ;

- Le rendement et composition des huiles produits dépendent du matériau utilisé : pour les grignons d'olives, on a trouvé un rendement des huiles de pyrolyse de 33.41 % à une température de 500 °C et une vitesse de chauffe de 5 °C/min et les margines un rendement de 31.29 % à une température de 450 °C et à une vitesse de chauffe de 5 °C/min ;

- Dans nos conditions opératoires, les huiles obtenues par pyrolyse présentent des caractéristiques intéressantes. Elles ont un caractère aliphatique avec des pourcentages différents selon le matériau utilisé. L'analyse élémentaire a révélé que ces huiles obtenues par pyrolyse ont un rapport H/C proche de celui des hydrocarbures commerciaux ;

- La spectroscopie RMN¹H nous a permis de constater que les huiles obtenues par pyrolyse sont aliphatiques avec des pourcentage de 57.6 % des protons aliphatiques pour les grignons d'olives et 52.4 % de protons porté par le carbone aliphatique pour les margines. De même on remarque que les quantités des protons oléfiniques sont de 10.9 % et 19.30 %, les protons aromatiques sont de 31.5 % et 28.3 %, pour les grignons d'olives et les margines respectivement ;

- La spectroscopie IR nous a permis de constater que les spectres des huiles obtenues par pyrolyse présentent des bandes caractéristiques des groupements aliphatiques. Ces résultats confirment ceux obtenus par RMN¹H et par analyse élémentaire. La

chromatographie a montré que la distribution des composés paraffiniques s'étend de C₄ à C₂₉ et de C₄ à C₂₇ pour les grignons d'olives et des margines respectivement.

V. Références bibliographiques

- [1] B. B. Uzun et al, Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue : effect of pyrolysis emperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, 79, pp 147-153.
- [2] J. Akhtar et al, A review on operating for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16, pp 5101-5109.
- [3] A. Roig et al, An review on olive mill wastes and their valorisation methods, *Waste management*, 2006, 26, pp 960-969.
- [4] S. Arvelakis et al, Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods, *Biomass and bioenergy*, 2002, 22, pp 331-348.
- [5] H. Erkonak et al, Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation, *J. oh supercritical fluids*, 2008, 46, pp 142-148.
- [6] R. Zanzi et al, Rapid pyrolysis of agrocltural residues at high temperature, *Biomass and bioenergy*, 2002, 23, pp 357-366.
- [7] G. Taralas et al, Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2006, 76, pp 109-116.
- [8] A. E. Putun et al, Bio-oil from olive oil industry wastes : pyrolysis of olive residue under different conditions, *Fuel processing Technology*, 2005, 87, pp 25-32.
- [9] A. Zabaniotou et al, Olive residues (cutting and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics, *biomass and bioenergy*, 2000, 18, pp 411-420.
- [10] S. Sensoz et al, Olive bagasse (*Olea europea L*) pyrolysis, *Bioessource Technology*, 2006, 97, pp 429-436.
- [11] V. Minkova et al, Effect of water vapour and biomass nature on yield and quality of the pyrolysis products from biomass, *Fuel Processing Technology*, 2001, 70, pp 53-61.
- [12] A. Demirbas, Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, 72, pp 243-248.
- [13] I. Demiral et al, The effect of different catalyistes on the pyrolysis of industrial wastes, *Bioessource Technology*, 2008, 99, pp 8002-8007.
- [14] F. Ana-Rita et al, Charechterization of biomass pyrolysis tars produced in the relative absence of extraparticle secondary reactions, *Fuel*, 1991, Vol 70.
- [15] C. Myren et al, Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica, *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23, pp 217-227.
- [16] Y. Sun, J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review, *Bioessource Technology*, 2002, 83, pp 1-11.

- [17] C. Dupont et al, Study about the kinetic processes of biomass steam gasification, Fuel, 2007, 86, pp 32-40.
- [18] I. Doymaz et al, Drying characteristics of the solid by-product of olive oil extraction, Biosystemes Engineering, 2004, 88(2), pp 213-219.
- [19] A. Chouchene et al, Energetic valorisation of olive mill wastewater impregnated on low cost absorbent : sawdust versus olive solid waste, Energy, 2012, 39, pp 74-81.
- [20] A. Aboulkas et al, Co-pyrolysis of oil shale and plastics : influence of pyrolysis parameters on the product yields, Fuel processing Technology, 2012, 96, pp 209-213.
- [21] A. Aboulkas et al, Co-pyrolysis of oil shale and high density polyethylene : structural characterization of the oil, Fuel processing technology, 2012, 96, pp 203-208.
- [22] L. Qiang et al, Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with $ZnCl_2$ to produce furfural : Analytical Py-GC/MS study, Journal of analytical and Applied pyrolysis, 2011, 90, pp 204-212.
- [23] A. Sayigh, Renewable energy-the way forward, Applied Energy, 1999, 64, pp 15-30.
- [24] Y. Serdar, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, Energy Conversion and Management, 2004, 45, pp 651-671.
- [25] A. E. Putun et al, Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: product yields and compositions, Fuel processing Technology, 1996, 46, pp 49-62.
- [26] Ayhan Demirbas, Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2006, 76, pp 285-289.
- [27] Ayhan Demirbas, Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, 72, pp 215-219.
- [28] J. Rath et al, Tar crocking from fast pyrolysis of large beech wood particles, Journal of analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 62, pp 83-92.
- [29] J. Bermejo et al, The role of low molecular weight components in the pyrolysis of pitches, Fuel, 1995, Vol, 74 No 12, pp 1792-1799.
- [30] Z. Zhang et al, Effect of temperature and heating rate in pyrolysis on the yield, structure and oxidation reactivity of pine sawdust biochar, the university of western Australia.
- [31] A. E. Putun et al, oil production from an arid-land plant: fixed bed pyrolysis and hydrolysis of euphorbia rigida, Fuel, 1996, Vol. 75 No 11, pp 1307-1312.
- [32] Cupucine Dupont et al, Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K, Fuel, 2008, 87, pp 1155-1164.
- [33] Ayhan Demirbas, Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, 71, pp 803-815.

[34] J. Park et al, Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields, Bioresource Technology, 2014, 155, pp 63-70.

[35] W. T. Tsai et al, Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, Bioresource Technology, 2007, 98, pp 22-28.

[36] Binh M. Q. Phan et al, Evaluation of the production potential of bio-oil from Vietnamese biomass resources by fast pyrolysis, Biomass and bioenergy, 2014, 62, pp 74-81.

[37] Muzaffer Yasar et al, Asphalten and resid pyrolysis 2: The effect of reaction environment on pathways and selectivities, Departement of Chemical Engineering, University of Delaware, 19716.

[38] T. Aysu et M. Masuk kukuk, Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products, Energy, 2014, 64, pp 1002-1025.

Conclusion Générale

Au cours de ce travail qui entre dans le cadre d'une recherche orientée vers la valorisation thermochimique des margines et des grignons d'olives, nous nous sommes intéressés à l'étude de la pyrolyse des margines et des grignons d'olives de Béni-Mellal. Ce travail a nécessité la réalisation de deux dispositifs expérimentaux : la pyrolyse par analyse thermogravimétrique et dans le réacteur tubulaire. Le premier dispositif a été utilisé pour caractériser les comportements thermiques des échantillons étudiés. La pyrolyse dans le réacteur tubulaire nous a permis l'extraction des huiles des deux échantillons : margines et grignons d'olives. L'analyse des huiles produites et ses fractions a été effectuée par les techniques : analyse élémentaire, RMN¹H, spectroscopie IR et Chromatographie en phase gazeuse.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus montre que :

- La décomposition thermique des grignons d'olives et des margines se fait en trois étapes qui sont ; le séchage, la dévolatilisation suivie d'une légère dévolatilisation. La perte de masse en première étape est de **3.4 %** pour les margines et **8 %** pour les grignons d'olives ;
- La dégradation thermique commence à **150 °C** pour les margines et à **162 °C** pour les grignons d'olives. La dévolatilisation finit tôt pour les margines à **294 °C** alors que elle n'est que de **329 °C** pour les grignons d'olives. Cette différence est liée à la composition de ces derniers qui sont riches en cellulose ;
- La perte de masse après la pyrolyse est de **57.8 %** et **46.2 %** pour les grignons d'olives et les margines respectivement ;
- Les courbes de DTG, nous montrent que les deux matériaux (échantillons) différent dans leurs comportements thermiques de décomposition. La masse résiduelle obtenue après **850 °C** est d'environ **21.5 %** et **35.6 %** de la masse initiale pour les grignons et les margines respectivement ;
- Les valeurs des énergies d'activation obtenues pour la décomposition de la matière organique des grignons d'olives est de **150-176 KJ/mol** et **133-145 KJ/mol** pour l'hémicellulose des margines respectivement. Et elle est de **210.5-235.7 KJ/mol** et **255-275 KJ/mol** pour la cellulose des grignons d'olives et des margines. Cette différence d'énergie d'activation nous montre les caractéristiques de la décomposition thermique des grignons d'olives et des margines, elle nous montre la complexité physico-chimique de la transformation de la dégradation thermique de ces matériaux ;

- Selon les méthodes de Coats-Redfern et Criado, la loi cinétique qui décrit mieux la dégradation de la cellulose des margines et des grignons est la réaction d'ordre **F2**, alors que la dégradation de l'hémicellulose, elle est la diffusion **D1** pour les margines et **F2** pour la cellulose des grignons d'olives ;
- La vitesse de chauffe et la température finale ont un effet considérable sur le rendement des produits. En effet le degré de conversion et le rendement des gaz augmentent quand la température et la vitesse de chauffe augmentent pour les deux matériaux. En outre, le rendement des huiles augmente quand la vitesse de chauffe diminue et la température augmente et atteint un maximum. La quantité optimale des huiles a été obtenue pour les deux matériaux à une température comprise entre **450 °C** et **500 °C** et une vitesse de chauffe de **5°C/min** ;
- Le rendement et la composition des huiles produits dépendent du matériau utilisé : pour les grignons d'olives, on a trouvé un rendement des huiles de pyrolyse de **33.41 %** à une température de **500 °C** et une vitesse de chauffe de **5 °C/min** et pour les margines un rendement de **31.29 %** à une température de **450 °C** et à une vitesse de chauffe de **5 °C/min** ;
- Dans nos conditions opératoires, les huiles obtenues par pyrolyse présentent des caractéristiques intéressantes. Elles ont un caractère aliphatique avec des pourcentages différents selon le matériau utilisé. L'analyse élémentaire a révélé que ces huiles obtenues par pyrolyse ont un rapport **H/C** (**H/C=1.5** pour les grignons d'olives et **H/C=1.38** pour les margines proche de celui des hydrocarbures commerciaux) ;
- La spectroscopie RMN¹H nous a permis de constater que les huiles obtenues par pyrolyse sont aliphatiques avec des pourcentage de **57.6 %** des protons aliphatiques pour les grignons d'olives et **52.4 %** de protons portés par le carbone aliphatique pour les margines. De même on remarque que les quantités des protons oléfiniques sont de **10.9 %** et **19.30 %**, les protons aromatiques sont de **31.5 %** et **28.3 %**, pour les grignons d'olives et les margines respectivement ;
- La spectroscopie IR nous a permis de constater que les spectres des huiles obtenues par pyrolyse présentent des bandes caractéristiques des groupements aliphatiques. Ces résultats confirment ceux obtenus par RMN¹H et par analyse élémentaire. La chromatographie a montré que la distribution des composés paraffiniques s'étend de **C₄** à **C₂₉** et de **C₄** à **C₂₇** pour les grignons d'olives et des margines respectivement.

Perspectives :

Les résultats expérimentaux présentés dans ce mémoire montrent l'intérêt et l'importance de pyrolyser les margines et les grignons d'olives. Au delà de ces résultats et afin de compléter cette étude, nous nous proposons de développer les points suivants :

- Approfondir l'analyse des résidus solides (charbons), les fractions aromatiques et polaires ;
- Procédés au traitement des margines et des grignons d'olives par pyrolyse sous la vapeur d'eau ;
- L'extraction par fluide supercritique des huiles des margines et des grignons d'olives.