



UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques
Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Santé (RNES)

THÈSE

Présentée par

Hassan BOUAIK

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie

Option : Génie des Procédés Energétiques

**Contribution à la valorisation des algues rouges Marocaines par le procédé
de pyrolyse : Production des biocarburants et des charbons actifs.**

Soutenue publiquement le 23/03/2019 devant la Commission d'examen :

M. BENCHANAA	Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, Maroc.	Président
M. NADIFIYNE	Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, Maroc.	Rapporteur
M. MBARKI	Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, Beni Mellal, Maroc.	Rapporteur
A. MOUBARIK	Professeur à la Faculté polydisciplinaire Beni Mellal, Maroc.	Rapporteur
H. HANNACHE	Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, Maroc.	Examineur
A. ABOULKAS	Professeur à la Faculté polydisciplinaire Beni Mellal, Maroc.	Invité
K. EL HARFI	Professeur à la Faculté polydisciplinaire Beni Mellal, Maroc.	Directeur de thèse

Dédicace

Je dédie cette thèse :

A mes Parents.

A mes frères

A mes sœurs

A mon cousin

A mes Amis.

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A tous ceux qui m'ont soutenu

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, sous la direction du Professeur **Khalifa EL HARFI**.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le Professeur **Khalifa EL HARFI** 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 relectures de mon manuscrit. Je tiens à lui témoigner mon plus grand respect.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur **Adil Aboulkas**, co-encadrant de ma thèse je le remercie pour sa sympathie, ses conseils et l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur **M. Benchanaa** Monsieur le Professeur **M. Nadifiyne** Monsieur le Professeur **M. Mbarki** et Monsieur le Professeur **A. Moubarik** m'ont fait l'honneur de juger ce travail ainsi que Monsieur le Professeur **H. Hannache** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à tous mes collègues pour l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer tout au long de ces années de thèse.

Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille en particulier mes parents mes frères et mes sœurs qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

Avant Propos

Nom et Prénom de l'auteur :

BOUAIK Hassan

Hassan.bouaik@gmail.com

h.bouaik@usms.ma

- Intitulé du travail : **Contribution à la valorisation des algues rouges Marocaines par le procédé de pyrolyse : Production des biocarburants et des charbons actifs.**

- Encadrant :

➤ Nom, prénom et grade : **khalifa EL HARFI**, PES, Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, BP 592, 23000 Béni-Mellal, Maroc.

- Co- encadrant :

➤ Nom et prénom et grade : **Adil ABOULKAS, PA** Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, BP 592, 23000 Béni-Mellal, Maroc.

Lieux de réalisation des travaux :

Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, BP 592, 23000 Béni-Mellal, Morocco .

Publications

- 1- **H. Bouaik**, A.Tabal, A. Aboulkas, K. El harfi, Investigation of the pyrolysis behaviour of marine macroalgae biomass using the thermogravimetric analysis. Engineering and Technology Journal 03 (2018) 470-473.
- 2- A. Aboulkas, A. Tabbal, **H. Bouaik**, M. El Achaby, K. El harfi, A. Barakat, Thermochemical behaviour of Algal Waste: Kinetics and Mechanism of the Pyrolysis. Engineering and Technology Journal 3 (2018) 376-383.
- 3- M.Y. Guida, **H. Bouaik**, A. Tabal, A. Hannioui, A. Solhy, A. Barakat, A. Aboulkas, K. El harfi, Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater: Pyrolysis kinetics. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 123 (2016) 1657-1666.

- 4- M.Y. Guida, **H. Bouaik**, , A. Hannioui, K. El harfi, Effect of temperature and heating rates on Pyrolysis products from olive mill solid waste (omsw) and olive mill wastewater (omww). Imperial Journal of Interdisciplinary Research 2 (2016) 1134-1143.

Communications:

- 1- **H. Bouaik**, M.Y. Guida, A. Tabal, A. Aboulkas, K. El harfi.

Etude de la dégradation thermique des macroalgues par la pyrolyse.

2^{ème} Edition des Journées Doctoriales, sous le thème : Sciences et créativité, les 26-28 mars 2015 Béni-Mellal.

- 2- **H. Bouaik**, M. Y. Guida, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi,

Valorization of macroalgue :thermochemical treatment(Pyrolysis) ,

1^{ère} Edition des Journées Doctoriales, sous le thème : Recherche Scientifique : Innovation et développement, les 10 et 11 Juin 2014 Béni-Mellal.

- 3- **H. Bouaik**, M. Y. Guida ,A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi,

Investigation of the Pyrolysis behaviour of marine macroalgue biomasse : thermogravimetric characterisatics and kenetics,

1^{ère} Rencontre International de Chimie Moléculaire, Chimimetrie & Applications (1^{ère} RICMCA), les 29 et 30 mai 2014 Béni-Mellal.

- 4- **H. Bouaik**, M. Y. Guida, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi,

Etude cinétique de la pyrolyse de la biomasse macroalgale du Maroc : Analyse thermogravimétrique,

11^{ème} Edition Doctoriales du maroc, sous le thème : Passez à l'action, du 27 avril au 03 mai 2014 Marrakech..

- 5- **H. Bouaik** , M. Y. Guida, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi,

Etude de la dégradation thermique des macroalgue marocains : Analyse thermogravimétrique,

1^{ère} Journée sur l'Impact de la Pollution de l'Environnement sur la Population (JIPEP-01), 15 mars 2014 Kénitra.

- 6- M. Y. Guida, **H. Bouaik**, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui.

Kinetic Study of Thermal decomposition of olive mill solid waster and olive mill wastewater,

1^{ère} Rencontre International de Chimie Moléculaire, Chimimétrie & Applications (1^{ère} RICMCA), les 29 et 30 mai 2014 Béni-Mellal.

7- M. Y. Guida, **H. Bouaïk**, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui.

Thermochemical treatment of olive mill wastes (OMSW and OMWW),

1^{ère} Edition des Journées Doctoriales, sous le thème : Recherche Scientifique : Innovation et développement, les 10 et 11 Juin 2014 Béni-Mellal.

8- M. Y. Guida, **H. Bouaïk**, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui.

Valorization of olive mill waste (olive mill solid waste and olive mill wastewater): Thermochemical treatment,

- 1^{ère} Edition des Journées de l'Environnement, 5 Juin 2014 Béni-Mellal.

9- M. Y. Guida, **H. Bouaïk**, A. Tabal, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui.

Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater : Pyrolysis Kinetic,

3^{ème} Edition du Congrès International de Thermique AMT'2014 sous le thème : Solaire Thermique et Environnement, les 21 et 22 Avril 2014 Agadir.

10- M. Y. Guida, **H. Bouaïk**, A. Aboulkas, K. Elharfi, A. Hannioui.

Impact of different Application rates on olive production, phenolic compounds, phytotoxicity and microbial counts,

1^{ère} Edition des Journées de l'Environnement, 5 Juin 2014 Béni-Mellal.

Participation à l'organisation des manifestations :

-2^{ème} Edition des journées Doctoriales (JDOC'15), organisées à la Faculté des Sciences et Technique de Béni Mellal les 26 au 28 mars 2015

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

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

Liste des figures

Figure I.1 – Productivité en huile des algues et de diverses plantes terrestres en m ³ /ha/an (*hypothèses : productivité de 20 g/m ² /jr et 15 % d’huile en matière sèche).....	08
Figure I. 2 – Echanges eau/algue au cours d’une journée.....	14
Figure I.3 –Echantillonnage des macroalgues verte.....	15
Figure I.4 – Echantillonnage des macroalgues brun.....	16
Figure I.5 – Echantillonnage des macroalgues rouge.....	17
Figure I.6 –Structure chimique de l’agar.....	19
Figure I.7 –Structure moléculaire des agars.....	20
Figure I.8 – Motif disaccharidique de répétition dans les carraghénanes.....	21
Figure I.9 – Schéma de la biosynthèse de l’acide éicosapentaénoïque.....	23
Figure I. 10 – composition des algues et utilisations (d’apres universite de hasselt).....	26
Figure I.11 – Schéma simplifié pour la culture d'algues dans la mer.....	29
Figure I.12 – Parc éolien offshore avec la culture d'algues intégrée proposée (Buck et al., 2006).....	30
Figure I.13 – Filière en mer.....	32
Figure I.14 – Culture de <i>Saccharina latissima</i>	32
Figure I.15 – Culture à la palangre.....	34
Figure I.16 – le concept de bioraffinerie appliqué aux macroalgues rouges, différentes voies de valorisation possibles.....	38
Figure I.17 – Produits de la pyrolyse de biomasse.....	40
Figure I.18 –Formule modèle d’un groupement à 6 noyaux aromatiques typique de résidus de pyrolyse trouvés dans les sols de Terra Preta et les sols de prairie tempérés, déterminée à partir de mesures RMN et de distances C-H. Source	46
Figure I.19 – Composition moléculaire du carbone organique extractible à l'eau pour différents biochars.	47
Figure I.20 – Schéma du mécanisme de transport d’un adsorbât au sein d’un grain	57
Figure I.21 – Représentations des différents types d’isothermes d’adsorption en solution.....	58
Figure I.22 – Types d'isothermes d'adsorption.....	59
Figure II.1 – Gelidium, l’algue miraculeuse d’El Jadida.	69
Figure II.2 – montage de pyrolyse à lit fixe.....	70
Figure II.3 – Les différentes phases de récupération de biohuile.....	71

Figure II.4 –Procédure expérimentale de récupération des produits de pyrolyse en lit fixe...	72
Figure II.5 – Photographies des différentes fractions obtenues par pyrolyse (bio-huile et le bio-char).....	72
Figure II.6 – Les protocoles expérimentaux de préparation des charbons actifs.....	76
Figure II.7 – : Programme de température pour l'analyse GC-MS de la composition moléculaire de bio-huile produite.....	80
Figure III.1 – Evolutions de la masse et la vitesse de perte de masse en fonction de la température	83
Figure III.2 –Variation du degré de conversion en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.....	91
Figure III.3 –Variations de l'énergie d'activation E en fonction du taux de conversion x	93
Figure III.4 – Courbes cinétiques (théoriques et expérimentales) utilisant la méthode de Master Plots issus de la forme intégrale.....	94
Figure IV.1 - Spectres IRTF des macroalgues rouges.....	101
Figure IV.2 - Spectres IRTF des produits des macroalgues rouges.....	104
Figure IV.3 - Spectres RMN ^1H des macroalgues rouges.....	106
Figure IV.4 - Résultats de l'analyse thermogravimétrique de la bio-huile produite.....	108
Figure IV.5 - Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges ($T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ et $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).....	110
Figure IV.6 - Spectre IRTF de bio-char et de bio-huile obtenus à des conditions optimale..	115
Figure IV.7 - Image MEB de bio-char à des conditions optimale.....	116
Figure IV.8 - Courbe d'isotherme d'adsorption du N_2 du charbon actif (CA-M ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$)).....	117
Figure IV.9 - Courbe d'isotherme d'adsorption du N_2 du charbon actif (CA-MP ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$)).....	117
Figure IV.10 - Droites obtenues à partir des transformées de l'équation de BET des charbons actifs.....	120
Figure IV.11 - Spectre IRTF du charbon actif à la température ambiante.....	122
Figure IV.12 - Image MEB des dix charbons actifs préparés par différentes méthodes.....	125

Liste des tableaux

Tableau I.1 –Classification de la biomasse comme matière première	12
Tableau I.2 – La teneur en iode de quelques algues.....	24
Tableau III.1 – Expressions algébriques des fonctions $g(x)$ et $f(x)$ représentant les mécanismes des dégradations thermiques les plus fréquents.....	89
Tableau III.2 – Calcul des énergies d'activation E_x et du facteur R^2	92
Tableau IV.1 – Influence de la température de pyrolyse et la vitesse de chauffe sur le rendement des produits de pyrolyse des macroalgues rouges.....	96
Tableau IV.2 – Caractéristique physico-chimique des macroalgues rouges.....	100
Tableau IV.3 – Composition élémentaire et analyse immédiate des macroalgues rouges et de la bio-huile obtenue.....	103
Tableau IV.4 – Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF de bio-huile de pyrolyse.....	105
Tableau IV.5 – Nomenclature et déplacements chimiques des protons en RMN 1H	107
Tableau IV.6 –Evaluation de la volatilité de bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges.....	108
Tableau IV.7 – Composition chimique de la bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges ($T = 450\text{ }^{\circ}C$ et $\beta = 10\text{ }^{\circ}C\text{ min}^{-1}$).....	111
Tableau IV.8 – Caractéristiques physico-chimiques du bio-char.....	114
Tableau IV.9 – Surfaces spécifiques des dix charbons actifs préparés par différentes méthodes d'activation	121

Liste des abréviations

AIE	: Agence internationale de l'énergie
ATG	: Analyse Thermogravimétrique
BET	: Brunauer, Emmett et Teller.
BP	: Billions of People.
CA-M	: Charbon actif préparé à partir des Macroalgues brutes
CaMg(CO₃)₂	: Carbonate de Calcium et de Magnésium.
CA-MP	: Charbon actif préparé à partir du bio-char.
CH₂O	: Aldehyde.
CO	: Monoxyde de Carbone
CO₂	: Dioxyde de Carbone
COP	: Conférences des parties
COV	: Composés Organiques Volatils
CPG-MS	: Couplage Chromatographie Gazeuse-Spectrométrie de Masse.
DOE	: Dossier des Ouvrages Exécutés.
DSC	: Differential Scanning Calorimetry.
DTG	: Dérivée de la masse par rapport au Temps
EAE	: Extraction assistée par enzyme
EnR	: Energie renouvelable
EPA	: Eicosapentaénoïque
ESC	: Extraction par Fluides Supercritiques
FR	: Friedman
FTIR	: Infrarouge à Transformée de Fourier
GES	: gaz à effet de serre
H₂	: Dihydrogène
H₃PO₄	: Acide phosphorique.
HAP	: Hydrocarbure Aromatique Polycycliques
HCl	: Acide chlorhydrique.
HVGO	: Heavy Vacuum Gas Oil
IATE	: Ingénierie des Agro-polymères et Technologies Emergentes.
INRA	: Institut National de la Recherche Agronomique
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
JC	: Jesus christ

K₂CO₃	: Carbonate de Potassium
KAS	: Kissinger, Akahira et Sunose.
KCl	: Chlorure de Potassium
KOH	: La potasse.
LPCMA	: Laboratoire des Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués
LVGO	: Light Vacuum Gas Oil
MAE	: Extraction assistée par micro-ondes
Na₂CO₃	: Carbonate de Sodium
NH₃⁺	: Ammoniac
OFW	: Ozawa, Flynn et Wall
OPEP	: Organisation des pays Exportateurs de Pétrole
OSO₃²	: Sulfates hydrophiles
PLE	: Extraction liquide sous pression
REACH	: Enregistrement, l’Evaluation et l’Autorisation des Produits Chimiques
RMN’H	: Résonance Magnétique Nucléaire du Proton
SFE	: Extraction aux fluides supercritiques
UAE	: Extraction assistée par ultrasons
UE	: Union Européenne
ZnCl₂	: Chlorure de zinc.
Ω	: Oméga

Résumé

La pyrolyse des macroalgues rouges Marocaines a été réalisée dans un analyseur thermogravimétrique (ATG) et dans un réacteur à lit fixe à pression atmosphérique. Le comportement thermique des macroalgues, a été caractérisé par l'ATG couplée à l'ATD. Lors de cette étude, nous avons donné les taux et les domaines de températures des différentes dégradations des macroalgues. En adaptant ses résultats expérimentaux à plusieurs équations cinétiques, il a pu choisir les méthodes cinétiques adéquates pour calculer les énergies d'activation (227 ± 8 (FR), 214 ± 2 (OFW) et $224,2 \pm 3$ (VYA) kJ mol^{-1}) et donner quelques hypothèses sur le mécanisme de décomposition des matériaux étudiés (Conversion F3). La pyrolyse dans un réacteur à lit fixe a été effectuée dans des conditions visant à maximiser le rendement en bio-huile et en bio-char. Les résultats obtenus ont montré que les produits de la pyrolyse du bio-huile, du bio-char et du gaz ont été influencés par la température de pyrolyse ($400\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) et la vitesse de chauffage ($5\text{-}50^{\circ}\text{C/min}$). Le rendement optimal pour la production de la bio-huile a été obtenu à une température de pyrolyse de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Dans ces conditions, les rendements en bio-char, en bio-huile et en biogaz étaient $45,05 \pm 2.03\%$, $34,68 \pm 0.98\%$ et $20,27 \pm 3.21\%$, respectivement. Nous sommes intéressés par la suite à la caractérisation des deux principaux produits d'intérêt : la bio-huile et le bio-char. Pour cela, plusieurs méthodes analytiques ont été mises en œuvre, offrant de précieuses informations sur la nature physique et chimique de ces deux produits. Ces informations sont importantes pour envisager l'étape de raffinage de la bio-huile et l'activation du bio-char. Nous avons conclu d'une part que la bio-huile produite à partir des macroalgues rouges est un mélange très complexe contenant plus de 200 composés ; elle est constituée essentiellement de phénols, d'acides, d'alcanes, de furannes, de cétones, d'alcools et d'hétérocycles contenant de l'azote... Cette étude a montré que la bio-huile ne peut pas être utilisée comme biocarburant, mais comme source de produits chimiques à valeur ajoutée. Par ailleurs, le bio-char présente des propriétés qui le qualifie d'être un bon combustible solide, une source de carbone pour la production de matériaux carbonés et un amendement des sols. D'autre part, nous avons montré que la préparation de charbons actifs par la méthode combinée (combinaison de deux méthodes d'activation chimique par ZnCl_2 et physique au CO_2) conduit à des charbons essentiellement microporeux avec des surfaces spécifiques BET importantes qui peuvent dépasser $800\text{ m}^2/\text{g}$. Les charbons actifs microporeux préparés à partir des macroalgues rouges Marocaines peuvent être utilisés comme d'excellents supports pour adsorber des molécules de petites tailles comme les métaux lourds et d'autres molécules organiques comme les pesticides.

Mots clés : Macroalgues rouges ; Pyrolyse ; Bio-huile ; Bio-char ; Charbon actif.

Table des matières

Introduction générale.....	6
Chapitre I : Etude bibliographique.....	11
I. 1. Définition et composition de la biomasse	12
II. Généralités sur les algues.....	13
II-1 Photosynthèse des algues	14
II.2 - Classification des algues.....	14
II.2.1- Les algues vertes (Chlorophycées)	15
a-Espèce focus	15
II.2.2-Les algues brunes (Phéophycées)	16
a-Espèce bifurcaria	16
II.2.3-Les algues rouges (Rhodophycées)	16
a-Espèces gélidium.....	16
II.3-Composition chimique des macroalgues	17
II.3.1-L'eau dans les macroalgues.....	17
II.3.2- Les sucres : les phycocolloïdes.....	17
II.3.2.1- Agars	18
II.3.2.1.1-Composition des agars.....	18
II.3.2.1.1.2-Les carraghénanes	20
II.3.3-Les protéines.....	21
II.3.4- Les lipides.....	22
II.3.5-Les minéraux	23
II.3.6-Les vitamines.....	25
III. Applications, marchés potentiels des macroalgues	25
IV. Méthodes de cultures en masse	26
IV.1 Bassins ouverts.....	26
IV.2 Photobioréacteurs.....	27
IV.3 Fermenteurs.....	28
IV.4 Culture à la palangre	32
V. Les procédés d'extraction des algues.....	34
V.1. Des procédés conventionnels au développement de procédés innovants	34
V.1.1. Les algues et les nouvelles techniques d'extraction	35

V.1.2. Procédés et bioraffinerie de macroalgues	36
VI. Methodes de conversion des macroalgues en produits chimiques, en bio-char et en charbon actifs	38
VI.1.Pyrolyse de la biomasse	39
VI.1.1-Définition.....	39
VII.Influence des parametres operatoires sur les produits de la pyrolyse.....	40
VII.1-Influence de la température	40
VII.2-Influence de la vitesse de chauffe.....	41
VII.3-Influence de la taille des particules.....	41
VII.4- Le biochar, un amendement des sols innovant	45
VII.5.Utilisations des produits de pyrolyse	45
VII.5.1-biochars.....	45
VII.5.2 - Enjeux des amendements de biochars dans les sols	48
VII.5.3-Bio-huiles	50
VIII. Charbon actif	52
VIII .1. Propriétés du charbon actif	53
VIII.2. Types d'activation des charbons.....	53
VIII.2.1. Activation physique.....	53
VIII.2.2. Activation chimique	54
VIII.3. Applications des adsorbants	54
IX. Adsorption.....	55
IX.1. Classification des phénomènes d'adsorption.....	55
IX.1.1. Physisorption.....	55
IX.1.2. Chimisorption.....	55
IX.2. Critères de distinction entre les deux types d'adsorption	56
IX.2.1. La nature des forces	56
IX.2.2. La chaleur d'adsorption.....	56
IX.2.3. La vitesse d'adsorption.....	56
IX.2.4. La réversibilité	56
IX.3. Mécanisme d'adsorption	56
IX.4. Les types d'isothermes en phase liquide	57
IX.5. Les types d'isothermes de BET.....	58
IX.6. L'adsorption en système batch.....	60

IX.6.1. Les isothermes d'adsorption en système batch	60
IX.6.1.1. Modèle de Freundlich.....	60
IX.6.1.2. Modèle de Langmuir	61
IX.6.1.3. Modèle de Temkin	62
XI.7. La cinétique d'adsorption en système batch	62
IX.7.1. Modèle du pseudo premier ordre	63
IX.7.2. Modèle du pseudo deuxième ordre	63
IX.8. Thermodynamique d'adsorption.....	64
X. Conclusion.....	66
Chapitre II: Méthodologie expérimentale.....	67
I- Description des macroalgues rouge espèce gelidium	68
II- Dispositifs expérimentaux.....	69
II-1 Analyse thermogravimétrique ATG/DTG.....	69
II-2 Procédure expérimentale de pyrolyse.....	69
II-3 Procédure de récupération des produits.....	71
II-4 Préparation des charbons actifs	73
II-4-1 Préparation par activation chimique :	73
II-4-2 Préparation par activation physique :	74
II-4-3 Préparation par combinaison des deux modes d'activation :	75
II-4-4 Protocole De Mesure De La Surface Spécifique Des Charbons actifs:	76
III- Différentes méthodes d'analyses utilisées	78
III-1 Analyses élémentaires.....	78
III-2 Analyse immédiate.....	78
III-3 Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	79
III-4 Spectroscopie infrarouge.....	79
III-5 Résonance magnétique nucléaire du proton.....	79
III-6 Couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS).....	79
III-7 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	80
Chapitre III: Cinétique de dégradation thermique des macroalgues rouges	81
I. Introduction.....	82
II- Etude de la décomposition thermique des macroalgues rouges	82
III- Détermination des paramètres cinétiques	85

III-1	Méthode différentielle de FRIEDMAN.....	86
III-2	Méthodes intégrales	87
III-2-1	Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW)	88
III-2-2	Méthode linéaire de VYAZOVKIN.....	88
III-3	Méthode Model-Fitting basée sur Master Plots issus de la forme intégrale	89
IV-	Analyse cinétique des données thermogravimétriques	90
IV-1-	Calcul des énergies d'activation	91
IV-2	Détermination du modèle cinétique de réaction	93
Chapitre IV : Production des bio-huiles, des bio-chars et des charbons actifs		95
I-	Introduction	96
II-	Influence des paramètres opératoires sur la pyrolyse des macroalgues	96
II-1	Influence de la température finale	97
II-2	Influence de la vitesse de chauffe.....	98
III-	Caractérisation des macroalgues rouges	100
III-1	Caractéristiques physico-chimiques.....	100
III-2	Analyse par spectroscopie infrarouge	101
IV-	Analyses des produits de pyrolyse.....	102
IV-1	Caractérisation de la bio-huile	102
IV-1-1	Composition élémentaire et analyse immédiate	102
IV-1-2	Analyse par spectroscopie IRTF.....	103
IV-1-3	Analyse par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (R.M.N.).....	105
IV-1-4	Évaluation de la volatilité par analyse thermogravimétrique	107
IV-1-5	Composition moléculaire de la bio-huile par analyse GC-MS	108
IV-2-	Analyses de bio-char de pyrolyse	113
IV-2-1-	Détermination des propriétés physico-chimiques	113
IV-2-2-	Analyse par spectroscopie IRTF	113
IV-2-3	Analyse par MEB	114
IV-3-	Caractérisation des charbons actifs.....	115
IV.3.1	Les isothermes d'adsorption de N ₂ sur les charbons actifs élaborés	115
IV.3.2	Surfaces spécifiques S _{BET}	117
IV.3.3	Étude par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	120
IV.3.4	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	121
V.	Conclusion générale	125

VI. References bibliographique.....	127
-------------------------------------	-----

Introduction générale

A l'échelle mondiale, la demande énergétique n'a cessé d'augmenter depuis les années 70 en raison de la croissance rapide de la population et du développement industriel et technologique, conduisant à une utilisation accrue des énergies fossiles dont l'impact sur l'environnement est désormais perceptible (Supachita *et al.* 2013). Ce développement fulgurant touche tous les secteurs et plus particulièrement l'énergie. Le transport et l'industrie, qui sont de grands consommateurs d'énergie fossile, sont responsables de 60 % des émissions de gaz à effet de serre. Cette énergie fossile consommée, représente plus de 87 % de toute l'énergie consommée en 2010 (Williams *et al.* 2011). La demande journalière, qui ne cesse d'augmenter, se situait aux alentours de 92,1 millions de barils de pétrole par jour en décembre 2013 pour atteindre 92,8 millions de barils par jour en janvier 2014, selon l'Agence internationale de l'énergie (AFP, 2014). Ce qui montre que les ressources fossiles ont été et demeurent des piliers du développement en raison de leur forte consommation dans presque tous les secteurs de développement (industrie, usages domestiques et transport). La principale conséquence qui en découle est l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre, qui a pour conséquence le changement climatique actuel. Ce dernier s'observe à différents niveaux : à savoir la hausse de la température annuelle ($\sim 1^{\circ}\text{C}$), la fonte massive de la glace et l'élévation moyenne du niveau de la mer ; constituant ainsi les signes d'un réchauffement climatique sans équivoque. Pour venir à bout de ce réchauffement, des initiatives communautaires et gouvernementales sont enseignées de par le monde : Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques en 1992, protocole de Kyoto signé par 141 pays en 1997, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, et récemment la COP21 de Paris et celle de Marrakech, COP22.... Elles visent ainsi à lutter pour la limitation de l'utilisation des ressources fossiles par le développement des énergies renouvelables et par la maîtrise de la demande en énergie. Même si la prise de conscience de ce phénomène peut sembler lente au regard des enjeux sur la planète, elle est néanmoins réelle et s'intègre de plus en plus dans le paysage énergétique du monde.

A ce contexte de lutte contre la pollution environnementale, il s'y ajoute la question de gestion des déchets. En effet, cette question des déchets est devenue un problème social dans le monde depuis environ une décennie. Une prise de conscience de la complexité et de l'ampleur des problèmes concernant la gestion des déchets s'est alors instaurée, ce qui explique que la problématique concernant le traitement des déchets soit devenue de nos jours un enjeu majeur. Le respect de notre environnement est l'un des défis majeurs communs à tous. Ainsi, pour répondre à la demande énergétique mondiale et aux objectifs de réduction

des gaz à effet de serre (GES), le recours aux Énergies Renouvelables (EnR) combiné à une consommation raisonnable de ces énergies est indispensable, d'autant plus que les prévisions les plus alarmistes prévoient leur épuisement dans les années à venir. Ainsi, les scientifiques sont unanimes sur le développement des énergies renouvelables en substitution aux énergies fossiles. Pour que l'aventure de l'humanité puisse se poursuivre. D'où selon Ernest Moniz conseiller scientifique du président des États-Unis, (Borde, 2011), le monde devra rapidement se tourner vers les énergies renouvelables n'émettant pas ou peu de gaz à effet de serre. Ainsi, l'envie croissante de préserver l'environnement et le développement économique se construit à partir de ressources, majoritairement renouvelables : solaire, éolien, hydraulique, et biomasse.

La biomasse présente un intérêt considérable, car elle est abondante et ses voies de valorisation sont multiples. En ce qui concerne la biomasse lignocellulosique et la biomasse marine (bois, résidus agricoles, plantations énergétiques, cultures ligneuses, les espèces herbacées, les déchets forestiers, déchets solides municipaux, macroalgues et microalgues ...), dont les quantités mobilisables sont théoriquement très importantes, la conversion thermochimique et biologique permettent de transformer la biomasse en énergie sous des formes variées (chaleur, électricité, gaz de synthèse, biogaz, carburants liquide, hydrogène, biochar, bioéthanol ,....) , bioproduits chimiques, biomatériaux et charbons actifs. De plus, durant sa phase de croissance, la biomasse absorbe du dioxyde de carbone (CO₂), le principal gaz à effet de serre de notre atmosphère. Elle compense ainsi une partie des émissions positives liées à son exploitation et sa conversion en énergie.

Cette thèse se concentre sur la biomasse algale, parfois appelée biomasse de 3^{ème} génération. Dans ce contexte, les algues présentent un potentiel particulièrement intéressant. Comme les autres biomasses, les algues présentent une composition biochimique permettant des applications dans l'alimentaire, la production de carburants (dits alors de 3^{ème} génération), biochar, charbons actifs ou encore de molécules d'intérêt pour la chimie, la pharmaceutique ou la cosmétique. Les principaux avantages des algues sur les autres biomasses sont les suivantes :

- Une productivité bien supérieure aux plantes terrestres, notamment en raison de leur cycle reproductif plus court.
- Une capacité photosynthétique élevée
- Une fixation efficace du CO₂

- La possibilité de développer de nouveaux usages pour la biomasse sans créer de tension sur les marchés des matières premières alimentaires.
- La possibilité de cultiver les algues en mer ou sur des terres non arables sans compétition non plus avec l'alimentation pour l'usage des sols.
- La possibilité de rendre des services environnementaux parallèlement à leur production : Traitement des eaux et valorisation du CO₂.

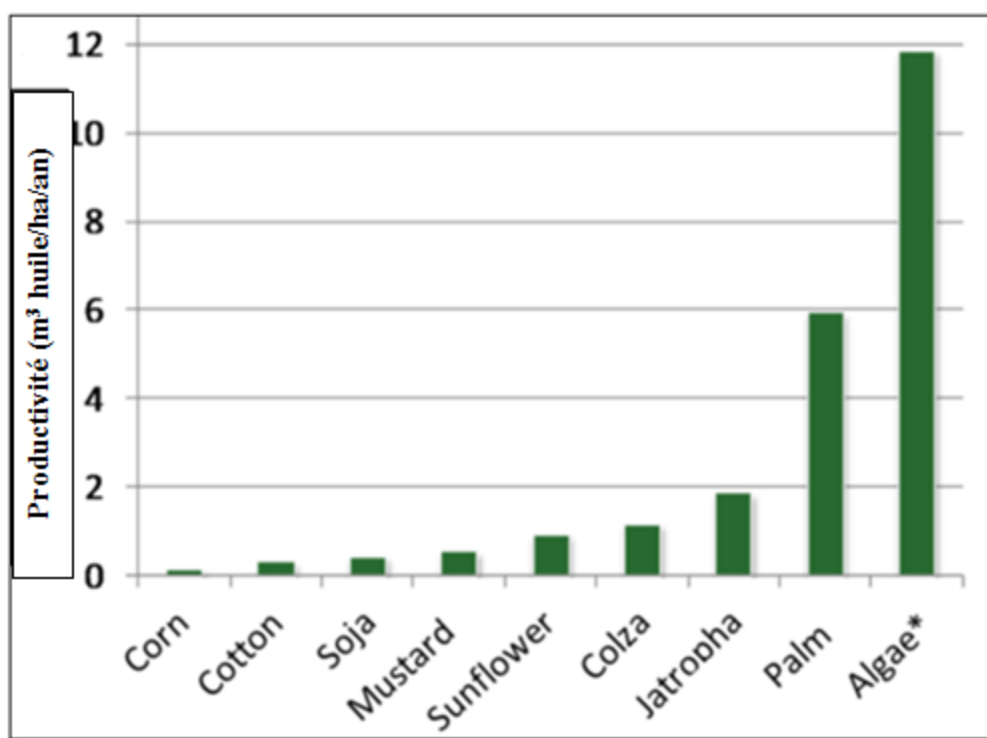


Figure I.1– Productivité en huile des algues et de diverses plantes terrestres en m³/ha/an d’après Roesijadi G., al (2010) (*hypothèses : productivité de 20 g/m²/jr et 15 % d’huile en matière sèche).

La quantité de macroalgues cultivées dans le monde a augmenté régulièrement (avec un taux de croissance annuel de 10%) pour atteindre plus de 15 millions de tonnes métriques par an d’ici 2010. En particulier, deux algues brunes (*Saccharina japonica* et *Undariapinnatifida*) sont considérées comme les espèces de macro-algues les plus prometteuses pour la bioénergie et la matière première de la bio-raffinerie (Wei N et al 2013, Jung K. A., et al 2012, Song M et al 2015)

Ces algues absorbent beaucoup plus de carbone inorganique (par exemple, CO₂, HCO₃⁻ et CO₃²⁻) et une densité d’énergie supérieure à celle de toute autre algue (Roesijadi G., al 2010).

La recherche des technologies propres visant à réduire le CO₂ atmosphérique par la séquestration du carbone suscite un intérêt croissant chez les chercheurs du monde entier. Parmi les produits verts, le bio-char est attractif en raison de son potentiel d'utilisation dans le cadre d'une stratégie qui peut aboutir au développement d'une technologie d'émission de carbone négative (Duku et al. 2011). La conversion de la biomasse en bio-char joue un rôle important dans la séquestration du carbone en tant qu'une approche alternative que pour la production d'énergie (Lehmann et al 2006 ; Galinato et al. 2011). Le bio-char est un produit riche en carbone issu de la biomasse par des procédés thermochimiques, comme la pyrolyse, en absence d'oxygène (O₂) à une température relativement basse (Mulabagal et al 2015).

Le Maroc, avec sa double façade Atlantique et Méditerranéenne, qui s'étale sur plus de 3500 Km, est un pays possédant une biomasse algale non exploitable et très importante par rapport à d'autres pays. Les travaux portant sur l'inventaire des ressources algales sont très peu développés.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont porté sur l'étude de la pyrolyse lente des algues rouges de la côte d'El Jadida pour la production et la caractérisation du bio-char, de la bio-huile ainsi que la préparation des charbons actifs à partir de cette algue. Dans cette recherche particulière, les algues rouges sont les algues d'intérêt. Plus précisément, les algues que l'on trouve couramment sur les côtes marocaines et qui dominent la flore des mers tempérées.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont présentés en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la composition des macroalgues, leurs utilisations, les différentes méthodes d'extraction de produits valorisables, leurs cultures, les procédés de pyrolyse, l'influence des différents paramètres sur la pyrolyse. En outre, ce chapitre, évoque également les différents types d'activation et d'application des charbons actifs, la classification des phénomènes d'adsorption et les types d'isothermes en phase liquide et en BET ;

Après l'étude bibliographique, le chapitre II présente le matériel utilisé pour la présente étude, du procédé expérimental. Il décrit aussi la méthode de préparation des échantillons et les méthodes expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des produits de pyrolyse des macroalgues rouges et les charbons actifs préparés.

L'étude expérimentale commence avec le chapitre III, pour comprendre le comportement thermique des macroalgues rouges par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la modélisation cinétique de la décomposition de ces échantillons.

Le chapitre IV traite les résultats de la pyrolyse lente des algues rouges dans un réacteur à lit fixe. Ce chapitre étudie aussi l'influence de la température, la vitesse de chauffe sur les produits de la pyrolyse (bio-char, bio-huile et bio-gaz) et la caractérisation des échantillons bruts, du bio-char, du bio-huile et les charbons actifs préparés.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Etat de l'art

I. 1. Définition et composition de la biomasse

Selon la directive 2003/54/CE du parlement européen (2009), la biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers. Le tableau I.1 présente une classification de la biomasse selon Krzysztof et al (2012).

Tableau I.1 –Classification de la biomasse comme matière première

Génération	Type de biomasse		Exemples
Première	Cultures alimentaires et fourragères	Cultures sucrières	Canne à sucre, betterave à sucre, sorgho doux
		Plantes amylicées	Maïs, blé, pomme de terre, seigle, manioc, triticales
		Plantes oléagineuses	Soja, palmier à huile, graine de coton, arachide, tournesol
		Fourrage	Luzerne, graminées
Deuxième	Cultures lignocellulosiques	Ligneux	Cultures ligneuses à courte rotation : saule, peuplier, acacia,
		Herbacée	Cultures dédiées: miscanthus, eucalyptus, jatropha, phalaris faux roseau, panic érigé, Résidus de l'industrie forestière ou agricole, Résidus de l'industrie agroalimentaire
Troisième	Aquatique	Microalgue	Chlorella, Spiruline
		Macroalgue	Algue marine, laminaire, gelidium
		Plantes aquatiques	Jacinthe d'eau, végétaux de marais salant
	Naturel	Agricultural	Résidus d'origine végétale et animale, résidus de terrain

Déchet	Artificiel	Forestier	Résidus de coupe et d'entretien des forêts,
		Municipal	Déchets solides municipaux, boues d'épuration, bois de démolition, déchets alimentaires
		Industriel	Liqueur noire de l'industrie de la pâte à papier, boues

Le terme biomasse peut être appliqué aux matériaux d'origine végétale ou animale, mais dans le domaine de l'énergie, ce terme est généralement lié aux matières premières végétales (Gusiatin et al 2016).

Selon Krzysztof, les biomasses les plus prometteuses pour des fins énergétiques sont les biomasses lignocellulosiques de deuxième génération et de troisième génération, qui peuvent être cultivées à grande échelle : les cultures ligneuses à croissance rapide et courte rotation (saule, peuplier et eucalyptus, jatropha....), les cultures herbacées, notamment les graminées à croissance rapide (miscanthus, panic érigé) ainsi que les microalgues et les macroalgues.

Le choix de la biomasse pour le procédé de conversion doit donc tenir compte des caractéristiques de la biomasse, y compris le contenu et la composition des cendres, qui peuvent impacter notamment les procédés de conversion thermochimique, ainsi que la teneur en humidité, qui peut influencer, par exemple, le processus de fermentation biochimique (McKendry et al 2002).

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons à la biomasse algale, **et plus spécifiquement aux algues rouges marocaines**. Cette biomasse est généralement valorisée dans les procédés de conversion biochimiques (fermentation, digestion anaérobie) et thermochimiques (pyrolyse, liquéfaction hydrothermale).

II. Généralités sur les algues

Les algues sont des organismes photosynthétiques que l'on trouve dans les milieux aquatiques d'eau douce ou marine, ainsi que dans de nombreux milieux terrestres. Elles comprennent 20 000 à 30 000 espèces dans le monde, soit 18% du règne végétal. La structure des algues diffère de celle des plantes terrestres. Elles contiennent peu la matière

lignocellulosique dans leurs parois cellulaires mais contiennent d'autres polysaccharides qui sont insolubles dans l'eau de mer (Be Miller, 2001).

II-1 Photosynthèse des algues

Grâce à la présence de chlorophylle dans leurs tissus, les algues accomplissent la photosynthèse. En présence de lumière, elles fabriquent leur propre matière organique à partir de l'eau des sels minéraux et du dioxyde de carbone. Ces éléments dissous dans l'eau sont puisés directement par toute la surface du thalle. La photosynthèse conduit à la production de dioxygène.

Comme tous les êtres vivants, les algues respirent. Elles consomment alors du dioxygène et rejettent du dioxyde de carbone. Pendant la journée elles accomplissent également la photosynthèse*. Ce phénomène entraîne une production de dioxygène dont la quantité sera plus importante que celle consommée pour la respiration.

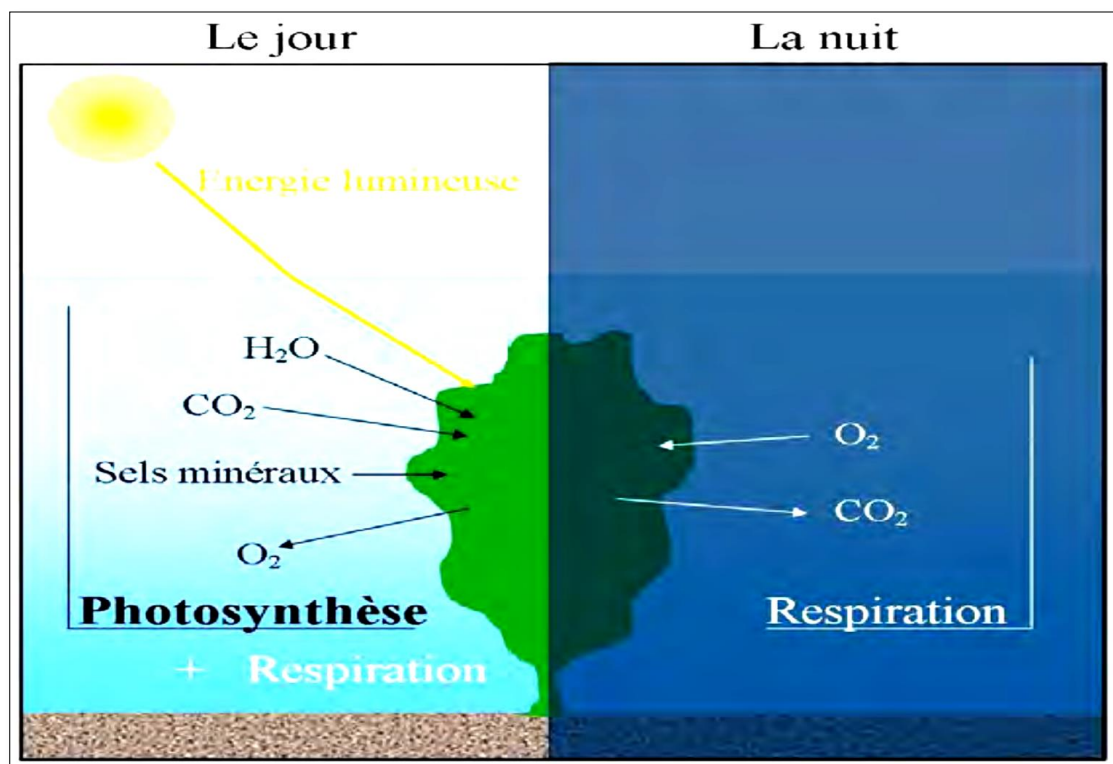


Figure I.2– Echanges eau/algue au cours d'une journée.

II.2 - Classification des algues

Leur appareil végétatif ou thalle est extrêmement variable, aussi bien en forme qu'en dimension. Il peut ainsi être formé d'une seule cellule allant de quelques dizaines de microns à une dizaine de centimètres ; il peut au contraire comporter de très nombreuses cellules et atteindre plusieurs dizaines de mètres de longueur. Les algues se distinguent donc des autres végétaux par leur thalle, appareil végétatif uni- ou pluricellulaire, dépourvu de racines, de

tiges et de feuilles. Les cellules des algues possèdent les mêmes éléments de structure que celles des plantes supérieures. Elles ont une paroi cellulaire partiellement cellulosique, des petits noyaux et des plastes pigmentés ou chromatophores (comportant de la chlorophylle souvent masquée par des pigments surnuméraires qui donnent aux thalles des couleurs rouge, brune, verte ou bleue). C'est ainsi qu'un des critères de classification des algues est leur pigmentation, qui permet de définir plusieurs grands groupes : les algues rouges (6 000 espèces), les algues brunes (2000 espèces), les algues vertes (1200 espèces) et les algues bleues (2000 espèces). Ces dernières sont des organismes unicellulaires dépourvus de noyau différencié : il s'agit de procaryotes, également nommées cyanobactéries. Toutes les autres algues, uni- ou pluricellulaires, ont des cellules dont le noyau est différencié (noyau individualisé entouré d'une membrane). Ce sont des eucaryotes.

II.2.1- Les algues vertes (Chlorophycées)

a-Espèce focus

Elles sont de formes très variées, uni- ou pluricellulaires. Leurs plastes sont colorés en vert par les chlorophylles a et b, auxquelles sont associés des carotènes et des xanthophylles. La photosynthèse permet la formation d'amidon, comme pour les plantes supérieures. La plupart des algues vertes vivent en eau douce ou en milieux marins, mais certaines espèces peuvent également se développer sur terre. Elles jouent un rôle important dans l'oxygénation des eaux, favorisant ainsi la vie animale la figure I.3 : montre une photo des macroalgues vertes.



Figure I.3–Echantillonnage des macroalgues vertes.

II.2.2-Les algues brunes (Phéophycées)

a-Espèce bifurcaria

La couleur brune de ces algues résulte de la dominance du pigment xanthophylle, la fucoxanthine, qui masque les autres pigments (chlorophylle a et c, ainsi que le bêta-carotène). Toutes possèdent une structure pluricellulaire, mais leurs dimensions varient depuis les éléments microscopiques jusqu'aux très grands spécimens. La grande majorité des algues brunes sont marines la figure ci-dessous représente une photo des macroalgues brunes.



Figure I.4– Echantillonnage des macroalgues brunes.

II.2.3-Les algues rouges (Rhodophycées)

a-Espèces gélidium

Les rhodophytes ou algues rouges forment un groupe très diversifié. Ces algues doivent leur couleur à la présence de plastes roses dans lesquels un pigment rouge, la phycoérythrine, est associé à plusieurs autres pigments dont les chlorophylles (figure I.5). La plupart de ces algues rouges sont pluricellulaires et marines, mais il existe quelques formes unicellulaires et quelques-unes vivent également en eau douce .Les algues rouges sont divisées en deux groupes : celui des Bangiophycées et celui des Floridéophycées. Elles se distinguent généralement par leur cycle de reproduction particulièrement complexe la figure I. 5 : montre une photo des macroalgues rouges.



Figure I.5– Echantillonnage des macroalgues rouges

II.3-Composition chimique des macroalgues

La composition chimique des algues est très variable selon l'espèce les algues se compose principalement :

- d'eau,
- de substances macromoléculaires des parois cellulaires (hydrate de carbone, lipides, protéines), présentes en quantité abondante dans toutes les espèces,
- et de substances de faible poids moléculaire (extraits, fibre, substances minérales...) généralement plus spécifiques de certaines espèces des algues.

II.3.1-L'eau dans les macroalgues.

Elles sont constituées à 90% d'eau, contenue essentiellement dans la vacuole de la cellule, ainsi que dans le cytoplasme et la paroi cellulaire (leclerc et al 2010).

II.3.2- Les sucres : les phycocolloïdes

La paroi est constituée de nombreux polysaccharides de haut poids moléculaire (sucres complexes) assurant une barrière très efficace qui empêche l'eau de fuir. Ainsi, les algues peuvent « supporter les allées et venues des marées».

Les propriétés de ces polysaccharides sont utilisées comme gélifiant et épaississant dans l'industrie agroalimentaire et textile.

Selon les catégories d'algues, les sucres sont différents. Les polysaccharides les plus extraits sont les agars, les carraghénanes et les alginates de par leur utilisation croissante dans l'industrie alimentaire et cosmétique. Les alginates sont extraits des algues brunes, alors que les carraghénanes et les agars proviennent des algues rouges. Selon les espèces, ces sucres représentent entre 40 et 70% de la matière sèche. Ces substances mucilagineuses extraites des algues sont appelées: les phycocolloïdes. Les propriétés rhéologiques des substances aqueuses sont modifiées par l'addition de phycocolloïde. La principale utilisation de ces composés est basée sur leurs propriétés épaississantes qui augmentent la viscosité (la viscosité engendrée « par l'addition d'alginate de sodium maintient les différents éléments en un mélange homogène »), sur leurs propriétés gélifiantes qui forment des structures réticulées tridimensionnelles, ainsi que sur les propriétés émulsionnantes. L'intérêt de ces phycocolloïdes est d'apporter ces propriétés sans en modifier la saveur, la couleur ou la forme.(leclerc et al 2010, Pérez et al 1997,Cardozo et al 2011, Kornprobst et al 2006).

II.3.2.1- Agars

Les agars sont extraits en milieu alcalin à chaud (environ 120°C), et provient principalement d'algue rouge de l'ordre des Gélidiales (genre *Gelidium*, *Pterocladia*), ou des Gigratinales, (*Gracilaria*) (Campo et al 2009). Ces agars peuvent donner spontanément des gels en solution dans l'eau. Les gels obtenus se transforment en solution visqueuse lorsque la température est portée au-dessus de 85°C (propriété de thermo réversibilité) et redonne le même gel en refroidissant et ceci autant de fois que souhaité.

Les agars ne sont pas dégradés par la température de stérilisation (100, 120°C), c'est la raison pour laquelle ils sont très utilisés au niveau industriel.

II.3.2.1.1-Composition des agars

L'agar est un polysaccharide matriciel présent en quantité importante dans le thalle (en moyenne 30 à 70% du poids sec) (lettre-scientifique-ifn-86 2011).C'est un polymère sulfaté du D- et L-galactose et/ou du 3,6- α -anhydrogalactose. Il est constitué par la répétition régulière du motif diosidique [...3(D-galactose) β 1-4(Lgalactose) α 1...] _n. la figure I.6 montre la structure de l'agar.

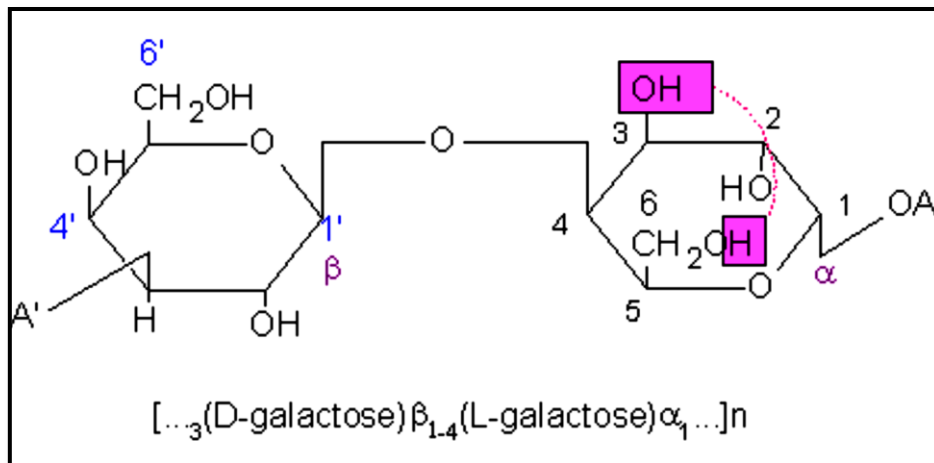


Figure I.6–Structure chimique de l’agar.

Le L-galactose forme un pont 3,6 anhydrogalactose. La teneur en sulfate des agars est faible, elle varie en moyenne de 1 à 5%. L’agar est un mélange de polymères de galactose sous deux configurations :

- Une configuration « galactose », qui est ou non associée à des ions sulfates hydrophiles (OSO_3^{2-}).
- Une configuration « anhydrogalactose » avec la présence d’un radical hydrophobe ($\text{CH}_2\text{O}-$) entre le 3^{ième} et le 6^{ième} carbone.

Ces deux configurations sont réunies en une séquence par une liaison oxygène entre le carbone n°1 du premier monomère et le carbone n°4 du second.

Dans l’espace, l’agar forme une spirale lévogyre qui est constituée par une succession de cette séquence de deux monomères, reliée par un pont oxygène la figure I.7 montre la structure moléculaire des agars.

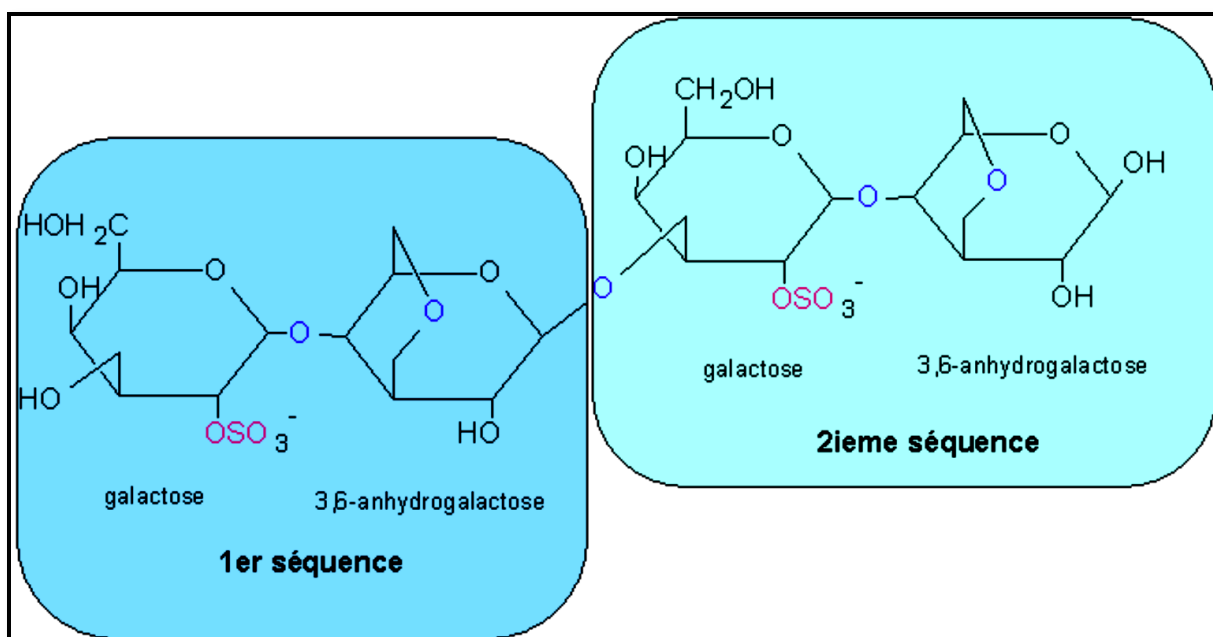


Figure I.7–Structure moléculaire des agars.

II.3.2.1.1.2-Les carraghénanes

Comme dans le cas des agars, la structure des carraghénanes est définie comme étant l'enchaînement d'un motif disaccharidique, le carabosse ou néocarrabiose (Akari et al 1996). Constitué d'une unité β -D-galactopyranose liée en (1,3), alternant avec une unité α -D-3,6-anhydrogalactopyranose liée en (1,4). Cependant et contrairement aux agars, les carraghénanes sont généralement très fortement sulfatés (de 20 à 38%) (Kloareg et al 1988).et ne comportent que des oses sous la configuration D. Ils peuvent également comporter des substitutions de nature diverse (groupement méthyle, pyruvate, ou encore osidique : xylose, glucose...)

Le nombre de groupement sulfate ainsi que leur position, de même que la présence ou l'absence de ponts 3,6-anhydro sur les résidus α -D galactopyranosyles sont à l'origine des 42 structures disaccharidiques théoriques existantes, parmi lesquelles seules 15 ont été identifiées chez les carraghénanes d'algues, assignées par des lettres grecques (lahaye et al 2001)

Actuellement, les carraghénanes sont répartis en quatre familles, cette répartition est basée sur le nombre et la position des groupements sulfate(C-2, C-4 ou C-6), et sur la présence ou non d'unité 3,6-anhydrogalactose sur le résidu lié en carbone la figure I.8 montre la structure chimique des carraghénanes.

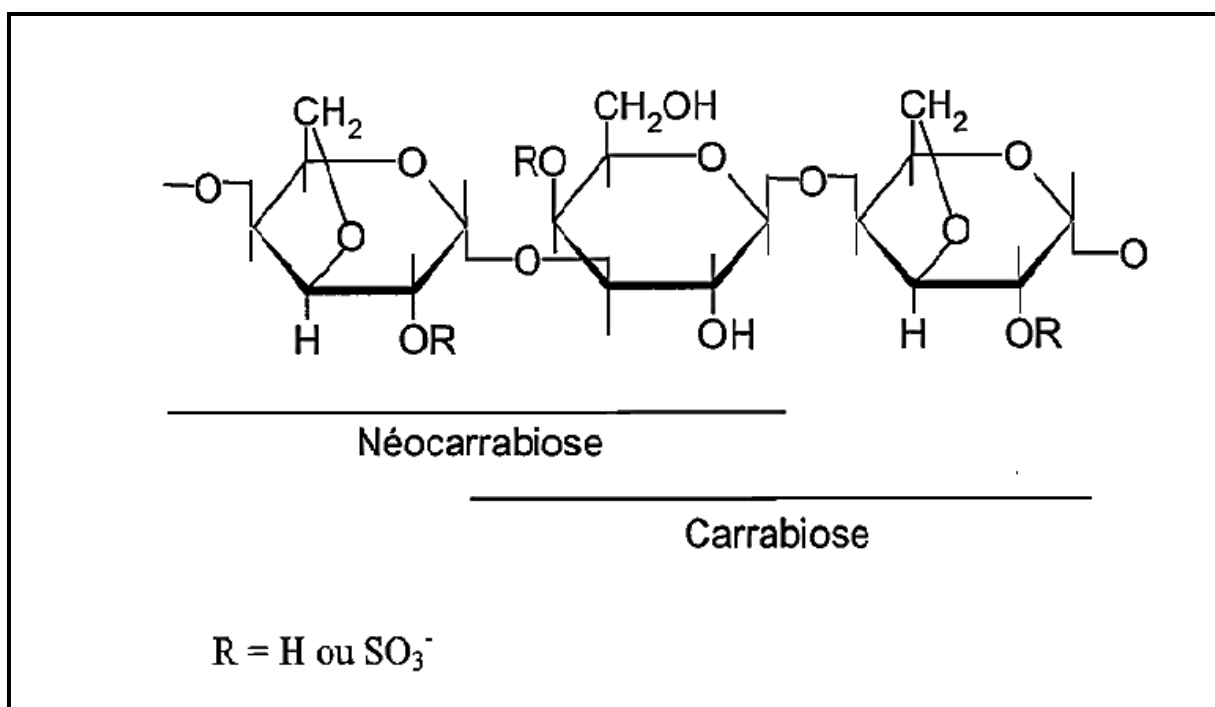


Figure I.8– Motif disaccharidique de répétition dans les carraghénanes.

II.3.3-Les protéines

Chez certaines algues vertes et rouges, les protéines peuvent constituer jusqu'à 35% du poids matière sèche (leclerc et al 2010). Chez les algues brunes, la teneur est moindre (5 à 15% matière sèche (CEVA 2011)). Cette teneur est même supérieure à celle contenue chez certaines fabacées (tel que le soja). L'algue la plus connue pour sa richesse en protéine est la spiruline. On retrouve également la plupart des acides aminés essentiels. Seul le bétaïne, ils ne sont pas forcément assimilables par l'organisme humain car les protéines de certaines algues brunes et rouges seraient liées aux polysaccharides pariétaux rendant difficile la séparation entre les molécules et la dégradation par les sucs digestifs. La digestion de ces protéines est améliorée après une macération enzymatique des matières par des cellulases, xylanases ou β -glucanases. Chez les algues rouges et bleues, il existe des protéines constituant les principaux pigments de ces algues : les phycobiliprotéines. Ces pigments sont formés d'une biline (noyau tétrapyrrolique ouvert) auquel est liée une chaîne protéique. De par leurs propriétés antioxydantes, certaines de ces phycobiliprotéines pourraient être intéressantes dans la prévention ou le traitement de maladies dégénératives (leclerc et al 2010, Ceva 2011)

II.3.4- Les lipides

La teneur lipidique est très faible seulement 1 à 3% de matière sèche. Sur la côte Marocaine, on trouve une algue qui peut en contenir jusqu'à 5%.

Les macro-algues possèdent (à l'exception des chlorophycées) des complexes élongase-désaturases conduisant à la synthèse d'acides gras polyinsaturés à longue chaîne. Les algues rouges ont un taux élevé d'acides gras polyinsaturés à 20 carbones. On trouve également de l'acide arachidonique ($C_{20}O : 4\omega 6$) et des acides gras polyinsaturés à 18 carbones. Quant aux algues brunes, elles ont une distribution en acide gras comparable à celle des algues rouges. Les acides gras polyinsaturés jouent un rôle clé dans la cellule et dans le métabolisme tissulaire notamment dans la régulation des échanges membranaires, des électrons et dans le transport de l'oxygène, ainsi que dans les adaptations thermiques. Il existe un intérêt grandissant pour une famille d'acide gras polyinsaturés (les $\omega 3$) appelés acide eicosapentaénoïque (EPA) ($C_{20} : 5\omega 3$). Cette EPA est un acide gras à 20 carbones avec 5 doubles liaisons en partant de la fonction carboxy terminal ou avec la position de la dernière double liaison sur le troisième carbone en partant du méthyl terminal.

La biosynthèse d'EPA s'effectue à la suite d'une série de réactions qui peut être divisée en deux stades distincts. La première est la synthèse « de novo » de l'acide oléique ($C_{18} : 1\omega 9$) à partir de l'acétate suivi par la conversion de l'acide linoléique ($C_{18} : 2\omega -6$) et de l'acide α -linoléique ($C_{18} : 3\omega -3$). Les étapes qui suivent sont celles de désaturation et d'élongation à partir d'acides gras polyinsaturés $\omega -3$. Dans la cellule, l'EPA est normalement estérifié (par l'activité de cyclo oxygénase et de lipoxygénase) pour former un complexe de molécules lipidiques et avoir une fonction importante chez les animaux et les humains. Il joue le rôle de précurseur d'un groupe d'éicosanoïdes hormono-dépendants tel que les prostaglandines, les thromboxanes et les leucotriènes qui ont un rôle capital dans la régulation du développement et dans la physiologie la figure I.9 ci-dessous montre le schéma de la biosynthèse de l'acide eicosapentaénoïque

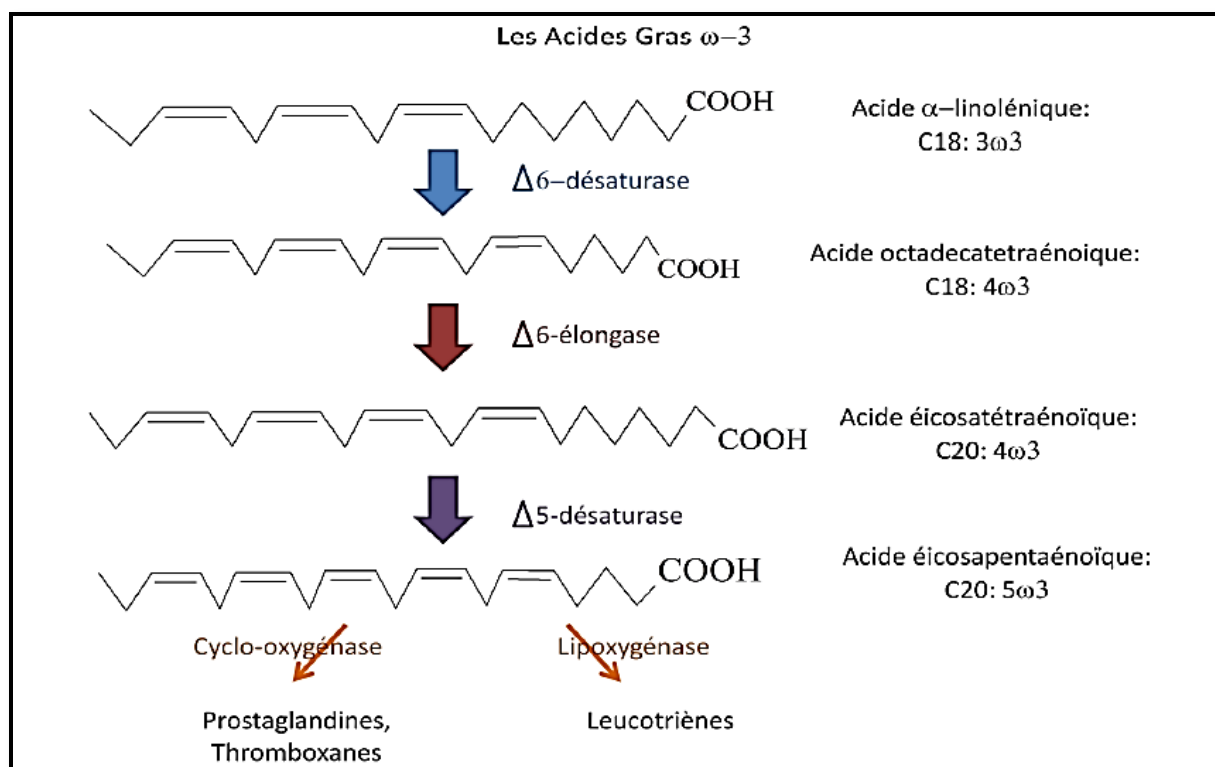


Figure I.9– Schéma de la biosynthèse de l'acide éicosapentaénoïque

II.3.5-Les minéraux

Les minéraux de l'environnement extérieur sont retenus dans la paroi des algues, sans modifier l'équilibre osmotique car ils pénètrent « pas ou peu » dans la cellule. Les minéraux peuvent représenter jusqu'à 40% de la matière sèche (Ceva 2011). On parle de matière sèche car la notion de masse fraîche n'est pas significative du fait des variabilités des conditions de vie des algues (immersion, émergence...).

L'eau de mer possède beaucoup de minéraux, ainsi les algues capturent les minéraux rares et assimilables par l'organisme. Les macroalgues constituent un véritable cocktail vitaminique dans lequel on trouve des macro-éléments tel que le sodium, le magnésium, le potassium, le calcium, le phosphore, le chlore, le soufre, ainsi qu'une grande variété de micro-éléments avec de l'iode, du zinc, du fer, de l'aluminium, du manganèse, du nickel, du sélénium, du cuivre, du molybdène, du fluor, du bore, du cobalt, de l'étain, de l'argent, du plomb, du bismuth, une forme toxique d'arsenic, de l'antimoine, du lithium, de l'or, du baryum, du strontium et du titane... Il est donc fondamental, que les macroalgues alimentaires se développent dans les milieux exempts de pollutions. Les macroalgues rouges ont des quantités équivalentes en matières minérales totales.

Tous ces minéraux, n'ont pas le même intérêt notamment pour les propriétés nutritionnelles.

Les algues brunes, notamment les laminaires et les fuciales, sont celles qui accumulent le plus d'iode (de 1500 à 8000 ppm pour les laminaires et de 500 à 1000 ppm sur sec pour les fuciales). Les teneurs des algues rouges et vertes sont moindres (sauf exception). Bien qu'en faible quantité, la teneur de cet oligoélément dans les algues reste supérieure aux autres sources d'iode (mollusques, crustacés...) le tableau suivant présente la teneur en iode de quelques algues.

Tableau I.2 – La teneur en iode de quelques algues (Ceva 2011)

Types des algues	Teneur en mg/kg sec
Algues brunes	2020-7454
	2789-5277
	240-728
	118-347
	90-168
Algues rouges	40-541
	67-188
Algues vertes	10-131

Cette iode se présente sous différentes formes, on le trouve sous forme minérale (iodure) ou sous forme organique lié à des hydrocarbures ou à des acides aminés (mono et di iodo-tyrosine). Selon les phyllums des algues, ses proportions varient. Ainsi, dans les algues brunes, c'est l'iode minéral qui domine avec plus de 80% de l'iode total, alors que chez les algues vertes les proportions sont inversées. Tandis que pour les algues rouges les teneurs sont intermédiaires (environ 40% d'iode minéral et 60% d'iode organique). L'iode contenu dans les algues est disponible pour l'organisme d'où leur intérêt nutritionnel notamment pour le bon fonctionnement de la glande thyroïdienne (leclerc et al 2010, Ceva 2011)

II.3.6-Les vitamines

Les macroalgues sont également très riches en vitamines (A, B, B2, B3, B6, B12, C, D, E, K, PP) mais leur teneur est fonction des saisons.

La vitamine B12 est un constituant intéressant des macroalgues dont la proportion n'est pas négligeable et aurait une bonne biodisponibilité. Elle serait particulièrement recommandée pour traiter les effets du vieillissement, pour les syndromes de fatigue chronique et les anémies (Burtinpatricia et al 2011).

Chez les algues vertes et brunes, la quantité de vitamine C est importante, son taux varie entre 500 et 3000 mg/kg sec, alors que chez les algues rouges, il est de 100 à 800 mg/kg sec. La vitamine C est un piègeur de radicaux libres, elle permet d'activer l'absorption intestinale du fer, de renforcer le système immunitaire et de contrôler la formation du tissu conjonctif et de la matrice protidique du tissu osseux.

De plus, les macroalgues sont riches en vitamine E, notamment les fuciales (200 à 600 mg de tocophérols/kg de matière sèche). De par son pouvoir antioxydant, elle inhibe l'oxydation des lipoprotéines de basse densité. Elle freine la formation des prostaglandines et des thromboxanes dans la cascade de l'acide arachidonique. Les macroalgues notamment les brunes contiennent de l'alpha, de la beta et du gamma tocophérol, alors que les algues vertes et rouges possèdent seulement de l'alpha tocophérol. Il a été montré que les gammas et les alphas tocophérol augmentaient la production d'oxyde nitrique et de l'activité synthétique de l'oxyde nitrique et ils jouent également un rôle important dans la prévention des maladies cardiovasculaires. Les macroalgues rouges possèdent également de la provitamine A dont les composants essentiels sont le β -carotène et l' α -carotène (teneur de 20 à 170 mg/kg sec) ((leclerc et al 2010, Ceva 201, Burtinpatricia et al 2011)

III. Applications, marchés potentiels des macroalgues

La diversité d'espèces en algues et leur richesse en métabolites permet un vaste panel d'applications et peut s'adresser à de nombreux secteurs industriels. Il est possible de valoriser la biomasse brute, ou bien de l'utiliser comme vecteur pour la production de molécules d'intérêt. La biomasse brute, vivante ou non, se valorise sur les marchés de la nutrition humaine, de l'alimentation animale avec en particulier le secteur de l'aquaculture, et dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Les composés d'intérêt essentiellement identifiés sont les lipides, les vitamines, les polysaccharides, les protéines, les pigments, les antioxydants et d'autres composants cellulaires.

Ces produits issus des algues sont commercialisés pour les secteurs de la santé et du bien-être avec l'alimentation humaine (additifs et colorants alimentaires), la nutraceutique, la cosmétique et la pharmaceutique (actifs biologiques et thérapeutiques). On les retrouve aussi dans les domaines de l'alimentation animale (tourteau protéique potentiel et colorants), de l'énergie, et de la chimie verte (intermédiaires et matériaux bio-sources). Le domaine de l'environnement sera abordé plus sur des notions d'utilisation des algues en culture pour leurs actions dépolluantes

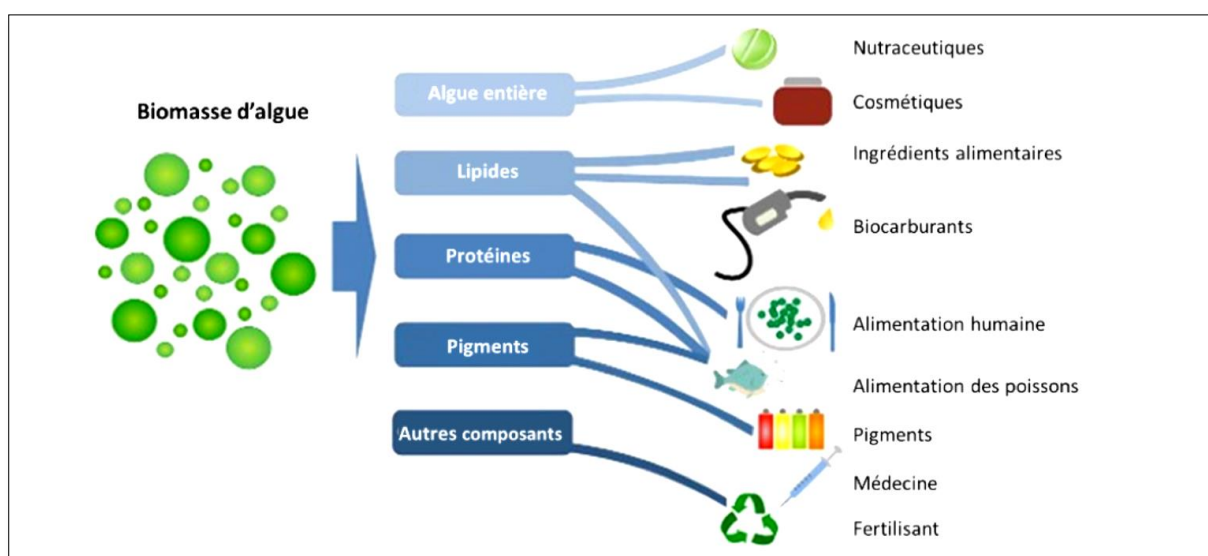


Figure I.10 – composition des algues et utilisations (Bioressources marines : plongez au coeur d'un marché innovant octobre 2018)

IV. Méthodes de cultures en masse

Toutes les espèces d'algues ne sont pas encore cultivables. Certaines macro-algues sont donc encore prélevées en mer ou sur l'estran, à partir de gisements naturels. D'autres sont cultivées dans des « champs marins », comme les algues brunes *Laminaria japonica* (4,9 millions de tonnes / an) et *Undaria pinnatifida* (2,7 millions de tonnes / an). (Voir pour plus de détails l'article sur la mariculture).

IV.1 Bassins ouverts

Les micro-algues peuvent être cultivées en masse dans des bassins ouverts (lacs, lagunes, bassins naturels ou structures artificiels, comme les bassins de type « raceway ») ou dans des photobioréacteurs fermés (Ugwu C et al 2008).

Certaines macro-algues sont également cultivées en bassin de type « raceway » avec une agitation mécanique (*Chondrus crispus*), ou par bullage intense basse pression (*Gracilaria*, *Palmaria*).

Les avantages majeurs des bassins ouverts restent leur facilité de construction et le fait qu'ils soient rapidement opérationnels et productifs. Mais les cultures y sont difficilement contrôlables, dépendant de la concentration atmosphérique en CO₂ et de la luminosité naturelle, manquant de brassage du volume de culture, elles n'ont pas une productivité sur de longues périodes et peuvent facilement être contaminées par des parasites ou prédateurs extérieurs.

IV.2 Photobioréacteurs

À l'inverse, les photobioréacteurs sont plus chers à construire et plus complexes à mettre en place, mais assurent un meilleur contrôle de la culture et une production plus durable dans le temps. Il en existe trois grands types :

- Les photobioréacteurs à colonne verticale : faciles à stériliser, ils permettent une biomasse importante (Sanchez Miron et al 2002). Mais leur réalisation nécessite un matériel sophistiqué et la répartition de la lumière est plutôt hétérogène à l'intérieur de la colonne.
- Les photobioréacteurs tubulaires : faciles à réaliser, utilisables à l'extérieur, ils forment un réseau de tubes horizontaux, verticaux, obliques, coniques ou encore serpents (Ugwu C et al 2008). Ils assurent une bonne production de biomasse à moindre coût. Cependant, des gradients de pH, de CO₂ et d'O₂ dissous peuvent apparaître dans les tubes (CamachoRubio et al 1999), ainsi que des phénomènes de fouling, affectant la productivité du système.
- Les photobioréacteurs plats : ils ont été introduits par Milner en 1953 (Milner et al 1953). Ils assurent une bonne pénétration de la lumière et une production importante de la biomasse et un fort rendement photosynthétique (Richmond2000), sont faciles à nettoyer et à tempérer pour les cultures et peuvent être installés à l'extérieur. L'accumulation de dioxygène dissous est relativement faible dans les photobioréacteurs plats par rapport aux photobioréacteurs tubulaires horizontaux. Mais ils créent des différences de température difficile à gérer et peuvent induire des stress hydrodynamiques chez certaines espèces d'algues (Ugwu C et al 2008). . Il faut également noter que pour résoudre les problèmes d'irradiance lumineuse dans la culture en photobioréacteur, des systèmes illuminés à l'intérieur du volume de culture par des lampes à fluorescence ont été proposés (Ogbonna 1999). Ces systèmes présentent

l'avantage de pouvoir être stérilisés à chaud et sous pression, mais restent difficiles à mettre en œuvre dans un environnement extérieur (Ugwu C et al 2008). .

IV.3 Fermenteurs

Certaines micro-algues peuvent être cultivées sans lumière, de manière hétérotrophique, en utilisant des substrats organiques comme sources nutritives. Ces systèmes de culture permettent la production de composés à fort intérêt pharmaceutique, et des cultures commerciales de *Chlorella* dans des fermenteurs à agitation sont communes (Lee 1997). Des procédés plus complexes, comme une alternance de cycles jours / nuits pour la mise en place de cycles photosynthétiques et hétérotrophiques, ont également été proposés. La micro-algue *Euglenagracilis* peut être ainsi cultivée selon cette méthode afin de produire de l' α -tocophérol (Ogbonna et al 1998).

Les algues marines peuvent être cultivées en mer de la même manière que les cultures énergétiques cultivées sur terre. Les océans et les mers couvrent plus de 70 % de la surface de la terre, la plus grande partie de la planète qui n'est pas exploitée, ce qui rend le milieu marin idéal en termes de superficie et de la disponibilité pour la production de biomasse. De plus, les algues marines ne sont pas utilisées à grande échelle pour l'alimentation humaine (seuls quelques pays comme la Chine et le Japon consomment les algues marines pour l'alimentation). Un effet positif apparent sur l'environnement aqueux causé par la culture artificielle des algues sera l'augmentation de la biomasse algale et donc des populations de poissons (Chynoweth, 2002).

De plus, la biomasse marine a une activité photosynthétique beaucoup plus élevée (6-8%) que la biomasse terrestre (1,8-2,2%), ce qui entraîne une absorption de CO_2 beaucoup plus importante par les plantes aquatiques (Aresta et al 2005) et donc un potentiel de réduction des gaz à effet de serre plus élevé. En outre, la biomasse marine n'est pas limitée par l'eau ou la température, mais par la disponibilité d'éléments nutritifs qui peuvent être fournis artificiellement, ce qui entraîne des rendements élevés de biomasse (Chynoweth, 2002). Ces cultures n'ont pas besoin des engrais ou de pesticides.

Les algues marines ont la capacité d'absorber le CO_2 et le HCO_3^- pendant leur photosynthèse et de les convertir en molécules organiques (Gevaert et al 2001). Ils absorbent également l'azote contenu dans les nutriments (NO_3 et NH_4^+) contribuant ainsi au cycle de l'azote (Gevaert et al 2001).

La croissance des algues marines nécessite la présence de certains nutriments dans l'eau tels que l'azote, le phosphore et les métaux traces tels que le fer et le manganèse avec des

teneurs minimales en azote et en phosphore de 1-3 $\mu\text{g/L}$ et 0,2-0,6 $\mu\text{g/L}$ respectivement (Beavis et Charlier, 1987).

La culture artificielle d'algues marines, telle qu'elle a commencé récemment, se pratique surtout en Asie, où la demande d'algues marines a dépassé la production naturelle en raison de l'utilisation accrue d'algues marines comme nourriture humaine dans cette région (Kain et Dawes, 1987). Ce type de culture présente les avantages suivants selon Kain et Dawes (1987) par rapport à la présence naturelle d'algues marines :

- 1) La récolte est plus facile car elle permet d'éviter la haute mer qui est sujette aux intempéries et aux tempêtes.
- 2) Récolter les algues de même espèce puisque les conditions de culture sont contrôlées et que des algues du même âge peuvent être plantées.
- 3) Possibilité d'améliorer les stocks par la collecte de souches génétiques.

Cependant, lorsque l'on cultive des algues spécifiques à l'extérieur où le contrôle des conditions environnementales est limité, le site doit être soigneusement choisi pour répondre aux exigences physiques (exposition aux vagues, fonds marins appropriés, environnement rocheux ou sableux etc) nécessaires à la croissance des algues sélectionnées (Lipkin, 1985).

La culture des algues marines peut être réalisée tout simplement en utilisant les mêmes techniques que celles utilisées pour l'élevage des moules (figure I.11). Une corde horizontale qui maintient ensemble un certain nombre de bouées flottant au niveau de la mer. À partir de chaque bouée, une corde verticale ensemencée (avec les graines d'algues appropriées) est immergée dans la mer et l'algue finit par pousser sur la corde. En utilisant cette technique, la collecte des algues cultivées devient simple car chaque corde est tirée hors de l'eau et les algues sont collectées manuellement.

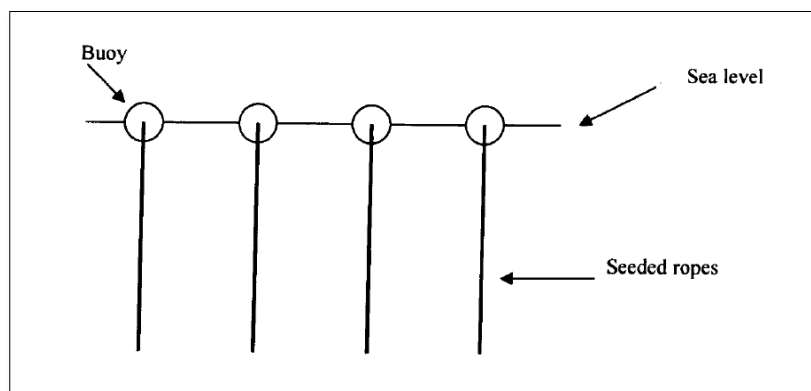


Figure I.11– Schéma simplifié pour la culture d'algues dans la mer.

Outre la culture en mer, les algues peuvent être cultivées à terre aussi dans les étangs ou les réservoirs d'eau. (Kain et Dawes 1987) ont cultivé des algues en combinant les techniques onshore et offshore tout d'abord, premièrement les algues étaient cultivées dans un système de réservoirs en circuit fermé où l'eau de mer enrichie en éléments nutritifs était en continu circulant à travers des cadres placés verticalement et deuxièmement, après une période de 20 jours, ces cadres ont été placés verticalement sur un câble de surface horizontale, selon un arrangement similaire à celui illustré sur la figure précédente.

Une autre technique de culture comprend la culture intégrée d'algues avec des parcs éoliens en mer, proposée par Buck et ses collaborateurs (2006). Elle est illustrée à la figure I.12 Les algues sont cultivées sur des anneaux ou des cordes horizontales placées entre les pôles des éoliennes sous le niveau de la mer.

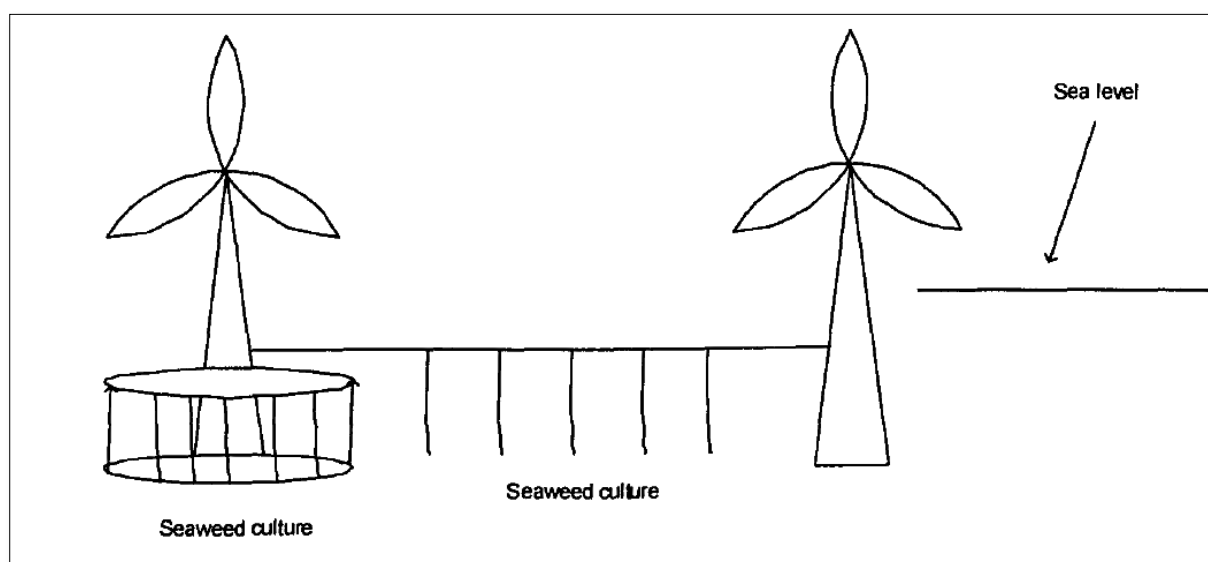


Figure I.12– Parc éolien offshore avec la culture d'algues intégrée proposée (Buck et al., 2006).

La culture d'algues marines peut donner des rendements élevés. Les premières études de culture de la macroalgue brune *Alaria Esculenta* à l'écosse dans un système de culture similaire à celui illustré à la figure I.15 ont donné un rendement de 45 kg de biomasse humide par mètre de corde de culture (Kelly et al, 2008). (Jupp et Drew 1974) ont trouvé des rendements de biomasse moyens de $2,1 \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{an}$ en poids sec pendant la culture de *Laminaria hyperborea* à 3 m de profondeur, ce qui donne un rendement potentiel en biomasse provenant de la culture de *Laminaria hyperborea* de $21,3 \text{ t} / \text{ha} / \text{an}$ en poids sec. La biomasse aquatique produite par la culture d'algues marines varie entre 25 et $60 \text{ t} / \text{ha} / \text{an}$ pour *Laminaria japonica*, $12 \text{ t} / \text{ha} / \text{an}$ pour *Alaria*, $15 \text{ t} / \text{ha} / \text{an}$ pour *Laminaria saccharina* et $22,5 \text{ t} / \text{ha} / \text{an}$ pour *Saccorhiza polyschides* (Bruton et al 2009). La culture de la biomasse

aquatique peut conduire à des rendements encore plus élevés que ceux rapportés si elle est cultivée en profondeur de la mer et avec la longueur et de la largeur utilisées pour la culture de biomasse terrestre (Gunaseelan, 1997).

De cette façon, la culture d'algues marines comme matière première de la biomasse offre la possibilité de surmonter certains des principaux problèmes liés à l'approvisionnement en biomasse, tels que la disponibilité des terres, la demande alimentaire et les rendements agricoles (Ajanovic, 2011). De plus, aucune eau ou produit agrochimique n'est nécessaire à leur croissance, ce qui réduit les principales considérations environnementales associées à la culture de la biomasse terrestre.

La plantation des espèces de macroalgues nécessitant un substrat avec lequel se fixer. Les thalles de macroalgues (tissu végétatif) peuvent être soit plantés directement dans le fond de la mer, soit liés à des roches, soit à des tubes lestés pour donner un substrat plus résistant (Buschmann et al 1995). Le processus de plantation exige un haut niveau de main d'œuvre en utilisant des bateaux de pêche et des plongeurs. Toutefois, dans certains cas, la plantation ne doit être effectuée qu'une fois tous les deux ans et la biomasse peut être récoltée plusieurs fois par an (Buschmann et al 1995).

Comme pour toute biomasse, les taux de productivité de la biomasse dépendent de l'emplacement de la zone de culture. De nombreuses recherches ont été menées au Chili sur la culture d'une espèce de macroalgues appelée *Gracilariachilensis* qui est utilisée pour la production de gélose (Buschmann et al 2005). Ce type de macroalgues est considérée comme l'une des seules espèces rentables à être cultivée en Chili (Buschmann et al 2005) *G. chilensis* et al 2014) peut être cultivée soit sous-tidalement, soit intertidalement. Les systèmes subtidal tendent à être plus productifs : les estimations typiques de la productivité sont de 91-149 t/ha/an alors que la productivité de *G. chilensis* cultivé intertidale a été estimée à moins de 72 t /ha/an (Buschmann et al 1995). Malgré la productivité plus élevée en biomasse des systèmes subtidaux, les cultures nécessitent la présence de plongeurs tant pour la plantation que la récolte. Les systèmes intertidaux peuvent être plantés sans l'aide de plongeurs et de bateaux.



Figure I.13– Filière en mer



Figure I.14– Culture de *Saccharinalatissima*

IV.4 Culture à la palangre

Une méthode plus courante de culture de macro-algues est l'utilisation de palangres. La méthode de culture à la palangre utilise des cordes auxquelles des spores ou des thalles de macroalgues sont attachés puis placés au large. La méthode d'inoculation de spores utilise le transfert de spores de thalles fertiles vers de fines cordes de culture auxquelles elles s'attachent. Dans une cuve, ils sont ensuite autorisés à se développer dans des conditions

idéales grâce à un éclairage artificiel, à la diffusion d'air et à une température appropriée (Macchiavello et al) Après une période d'environ 60 jours, les cordes de culture peuvent être enroulées autour de cordes structurelles plus grandes et déployées en mer dans de grandes zones de culture (Macchiavello et al) La figure I.15 illustre une installation typique de culture en mer de 1 hectare utilisant des blocs de béton et des bouées pour limiter le mouvement des cordes.

Selon l'emplacement, la période de culture peut durer environ 6 à 9 mois avant d'être récoltée. Cette méthode de culture peut s'appliquer à de nombreux types de macroalgues bien que l'accent ait été mis principalement sur les algues brunes (*Macrocystis pyrifera*, *Laminaria digitata*, *Saccharina japonica*). Des valeurs très élevées ont été enregistrées pour cette méthode de culture de macroalgues, de la même façon que pour la culture au fond de l'eau. Une grande partie de la recherche a été menée au Chili. Les principales espèces considérées au Chili ont été *M. pyrifera* et des valeurs de productivité de 22 à 25 kg (w.w.)/m/an ont été obtenues pour la méthode d'inoculation des spores (Macchiavello et al)

Des valeurs beaucoup plus grandes ont cependant été enregistrées pour une méthode de culture légèrement différente dans laquelle des gamétophytes (thalles fertiles) sélectionnés ont été développés et attachés aux cordes. En utilisant cette technique, des valeurs de productivité allant jusqu'à 80 kg/m/an ont été enregistrées. Cette méthode de culture de biomasse offre une productivité extrêmement élevée par rapport à la culture de fond, bien que les intrants soient également élevés. L'inoculation des spores et le développement nécessite l'utilisation d'un couvoir avec plusieurs entrées (contrôle de la température, éclairage, engrais, etc.). La culture en mer nécessite également un apport important de matière en raison de l'utilisation de cordes et de béton, ainsi que de grands navires pour le déploiement. Une technique alternative pour la culture à la palangre consiste à attacher des thalles de biomasse aux cordes de culture. Cela a fourni une productivité relativement élevée de la biomasse bien que les coûts de main-d'œuvre liés à l'attachement des thalles soient également élevés (Abreu, et al 2009).

Le taux de productivité de 1,7 à 2,8 kg / m / mois (7,6 à 12,5 t / ha / an en supposant une distance de 2 mètres entre les lignes) ont été enregistrées pour cette méthode de culture utilisant *G. chilensis* dans le sud du Chili (Abreu, et al 2009, Buschmann, et al 2008).

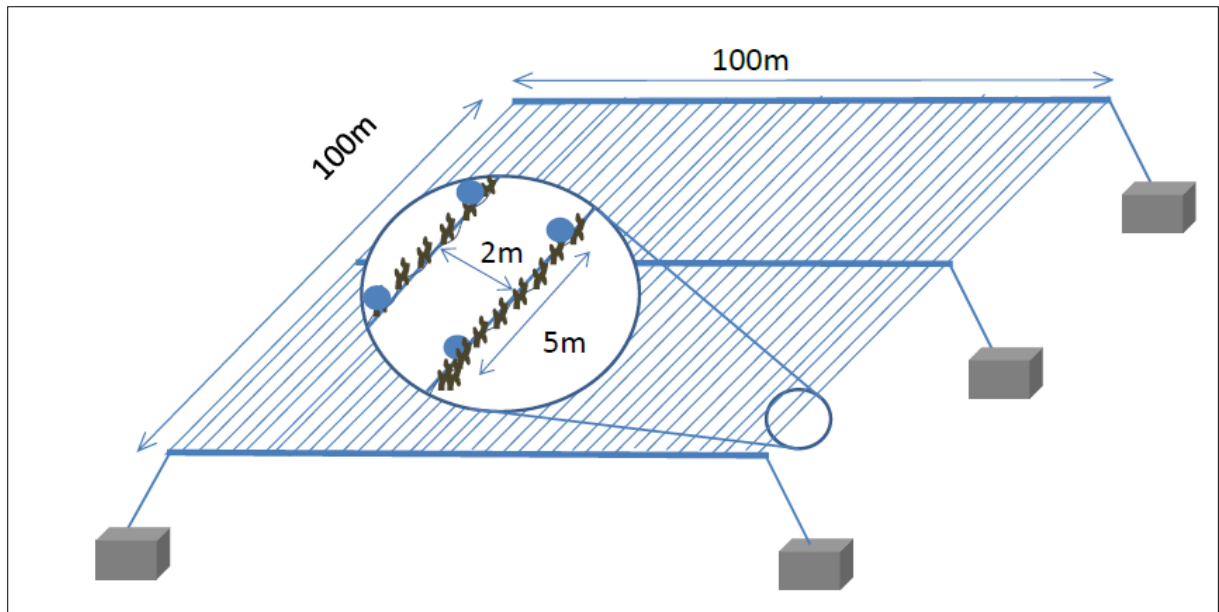


Figure I.15—Culture à la palangre

V. Les procédés d'extraction des algues

V.1. Des procédés conventionnels au développement de procédés innovants

Les procédés d'extraction nécessitent, dans la plupart des cas, des étapes préliminaires à l'extraction proprement dite, ces prétraitements de la biomasse favorisant l'extraction des composés recherchés. Il peut s'agir d'étapes de rinçage(s), de tri, d'élimination du sable, du sel et autres particules (coquillages, epiphytes¹⁵,...). Le plus souvent, une étape de séchage est ensuite réalisée, soit à basse température (environ 35°C) soit par lyophilisation, ce qui est préférable pour la préservation des composés sensibles. Ensuite, les algues sont souvent broyées pour augmenter la surface de contact entre les particules et le solvant et maximiser ainsi la diffusion des molécules dans ce solvant (Kadamet *al.*, 2013; Michalak et Chojnacka, 2014).

Les prétraitements peuvent parfois être plus poussés afin de maximiser le rendement d'extraction du procédé appliqué par la suite. Ainsi, des méthodes enzymatiques, chimiques ou encore mécaniques et physiques peuvent être utilisées pour induire la destruction cellulaire de la biomasse. Les molécules d'intérêt seront alors plus facilement accessibles lors de l'extraction. Parfois, ces prétraitements sont indispensables pour la faisabilité du procédé d'extraction, par exemple un broyage mécanique pour permettre la circulation d'un produit dans un système d'extraction (Michalak et Chojnacka, 2014).

V.1.1. Les algues et les nouvelles techniques d'extraction

Les composés bioactifs d'origine algale sont extraits principalement par des techniques conventionnelles, utilisant soit des solvants (extraction solide-liquide) soit une hydrolyse acide, neutre, ou basique, ou encore une hydrolyse par traitement hygrothermique (eau chaude). Traditionnellement, les techniques employées sont des extractions solide-liquide, liquide-liquide, par macération ou utilisant un extracteur tel que le Soxhlet. Ces méthodes d'extraction font souvent appel à des solvants organiques, or la tendance actuelle est à la réduction de l'utilisation de ces solvants. Elles sont également peu sélectives et peu reproductibles avec des rendements d'extraction souvent faibles (Kadam *et al.*, 2013; Michalak et Chojnacka, 2014). De nos jours, l'extraction au Soxhlet par solvant reste une des techniques les plus simples et déjà appliquée à l'échelle industrielle, mais les extractions sont longues et nécessitent de grandes quantités de solvant (Michalak et Chojnacka, 2014; Wang et Weller, 2006).

Depuis quelques années, la demande de nouveaux produits issus des algues augmente, ce qui nécessite d'améliorer et de développer des technologies d'extraction innovantes. En effet, les macroalgues, en raison de la présence importante de polysaccharides qui compliquent l'extraction de leurs métabolites, représentent une biomasse d'intérêt suscitant le développement de nouvelles techniques d'extraction. Les attentes relatives à ces techniques innovantes sont nombreuses et concernent (Michalak et Chojnacka, 2014) :

- la rentabilité du procédé
- la rapidité d'extraction
- la minimisation de l'impact environnemental et énergétique
- l'augmentation des rendements d'extraction des composés ciblés
- la préservation des coproduits d'extraction
- l'optimisation du procédé dans sa globalité (capacité de charge, température, étapes de séparation,...)
- la faisabilité du changement d'échelle (<< scale-up >>)

Parmi ces techniques innovantes, certaines sont déjà développées depuis plusieurs années et représentent une alternative intéressante aux méthodes conventionnelles pour l'extraction de molécules algales : l'extraction assistée par enzyme (EAE), l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), l'extraction assistée par ultrasons (UAE), l'extraction aux fluides supercritiques (SFE), **extraction par pyrolyse** et l'extraction liquide sous pression (PLE). Ces techniques sont déjà montrées leur intérêt pour l'extraction de différents composés de micro et de macroalgues tels que des acides gras, pigments, polysaccharides, vitamines, antioxydants et

composés phénoliques (Castro-Puyana et al. 2013; Meireles, 2013; Michalak et Chojnacka, 2014; Morais, 2013). **L'extraction par pyrolyse** sera évoquée plus en détail par la suite, l'étude de ce procédé étant au cœur de ce travail de thèse.

Le choix de la méthode la plus appropriée devra se faire en fonction de la macroalgue, des composés ciblés et du domaine d'utilisation de l'extrait. Par exemple, pour l'extraction de polysaccharides de macroalgues brunes, l'UAE, la MAE et l'EAE peuvent être appliquées (Hahn *et al.*, 2012). Cependant, le transfert à l'échelle industrielle de ces technologies innovantes est encore restreint, et des développements sont nécessaires pour permettre leur utilisation dans différents secteurs. De plus, ces procédés sont plus complexes, ils nécessitent donc un investissement plus élevé que les méthodes conventionnelles (Michalak et Chojnacka, 2014; Wang et Weller, 2006).

Ces différentes technologies peuvent parfois être combinées entre elles ou à des technologies conventionnelles, de manière séquentielle ou simultanée. Les ultrasons, notamment, constituent une technologie qui peut être aisément associée à d'autres procédés (Shirsath *et al.*, 2012). Ainsi, l'extraction assistée par micro-ondes est parfois combinée aux ultrasons, ce qui permet de réduire les coûts et les durées d'extraction tout en augmentant les rendements (Kadam *et al.*, 2013; Michalak et Chojnacka, 2014). L'utilisation simultanée MAE-UAE a ainsi montré son potentiel pour l'extraction d'huile de microalgues (Cravotto *et al.* 2008), de même, un prétraitement aux ultrasons permet d'augmenter l'efficacité de l'extraction par micro-ondes (MAE) de la pectine du raisin (Bagherian *et al.* 2011). Les ultrasons peuvent aussi être associés à l'extraction aux fluides supercritiques (UAE-SFE) (Kadam *et al.*, 2013), comme cela a été décrit pour l'extraction d'iso flavones des macroalgues (ultrasons en prétraitement) (Klejdus *et al.*, 2010). Parfois, plusieurs de ces procédés peuvent se trouver associés pour la valorisation de certaines biomasses, notamment les biomasses lignocellulosiques.

V.1.2. Procédés et bioraffinerie de macroalgues

Le développement de différentes techniques d'extraction a permis depuis plusieurs années l'essor du concept de bio raffinerie appliqué à différentes biomasses végétales. Différentes définitions de ce concept existent, parmi lesquelles : «< bio-industries intégrées, mettant en œuvre différentes technologies pour fabriquer des produits chimiques, des biocarburants, des produits alimentaires pour l'homme et les animaux, des biomatériaux (y compris des fibres) et de l'énergie à partir de matières premières de la biomasse >>. Le terme de bio raffinage est également associé à ce concept, et peut être défini comme «< la séquence

d'étapes permettant d'obtenir des molécules ou des matériaux à partir d'une biomasse brute. Il comporte des opérations de prétraitement et de fragmentation de la biomasse, puis celles de conversions et transformations successives, par des procédés biotechnologiques ou chimiques » (De Cherisey, 2010).

Les algues, notamment les macroalgues, se prêtent bien à une approche de type bio raffinerie (teneur élevée en matière carbonée et autres molécules d'intérêt), mais elles restent jusqu'à présent sous exploitées (Jung *et al* 2013). L'industrie des phycocolloïdes a, certes, favorise le développement de la culture des macroalgues rouges mais seuls les polysaccharides sulfates sont extraits. En effet, à l'heure actuelle, cette industrie ne valorise pas les nombreuses autres molécules d'intérêt, qui représentent pourtant une source non négligeable de bénéfices supplémentaires (Baghelet *al.*, 2014). Ces dernières années des études se sont donc intéressées à ce sujet. Ainsi, en 2013, il a été fait mention de la production conjointe de bio éthanol et d'agar à partir de *Gracilaria verrucosa* (Kumaret *al.*, 2013). Puis, en 2014, une étude a montré qu'il était possible de valoriser les résidus obtenus après extraction du kappa carraghenanes, pour la production de bioéthanol (Tan et Lee, 2014). De plus, une étude a récemment démontré la faisabilité d'une approche de bio raffinerie pour les macroalgues rouges, en l'appliquant à trois espèces d'agarophytes (*Gelidiella acerosa*, *Gelidium pusillum* et *Gracilaria dura*) (Baghelet *al.*, 2015). Grâce à une succession de techniques d'extraction douces, la production de bioéthanol a pu être associée à l'extraction de différentes molécules à haute valeur ajoutée (lipides, minéraux, agar et cellulose), valorisables dans des secteurs allant du domaine pharmaceutique à l'agroalimentaire en passant par les biotechnologies (Baghel *et al.*, 2015).

La Figure I.16 illustre le potentiel des macroalgues rouges par cette approche de bio raffinerie. Sur un plan économique, un procédé intègre tel que celui proposé par Baghel *et al.* Permettrait de compenser le coût de production du bioéthanol par la co-extraction des molécules à haute valeur ajoutée (Baghel *et al* 2014, 2015).

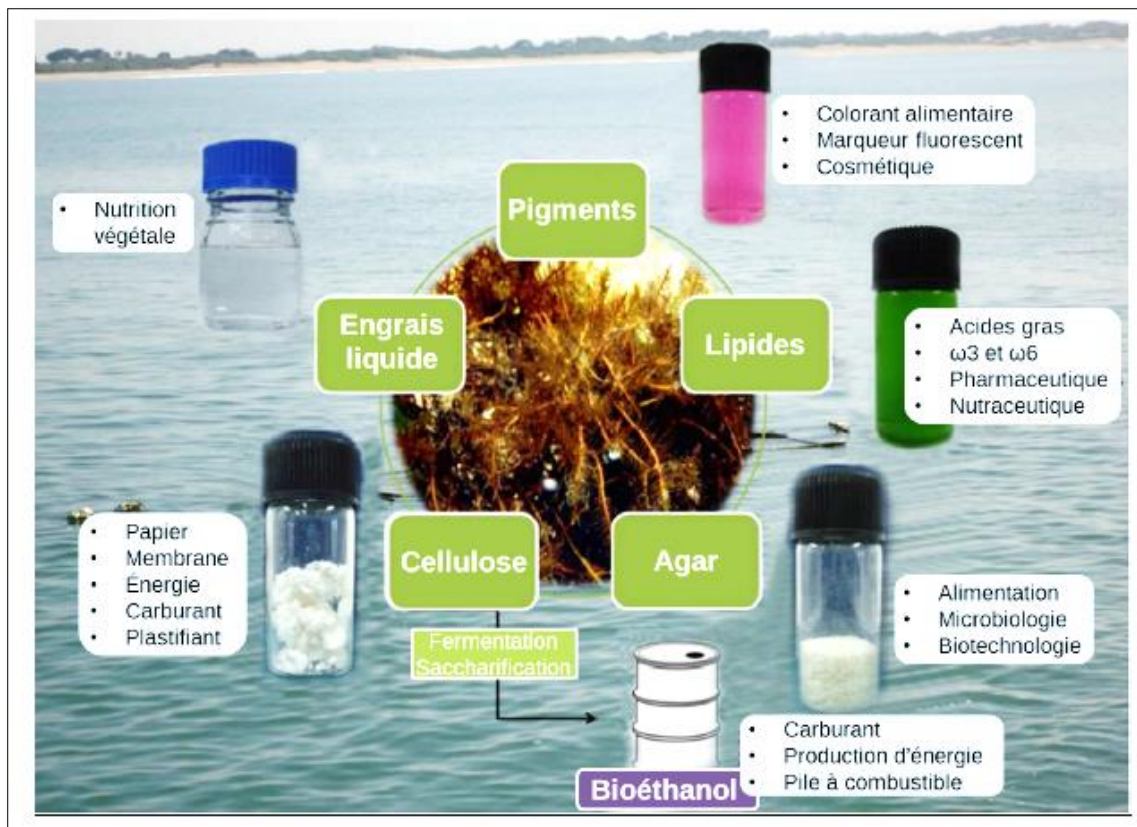


Figure I.16 – Le concept de bioraffinerie appliqué aux macroalgues rouges, différentes voies de valorisation possibles (Baghelet *al.*, 2015)

VI. METHODES DE CONVERSION DES MACROALGUES EN PRODUITS CHIMIQUES, EN BIO-CHAR ET EN CHARBON ACTIFS

Les méthodes qui reposent sur une conversion de la biomasse algale par l'effet de la chaleur, présentent l'intérêt de pouvoir valoriser l'intégralité de la matière organique de la ressource. Les principales méthodes de conversions thermochimiques, qui diffèrent suivant la proportion d'agent oxydant présente dans le milieu réactionnel, sont : la pyrolyse la combustion, et la gazéification. Cependant, il est utile de signaler que, pour chacun de ces procédés, la première étape consiste en une dévolatilisation du biocombustible (élimination des matières volatiles) ; l'éventuel agent oxydant intervenant dans une étape ultérieure. Il convient également de préciser, que pour les différentes conversions thermochimiques de la biomasse, l'évaporation de l'humidité de la biomasse est consommatrice d'énergie. Ainsi, les rendements seront d'autant plus élevés que le taux d'humidité de la biomasse convertie sera faible.

VI.1.Pyrolyse de la biomasse

VI.1.1-Définition

La pyrolyse est une décomposition thermique qui se fait sous vide, en l'absence d'oxygène ou d'autres comburants. C'est un ensemble de réarrangements chimiques de processus complexes définis avec peu de précisions jusqu'à nos jours. Les réactions produites sont en grande partie endothermiques et exothermiques à certains stades. La quantité, la composition et les propriétés des produits de pyrolyse varient en fonction des conditions opératoires notamment la température, le temps de séjour et la vitesse de chauffage. D'un point de vue expérimental, on distingue deux grands types de pyrolyse :

- la pyrolyse lente associée à des faibles vitesses de chauffe de 10 à 50°C/min, des températures inférieures à 600°C et un temps de séjour de 60 minutes environ.
- la pyrolyse rapide dite aussi pyrolyse flash associée à des vitesses de chauffe de 300 à 800°C/min et des températures comprises entre 650°C et 850°C pour un temps de séjour de 1 à 10 minutes environ (Mrad et al 2011).

De manière générale, la pyrolyse des macroalgues conduit à trois phases distinctes :

- **une phase solide**, le charbon des algues qui est un produit très riche en carbone. Il renferme la matière minérale des macroalgues qui donne des cendres après combustion totale.
- **une phase liquide**, les gaz condensables qui donnent lieu à leur tour à deux phases séparables par décantation : la phase aqueuse riche en solvant et une phase organique (goudrons) riche en phénols et en molécules à masse molaire élevée.
- **une phase gazeuse**, les gaz permanents ou incondensables constitués essentiellement de vapeur d'eau, d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone. Le gaz issu de la pyrolyse des macroalgues est plus propre et plus adaptable à la production catalytique de combustibles liquides que le gaz de pyrolyse issu du charbon minéral (Pinheiro. et al 2008).

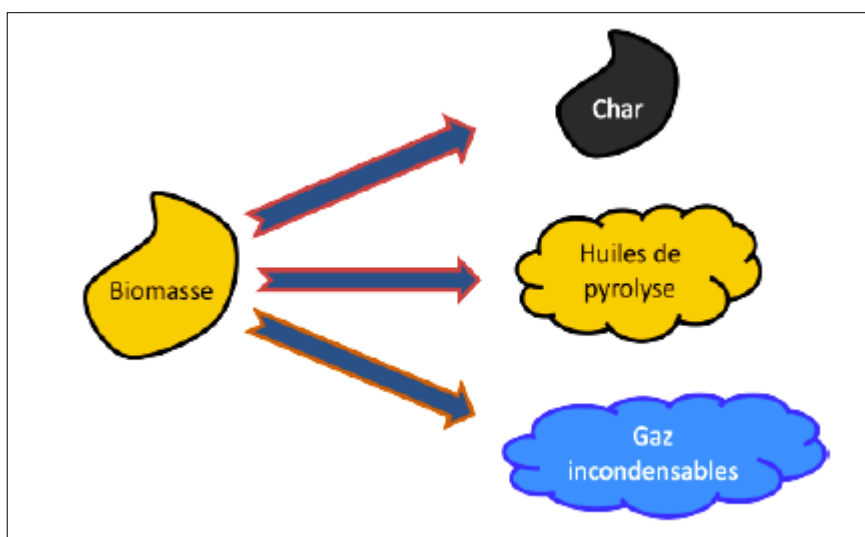


Figure I.17 –Produits de la pyrolyse de biomasse

Le rendement et la qualité du charbon varient considérablement en fonction des conditions opératoires mais aussi avec la nature et l'espèce des macroalgues. Selon les conditions opératoires, il est possible de maximiser les rendements de solide, de liquide ou de gaz. Une vitesse de chauffe lente favorisera la formation de charbon alors qu'une vitesse de chauffe rapide à des températures de l'ordre de 400 à 500°C favorisera la formation des vapeurs condensables (liquide). Lorsque les températures sont supérieures à 500°C les réactions de craquage des vapeurs en gaz permanents ont lieu. La figure.I.17 : présente un schéma simplifié des produits de la pyrolyse (Bridgwater A.V. 2012).

VII.INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES 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.

VII.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 H_2/CO

augmentent alors que les quantités de CO₂ et CH₄ diminuent (Ozawa et al 1965, Kissinger et al 1957)

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 d'hydrogène et d'oxygène contenus dans le charbon diminuent. Tandis que le pourcentage de carbone contenu augmente (Akahira et al 1971)

VII.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 (Leroy et al 2000).

VII.3-Influence de la taille des particules

Plusieurs Recherche ont été focalisés sur l'influence de la taille des particules sur la formation des produits de pyrolyse (Ozawa et al 1965, Kissinger et al 1957, Akahira et al 1971, Leroy et al 2000 et Coats et al 1964). 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.

La pyrolyse de la biomasse marine a fait l'objet d'une attention considérable au cours des dernières années.

Wang et al (2004) ont comparé les caractéristiques de thermolyse des algues marines (brun et rouges) et le bois de sapin et ils ont constaté que la dévolatilisation des algues s'effectue à une température inférieure à celle du bois, en raison de sa stabilité thermique inférieure. Des résultats similaires ont été observés par les mêmes auteurs lors de la pyrolyse par ATG d'une macroalgue verte. Ces résultats montrent que la température de la pyrolyse de la biomasse marine est inférieure à la biomasse terrestre.

Ross et al. (2008) ont découvert des différences significatives dans la composition de la bio-huile produite à partir de la pyrolyse flash d'algues brunes et de la biomasse terrestre. La bio-huile obtenue à partir d'algues marines contient beaucoup plus de composés azotés

(comme le pyrrole et l'indole) et de dérivés du furanne, mais beaucoup moins de composés phénoliques qui sont très souvent formés dans la pyrolyse de biomasse ligneuse (en raison de l'absence de lignine dans les algues marines). Parmi les autres composés identifiés dans la bio-huile, il y avait les alcools à chaîne linéaire, de nombreux composés à structure de type stérol (tels que l'iso-sorbide) et l'unité de sucre principale était le dianhydro-mannitol.

Bae et al. (2011) ont constaté que la pyrolyse des algues produisait moins de bio-huile, avec un rendement maximal obtenu à une température inférieure (500°C) à celle de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Leur étude sur la pyrolyse de deux algues brunes (*Undaria pinnatifida* et *Laminaria japonica*) a donné des rendements de 39,5% en poids et 37,5% en poids de bio-huile, mais avec une teneur en eau élevée (39% en poids et 43,6% en poids, respectivement). Le pouvoir calorifique élevé des bio-huiles était relativement élevé après la séparation de la phase aqueuse (23,33 MJ/kg et 33,57 MJ/kg respectivement). Des résultats similaires ont été obtenus par Choi et al (2011) lors de la pyrolyse de *Laminaria japonica* dans un réacteur à lit fluidisé. Un rendement maximal en bio-huile de 35,4% a été obtenu à une température de pyrolyse de 425 ° C avec une teneur en eau de 70,7%.

Choi et al. (2011) ont également étudié le bio-char résultant de la pyrolyse de *Laminaria japonica* à 425 ° C. La teneur en carbone était faible (20,7%), élevée en azote (1,63%) et riche en matières inorganiques (10,5% en poids de K, 2,92% en poids de Na et 1,01% de Ca). Cela suggère que les bio-chars d'algues marines ont un faible potentiel de séquestration du carbone, mais peuvent fournir des avantages nutritifs lorsqu'ils sont appliqués sur des sols pauvres. Bichat et al (2010) ont démontré une autre possibilité d'utiliser des biochars d'algues brunes. Ils ont pyrolysé la macroalgue brune *Lessonia nigrescens* dans un four tubulaire, à une température finale de 700 ° C, et ils ont constaté que le bio-char résultant avait une surface spécifique relativement élevée (750-1080 m² / g) et une teneur élevée en oxygène (10-15% en poids) avec une application possible comme électrodes pour les super condensateurs.

Hoang et al (2016) ont étudié la pyrolyse rapide de la macro-algue de *S. japonica* dans un réacteur à lit fixe. Le rendement en bio-huile maximum obtenu est de 40,91% à une température de pyrolyse de 350 ° C et à une vitesse de balayage du gaz vecteur de 300 ml / min. Les bio-huiles obtenues de pyrolyse de *S. japonica* présentaient des valeurs du pouvoir calorifique supérieur élevés comprises entre 32,97 et 33,17 MJ/kg et des valeurs de pH supérieures (5,48-6,16) à celles de la bio-huile dérivée de la biomasse lignocellulosique. Les auteurs ont constaté également, en se basant sur Les données de RMN ¹³C que la bio-huile

produite à des débits de gaz de balayage plus élevés contenait plus de carbones aliphatiques et de composés aromatiques de poids moléculaire élevé. Le bio-char issu de la pyrolyse de *S. japonica* présentait un pouvoir calorifique supérieur élevé et contenait une teneur élevée en carbone. La bio-huile de pyrolyse contient une forte teneur en azote et une haute teneur en oxygène, ce qui diminue sa stabilité. Par conséquent, le procédé de valorisation a été recommandé pour ces bio-huiles afin qu'elles puissent être largement utilisées comme source de carburant.

Wenhua et al (2017) ont étudié la cinétique de la pyrolyse par ATG de l'algue *Cladophora glomerata* (*C. glomerata*). Cette variété de macroalgue a été largement répandue dans les écosystèmes d'eau douce. Il s'agit principalement d'hydrates de carbone pouvant être convertis en biocarburant par pyrolyse. Dans cette étude, les résultats ont montré que les vitesses de chauffage affectent légèrement les propriétés de décomposition de *C. glomerata*, à mesure que les vitesses de chauffage augmentent, le pic maximal de perte de poids passe à des températures plus élevées. Les énergies d'activation de la réaction de pyrolyse de *C. glomerata* ont été 244,25 et 238,07 kJ / mol, respectivement, calculées par les méthodes de Friedman et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Le facteur pré-exponentiel et l'ordre de réaction ont été déterminés par le modèle de Coats-Redfern et appliqués pour simuler le processus de pyrolyse de *C. glomerata*. Les données calculées par le modèle et les données expérimentales étaient cohérentes. Cette étude pourrait fournir des supports théoriques pour la conception des processus de conversion de *C. glomerata*.

Chen, Yi-diet al (2018) ont testé l'efficacité des bio-chars obtenus par pyrolyse des résidus de macroalgues à différentes températures (de 400°C à 80°C) pour adsorber les colorants des eaux usées. Les bio-chars obtenus par pyrolyse présentent des caractéristiques très importantes une structure très poreuse, un comportement chimique de surface spécial et une stabilité thermique élevée. Ils ont montré que ces bio-chars sont efficaces pour éliminer le vert malachite, le violet cristallisé et le rouge Congo. Le bio-char issu de la pyrolyse à 800 ° C présentait les taux les plus élevés de capacité d'adsorption de la verte malachite (5306,2 mg g⁻¹). Dans cette étude, la transformation de résidus de macroalgues en un adsorbant de colorant hautement efficace est une procédure prometteuse pour la protection économique et environnementale.

Casoni Andrés et al (2016) ont étudié la pyrolyse des algues *Rhizoclonium* sp à T = 400°C. Ils ont montré que le rendement de bio-huile obtenu est de 35% et l'huile pourrait être considérée comme une source des produits chimiques à valeur ajoutée comme par

exemple le phytol et l'acétol. Les mêmes auteurs ont montré que la pyrolyse catalytique de *Rhizoclonium* sp. utilisant des catalyseurs mésoporeux, conduit à une diminution de la concentration d'alcools gras et d'autres produits de poids moléculaire élevés car leurs sites d'acidité modérée favorisent les réactions de dégradation. Ainsi, la quantité de produits légers augmente lors de l'utilisation des catalyseurs

La pyrolyse de la biomasse a été étudiée comme une option prometteuse pour la transformation de diverses matières premières en bio-huiles, qui peuvent être utilisés directement comme combustibles, transformés en produits de remplacement du pétrole ou utilisés comme source de produits chimiques à valeur ajoutée (Bridgwater, 2012; Duan and Savage, 2011; Elliott, 2007). Traditionnellement, les déchets lignocellulosiques étaient utilisés pour obtenir des bio-huiles par pyrolyse. Ces bio-huiles sont un mélange d'un grand nombre de composés, qui présentent plusieurs propriétés indésirables. Bien que certains de ces composés soient des produits chimiques de grand intérêt, la séparation est difficile. De plus, des concentrations élevées de composés acides rendent la bio-huile extrêmement corrosive. De plus, les composés phénoliques, qui proviennent de la décomposition thermique de la lignine, se polymérisent spontanément pour former une phase solide séparée (Diebold et Czernik, 1997). Ainsi, le stockage des bio-huiles issues de la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique présente des difficultés techniques.

La composition des algues (protéines, lipides et glucides) est très différente de celle correspondante à la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicellulose et lignine). Par conséquent, la composition des liquides provenant de la pyrolyse des algues doit être différente de la composition correspondante à la matière lignocellulosique. L'absence de lignine conduirait à des liquides dépourvus de composés phénoliques, qui sont responsables des réactions de polymérisation conduisant à la formation des composés indésirables dans les bio-huiles. Ainsi, les bio-huiles d'algues sont plus stables que les huiles obtenues à partir des biomasses terrestres (Kim et al 2013). En outre, la concentration relativement élevée de protéines et de lipides dans les algues conduirait à un liquide qui pourrait être considéré comme une source de composés précieux. Il est important de noter que les lipides sont obtenus à partir d'algues en utilisant l'extraction traditionnelle au solvant, qui prend beaucoup de temps et présente des risques (Kumari et al. 2011 ; Roche et al. 2010). En Argentine, les algues sont abondantes dans les lagunes, les lacs et les zones côtières (Esquiús et Escalante, 2012). En outre, des algues sont cultivées à l'échelle industrielle pour la production de biodiesel (Popovich et al. 2012a,b).

Balakrishna et al (2011) ont effectué des expériences de pyrolyse avec des matières premières algales et lignocellulosiques dans des conditions similaires dans le même réacteur afin de comparer les rendements et la composition des produits obtenus (bio-huile, gaz et biochar). Ils ont constaté que malgré des différences majeures des bio-polymères qui composent la biomasse, les propriétés des matières premières associées aux conversions thermochimiques, telles que les teneurs globales en C, H et O, les rapports molaires C / O et H / C ainsi que les valeurs du pouvoir calorifique, sont similaires pour les algues et les matières lignocellulosiques. Les rendements en bio-huile d'algues et de certaines matières lignocellulosiques sont semblables ; cependant, les bio-huiles d'algues ont une composition différente et contenaient plusieurs composés de l'azote (probablement à cause de la dégradation des protéines). Le bio-char obtenu à partir des algues contient aussi une teneur en azote nettement plus élevée en comparaison avec celui obtenu pour la biomasse lignocellulosique. Dans l'ensemble, nos résultats suggèrent qu'il est possible de convertir les cultures d'algues déficientes en lipides, comme les algues nuisibles obtenues à partir de fleurs d'eau naturelles, en combustibles liquides par des méthodes thermochimiques. Ainsi, les technologies de pyrolyse mises au point pour la biomasse lignocellulosique pourraient également s'appliquer directement aux matières premières algales.

VII.4- Le bio-char, un amendement des sols innovant

Le bio-char est le produit solide issu de la pyrolyse (dégradation thermique sous une atmosphère appauvrie en oxygène) de matières organiques d'origine photosynthétique mais de nature variable, notamment du bois, des résidus végétaux ou des déchets animaux ou urbains. D'autres procédés peuvent aboutir à des matériaux similaires, en particulier la carbonisation hygrothermique donnant lieu à des « hydrochars ». Les propriétés des hydrochars diffèrent cependant de celles des bio-chars, notamment en termes d'acidité et de fraction labile ; ils ne sont pas considérés ici. Le terme « bio-char » a été proposé à partir de 2005 pour qualifier la finalité de ce charbon produit par pyrolyse. Le bio-char est en effet envisagé comme un combustible que comme un amendement de sol visant principalement à accroître le stockage de C et à augmenter la fertilité du sol et les rendements agricoles.

VII.5.Utilisations des produits de pyrolyse

VII.5.1-biochars

- ***Caractéristiques physiques et chimiques***

Les bio-chars possèdent une structure poreuse leur permettant de développer une surface spécifique élevée. La distribution de taille de pores est variable et peut aller des

nanopores(< 0,9 nm) jusqu'aux macropores (> 50 nm) (Atkinson *et al.* 2010). Les bio-chars se caractérisent également par une très faible densité apparente et une friabilité élevée.

Un bio-char est un matériau constitué essentiellement de C, réarrangé pendant la pyrolyse sous forme de chaînes aliphatiques et de structures aromatiques. Les bio-chars présentent une grande diversité de groupes fonctionnels en surface, dont des groupes carboxyliques, phénoliques, hydroxyles carbonyles, ainsi que des quinones et des lactones (Joseph *et al.* 2010 ; Uchimiya *et al.* 2010b). Des phénomènes d'oxydation progressive du bio-char dans les sols ("vieillissement") peuvent favoriser l'apparition de ces groupes (Joseph *et al.* 2010 ; Yao *et al.* 2010). A titre d'exemple, la Figure I.18 propose une formule chimique générale à 6 noyaux aromatiques correspondant à des résidus de pyrolyse ou de feux de forêt détectables dans les sols. Les bio-chars peuvent également contenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques saturés (HAP) parmi d'autres composés (Atkinson *et al.* 2010).

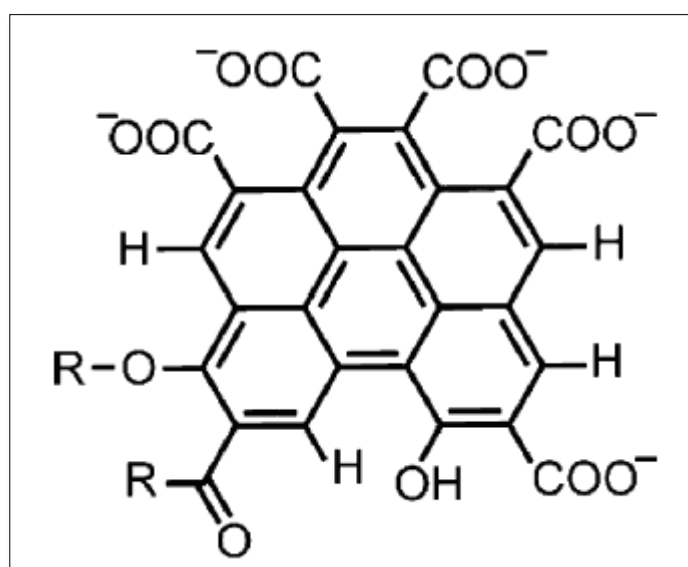
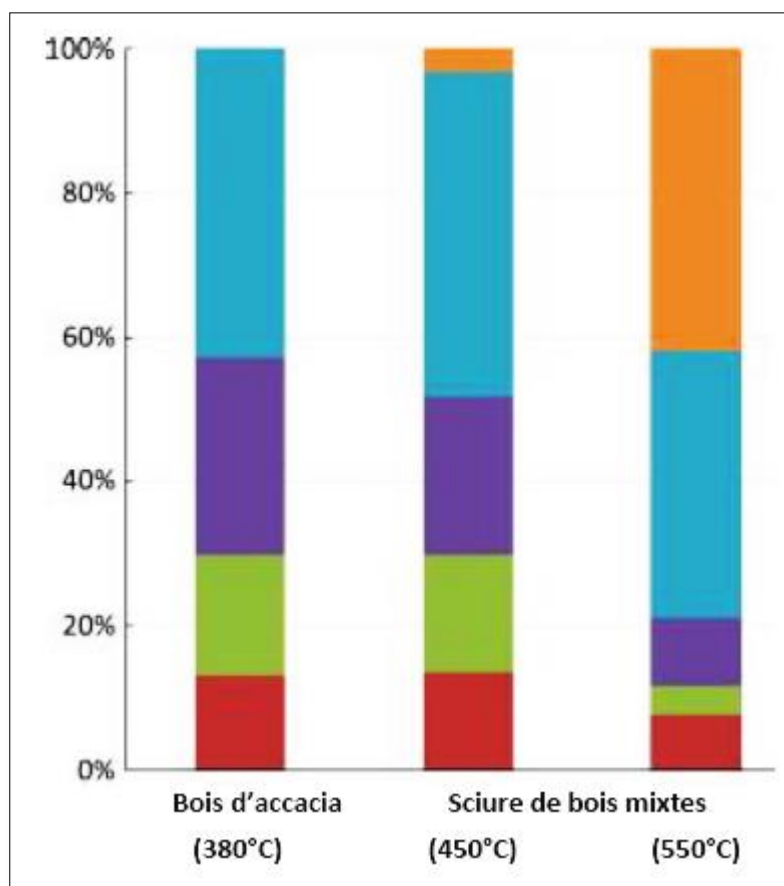


Figure I.18–Formule modèle d'un groupement à 6 noyaux aromatiques typique de résidus de pyrolyse trouvés dans les sols de Terra Prêta et les sols de prairie tempérés, déterminée à partir de mesures RMN et de distances C-H. Source : Mao *et al.* (2012)

Les bio-chars possèdent une fraction organique labile (Figure I.19), composée principalement de composés neutres à faible poids moléculaires (ex : alcools, aldéhydes, cétones, sucres, acides aminés), de composés à faible poids moléculaire et d'acides humiques (Lin *et al.* 2012a). La composition de cette fraction organique labile est toutefois très complexe et plusieurs centaines de composés différents pourraient être présents (Graberet *al.* 2014). Les fractions extractibles de HAP à partir du bio-char sont négligeables (Chen et



Yuan 2010).

Figure I.19 – Composition moléculaire du carbone organique extractible à l'eau pour différents biochars. Adapté de Lin *et al.* (2012b)

Les biomasses d'origine et les températures de pyrolyse sont indiquées en abscisse.

Légende :

En orange : acides organiques (portiques) à faible poids moléculaires

En bleu : composés neutres (non chargés) à faible poids moléculaires

En violet : produits d'oxydation de produits humiques

En vert : composés similaires à des acides humiques ou fulviques

En rouge : biopolymères représentant la fraction hydrophile à haut poids moléculaire

Les bio-chars possèdent aussi une composante minérale, souvent beaucoup plus importante que celle de charbons activés. Elle est en générale faible pour les bio-chars issus de bois mais augmente avec les espèces herbacées et devient élevée pour les déchets animaux. La nature de ces phases minérales peut être affectée par la température de pyrolyse, notamment avec une volatilisation de certains éléments comme K et un changement de cristallographie pour des minéraux comme la silice (Joseph *et al.* 2010). Le bio-char comporte une fraction minérale labile, essentiellement composée de K, S, Ca et P pour des bio-chars produits à partir de boue (Yao *et al.* 2010). La nature exacte des phases minérales et leur participation aux effets du bio-char dans les sols a cependant été peu examinée jusque-là.

En raison de l'hétérogénéité de leur composition, les surfaces du bio-char peuvent présenter à la fois des propriétés locales hydrophiles, hydrophobes, acides, basiques ou neutres selon la biomasse utilisée et les conditions opératoires de la pyrolyse (Atkinson *et al.* 2010). La plupart des bio-chars sont cependant basiques et présentent des pH élevés dans la gamme 8-12 (Ahmad *et al.* 2014b).

♦ **Variabilité des caractéristiques**

Les propriétés physiques et chimiques des bio-chars peuvent varier suivant le type de biomasse utilisé et les conditions de pyrolyse. La biomasse initiale avant pyrolyse joue un grand rôle sur certaines caractéristiques du bio-char, en particulier sa teneur en C et en minéraux (Atkinson *et al.* 2010 ; Zhao *et al.* 2013). La température de pyrolyse, pouvant aller de 200 à plus de 800 °C, a une importance sur la composition et les propriétés du bio-char produit (Ahmad *et al.* 2014b). En général, la teneur en C et la fraction minérale (cendres) augmentent avec la température de pyrolyse tandis que les ratios O/C et H/C diminuent. Le pH des bio-chars augmentent également avec la température de pyrolyse. La surface spécifique et le volume de pores augmentent aussi avec la température de pyrolyse, tandis que l'hydrophobicité du bio-char diminue (Gray *et al.* 2014). Pour une température identique, la durée de pyrolyse peut également jouer un rôle, les pyrolyses lentes (plusieurs heures) permettant une carbonisation plus complète que les pyrolyses rapides (quelques minutes).

VII.5.2 - Enjeux des amendements de bio-chars dans les sols

Les amendements de bio-chars dans les sols sont réalisés pour répondre à des objectifs précis, liés en particulier au stockage de carbone et à la fertilisation des sols. A la différence des amendements organiques traditionnels comme le compost, les bio-chars sont destinés à perdurer dans les sols le plus longtemps possibles afin de conserver un effet durable sur les propriétés du sol.

♦ *Persistence des bio-chars dans les sols*

Le bio-char présente un haut degré de stabilité chimique et biologique, qui augmente avec la température de pyrolyse choisie. L'étude des sols Terra Preta d'Amazonie atteste de l'existence de sols évolués contenant une teneur significative en « black-carbon » à partir d'amendements de charbons réalisés après l'époque précolombienne (Glaser et Birk 2012). Le bio-char se dégrade progressivement, avec une vitesse de dégradation *a priori* de plus en plus faible en affectant en priorité les fractions celluloseuses ou hémicelluloseuses non carbonisées ou les éventuels composés volatiles résiduels (Bruunet *al.* 2011). La persistance du bio-char dans les sols fait toujours l'objet de nombreuses interrogations et a été estimée entre quelques décennies et plusieurs millénaires (Kuz'yakovet *al.* 2009 ; Zimmerman 2010 ; Singh *et al.* 2012 ; Ventura *et al.* 2014). La dégradation du bio-char peut-être d'origine biotique ou liée à une oxydation chimique abiotique (Lehmann et Joseph 2009). Le bio-char peut également disparaître du sol via des phénomènes d'érosion ou de lessivage de particules à travers le profil de sol (Major *et al.* 2010 ; Haefeleet *al.* 2011 ; Wang *et al.* 2013b ; Naisse *et al.* 2014).

♦ *Stockage de C*

Le concept de bio-char est apparu dans les années 2000 dans l'objectif d'accroître le stockage dans les sols du C issu de la photosynthèse sous une forme plus réfractaire que les amendements organiques traditionnels. A l'échelle globale, l'introduction dans les sols de bio-chars issus de différentes sources de matière organique pourrait conduire à une réduction nette de 12% des émissions de gaz à effet de serre (Lehmann *et al.* 2006). Le bilan dépend non seulement de la stabilité à long-terme du C contenu dans le bio-char dans les sols, mais également de son effet sur la respiration du sol et sur les émissions au cours du temps de gaz à effets de serre comme CO₂, CH₄ et N₂O (Van Zwieten L 2009).

♦ *Augmentation de la fertilité des sols*

Les amendements de bio-char dans les sols pourraient permettre d'augmenter la production agricole. Des méta-analyses de la littérature scientifique font état d'une amélioration **de rendement moyenne de 10 % dans les sols amendés**, mais de larges variations sont observées, incluant des effets négatifs du bio-char sur la croissance (Jefferyet *al.* 2011 ; Liu *et al.* 2013 ; Crane-Droeschet *al.* 2013).

Différentes hypothèses peuvent expliquer l'effet potentiellement bénéfique du bio-char sur les cultures. Une augmentation de la **disponibilité de certains nutriments** est souvent invoquée. Elle pourrait être due à un apport direct de nutriments par le bio-char, à une meilleure rétention des nutriments apportés dans la rhizosphère ou à une augmentation de la

disponibilité des nutriments du sol (Atkinson *et al.* 2010). Une augmentation de la **capacité de rétention en eau** du sol par le bio-char pourrait conduire à une meilleure accessibilité pour la plante, en particulier sur des sols sableux (Atkinson *et al.* 2010 ; Kinney *et al.* 2012). Un meilleur développement de la plante pourrait aussi résulter d'une modification du **fonctionnement biologique** du sol et de la composition des communautés bactérienne ou fongique ou de l'activité de la faune du sol (Lehmann *et al.* 2011). Le bio-char servirait en particulier de refuge pour certains microorganismes bénéfiques mais cette hypothèse a récemment été remise en question (Quilliam *et al.* 2013). Des effets d'hormèse stimulant la croissance de la plante pourraient être liés à l'émission dans le sol de certains composés organiques par le bio-char (Graberet *et al.* 2010), en particulier l'éthylène (Spokas *et al.* 2010). Des effets indirects, positifs ou négatifs, sur la résistance de la plante au stress et aux pathogènes ont également été mis en évidence (Elad *et al.* 2010; Viger *et al.* 2014).

♦ *Autres enjeux liés à l'utilisation des bio-chars*

Outre l'augmentation de la fertilité des sols agricoles, le bio-char pourrait être également utilisés comme matériau de substitution « durable » à la place de la tourbe en horticulture (Dumroese *et al.* 2011), ou en remplacement d'autres substrats dans la construction des Technosols comme les toitures végétalisées (Beck *et al.* 2011).

VII.5.3-Bio-huiles

Les bio-huiles, obtenues par pyrolyse de déchets de bois ou agricoles sont des mélanges de nombreux composés. Des produits chimiques utiles peuvent potentiellement être extraits de la bio-huile, mais cette voie de valorisation est complexe. A l'heure actuelle, la bio-huile est surtout utilisée en tant que combustible liquide. Bridgwater fournit un examen détaillé des propriétés des bio-huiles et de leurs applications (Bridgwater *et al.* 2004). Les huiles ont été considérées comme combustibles pour les chaudières, moteurs modifiés de voiture ou camions, générateurs diesel ou turbines pour produire de l'électricité. Les huiles sont des mélanges complexes d'hydrocarbures oxygénés et d'eau (issue de l'humidité de la biomasse et des réactions de pyrolyse). Elles peuvent contenir de faibles quantités de fines particules de char (Bridgwater *et al.* 2004). Selon la composition de la biomasse et les conditions de pyrolyse, la bio-huile peut être une émulsion stable ou instable (séparation en une phase aqueuse et une phase organique lourde qui contient toujours une quantité importante d'eau dissoute, ce qui nuit à son pouvoir calorifique). La plupart des composés présents dans la bio-huile sont oxygénés, ce qui réduit encore davantage son pouvoir calorifique, qui est généralement d'environ 50 % de la valeur calorifique d'un carburant diesel

(Bridgwater et al 2004, Zhang et al 2007). La bio-huile peut s'oxyder rapidement lorsqu'elle est chauffée et les réactions de condensation/polymérisation conduisent à la formation des gommages. La distillation des huiles conduit alors à l'obtention d'un résidu solide important. Alors que la stabilité de la bio-huile à la température ambiante devrait suffire pour le transport, elle doit être renforcée avec des additifs tels que l'éthanol pour le stockage à long terme (Boucher et al 2000). Des améliorations dans la qualité de la bio-huile peuvent être obtenues ; par exemple, en faisant évaporer les volatils et l'eau sous pression réduite et en ajoutant de l'éthanol à la bio-huile restante pour améliorer sa stabilité, réduire sa viscosité et faciliter sa filtration (Oasmaa et al 2001). Une autre possibilité d'amélioration des bio-huiles est leur hydrogénation catalytique pour les transformer en « kérosène synthétique ». Il s'agit d'une voie de recherche de l'équipe Greener du LRGP en particulier lors de la thèse d'Olcese : « Valorisation des vapeurs de pyrolyse de lignine par hydrodéoxygénation directe catalysées par le fer » (Olcese et al 2017).

Le gaz de synthèse, est un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Il est actuellement produit à partir de gaz naturel ou de charbon et peut être utilisé pour produire une variété de produits chimiques comme l'ammoniac ou le méthanol, à l'aide de processus bien établis. Le gaz de synthèse peut également être converti en pétrole synthétique pour utilisation comme carburant ou lubrifiant par synthèse Fischer-Tropsch, en utilisant les technologies qui ont été initialement mises au point en Allemagne pendant la seconde guerre mondiale et affinées en Afrique du Sud lorsqu'elle a été soumise à un embargo en raison de sa politique de l'apartheid (Van Zwieten et al 2009). Le gaz de synthèse pourrait également être utilisé comme produit intermédiaire lorsque le produit désiré est l'hydrogène. Le monoxyde de carbone est alors transformé en hydrogène supplémentaire grâce à la réaction de gaz à l'eau.

La pyrolyse de la biomasse produit un gaz qui contient du CO, mais aussi du CO₂, CH₄ et d'autres hydrocarbures légers. Le contenu en H₂ est très bas lorsque la température du gaz est inférieure à 600°C, mais peut devenir important lorsque les vapeurs d'huiles (goudrons primaires) sont craqués à T>750°C. On parle alors de pyro-gazéification qui produit du charbon et du gaz, plus ou moins chargé en goudrons. Le procédé SEA Marconi est de ce type. La co-production de gaz et de charbon réduit le rendement en gaz par rapport à un procédé classique de gazéification, mais permet l'obtention d'un char valorisable.

Le réacteur à lit fixe se caractérise par une faible vitesse de chauffage (VC), la conductivité thermique d'un lit fixe gaz-solide étant médiocre. Par conséquent, la température n'est pas uniforme à l'intérieur du réacteur, et la matière première est décomposée à des

températures différentes selon l'emplacement dans le réacteur. Les réacteurs à lit fixe ont été principalement utilisés pour identifier les paramètres influents les produits de la pyrolyse à des tailles suffisamment petites pour que la température puisse être considérée comme presque uniforme, mais une application industrielle est difficilement envisageable en raison des différents problèmes liés au « scale-up » de ce système. Si la pyrolyse lente (objectif charbon de bois) est envisageable dans des lits fixes, il est difficile d'envisager un processus de pyrolyse rapide en lit fixe.

Un réacteur à lit fluidisé a la particularité d'avoir des coefficients de transferts extrêmement importants, ce qui le rend parfait pour fonctionner à des températures élevées et pour éviter les points chauds qui provoqueraient la liquéfaction des cendres et de ce fait des phénomènes d'agglomération, qui, poussés à l'extrême, conduisant à la défluidisation du système et à l'encrassement des parois. En revanche, un lit fluidisé présente toujours l'inconvénient de nécessiter des traitements préalables de la biomasse pour réduire la taille, et donc un coût élevé dû au prétraitement, qui pénalise moins d'autres types de réacteurs analysés. En ce qui concerne les réacteurs tournants, ils ont certainement des coefficients de transfert de chaleur plus bas que les lits fluidisés. Le rapport de la surface des parois à la masse de matière première, et la taille grossière des particules entraîne une faible vitesse de chauffe, rendant presque impossible son utilisation pour la production de bio-huile, qui, rappelons-le demande des coefficients de transfert de chaleur importants.

Le principal avantage du four tournant réside dans sa capacité à être extrêmement polyvalent pour le traitement des systèmes hautement hétérogènes, ce qui convient par exemple dans le cas de procédés de traitement de déchets, qui sont très hétérogènes par nature. Le mélange continu contribue également à l'uniformité de la température à l'intérieur du lit solide et empêche ainsi la fusion éventuelle des cendres.

VIII. Charbon actif

Le charbon activé est une forme du charbon de bois plus efficace et avancée dont l'utilisation remonte à l'âge préhistorique. Le charbon de bois est la forme la plus ancienne du charbon fabriqué par l'homme et utilisé depuis environ 8000 avant JC. Tandis que le premier exemple enregistré de production du « charbon activé » par une combinaison de procédés thermiques et chimiques a vu le jour en 1822, par Bussy qui a démontré que les capacités de décoloration des carbones dépendaient de la matière source, du traitement thermique et de la taille des particules du produit fini.

À l'échelle industrielle, le « charbon actif » a été produit au début du 20ème siècle. Deux brevets ont été obtenus par le chimiste Suédois Vonostrejko vers 1900-1901, pour l'activation chimique et thermique (ou physique) du charbon, respectivement. En 1909, le premier charbon activé en poudre (CAP) avec le nom commercial « 'Eponit »' a été produit industriellement par l'activation gazeuse du charbon avec de la vapeur et du dioxyde de carbone selon le brevet de Vonostrejko. Puis, en 1911, la société néerlandaise Norit a commencé avec la production de CAP par activation à la vapeur de la tourbe. L'activation chimique avec du chlorure de zinc a été introduite à l'échelle industrielle vers 1914 environ (ATHEBA, P et al, 2014, Bouchemal et al 2007)

Parallèlement aux développements en Europe et aux États-Unis, la première production commerciale de charbon actif aux États-Unis a eu lieu en 1913. Le carbone activé sous forme de CAP a été utilisé pour la première fois en 1928 par des emballeurs de viande de Chicago pour le contrôle du goût et des odeurs (Djilani et al, 2012, Patrick et al 2015)

VIII .1. Propriétés du charbon actif

Le terme charbon actif est fondamentalement appelé un matériau carboné, car plus de 90 % du charbon actif se compose de l'élément carbone. Il est caractérisé par une forte porosité, une haute stabilité physico-chimique, une capacité d'adsorption élevée, une résistance mécanique élevée, un haut degré de réactivité de surface, avec une surface immense qui peut être différenciée du carbone élémentaire par l'oxydation des atomes de carbone qui se sont trouvés sur les surfaces externe et interne. Le charbon actif est une substance solide noire, qui a une forme granulaire ou poudre et a une structure amorphe, non-graphite ce qui signifie qu'il ne peut pas être converti en graphite cristallin même à une température supérieure à 3000 °C (Hackley et al 2016, Hammani et al 2017).

VIII.2. Types d'activation des charbons

Il existe deux processus différents pour la préparation du charbon actif ; traitement chimique et physique. Les deux traitements sont responsables de la variation des formes et des tailles.

VIII.2.1. Activation physique

Dans le traitement physique, les précurseurs seront d'abord carbonisés, suivis d'une étape d'activation par la vapeur ou le dioxyde de carbone. Cela signifie que cette activation physique comporte deux étapes ; l'étape de carbonisation et l'étape d'activation (Moine et al , 2016, Cazetta et al 2017)

VIII.2.2. Activation chimique

Dans le traitement chimique, les précurseurs sont imprégnés par un réactif d'activation suivi d'un processus de chauffage dans une atmosphère inerte.

Les réactifs activant pourraient dissoudre les composants des algues. Néanmoins, l'activation chimique a montré plus d'avantages par rapport à l'activation physique. Elle nécessite des températures plus basses, produit un rendement plus élevé, a une superficie supérieure, implique seulement une étape, crée des microporosités bien développées et une réduction de Teneur en matières minérales par rapport à l'activation physique. Cependant, il existe également des inconvénients dans l'activation chimiques, tels que le lavage est nécessaire pour éliminer les impuretés qui proviennent des agents activants et aussi les propriétés de corrosivité des agents (M. Haimour 2006, Yakout 2016, Karagoz 2007).

VIII.2.3. PREPARATION PAR COMBINAISON DES DEUX MODES D'ACTIVATION :

Ce mode de préparation se distingue des précédents par le fait qu'il fait intervenir l'activation chimique suivi d'une activation physique (El Gaidoumi et al 2014).

VIII.3. Applications des adsorbants

Les charbons activés sont des adsorbants très polyvalents qui bénéficient d'une large utilisation dans de nombreux domaines, mais surtout les domaines environnementaux. 500 000 tonnes par an de charbon actif sont produites à l'échelle mondiale. 80 % d'entre eux sont utilisés pour des applications en phase liquide et 20 % sont utilisés pour des applications en phase gazeuse.

Parmi les applications en phase liquide, on peut citer le traitement des aliments, la décoloration des huiles et des graisses, la purification des produits dans le raffinage du sucre, la purification des produits chimiques (acides, amines, glycérine, glycol, etc.), la purification enzymatique, la décaféination du café, la récupération de l'or, le raffinage des combustibles liquides, la purification dans les opérations de galvanoplastie, le textile, les cosmétiques et les industries pharmaceutiques et les applications dans les industries chimiques et pétrochimiques. Les applications en phase gazeuse comprennent la récupération des solvants organiques, l'élimination des composants toxiques contenant du soufre des gaz d'échappement et la récupération du soufre, la purification du biogaz, l'utilisation dans des masques à gaz, entre autres. Le charbon actif est également utilisé dans les applications médicales et vétérinaires, l'amélioration des sols, l'élimination des résidus de pesticides et les technologies nucléaires et sous vide (El Gaidoumi et al 2014, Bel Hadjltaief et al 2018)

IX. Adsorption

L'adsorption pourrait être un processus chimique ou physique, ou une combinaison de ceux-ci, qui se produit à la limite commune de deux phases, telles que liquide-solide, gaz-solide, gaz-liquide ou liquide-liquide. En d'autres termes, l'adsorption est un changement de concentration d'une certaine substance (c'est-à-dire un contaminant) à une interface où une concentration initiale diminue. Historiquement, l'adsorption a d'abord été observée par C.W.Scheele en 1773 pour les gaz.

D'autres études par plusieurs chercheurs sur l'adsorption de composés organiques et inorganiques à partir de leurs solutions aqueuses ont constaté que l'adsorption ne pouvait être liée à la surface seule, mais dépendait également de la quantité de groupes de surface carbone-oxygène et plus encore des groupes d'oxygène acides (dos Reis et al 2016)

IX.1. Classification des phénomènes d'adsorption

IX.1.1. Physisorption

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et l'adsorbât. Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique est réversible, et se produit à des températures relativement basses, elle est contrôlée par la diffusion des molécules, atteint son équilibre en quelques secondes à quelques minutes, et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. L'adsorption physique est assurée par des interactions polaires et hydrophobes. Ces interactions donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals, elles sont dues aux mouvements des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre les molécules polaires ou ioniques (dos Reis et al 2016)

IX.1.2. Chimisorption

L'adsorption chimique est caractérisée par la création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbant. Ce phénomène met en jeu soit une liaison covalente ou ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Des

modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ/mol) (dos Reis et al 2016, Dali-Youcef et al 2006)

IX.2. Critères de distinction entre les deux types d'adsorption

IX.2.1. La nature des forces

La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire ; ces forces ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits, lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Quant à la chimisorption elle implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbât et la surface du solide donnant lieu la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique (Karagoz et al 2008).

IX.2.2. La chaleur d'adsorption

La chaleur dégagée lors de la physisorption est généralement comprise entre 2 et 6 kcal/mol, mais des valeurs allant jusqu'à 10 kcal/mol peuvent être observées. En chimisorption la chaleur dégagée est rarement inférieure à 20 kcal/mol; cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées dans le cas d'adsorption endothermique.

IX.2.3. La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique est caractérisée par une vitesse rapide parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation. Par contre, la chimisorption comme beaucoup de processus chimiques requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

IX.2.4. La réversibilité

La chimisorption peut être réversible ou pas. Lorsqu'il y a une désorption, un changement chimique est remarqué. L'adsorption physique est complètement réversible, les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changement de la nature de l'adsorbant.

IX.3. Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption traduisent les phénomènes de surface qui se produisent entre l'adsorbant et l'adsorbât. Ces processus peuvent mettre en jeu un phénomène d'échange d'ions, de paires électrons, une polarisation des ponts d'hydrogène, ou encore l'attraction électrostatique. Avant son adsorption, le soluté passe généralement par quatre étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

2. Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface du matériau adsorbant (diffusion extra-granulaire de la matière) ;
3. Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs (transfert intra-granulaire de la matière) ;
4. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

La figure suivante présente le mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un adsorbant.

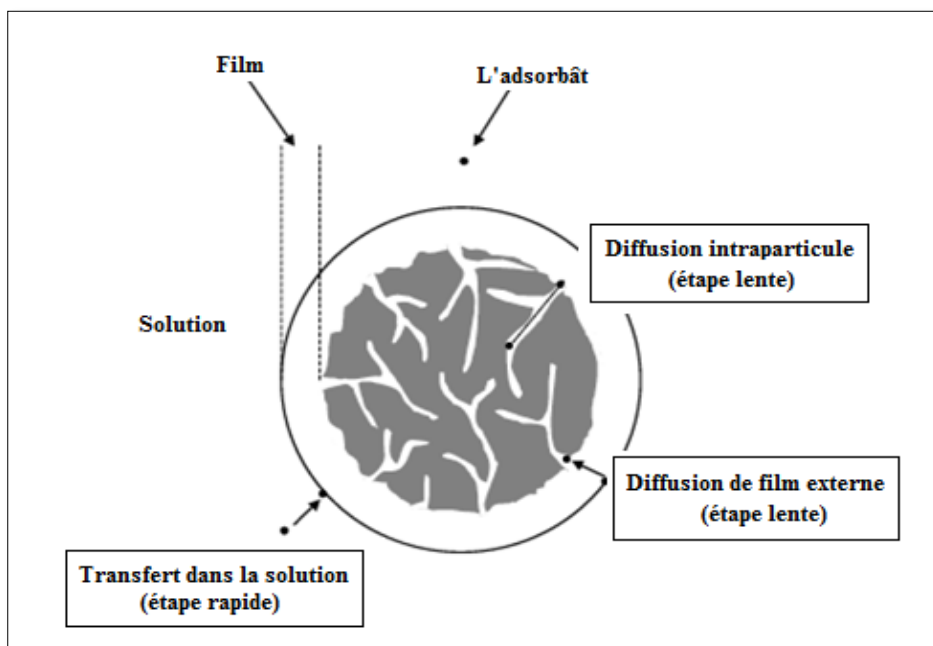


Figure I.20 – Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain (Khuzwayo et al 2017).

IX.4. Les types d'isothermes en phase liquide : S, L, H et C

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. On distingue quatre grands types d'isothermes d'adsorption : S, L, H et C (Figure I.21).

- **L'isotherme de type S** : l'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit.
- **L'isotherme de type L** : correspond à une diminution de la disponibilité des sites d'adsorption lorsque la concentration en solution augmente. La forme de type L indique une plus grande affinité de la molécule pour les surfaces adsorbantes que pour les molécules d'eau de solvation. Ce type d'isotherme est observé pour de nombreuses molécules.

- **L'isotherme de type H** : un cas particulier des isothermes de type L. Elle est observée quand la surface adsorbante possède une grande affinité pour la molécule adsorbée et quand une saturation des sites d'adsorption est observée pour les faibles concentrations en solution.
- **L'isotherme de type C** : indique une proportionnalité de répartition de la molécule entre les phases solide et liquide. Elle est généralement observée dans le cas de l'adsorption des composés organiques hydrophobes sur des matrices organiques.

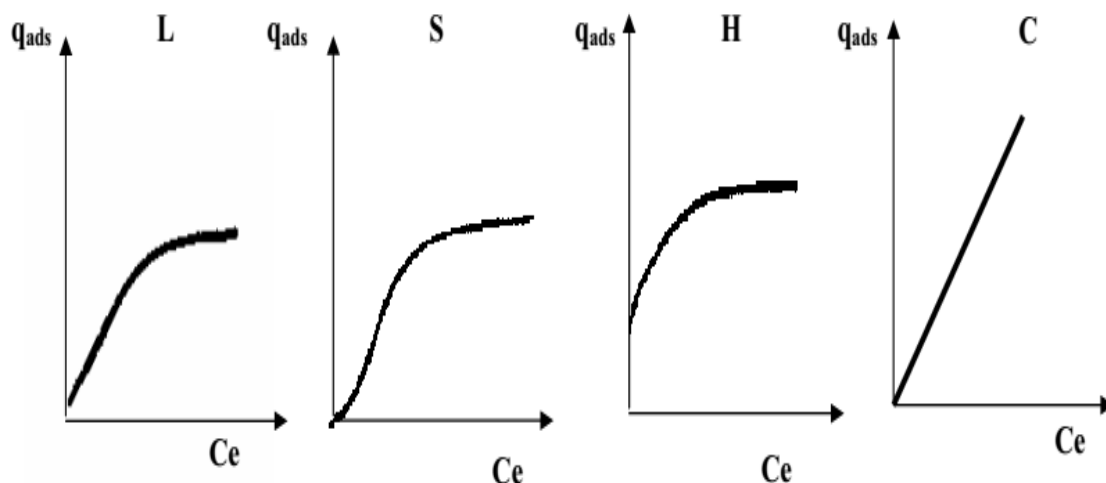


Figure I. 21– Représentations des différents types d'isothermes d'adsorption en solution.

IX.5. Les types d'isothermes de BET

La théorie BET, du nom de ses auteurs Brunauer, Emmett et Teller, est un modèle basé sur l'adsorption de molécules gazeuses. Les molécules d'adsorbat sont adjacentes et recouvrent complètement l'adsorbant (Brunauer 1938), plusieurs couches sont envisagées. Ce modèle permet de connaître la quantité adsorbée sur une première couche grâce au tracé de l'isotherme d'adsorption d'une molécule gazeuse, le plus souvent l'azote. Aussi, le modèle BET est couramment utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un adsorbant.

Ces isothermes d'adsorption précédemment citées reflètent le comportement d'un solide vis-à-vis d'un adsorbat.

Comme le recommande l'iupac (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) les isothermes de diazote mesurées à 77 K seront représentées avec des quantités adsorbées en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ en fonction de P/P_0 . Une classification d'isothermes d'adsorption-désorption théoriques (figure 8), a été établie par l'iupac dès 1985, les isothermes des types I-V ont été initialement proposées en 1940 par S. Brunauer et al et par la suite en 1945 le type VI a été proposé par Joyner et al. Cette classification théorique permet une interprétation des

isothermes expérimentales, qui sont généralement une combinaison de ces différentes isothermes théoriques.

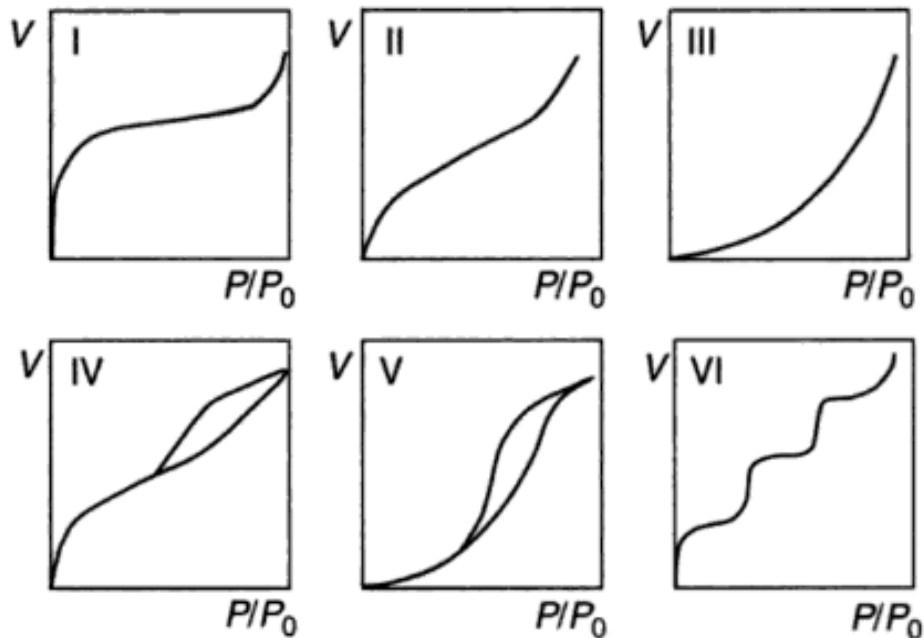


Figure I.22– Types d'isothermes d'adsorption.

- L'isotherme d'adsorption de **type I** est appelée isotherme de type Langmuir elle est obtenue lorsque l'adsorption sur les parois des pores de l'échantillon est limitée à une monocouche. Cette isotherme est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores.
- L'isotherme d'adsorption de **type II**, représente une adsorption physique multicouche sur des solides non poreux ou macroporeux elle est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre.
- L'isotherme d'adsorption de **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses ($<0,42$ dans le cas de l'adsorption de diazote à 77 K). Cette isotherme d'adsorption est caractéristique des solides ayant des mésopores et des macropores. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée.
- Les isothermes de **type III et V** sont rares et différentes des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme est interprété comme des interactions assez faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. Les isothermes de type III sont obtenues à partir de solides ou de solides non poreux avec des macropores. Les isothermes de type V sont obtenues à partir de solides ayant des micropores ou des mésopores et montrent un point d'inflexion à une pression relativement élevée. Comme l'isotherme de type IV, l'isotherme de type V possède une boucle d'hystérésis, car le chemin suivi pendant la désorption n'est pas identique à l'adsorption.

- Les isothermes de type VI sont rares, elles indiquent un solide non poreux avec une surface extérieure uniforme et montrent l'élévation connue sous le nom d'étape Joyner-Emmett en raison de l'adsorption continue dans la première couche avec une adsorption simultanée de deuxième couche.

IX.6. L'adsorption en système batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physicochimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la force de diffusion dans les pores (Pawar et al 2016, Khuzwayo et al 2017)

IX.6.1. Les isothermes d'adsorption en système batch

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques et parfois développés, pour décrire la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration résiduelle à l'équilibre. Les principaux modèles décrits dans la littérature sont :

- Modèle de Freundlich
- Modèle de Langmuir
- Modèle de Temkin

IX.6.1.1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Il est représenté par la formule suivante :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (1)$$

Avec,

K_F est la constante de Freundlich qui est relative à la capacité d'adsorption l'unité de K_F est

(mg/g) (L/mg) (1/n).

C_e est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre souvent exprimée en mg/L

Q_e est la quantité adsorbée (mg/g), (Derbal et al, Bouaziz Karime et al 2014)

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante (n) est très souvent remplacée par $(1/n)$ ou facteur d'hétérogénéité. La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e : selon la formule suivante

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2)$$

IX.6.1.2. Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Avec q_e et Q_m sont exprimées en mg/g et C_e en mg/L, la constante de Langmuir b est exprimée en L/mg.

Pour des raisons scientifiques, un autre paramètre R_L peut expliquer le phénomène de l'adsorption selon Langmuir tel que :

$$R_L = \frac{1}{(1 + b C_o)} \quad (4)$$

Notons que R_L est une grandeur indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$).

La linéarité du modèle donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (5)$$

IX.6.1.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = B_T \ln(A_T C_e) \quad (6)$$

D'où B_T et A_T sont des constantes de Temkin, avec

$$B_T = \frac{RT}{\Delta Q} \quad (7)$$

ΔQ c'est la variation d'énergie d'adsorption.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction d'échelle logarithmique de C_e :

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (8)$$

XI.7. La cinétique d'adsorption en système batch

La cinétique d'adsorption d'une espèce de la phase aqueuse vers la phase solide tient compte des phénomènes de transport de l'espèce jusqu'à la surface et du processus physicochimique de sorption. Elle permet ainsi de décrire l'ensemble des mécanismes réversibles qui engendrent le transfert d'un composé sur une surface. La cinétique d'adsorption comprend trois étapes importantes:

- La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelé encore « diffusion externe ».
- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire ».

- La réaction d'adsorption et de désorption proprement dite « réaction de surface ». Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont :
- Le Modèle du pseudo premier ordre.
- Le Modèle du pseudo deuxième ordre.

On note que tous les modèles de la cinétique sont des équations qui donnent la quantité adsorbée q_t en fonction du temps t

$$q_t = (C_o - C_t)V/m \quad (9)$$

Avec :

C_0 et C_t : concentrations initiale et résiduelle à l'instant t de l'adsorbat respectivement.

V : le volume de l'adsorbat et m , la masse de l'adsorbant.

IX.7.1. Modèle du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante (Guo et al 2014, Altun et al 2006).

:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (10)$$

Où:

- K_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.
- Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t .
- Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre.

La linéarité du modèle donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (11)$$

IX.7.2. Modèle du pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (12)$$

Où:

- K_2 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo deuxième ordre.
- Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t.
- Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre.

La linéarité du modèle donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

IX.8. Thermodynamique d'adsorption

La thermodynamique d'adsorption peut être déterminée en appliquant l'approche thermodynamique d'un système à l'équilibre. Ce dernier définit les conditions limites vers lesquelles le système tend. Cette tendance est décrite par une fonction appelée énergie libre qui tend vers un minimum lorsque le système tend vers l'équilibre.

La variation d'énergie libre d'adsorption peut être déterminée à partir de l'équation de Van'thoff représentée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14)$$

Où K_d est la constante d'équilibre entre la concentration du soluté adsorbé par l'adsorbant et la concentration en solution d'adsorbât, R est la constante universelle des gaz parfaits (J/K.mol) et T la température du milieu (K). A température et pression constantes, les réactions chimiques d'un système ne se déroulent que dans le sens d'une diminution de l'enthalpie libre de réactions ($\Delta G < 0$). En effet l'équilibre d'adsorption est atteint lorsque le système est en position énergétique minimale. D'autre part, l'équilibre d'adsorption, à température et pression constantes, est caractérisé aussi par les contraintes enthalpiques et entropiques qui sont associées à un changement d'état selon la fonction de Gibbs qui définit la variation d'enthalpie libre (ΔG) par :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad (15)$$

La variation d'enthalpies d'adsorption, δh_{ads} , contribue fortement à la quantification des interactions, énergie associée à l'établissement (ou à la rupture) de liaisons entre adsorbants /adsorbâts, qui peuvent être échangées lors de phénomènes d'adsorption, mais elle ne nous informe en rien de l'orientation des molécules adsorbées qui peut être étudiée par mesure des entropies d'adsorption.

L'entropie (ΔS) introduit le désordre dans un système quelconque. Au cours de l'adsorption, les molécules adsorbées ont tendance à s'organiser à la surface du solide en créant une diminution du désordre qui se traduit ensuite par une perte de l'entropie.

Cependant, lors du contact adsorbant/adsorbât, ce sont les variations d'enthalpie et d'entropie qui vont favoriser ou non l'adsorption d'adsorbât et éventuellement la réorganisation de sa structure.

X. Conclusion

Parmi les différents types de biomasse valorisables par voie thermochimique, les biomasses lignocellulosiques et marines (macroalgues et microalgues). Il ressort de ce chapitre que le Maroc, avec sa double façade Atlantique et Méditerranéenne, qui s'étale sur plus de 3500 Km, est un pays possédant une biomasse algale non exploitable et très importante par rapport à d'autres pays. Parmi les différents procédés thermochimiques de valorisation de la biomasse algale la pyrolyse, la liquéfaction hydrothermale et la gazéification.

Afin de valoriser les algues, la revue bibliographique positionne la pyrolyse lente comme procédé thermochimique à la fois adéquat, prometteur et innovant. En effet, les données bibliographiques montrent que la pyrolyse lente permettrait de transformer les macroalgues rouges en bio-huile, bio-char et charbons actifs. De plus il apparaît clairement de la littérature portant sur la pyrolyse lente, que le taux de bio-char est important et dépend des paramètres tels que la température, la vitesse de chauffe, du procédé de pyrolyse et la nature de la biomasse.

CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

La méthodologie adoptée pour atteindre les objectifs assignés dans cette thèse se répartit en trois parties. De façon plus détaillée, deux pyrolyse seront étudiées : 1) la microparticule dans un analyseur thermogravimétrique (ATG) ; 2) la particule dans un réacteur à lit fixe à pression atmosphérique.

À l'échelle de la microparticule, l'effet combiné de la température et la vitesse de chauffe a été étudié. Cette étude a servi pour affiner le domaine expérimental pour la suite de l'étude à l'échelle du lit de particule et surtout de déterminer l'influence de la température et de la vitesse de chauffe. À l'échelle du lit de particule, l'effet combiné de la température et la vitesse de chauffe sur le rendement en bio-huile et bio-char a été étudié. Enfin, nous avons préparé les charbons actifs par trois méthodes comparatives.

I- Description des macroalgues rouge espèce gelidium

La ville d'Eljadida est parmi les villes Marocaines les plus soumises à une activité des macroalgues, ce qui influence d'une grande manière sur le secteur économique et environnemental de la ville.

Les échantillons des macroalgues utilisés dans ce travail ont été récoltée au moment de la marée basse de sidi bouzid située près de la ville d'Eljadida dans le 21 Mars 2013 à 8h du matin. L'algue fraîche est transportée au laboratoire, triée et rincée avec l'eau distillée puis séchées pendant une journée à température ambiante et à l'abri de la lumière, ensuite les échantillons ont été mélangés et séché à 40°C pendant 48 heures et broyé au mortier pour obtenir un matériel uniforme de taille entre 0,1-0,2 mm.

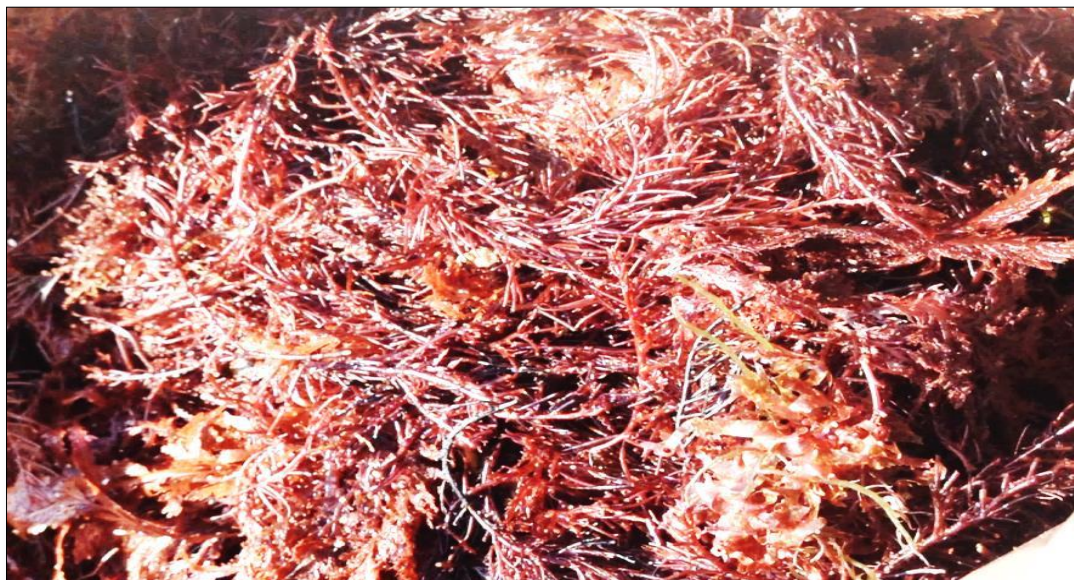


Figure II.1 – Gelidium, l'algue miraculeuse d'El Jadida.

II- Dispositifs expérimentaux

II-1 Analyse thermogravimétrique ATG/DTG

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM. 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.

L'échantillon ayant une masse d'environ 20mg est placé dans une nacelle en alumine (100 μl). La loi de chauffe choisie s'étend de la température ambiante à 900°C pour quatre vitesses de montée en température de 5, 10, 20 et $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote (60 ml/min). Le dispositif expérimental permet de suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

II-2 Procédure expérimentale de pyrolyse

La pyrolyse est réalisée dans une installation munie d'un réacteur à lit fixe. Le dispositif de la pyrolyse est composé de trois parties :

- Un four tubulaire en position horizontale, pouvant atteindre 1200 °C, contrôlé par un régulateur de température.
- Un tube réacteur en acier inoxydable (diamètre 3.4 cm, longueur 49 cm) raccordé à un autre tube avec deux ouvertures dont l'une sert à l'entrée du gaz vecteur, l'autre permet le passage d'un thermocouple alumel-chromel qui permet de mesurer la température à l'intérieur de l'échantillon. L'échantillon est placé dans une nacelle en acier inoxydable.
- Trois pièges (- 10 °C) permettent la récupération des produits condensables.

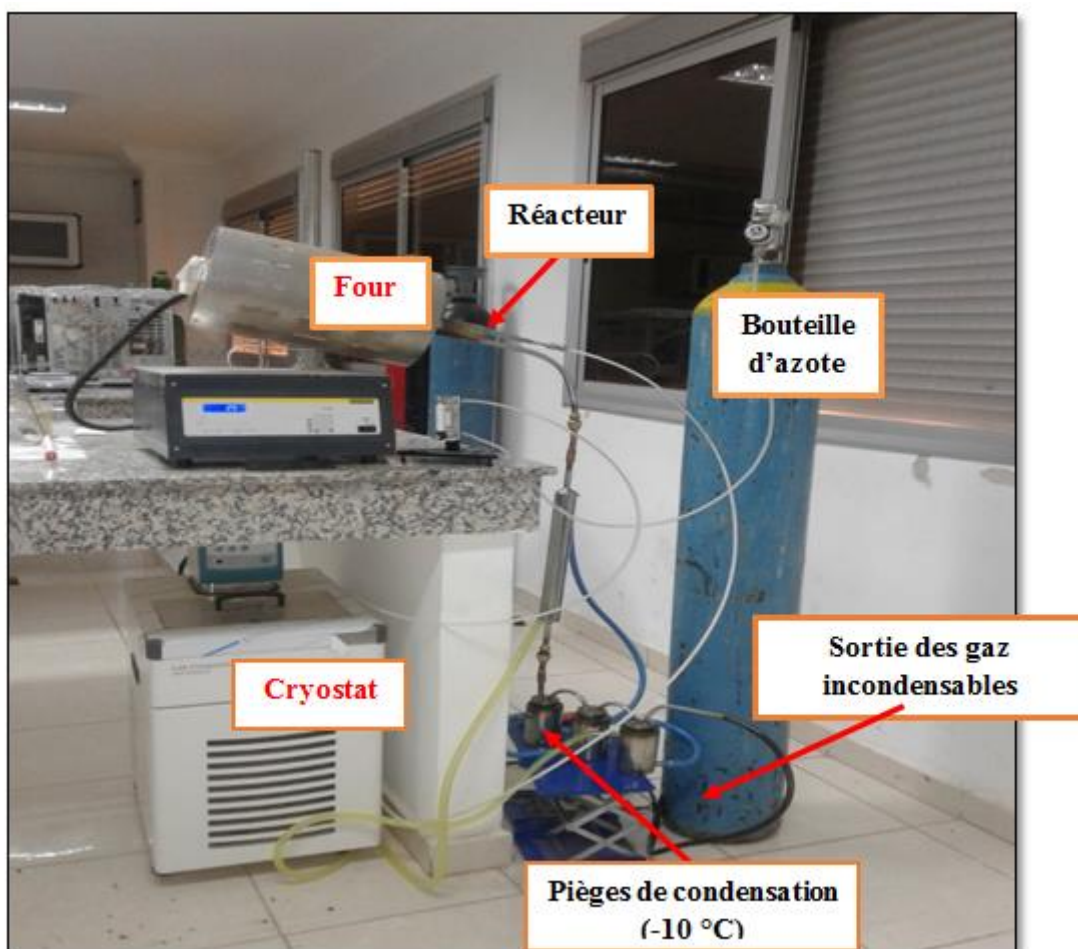


Figure II.2– montage de pyrolyse à lit fixe

Pour réaliser la pyrolyse le matériau doit être préalablement nettoyé et séché. Ensuite, un échantillon d'environ 10g (FigureII.2) est placé dans un réacteur en acier inoxydable. On effectue une purge pendant 15 minutes à l'azote. Ensuite on commence à chauffer. Pendant le chauffage on condense les fractions liquides obtenus au fur et à mesure qu'on chauffe à l'aide d'un réfrigérant et des pièges de condensation. Une fois on arrive à la

température de pyrolyse l'échantillon reste à la température choisie pendant 15 min. Finalement, et toujours sous le courant d'azote, on laisse refroidir et l'on pèse le bio-char.

Après traitement dans le réacteur à lit fixe, les produits liquides condensables subissent une extraction liquide après le lavage avec la dichlorométhane, pour éliminer la phase aqueuse. Les huiles obtenues, après évaporation du solvant, sont placées dans une étuve à 40 °C pendant une nuit, puis pesées. Finalement, et toujours sous le courant d'azote, on laisse refroidir et l'on pèse le résidu solide (bio-char).

Conditions générales de la pyrolyse utilisée dans ce travail :

- Vitesse de chauffage : Entre 5, 10, 20 et 50 °C/min
- Débit d'azote : Entre 150 et 200 cm³/min
- Température de la pyrolyse : La température de pyrolyse est le paramètre variable de nos pyrolyses. Les pyrolyses sont exécutées entre 400 et 600°C.
- Le temps de permanence à la température finale est 15 min.

II-3 Procédure de récupération des produits.

Après condensation des vapeurs, on récupère les huiles par lavage au dichlorométhane (DCM). La phase aqueuse a été séparée de la bio-huile par décantation. L'anhydride de sulfate de sodium a été ajouté pour éliminer toutes les traces d'eau. Les huiles obtenues, après évaporation du solvant (dichlorométhane), sont placées dans une étuve à 40°C pendant une nuit, puis pesées.



Décantation



Filtration



Evaporation par solvant

Figure II.3 – Les différentes phases de récupération de bio-huile

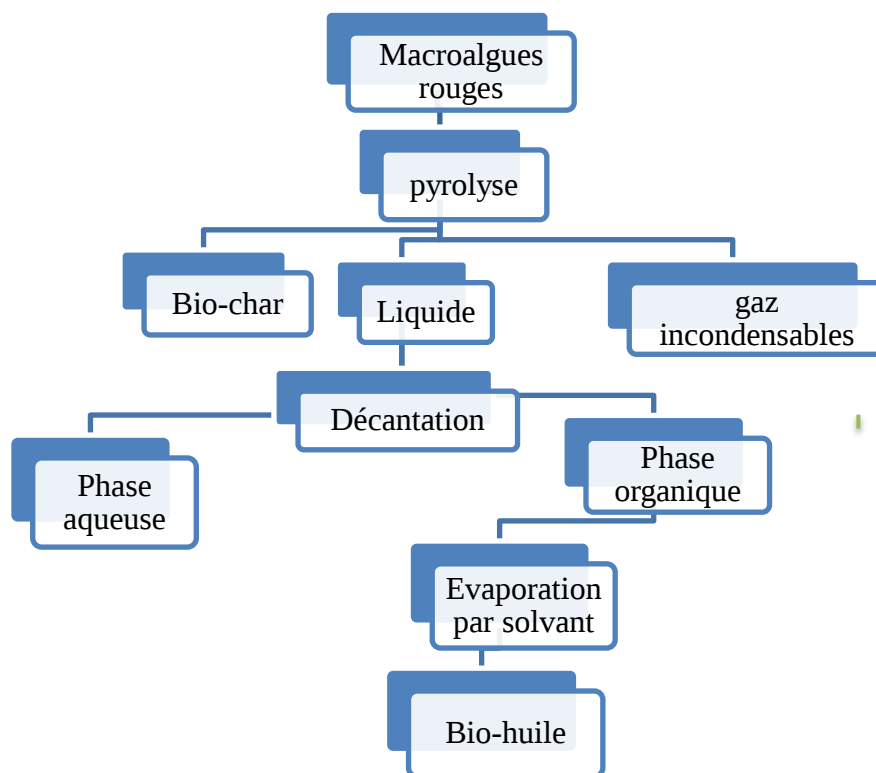


Figure II.4–Procédure expérimentale de récupération des produits de pyrolyse en lit fixe

Les différentes phases pouvant être isolées sont présentées sur la Figure II.5.



Figure II.5– Photographies des différentes fractions obtenues par pyrolyse (bio-huile et le bio-char)

Dans cette étude, les expériences de pyrolyse ont été répétées deux à trois fois pour confirmer la reproductibilité. Les rendements des produits sont des valeurs moyennes de deux expériences équivalentes

- Rendement en bio – huile % = $\frac{\text{masse de bio-huile recueilli}}{\text{masse initial des macroalgues}} \times 100$
- Rendement en bio – char % = $\frac{\text{masse de bio-char recueilli}}{\text{masse initial des macroalgues}} \times 100$
- Rendement en bio – gaz % = $100 - (\% \text{ de bio – huile} + \% \text{ du bio – char})$

II-4 Préparation des charbons actifs

Dans la perspective de fournir une méthode expérimentale pour la préparation des charbons actifs, nous avons choisi de mener nos travaux en deux phases :

- La recherche documentaire sur les méthodes de préparation du charbon actif et son utilisation dans le traitement des effluents liquides et gazeux.
- la préparation et caractérisation des charbons actifs.

A partir de la recherche bibliographique préalablement effectuée, il est question dans un premier temps, de présenter les méthodes de préparation des charbons actifs s'appuyant sur différents mécanismes d'activation notamment :

- le mode d'activation chimique ;
- le mode d'activation physique ;
- la combinaison des deux précédents modes.

L'énumération de ces différentes méthodes est suivie d'une étape de caractérisation des charbons actifs. Cette phase de caractérisation a pour objectif de faire ressortir les propriétés adsorbantes des charbons devant être produits.

dix types de charbons ont été préparés dans cette étude. Pour les premiers, il s'agit des charbons actifs obtenus par activation chimique en utilisant les agents activants suivants (ZnCl_2 et H_3PO_4) et pour les seconds, c'est des charbons actifs obtenus par activation combinée en présence de $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ et $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CO}_2$ et le cinquième charbon actif préparé est obtenu par activation physique au CO_2 .

Quel que soit le mode d'activation envisagé, la préparation des charbons actifs passe nécessairement par des étapes préliminaires (broyage, granulométrie,...). Ces opérations sont suivies d'une étape thermique (carbonisation de la matière) et enfin des traitements supplémentaires ou de purification du produit obtenu (lavage, séchage, stockage...).

II-4-1 Préparation par activation chimique :

La procédure expérimentale pour la fabrication du charbon actif par activation chimique commence par une étape de prétraitement des matières premières choisies. Ce prétraitement a pour but de mieux préparer la phase de pyrolyse. Il s'agit d'abord, après la phase de séchage au soleil ou avec une étuve de manière à permettre un broyage efficace des précurseurs. Le but de ce broyage est d'optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit avec les polluants. Il s'en suit une opération granulométrique (tamisage) pour retenir les particules de taille souhaitée. Les particules sélectionnées sont ensuite séchées de sorte à réduire l'humidité des échantillons et ce, jusqu'à l'obtention d'une

masse constante pour chaque échantillon.

Ces opérations préliminaires sont suivies de la phase d'activation qui repose principalement sur une imprégnation et une carbonisation de l'échantillon considéré. L'imprégnation permet de réduire au minimum la formation des goudrons pendant la pyrolyse. En d'autres termes, elle favorise la formation de la porosité lors de l'activation thermique. L'imprégnation est faite avec des agents chimiques dont les plus utilisés sont l'acide phosphorique et le chlorure de zinc. L'agent chimique agit en tant que catalyseur entraînant les ruptures de liaisons des bio-polymères et permettant ainsi le départ de matières volatiles à de plus faibles températures ; l'hydrolyse partielle des constituants des matières premières facilite ainsi la décomposition thermique à plus basse température. Le procédé d'imprégnation consiste d'abord à préparer une solution sous différentes concentrations avec l'agent chimique considéré puis de faire un malaxage avec l'échantillon préalablement broyé. Ce mélange est ensuite séché pendant 2 heures à l'étuve avant la phase de pyrolyse. La deuxième partie de l'étape d'activation consiste en une carbonisation ou pyrolyse lente du produit imprégné. Elle est réalisée dans un four (régulateur de température) jusqu'à une température avoisinant 700°C. Le processus d'activation s'achève par un maintien de l'échantillon à la température finale pendant une durée d'une heure pour permettre l'élimination complète des impuretés issues de la pyrolyse de l'échantillon. Pour rendre inerte l'atmosphère du four, l'opération de carbonisation est menée dès le début sous un flux d'azote pendant toute la durée de la carbonisation.

La procédure de fabrication du charbon actif se termine par des traitements supplémentaires effectués sur les produits de pyrolyse. Il s'agit d'abord de collecter et de refroidir l'échantillon obtenu après carbonisation puis de procéder au lavage. Selon que l'agent d'imprégnation est l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc, le lavage se fait respectivement avec la soude 0,1N ou l'acide chlorhydrique 0,1N pour éliminer l'agent chimique résiduel et éventuellement les oxydes métalliques formés pendant le processus de carbonisation. Le lavage se poursuit répétitivement avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralisation de la solution (pH de la solution entre 6 et 7). Le produit est ensuite séché à environ 110°C pendant 24 heures puis conservé pour des usages ultérieurs.

II-4-2 Préparation par activation physique :

Les étapes préliminaires de la synthèse sont identiques à celles relatives à la préparation par activation chimique. Cependant à la différence de la méthode d'activation chimique, l'activation physique des précurseurs est essentiellement thermique.

Après la phase préliminaire, l'échantillon subit une carbonisation dans un four (régulateur de température) à une température de l'ordre de 700°C. Cette opération a pour but l'élimination de composés organiques dans la structure du charbon. Pour un meilleur développement des pores, on procède à l'activation de l'échantillon. Cette activation consiste en une combustion à 700 °C en changeant l'atmosphère de l'azote au CO₂ sous un flux de 200cm³/mn à la même température pendant 2 heures ; ceci a l'avantage de permettre la formation d'un nombre important d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon augmentant ainsi de façon abondante son pouvoir d'adsorption. Cette seconde phase thermique conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une grande surface spécifique, alors que le composé original n'a, en général, qu'une surface spécifique faible.

La phase d'activation thermique est suivie d'une phase de purification de la matière carbonisée concernant le lavage du charbon avec l'eau distillée, le séchage et la conservation.

II-4-3 Préparation par combinaison des deux modes d'activation :

Ce mode de préparation se distingue des précédents par le fait qu'il fait intervenir aussi bien une phase d'imprégnation que des phases thermiques.

La biomasse algale subit les mêmes traitements préliminaires que dans les méthodes précédemment exposées ; ils sont d'abord séchés dans une étuve à 110°C puis broyés et tamisés avant la première phase thermique de ce procédé de fabrication du charbon actif. L'activation chimique proprement dite dans cette méthode commence par une imprégnation chimique de l'échantillon avec comme agents activants le chlorure de zinc (ZnCl₂) ou l'acide phosphorique (H₃PO₄). L'échantillon est mélangé avec une solution de chlorure de zinc ou d'acide phosphorique à des proportions. La phase d'imprégnation est suivie d'un séchage de l'échantillon en vue d'une carbonisation. Celle-ci est réalisée dans le four sous un flux d'azote de 200cm³/mn à 700°C et pendant une heure. L'étape thermique de ce procédé de préparation (mettant en jeu les deux modes d'activation) est finalement achevée en changeant l'atmosphère de l'azote au CO₂ sous un flux de 200cm³/mn à la même température pendant 2 heures.

Le processus de fabrication du charbon actif se termine par des opérations de purification des produits obtenus. Ces opérations consistent principalement en des lavages à l'acide et à l'eau distillée. Le lavage se fait d'abord à l'acide avec une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,1N (1g de charbon/ 25 cm³ de la solution) puis avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ions chlorures (neutralité du mélange).

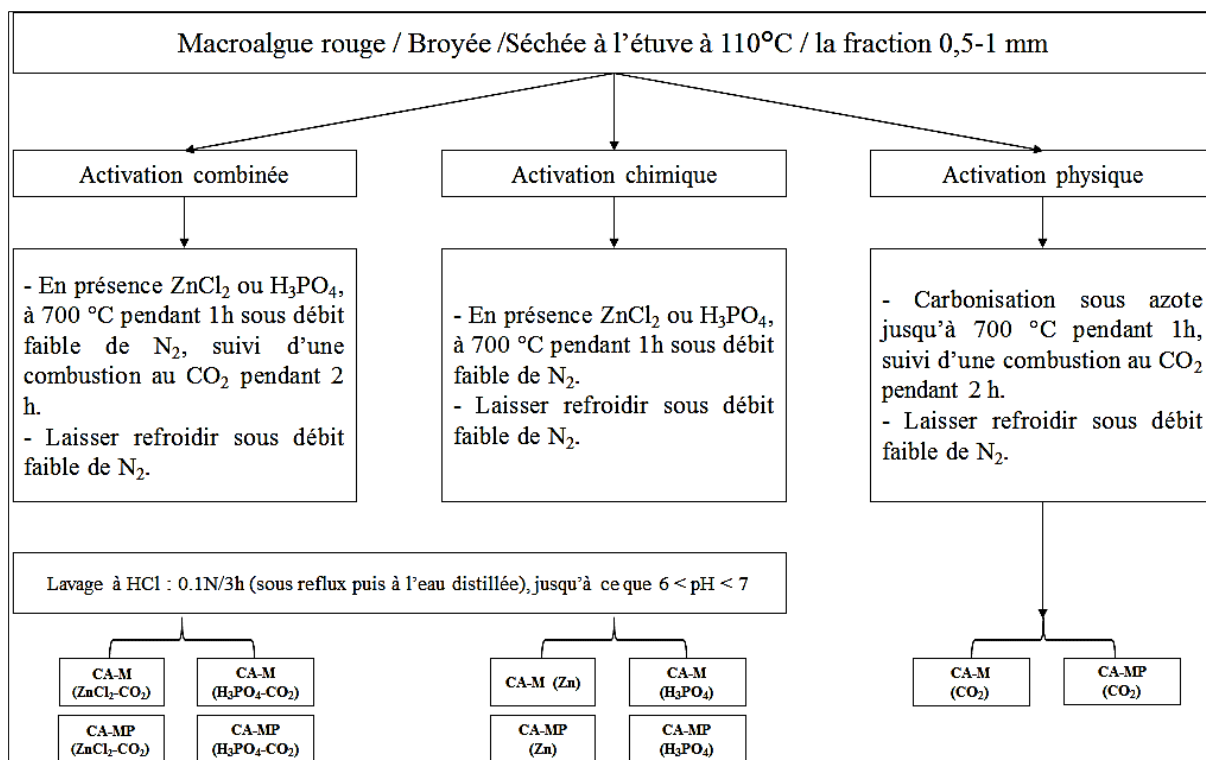


Figure II.6– Les protocoles expérimentaux de préparation des charbons actifs.

II-4-4 Protocole De Mesure De La Surface Spécifique Des Charbons actifs:

La surface spécifique ou surface BET (en m²/g) est la surface totale (accessible à la molécule d'azote) par unité de masse de charbon. Elle est généralement obtenue par la méthode BET qui est basée sur la capacité d'adsorption (en phase vapeur) d'azote à 77 K et l'encombrement stérique de la molécule d'N₂. On considère ici que l'N₂ est suffisamment petit pour accéder à la quasi-totalité du réseau poreux. L'aire d'encombrement d'une molécule d'azote est de 16,2 Å². Le modèle de BET est basé sur l'étude cinétique du mécanisme d'adsorption/désorption à température constante. Lorsque l'adsorption se déroule à la pression partielle P d'adsorbat, le nombre de molécules, N₀, équivalent à l'état de saturation de la vapeur (P₀ ou P_s étant la pression de saturation à la température d'essai) est lié à celui, N, contenu dans le mélange gazeux par : $N/N_0 = P/P_0$.

Les limites de la théorie de BET viennent des hypothèses sur lesquelles elle est basée :

- le modèle ne prend pas en compte l'hétérogénéité des surfaces du solide, ce qui affecte principalement les interprétations dans les cas de faibles pressions ;
- le modèle ne prend pas en compte les interactions entre particules d'une même couche (interactions latérales), alors que celles-ci sont d'autant plus importantes que la pression est élevée.

La théorie de BET permet de déterminer la surface spécifique d'une matière solide avec une précision plus ou moins bonne selon le type de porosité en présence. Trois cas sont à distinguer:

Solides mésoporeux ou macroporeux

Pour ce cas dont les isothermes correspondant sont de type II ou IV, la théorie de BET est, dans l'état actuel de nos connaissances, la plus précise en détermination de surface spécifique. Cette précision jugée très bonne par la plupart des utilisateurs du modèle est également atteinte avec des solides non poreux.

Solides mésoporeux ou macroporeux, avec faibles interactions

Pour les solides mésoporeux ou macroporeux ayant une faible affinité avec l'adsorbat, il est impossible de donner avec une bonne précision la valeur de surface spécifique à partir du modèle BET. Deux raisons principales, à effets cumulés, sont à mentionner :

- la proportion d'azote adsorbée est généralement trop faible, si bien que le choix d'un bon domaine de validité pour le modèle reste incertain ;
- les interactions de faibles énergies sont caractérisées par de faibles valeurs de K_{BET} (voisines de 1). Dans ces conditions, on montre que les variations de K_{BET} , aussi petites soient-elles, se traduisent de façon sensible par des variations du volume monocouche V_m obtenu à partir du modèle.

La façon la plus simple de contourner cette difficulté est de changer d'adsorbat, de manière à accroître les interactions adsorbant-adsorbat.

Solides microporeux

La signification physique des résultats obtenus, par application du modèle sur des solides microporeux, peut être fortement affectée. En effet, le diamètre moyen des micropores (« 1 nanomètre) est du même ordre de grandeur que celle de la molécule d'azote. Il apparaît donc impossible d'obtenir, pour une bonne partie du volume poreux, la multicouche indispensable à l'application de la théorie.

L'appareil utilisé est le Micromeritics Instrument Corp. Ce protocole est une application de la norme NF X 11-621. Le test est effectué sur un lit d'environ 0,1 g de particules solides (adsorbant) à pression atmosphérique. Le corps adsorbé (adsorbat) est de l'azote mis en mélange avec de l'hélium (gaz vecteur), avec un rapport volumique azote/hélium égal à 3/7. Le lit subit auparavant un balayage à l'azote pur, à température moyenne (120 - 300°C) pendant 0,5 à 2 h. Cette étape dite de «dégazage » permet de débarrasser le solide des impuretés qui occuperaient les pores.

Le principe de la mesure consiste à remplir le vide interne du lit avec de l'azote liquide provenant du mélange gazeux azote-hélium et à mesurer la composition finale de ce mélange.

On procède en pratique par immersion du lit fluidisé (sous flux du mélange azote/hélium) dans de l'azote liquide, afin de provoquer la condensation, à 77° K, de l'azote contenu dans le mélange.

III- Différentes méthodes d'analyses utilisées

Plusieurs méthodes d'analyses sont utilisées pour caractériser les produits de pyrolyse. La bio-huile et le bio-char sélectionnés pour la caractérisation étaient ceux obtenus à des conditions optimales.

III-1 Analyses élémentaires

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un analyseur élémentaire de type Vario ElCube de marque Elementar. L'analyse ultime d'un solide permet de déterminer les pourcentages de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'azote (N) présents dans les macroalgues et leurs bio-huile et bio-char. Le pourcentage d'oxygène (O) peut être mesuré, mais il est généralement calculé comme étant le complément à 100 de la somme des pourcentages en carbone, hydrogène, azote et cendres.

III-2 Analyse immédiate

La matière volatile représente les vapeurs de composés organiques et les gaz libérés par les macroalgues, la bio-huile et le bio-char au cours de la pyrolyse, alors que les matières carbonées sont les résidus solides de carbone qui restent après la volatilisation. La détermination des matières volatiles (MV), du carbone fixe (CF) et du taux des cendres (TC) de chaque échantillon a été réalisée par l'analyse thermogravimétrique.

Le programme de montée en température sur la thermobalance pour la détermination de ces paramètres est le suivant :

- ✚ Montée en température de 25 à 105°C (5 °C.min⁻¹);
- ✚ Isotherme à 105 °C pendant 60 min;
- ✚ Montée en température de 105 à 900 °C (5 °C.min⁻¹);
- ✚ Isotherme à 900°C pendant 30 min;
- ✚ Combustion à 900°C pendant 120 min.

III-3 Pouvoir calorifique supérieur (PCS)

Le pouvoir calorifique supérieur est une propriété nécessaire dans le calcul du bilan énergétique d'un procédé. La valeur du pouvoir calorifique d'un matériau détermine la quantité d'énergie qui peut être libérée par ce matériau lors de sa combustion. La mesure du PCS des macroalgues et de la bio-huile de liquéfaction a été faite en utilisant une bombe calorimétrique de type Parr6200 CALORIMETER.

III-4 Spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie d'infra-rouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples. La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courant, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires.

Les spectres IR des huiles des macroalgues pour notre travail ont été obtenus par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle BRUKER TENSOR 27.

III-5 Résonance magnétique nucléaire du proton.

La résonance magnétique nucléaire (RMN1H) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques. L'appareil utilisé est un BRUKER 600 MHZ. Le solvant employé pour l'enregistrement des spectres étant le chloroforme deutérié.

III-6 Couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS).

La composition moléculaire de la bio-huile produite est une information fondamentale dans la compréhension des mécanismes réactionnels. Nous avons obtenu ces informations par l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) de type Thermo-scientific mass spectrométrie. Cette technique permet l'analyse des composés volatiles. La spectrométrie de masse permet la détection et l'identification des structures moléculaires grâce à la mesure de la masse de leurs ions de fragmentation (rapport masse/charge).

Un échantillon de 1 μL est injecté avec un split de 10:1. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. L'injecteur est maintenu à une température de 300 °C. La Figure II.7 donne le programme de température du four.

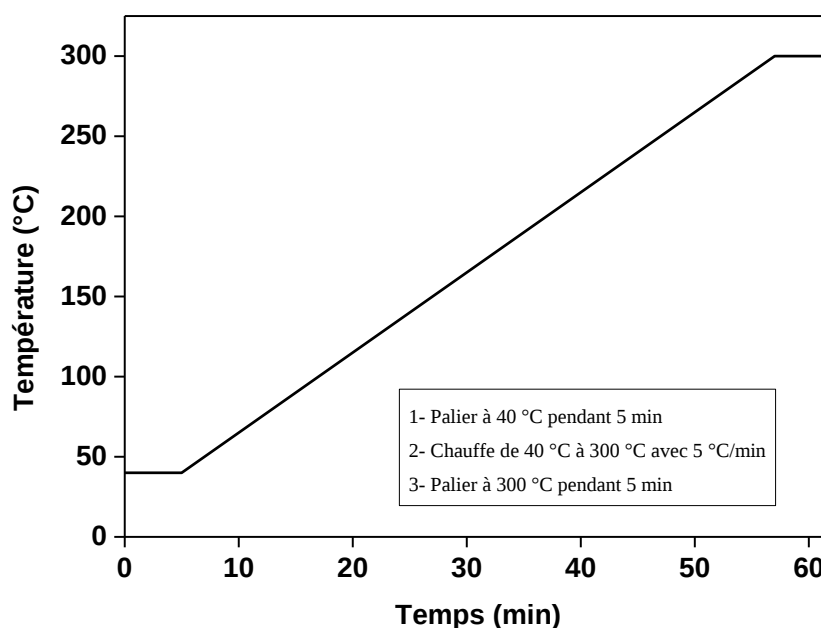


Figure II.7– : Programme de température pour l'analyse GC-MS de la composition moléculaire de bio-huile produite.

III-7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. La caractérisation par la microscopie électronique à balayage permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images). L'observation de la surface a été réalisée à la fois sur un MEB « de paillasse » de type phenom Pro X.

CHAPITRE III
CINETIQUE DE DEGRADATION THERMIQUE
DES MACROALGUES ROUGES

I. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les résultats obtenus à l'échelle de la matière à l'aide des analyses thermogravimétriques (ATG). L'analyse thermogravimétrique dynamique consiste à appliquer à une particule de très petite taille et faible masse, une rampe de température, à vitesse de chauffage constante, entre la température atmosphérique et une température élevée (900°C dans le cas de notre étude).

Les conditions de décomposition thermique au sein de ce dispositif sont particulières :

- Faibles vitesses de chauffage, c'est-à-dire inférieures ou égales à 50°C.min⁻¹.
- Pas de gradient de température au sein de la particule, donc une température homogène en tout point de la particule. En ce sens, le matériau est considéré comme thermiquement fin.
- Pas de diffusion des espèces gazeuses au sein de la particule.
- La température et la concentration du gaz vecteur sont homogènes dans le dispositif expérimental utilisé et la température de la particule est égale à celle du four.
- La phase solide et la phase gazeuse sont en équilibre thermodynamique.

Lors de nos travaux, la décomposition thermique des macroalgues a été caractérisée pour quatre vitesses de chauffage différentes : 5, 10, 20 et 50°C.min⁻¹ jusqu'à une température maximale de 900°C sous atmosphère inerte (N₂).

Le premier volet de ce chapitre a pour objectif d'évaluer le comportement thermique des macroalgues par l'analyse thermogravimétrique. Quant au second volet, il est dédié à la détermination des paramètres cinétiques. Afin de déterminer ces paramètres cinétiques, les données fournies par les techniques expérimentales utilisées seront confrontées à des modèles mathématiques tels le modèle de Vyazovkin (VYA), le modèle de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) et celui de Friedman (FR). Sur la base de ces résultats, et en utilisant la méthode model-fitting basée sur master plots, nous pourrions identifier le mécanisme cinétique de la dégradation thermique des macroalgues rouges.

II- ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES MACROALGOUES ROUGES

Toutes les analyses thermogravimétriques, réalisées sur nos échantillons, sont effectuées selon le mode opératoire décrit dans le chapitre II. Elles ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires (débit de gaz vecteur, masse initiale de l'échantillon...). Les

masses initiales employées lors de ces analyses thermogravimétriques sont d'environ 20 mg. Les expériences ont été accomplies dans un intervalle de température compris entre $T_i = 20$ °C et $T_f = 900$ °C.

Les évolutions de la perte de masse et de la vitesse de perte de masse lors de la décomposition thermique des macroalgues sous azote sont présentées sur la figure III.1.

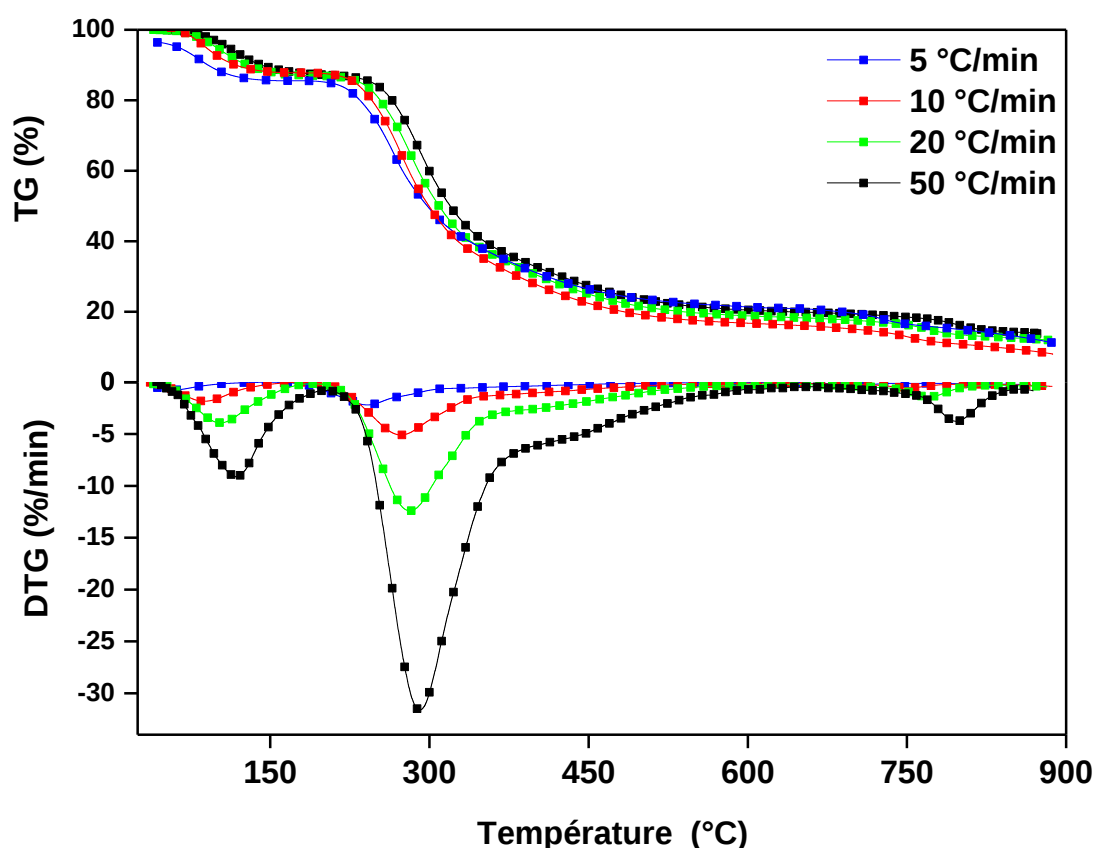


Figure III.1 – Evolutions de la masse et la vitesse de perte de masse en fonction de la température

De manière globale, les évolutions de perte de masse ont des allures qui ne sont pas affectées par la vitesse de chauffage. Ainsi, nous constatons une première perte de masse de faible intensité en début de chauffage ($T < 200$ °C), une perte de masse principale avec une forte intensité (pour 200 °C $< T < 400$ °C) puis pour les plus fortes températures une faible perte de masse ($T > 675$ K). Il semble ainsi de prime abord que la décomposition des macroalgues rouges sous atmosphère inerte se fasse en 3 principales étapes ayant lieu dans les mêmes gammes de température, quelles que soient les vitesses de chauffage étudiées. Toutefois, sous azote, la dérivée de la perte de masse en fonction du temps (donc la vitesse de perte de masse) montre une forte influence de la vitesse de chauffage sur les intensités des

vitesse de perte de masse. Ainsi, plus la vitesse de chauffage est forte et plus le maximum de la vitesse de perte de masse est important. Dans un second temps, nous notons que la température correspondant au maximum de la vitesse de perte de masse augmente avec la vitesse de chauffage.

Les étapes de décomposition alors observées pour l'ensemble des vitesses de chauffage avec toutefois des évolutions dans les intensités et les températures caractéristiques sont les suivantes :

- Une légère perte de masse qui s'effectue jusqu'à la température de 200 °C pourrait correspondre au séchage des échantillons au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée.

- Entre 200 °C et 400 °C, on constate la plus importante perte en masse. Dans ce domaine de température, la dégradation des macroalgues rouges se fait en une seule étape. Cette étape correspond à la décomposition des différents bio-polymères et peut être attribuée à la décomposition des carbohydrates et des protéines. Des études similaires ont été réalisées pour trois échantillons de macroalgues rouges (Li D, Chen L et al 2011, Kim S-S, et al 2013) (*Pophyra yezoensis*, *Polcarnium telfairiae* Harv et *Corallina pilulifera*). *S. japonica* présente également des comportements de dégradation similaires (Radhakumari M et al 2016, Seung-Soo Kim et al 2012).

- Au-dessus de 400 °C une lente perte en masse est observée jusqu'à 900 °C. Ce comportement correspond au lent processus de la décomposition du carbone résiduel. Une petite proportion de matières inorganiques dans les courbes ATG/DTG se décompose à une température comprise entre 700 et 800 °C, probablement due aux carbonates (Choi, J.H. et al 2014, Choi, J.H et al 2017).

La vitesse de chauffe est l'un des paramètres les plus étudiés lors de la pyrolyse en régime dynamique. Ce paramètre a souvent une très grande influence sur les thermogrammes représentant la réaction de pyrolyse. Cette influence se manifeste au niveau du rendement ainsi que sur la nature des produits obtenus. En effet, les produits formés sont partiellement destructibles ; et cette destruction est d'autant plus importante que l'énergie fournie au système et quand la pyrolyse est lente.

D'après les courbes TG de la figure III.1, nous remarquons que lorsque nous faisons varier la vitesse de chauffe et en gardant constants tous les autres facteurs, le rendement en fin de réaction est à peu près le même. Néanmoins il a été démontré que la vitesse de chauffe influe fortement sur la nature des produits de la réaction aussi bien pour les matières volatiles que pour le résidu solide ainsi que sur les paramètres cinétiques de la réaction chimique

(Radhakumari M et al 2016, Ceylan S et al 2014, Choi, J.H et al 2017). En effet, selon la température du milieu réactionnel et selon le temps de passage dans le réacteur, les produits gazeux qui se dégagent peuvent se dégrader en de petites molécules de plus petites tailles, se polymériser ou se condenser, puis se fixer sur le résidu solide. Ces produits fixés se dégagent quand la température s'élève d'avantage. Par contre, nous remarquons par rapport au temps des thermogrammes vers les basses températures au fur et à mesure que la vitesse de chauffe diminue. Ce phénomène est très souvent observé dans la littérature (Ceylan S et al 2014, Choi, J.H et al 2017). Ce retard est provoqué par l'énergie fournie au système qui gagne de l'importance quand la vitesse de chauffe diminue, car même si le flux de chaleur est faible dans le cas des petites vitesses de chauffe, le temps de séjour est trop élevé pour que l'échantillon emmagasine assez d'énergie pour réagir vite et rompre les liaisons chimiques qui cassent quand l'énergie de leur formation est atteinte. Ceci nous amène à dire que la pyrolyse des macroalgues rouges est une réaction très sensible à la vitesse de chauffe.

Par ailleurs, le changement de la vitesse de chauffe entraîne également un changement dans les courbes DTG (figure III.1). En plus du décalage qui a été noté dans le cas de l'analyse thermogravimétrique, nous remarquons que lorsque nous augmentons la vitesse de chauffe, les pics DTG relatifs à la vitesse de dégradation deviennent importants. Ceci pourrait être expliqué par le fait que plus nous diminuons la vitesse de chauffe, plus nous nous approchons de la réversibilité et plus les échanges thermiques sont moins importants.

III- DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES

D'une manière générale, la décomposition thermique d'un solide est décrite par le schéma réactionnel suivant :



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

$$\frac{dx}{dt} = k(T) f(x) \quad (1)$$

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

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

A est appelé facteur pré-exponentiel (parfois appelé le facteur de fréquence), E est l'énergie d'activation et R représente la constante des gaz parfaits. Le degré de conversion x est défini par l'expression suivante :

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}, \text{ ou } m_0 \text{ est la masse initiale de l'échantillon, } m_t \text{ la masse au temps } t \text{ et } m_\infty \text{ la}$$

masse à la fin de l'expérience.

Les méthodes appliquées largement pour les expériences non-isothermes qui cherchent à trouver les meilleures valeurs des paramètres d'un modèle cinétique proposé afin qu'il vérifie les résultats expérimentaux.

L'analyse isoconversionnelle est une méthode indépendante du choix du modèle cinétique et qui livre de précieuses informations sur les énergies d'activation. Le comportement cinétique peut être décrit par un modèle de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = A_x \cdot \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) \cdot f(x) \quad (3)$$

Les méthodes isoconversionnelles peuvent être classées en deux catégories : intégrales et différentielles. Les méthodes intégrales sont basées sur les données de perte de masse alors que les méthodes différentielles nécessitent des informations sur la perte de masse et sa dérivée.

III-1 Méthode différentielle de FRIEDMAN (Friedman H.L. 1964)

Cette méthode utilise directement l'équation différentielle du modèle cinétique apparent (**équation 3**). En effet, en prenant le logarithme de cette équation, on obtient pour chaque degré de conversion :

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_x = \ln[A_x f(x)] - \left(\frac{E_x}{RT_x}\right) \quad (4)$$

Pour une série d'expérience ATG non-isothermes, généralement des balayages de température à différentes vitesses (entre 3 et 5 typiquement), la valeur de l'énergie d'activation apparente peut alors être déterminée pour chaque degré de conversion en calculant la pente de la droite obtenue en traçant le logarithme de la vitesse de réaction

en fonction de l'inverse de la température, ces deux valeurs étant différentes suivant le cycle thermique subit par l'échantillon.

La méthode de FRIEDMAN a le double avantage d'être simple à utiliser et de ne nécessiter aucune approximation. Néanmoins, elle est sensible au bruit de mesure expérimental (Sbirrazzuoli N et al 1997). Aussi, lors de sa création en 1963, de nombreux auteurs lui préférèrent la méthode intégrale, moins influencées par la précision de mesure des calorimètres de l'époque.

III-2 Méthodes intégrales

Par opposition avec la précédente, ces méthodes utilisent la forme intégrale de l'équation (3). Il est cependant possible d'obtenir des expressions moyennant certaines approximations, dans le cas des expériences non-isothermes à vitesse de chauffe constante β (°C/min). Pour cela, les auteurs considèrent une forme modifiée de l'équation (3) :

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A_x}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) \cdot f(x) \quad (5)$$

Avec : $\beta = \frac{dT}{dt}$

La forme intégrale de $f(x)$ est notée $g(x)$:

$$g(x) = \int_0^x \frac{1}{f(x)} dx \quad (6)$$

Considérant l'équation (5), la forme intégrale de l'équation (6) devient :

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = g(x) = \frac{A_x}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_x}{RT}\right) dT \quad (7)$$

En posant $u = \frac{E_x}{RT}$, la forme intégrale s'écrit :

$$g(x) = \frac{A_x E_x}{\beta R} \int_x^{x_0} \frac{\exp(-u)}{u^2} du \quad (8)$$

Par conséquent :

$$g(x) = \frac{A_x E_x}{\beta R} P(u) \quad (9)$$

$$\text{avec } P(u) = \frac{\exp(-u)}{u} - \int_0^\infty \left(\frac{\exp(-u)}{u} \right) du \quad (10)$$

Dans ce cas, il n'y a pas de forme analytique permettant de calculer $P(u)$. Certains auteurs (Flynn J.H. et al 1966, Ozawa T. 1965). Utilisent une forme approchée de $P(u)$ pour obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès à l'énergie d'activation. Différentes méthodes sont proposées dans la littérature.

Les auteurs proposent donc d'utiliser une forme approchée de $P(x)$ pour pouvoir obtenir une équation linéaire dont la pente donne accès simplement de l'énergie d'activation apparente (Sbirrazzuoli N et al 1997). Les différentes méthodes intégrales linéaires proposées se distinguent alors par la forme approchée de $P(x)$ utilisée.

III-2-1 Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW) (Flynn J.H. et al 1965, Ozawa T. et al 1986).

Cette méthode fait partie des méthodes intégrales linéaires et repose sur l'approximation suivante, valable pour $20 < u < 60$:

$$\ln P(u) = -5,3305 - 1,052u \quad (11)$$

Ainsi, l'équation (9) devient une équation linéaire ayant la forme suivante :

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{A_x E_x}{R} \right) - \ln g(x) - 5,3305 - 1,052 \left(\frac{E_x}{RT_x} \right) \quad (12)$$

En traçant le logarithme de (β) en fonction de l'inverse de (T) pour chaque degré de conversion, nous obtenons la dépendance de E_x avec x .

III-2-2 Méthode linéaire de VYAZOVKIN (Vyazovkin. S. et al 1988, Vyazovkin. S. et al 1997).

Cette méthode utilise l'approximation la plus précise suggérée par Coats et Redfern: (Coats A.W. et al 1964, Coats A.W. et al 1965)

$$P(u) = \frac{\exp(-u)}{u^2} \quad (13)$$

On obtient alors l'équation linéaire de **Vyazovkin** qui permet le calcul de l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion par un tracé similaire au précédent :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_x^2}\right) = \ln\left(\frac{A_x R}{E_x}\right) - \ln g(x) - \frac{E_x}{RT_x} \quad (14)$$

En traçant $\ln(\beta/T^2)$ en fonction de $1/T$ pour chaque degré de conversion x , nous obtenons la dépendance de E_x avec x .

III-3 Méthode Model-Fitting basée sur Master Plots issus de la forme intégrale

En prenant en considération l'équation (9), à un point de référence $x = 0,5$, l'équivalence suivante peut être écrite :

$$\frac{g(x)}{g(0.5)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.5})}$$

Le calcul des courbes expérimentales $\frac{p(x)}{p(x_{0.5})}$ en fonction du taux de conversion x nécessite une première estimation de l'énergie d'activation (E). La comparaison de la courbe expérimentale $\frac{p(x)}{p(x_{0.5})}$ et la courbe théorique $\frac{g(x)}{g(0.5)}$ en fonction de x donnera des tracés identiques quand le modèle cinétique choisi décrit correctement le processus thermique mis en jeu (Koga, N et al 1998).

Tableau III.1: Expressions algébriques des fonctions $g(x)$ et $f(x)$ représentant les mécanismes des dégradations thermiques les plus fréquents.

Modèles cinétique		Forme différentiel	Forme intégrale
		$f(x) = \frac{1}{k} \frac{dx}{dt}$	$g(x)$
Modèle de nucléation et croissance			
Loi de puissance	P2	$2x^{1/2}$	$x^{1/2}$
Loi de puissance	P3	$3x^{2/3}$	$x^{1/3}$
Loi de puissance	P4	$4x^{3/4}$	$x^{1/4}$
Avrami-Erofeyev	A2	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{1/2}$	$[- \ln(1-x)]^{1/2}$

Avrami-Erofeyev	A3	$3(1-x)[- \ln(1-x)]^{2/3}$	$[- \ln(1-x)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev	A4	$4(1-x)[- \ln(1-x)]^{3/4}$	$[- \ln(1-x)]^{1/4}$

Modèles de réaction à étape limitante

Symétrie cylindrique	R2	$2(1-x)^{1/2}$	$[1-(1-x)^{1/2}]$
Symétrie sphérique	R3	$3(1-x)^{2/3}$	$[1-(1-x)^{1/3}]$

Modèles de Diffusion

Symétrie plane	D1	$1/2x$	x^2
Symétrie cylindrique	D2	$[- \ln(1-x)]^{-1}$	$[(1-x) \ln(1-x)] + x$
Symétrie sphérique, Jander	D3	$3(1-x)^{2/3} / [2(1-(1-x)^{1/3})]$	$[1-(1-x)^{1/3}]^2$
Type Ginstling-Brounshtein	D4	$3/[2((1-x)^{-1/3} - 1)]$	$1 - (2x/3) - (1-x)^{2/3}$

Modèles de réaction d'ordre

Ordre 1	F1	$(1-x)$	$- \ln(1-x)$
Ordre 2	F2	$(1-x)^2$	$(1-x)^{-1} - 1$
Ordre 3	F3	$(1-x)^3$	$[(1-x)^{-2} - 1]/2$

IV- ANALYSE CINETIQUE DES DONNEES THERMOGRAVIMETRIQUES

Pour évaluer la variation de l'énergie d'activation, L'analyse cinétique des résultats expérimentaux porte uniquement sur l'étape qui se fait entre 200 et 370 °C.

Les variations du degré de conversion x , normalisé pour la région sélectionnée, en fonction de la température et pour différentes vitesses de chauffe sont représentées dans la figure.

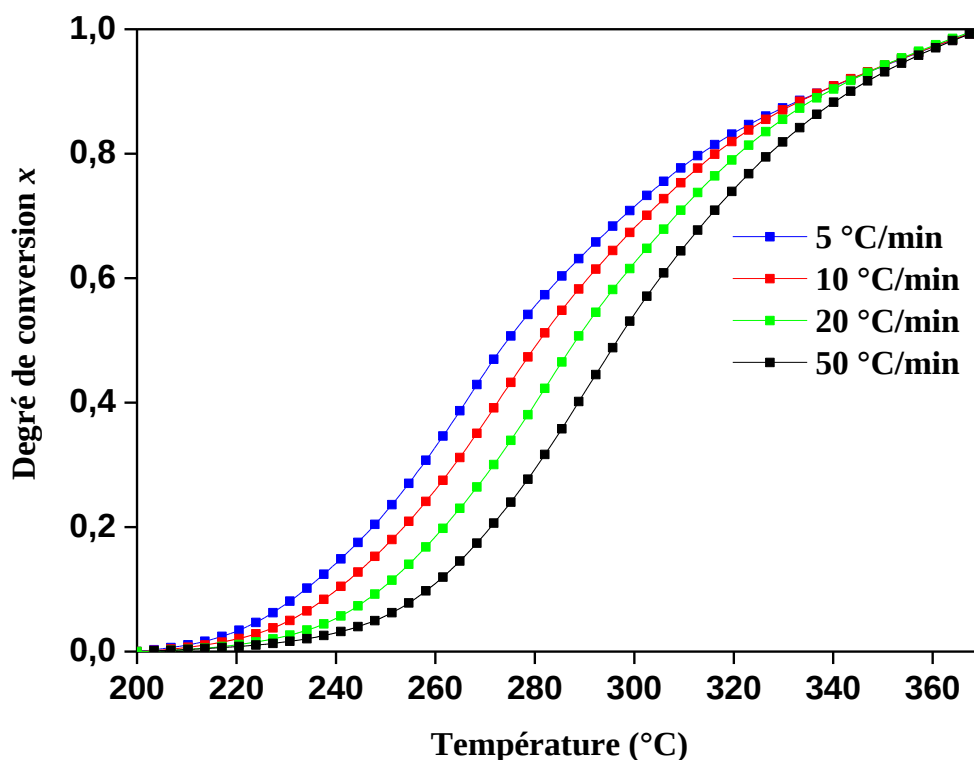


Figure III.2–Variation du degré de conversion en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe.

IV-1- Calcul des énergies d'activation

La détermination de l'énergie d'activation dans l'intervalle de température exploré a été réalisée par la méthode isoconversionnelle en utilisant les équations de **Friedman (FR)**, **Flynn-Wall-Ozawa (FWO)** et **Vyazovkin (VYA)**. La régression linéaire a permis d'obtenir les valeurs des énergies d'activation en fonction de x dans l'intervalle compris entre [0.2 - 0.8]. Le tableau regroupe les résultats des énergies d'activation E_x déterminés à partir des pentes des droites des équations précédentes ainsi que les facteurs de corrélation correspondant (R^2).

Tableau III.2 : Calcul des énergies d'activation E_x et du facteur R^2

méthode isoconversionnelle	Friedman		OFW		Vyazovkin	
x	E_x	R^2	E_x	R^2	E_x	R^2
0.2	238,30	0.9998	210,7	0.9908	217,71	0.9878
0.25	219,10	0.9943	211,53	0,9982	220,75	0,9985
0.3	218,90	0.9904	212,2	0,9917	221,46	0.9903
0.35	212,10	0.9988	215,77	0,9968	224,97	0,9973
0.4	218,00	0.9995	215,76	0,9968	224,88	0,9973
0.45	230,80	0.9998	213,16	0.9882	222,3	0.9855
0.5	230,80	0.9995	215,14	0,9932	224,09	0,9921
0.55	230,00	0.9998	215,14	0,9932	224,17	0,9915
0.60	230,80	0.9963	215,14	0,9932	224,77	0,9916
0.65	231,00	0.9935	215,14	0,9932	224,73	0,9917
0.7	231,30	0.9998	217,14	0,9963	228,28	0,9971
0.75	230,80	0.9995	217,14	0,9963	226,91	0,9972
0.8	231,80	0.9997	217,14	0,9963	226,98	0,997
Valeur effective E_x	227 ± 8		214 ± 2		224 ± 3	

La figure III.3 montre les variations de l'énergie d'activation E en fonction du taux de conversion x . La variation de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion x présente des allures similaires pour les trois méthodes de calcul d'énergie. La dépendance de l'énergie d'activation au taux de conversion indique que le mécanisme réactionnel de la décomposition des macroalgues rouges s'effectue en en seule étape (l'énergie d'activation semble constante dans une large gamme de degré de conversion).

On remarque que les trois méthodes donnent pratiquement la même évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion. Des écarts des valeurs existent néanmoins, bien qu'il ne soit pas très important; ceci est dû aux approximations considérées. En utilisant la méthode FR, qui est la plus précise, nous trouvons une valeur moyenne de 227 kJ/mol. La méthode FWO et VYA donnent respectivement des valeurs moyennes de l'ordre de 214 et 224 kJ/mol. On remarque que les méthodes FR et VYA donnent presque la même valeur et la méthode de OFW donne une valeur moyenne légèrement inférieure.

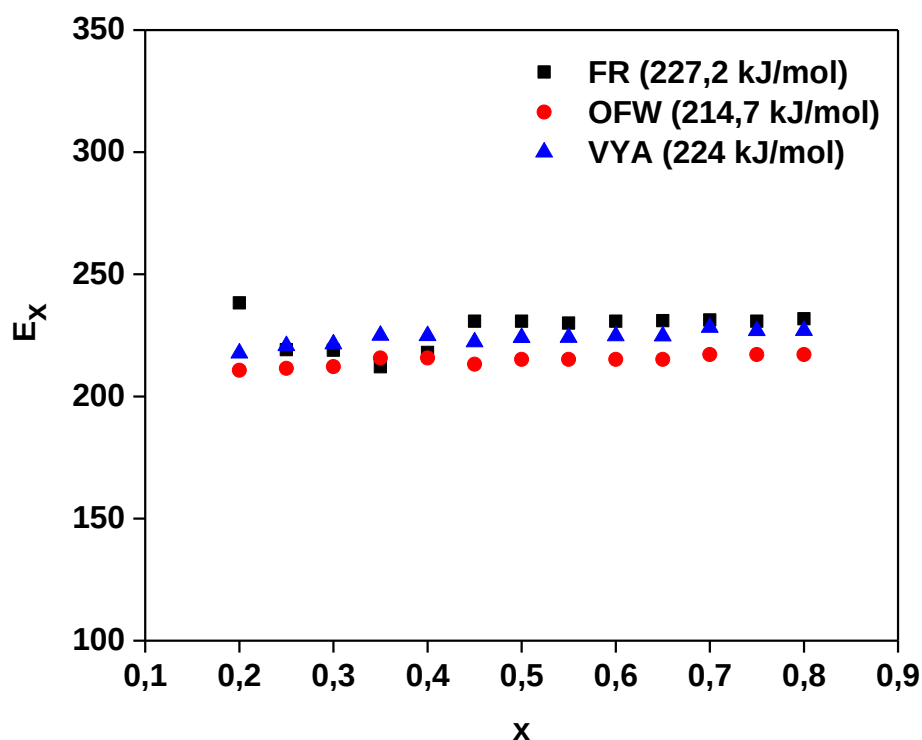


Figure III.3–Variations de l'énergie d'activation E en fonction du taux de conversion x

IV-2 Détermination du modèle cinétique de réaction

La procédure de Master Plots est généralement très utilisée dans l'étude de la cinétique thermique à l'état solide. En effet, deux formes explicites peuvent être appliquées, basée sur la différenciation ou l'intégration de l'équation cinétique d'Arrhenius. Dans le cas présent, la forme intégrale, dont l'équation ci-dessous, a été appliquée à nos données expérimentales.

Le trace des graphiques théoriques $\frac{g(x)}{g(0.5)}$ en fonction de x, pour les différentes fonctions de conversion g(x) utilisées dans la cinétique à l'état solide, comparées aux courbes

expérimentales obtenues $\frac{T^2}{T_{0.5}^2} \frac{\exp(-E/RT)}{\exp(-E/RT_{0.5})}$, est représenté dans la Figure III.4

Comme on peut le voir dans la figure III.4, les données cinétiques expérimentales de pyrolyse des macroalgues rouges sont parfaitement simulées par le modèle de la fonction de conversion F3.

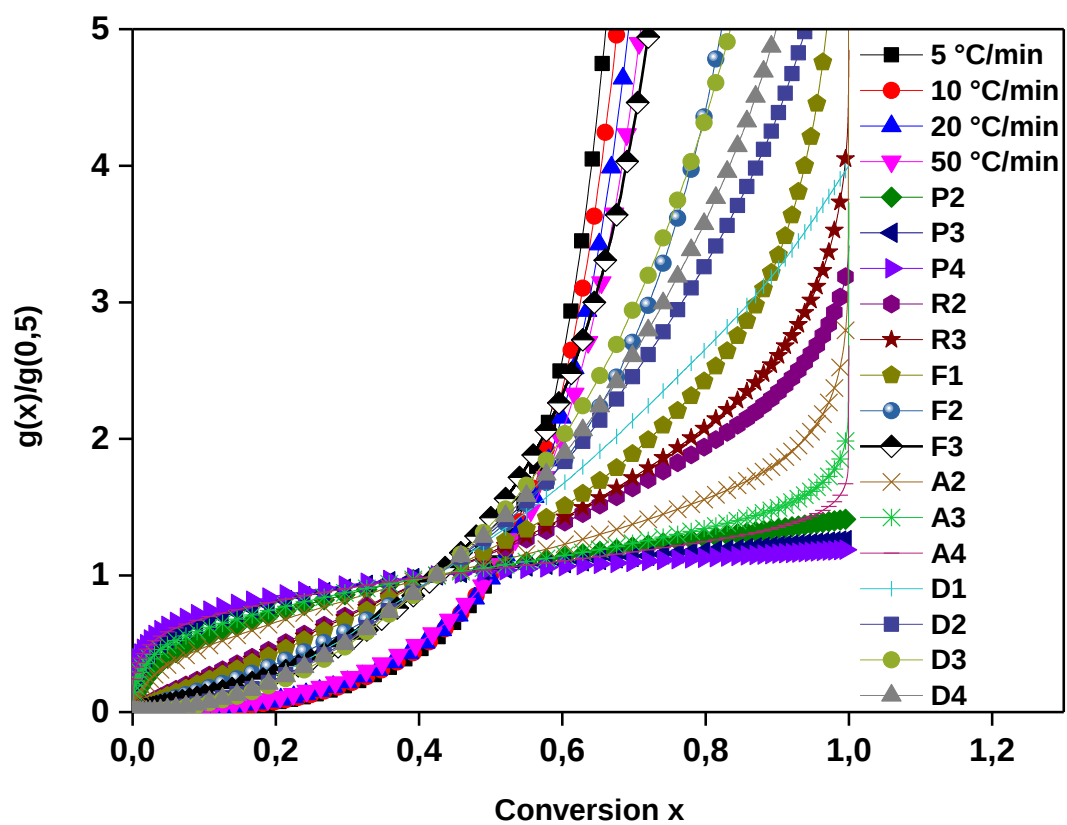


Figure III.4 : Courbes cinétiques (théoriques et expérimentales) utilisant la méthode de Master
Plots issus de la forme intégrale.

CHAPITRE IV : PRODUCTION DES BIO-HUILES, DES BIO-CHARS ET DES CHARBONS ACTIFS

I- Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'étude de la des macroalgues rouges, choisies comme ressource de référence pour ce travail. Cette étude a été menée en lit fixe, et se décline en deux axes principaux. Premièrement, une étude paramétrique permet de connaître l'influence des paramètres opératoires considérés comme importants pour la pyrolyse: température et la vitesse de chauffe. Le second axe de cette partie du travail a consisté en une caractérisation des deux principaux produits d'intérêt : la bio-huile et le bio-char. Pour cela, plusieurs méthodes analytiques ont été mises en œuvre, offrant de précieuses informations sur la nature physique et chimique de la bio-huile et du bio-char. Ces informations sont importantes pour envisager l'étape de raffinage de la bio-huile et l'activation du bio-char. Le troisième axe a été consacré à la caractérisation des charbons actifs préparés à partir macroalgues rouges avec H_3PO_4 , $ZnCl_2$, CO_2 , H_3PO_4/CO_2 , $ZnCl_2/CO_2$ par TFIR, BET et MEB.

II- Influence des paramètres opératoires sur la pyrolyse des macroalgues

Dans cette partie sont présentés les résultats d'une étude paramétrique, destinée à identifier l'influence des paramètres opératoires tels que la température finale et la vitesse de chauffage sur la pyrolyse des macroalgues rouges. Ces paramètres sont rappelés dans le Tableau IV.1. Une attention particulière est portée au rendement massique en bio-huile et en bio-char, qui sont les produits d'intérêt. Les expériences de la pyrolyse ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe. Le réacteur 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). Les essais sont répétés 3 fois pour assurer une reproductibilité des expériences.

Tableau IV.1 : Influence de la température de pyrolyse et la vitesse de chauffe sur le rendement des produits de pyrolyse des macroalgues rouges

		Bio-char (%.masse)	Bio-huile (%.masse)	Bio-gaz + Eau (%.masse)
Température (°C) à 10 °C/min	400	49,8	30,21	19,99
	450	45,05	34,68	20,27
	500	42,07	31,2	26,73
	550	40,65	27,69	31,66
	600	39,66	24,19	36,15
Vitesse de chauffe (°C/min) à 450°C	5	44,17	27,32	28,51
	10	45,05	34,68	20,27
	20	45,13	31,01	23,86
	50	46,26	29,34	24,4

II-1 Influence de la température finale

L'influence de la température a été évaluée entre 400 et 600°C à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Le tableau IV.1 présente les résultats de ces expériences, en termes de rendements massiques et de distribution du carbone entre les phases.

Les résultats présentés montrent que le rendement massique en bio-huile augmente entre 400 et 450 °C, correspondant à une baisse du rendement massique en bio-char. Au contraire, une diminution du rendement en bio-huile est observée lorsque la température augmente de 450 °C à 600 °C, tandis que le rendement de bio-char semble diminuer et qu'une augmentation du rendement massique de gaz est observée. Il semble donc se dégager une température de conversion optimale à 450°C, permettant une bonne récupération de la bio-huile. Cette observation est en accord avec la littérature, dont les études situent généralement l'optimum de température dans une gamme de 450 à 500 °C (Jae Hyung Choi et al 2016 , Hoang VuLySeung-SooKim et al 2016, Joonhyuk Choi et al 2014) .

Il est d'ailleurs possible de rapprocher ces observations expérimentales des processus réactionnels ayant lieu au cours de la pyrolyse. L'augmentation de la température provoque la rupture de liaisons chimiques, ce qui conduit à la formation de matières volatiles qui se dégagent, avec par conséquence une diminution progressive du bio-char formé.

De nombreuses études se sont intéressées à l'influence de la température sur les rendements et la composition des matières volatiles formées (Jae Hyung Choia et al 2014 Francavilla et al 2015, Hyun WookJung et al 2014).

Les rendements en huile de pyrolyse augmentent avec la température jusqu'à une température optimale entre 400 à 500 °C, en fonction des autres paramètres opératoires appliqués, les valeurs les plus fréquemment citées avoisinent 450 °C. A cette température, les mécanismes de dépolymérisation des macroalgues sont favorisés. A des températures de conversion supérieures, les rendements en bio-huile diminuent tandis que ceux en gaz incondensable augmentent.

La formation de gaz provient de réactions de fragmentation de la matrice solide, qui deviennent importantes à partir de 450 °C et du craquage des matières volatiles, en molécules de plus faible masse molaire dont certaines sont incondensables. Pour des températures de conversion supérieures à 450 °C, l'augmentation des rendements en gaz incondensable est due à une plus forte production de CO, H₂ et CH₄ formées essentiellement par des réactions de fragmentation et de craquage.

II-2 Influence de la vitesse de chauffe

L'effet de la vitesse de chauffe et la température sur la pyrolyse des macroalgues rouges est abordé en réalisant des expériences à quatre vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50 °C/min. La température finale de la pyrolyse des échantillons est de 450 °C. Les résultats obtenus de la pyrolyse des macroalgues rouges à différentes vitesses de chauffe sont regroupés dans le tableau IV.1. L'analyse des résultats obtenus montre que le rendement de bio-huile augmente et atteint un maximum à une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

La vitesse de chauffe influe sur la prépondérance des différents mécanismes primaires et ainsi, comme illustré dans le tableau IV.1 sur les rendements des produits de pyrolyse. Il a été démontré qu'une vitesse de chauffe faible favorise la carbonisation donc les rendements en bio-char, tandis qu'une vitesse de chauffe très élevée (>100°C/min) facilite la production des matières volatiles par dépolymérisation ou fragmentation. Lorsque la particule est chauffée lentement et qu'un type de liaison chimique est rompu, des réactions de réarrangement se produisent dans les polymères. Celles-ci ont pour conséquence la formation d'une matrice thermiquement plus stable, ce qui conduit à des rendements élevés en bio-char. Au contraire, lorsque la vitesse de chauffe est plus élevée, plusieurs types de liaisons chimiques sont rompus en un espace de temps plus court, ce qui facilite le dégagement de

matières volatiles, avant que des réactions de réarrangement n'aient pu se produire. Cette volatilisation rapide favorise la diffusion des matières volatiles et a tendance à limiter les réactions secondaires dans la matrice solide, ce qui contribue également à diminuer les rendements en char.

On peut dire que l'explication de l'évolution de la quantité des bio-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 de gaz produit localement dans les particules, la matrice minérale et les réactions secondaires de cokéfaction et craquage qui se produisent souvent lors de la pyrolyse. La quantité des huiles produites dépend en réalité de la cinétique de transfert des molécules dégradées à l'intérieur des particules.

Les conditions optimales pour la production maximale de la bio-huile sont obtenues à une température de pyrolyse de 450 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹. Dans ces conditions, les rendements en bio-char, en bio-huile et en bio-gaz sont 45,05± 2.03 %, 34,68± 0.98 % et 20,27± 3.21 %, respectivement.

L'ensemble de nos résultats peut être analysé de la façon suivante :

- Aux températures inférieures à une température appartenant à [400,450°C], les faibles rendements sont attribués à une conversion incomplète de la matière organique. Et à une température supérieure à 450 °C, la réaction de craquage d'huile conduit à un faible rendement. Le séjour des huiles à haute température permet leur craquage en petites molécules gazeuses. Dans les températures intermédiaires, on a un compromis entre les dites réactions secondaires et la température finale, ce qui conduit à un rendement optimal d'huile. Pour cela, les rendements optimaux des huiles et bio-char ont été obtenus pour des températures qui se situent entre 450 et 500 °C.
- Aux faibles vitesses de chauffage, le temps de séjour des huiles dans la matrice minérale est grand ; le craquage reste faible et le flux des gaz produits localement est insuffisant pour chasser les molécules organiques à l'extérieur du grain des algues. Ce qui conduit aux rendements faibles en huile. Par contre, aux vitesses de chauffage très élevées, 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. Et dans les vitesses de chauffage intermédiaires, on peut avoir un bon compromis entre les effets des paramètres cités précédemment et on obtient un rendement optimal en huile.

III- Caractérisation des macroalgues rouges

III-1 Caractéristiques physico-chimiques

Le Tableau IV.2 regroupe les résultats d'analyses immédiates et élémentaires des macroalgues rouges. La fraction moyennement élevée des matières volatiles sont souhaitable pour les procédés de pyrolyse.

Les pourcentages de carbone, d'hydrogène, d'azote, de soufre et d'oxygène contenus dans les macroalgues rouges ont été déterminés par analyse élémentaire. Les macroalgues rouges sont constituées majoritairement d'une grande quantité d'oxygène suivie par un pourcentage important du carbone et une faible concentration d'azote et une quantité peut être négligeable du soufre. Les grandes teneurs en carbone et d'oxygène donnent au matériau un grand pouvoir calorifique. Alors que, la faible teneur d'azote et de soufre permet de réduire les rejets d'oxyde d'azote NO_x et d'oxyde de soufre SO_2 durant la pyrolyse.

La connaissance des rapports H/C et O/C est plus importante pour les processus de conversion thermochimique. Dans la plupart des cas, les biomasses ont des ratios O/C et H/C plus élevés que celle dans les combustibles fossiles. Cependant, Les valeurs élevées du rapport atomique H/C dans les macroalgues rouges est démontré par leur haute teneur en matières volatiles.

Tableau IV.2: Caractéristiques physico-chimiques des macroalgues rouges.

Analyse immédiate (wt. %)	Humidité	8,45
	Matière volatile	70,60
	Cendres	10,85
	Carbone fixe	18,55
Analyse élémentaire (wt. %)	C	26,67
	H	3,84
	N	2.90
	S	0.89
	O	54,85
HHV (MJ/kg)		15.18
% Atomique	H/C	1.73
	O/C	1.54
Formule Empirique		$\text{CH}_{1,73}\text{O}_{1,54}\text{N}_{0,093}$

III-2 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été utilisée pour déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les macroalgues rouges, ainsi, que d'identifier les groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. Le spectre IRTF (Figure IV.1) des macroalgues rouges montre la présence des bandes intenses à 3320 cm^{-1} qui sont attribuée aux groupements hydroxyles OH, indiquant principalement la présence d'alcools, de phénols et d'acides carboxyliques (présence des polysaccharides et des protéines) ou lié à l'eau adsorbé sur la surface des macroalgues. La bande apparaissant sur le spectre à 1640 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons C=O ou des groupements COO- des acides de polysaccharides. A 1527 cm^{-1} , une bande a été observée dans le spectre IRTF, elle a été attribuée à l'élongation de C=C dans les groupements phénolique. Ainsi, des bandes entre 1320 et 1480 cm^{-1} , pourrait attribuer à la présence des groupes oxygène, des groupes carbonyle, des éthers, des esters, des alcools et des groupes phénoliques (Zou et al 2009). Une bande d'absorption large située entre 900 et 1200 cm^{-1} est attribuée aux groupements C-C existant dans des esters et aux groupements C-O existant dans les éthers, les alcools et les phénols.

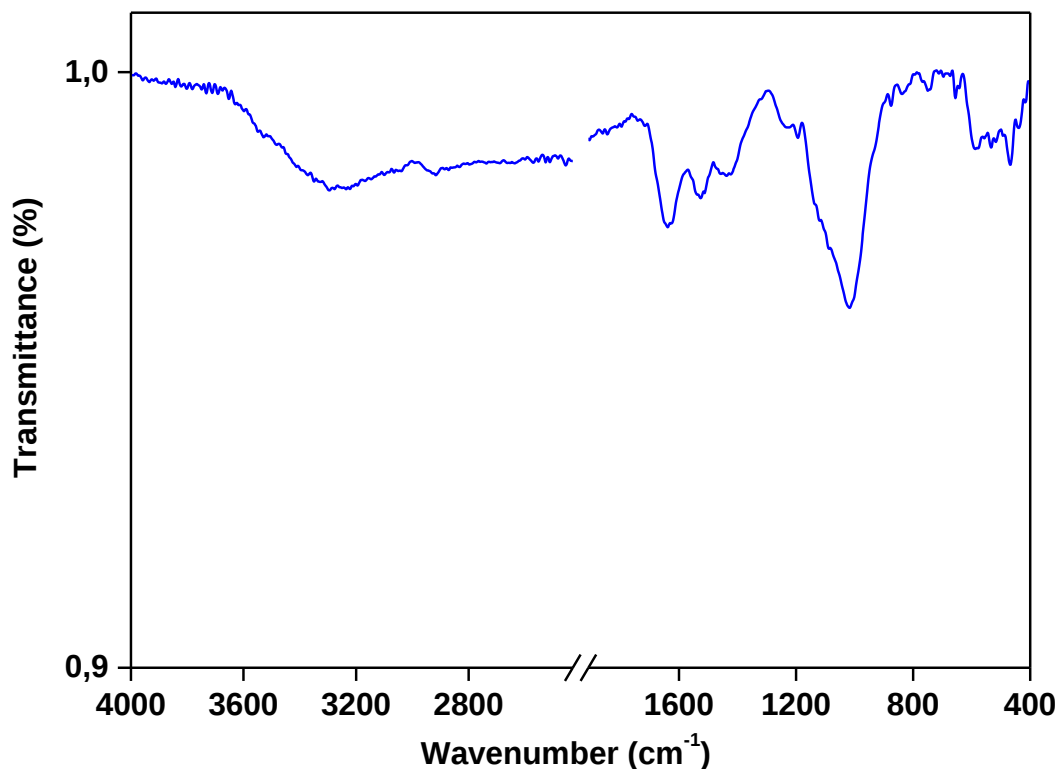


Figure IV.1 -Spectres IRTF des macroalgues rouges

IV- Analyses des produits de pyrolyse

Nous donnons et discutons dans ce paragraphe les résultats des analyses effectuées sur les bio-huiles et le bio-char, obtenues à des conditions optimales (température 450 °C et vitesse de chauffe égale 10 °C min⁻¹), lors de la pyrolyse des macroalgues rouges.

Les techniques d'analyse que nous avons utilisées pour caractériser la fraction liquide (bio-huile) et la fraction solide (bio-char) sont : Analyses immédiates et élémentaires, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire de proton (RMN ¹H), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG/SM) et microscopie électronique à balayage (MEB).

IV-1 Caractérisation de la bio-huile

IV-1-1 Composition élémentaire et analyse immédiate

Les résultats compilés dans le tableau IV.3 ci-dessous indiquent que la bio-huile présente des propriétés intéressantes pour des applications énergétiques. En effet, sa teneur en eau est très faible et un bon pouvoir calorifique (20,11MJ/Kg), représentant presque le double du pouvoir calorifique initial des macroalgues brutes. De plus, son taux de cendres est relativement faible (3,45%), bien que plus élevé dans le cas des macroalgues brutes. Ainsi, la bio-huile peut se révéler intéressante pour des applications de combustion.

La densification énergétique de la bio-huile par rapport à la biomasse initiale est notamment le résultat d'une diminution du contenu en oxygène, comme l'indique l'analyse élémentaire. A l'origine de cette diminution, ce sont les réactions de décarboxylation et de déshydratation des molécules des macroalgues, qui permettent de les désoxygéner et de former les produits hydrophobes constituant la bio-huile. Cependant, cette dernière contient toujours une quantité significative d'oxygène et d'azote. La teneur en hétéroatomes dans la bio-huile impacte négativement ses propriétés de combustion, en réduisant par exemple le pouvoir calorifique. De plus, la présence d'oxygène peut être à l'origine de phénomènes de corrosion, tandis que la présence d'azote mène à la production de coproduits indésirables de la combustion (oxydes d'azote NO_x). Ceci amène à envisager l'implémentation d'étapes d'hydrodésoxygénation et d'hydrodénitrogénéation dans la chaîne de raffinage de la bio-huile.

Tableau IV.3 : Composition élémentaire et analyse immédiate de la bio-huile obtenue

Analyse immédiate (wt. %)	Humidité	15,63
	Matière volatile	86,44
	Cendres	3,45
	Carbone fixe	10,11
Analyse élémentaire (wt. %)	C	44,52
	H	5,09
	N	3,14
	S	1,25
	O	42,55
HHV (MJ/kg)		20,11
% Atomique	H/C	1,37
	O/C	0,72
Formule Empirique		$\text{CH}_{1,37}\text{O}_{0,72}\text{N}_{0,060}$

Enfin, la bio-huile présente une augmentation des teneurs en carbone et hydrogène et une diminution à ceux des teneurs en azote et oxygène. Ceci est dû au caractère aliphatique qui conduit à une augmentation du rapport H/C de la bio-huile obtenue.

IV-1-2 Analyse par spectroscopie IRTF

Le spectre d'analyse par infra rouge de bio-huile de pyrolyse est représentés sur la Figure IV.2 Les bandes les plus intenses sont reportées dans le Tableau IV.4. La large bande d'absorption comprise entre $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle correspond aussi vibration d'élongation de O-H des polysaccharides et des protéines. Le spectre d'IRTF montre des bandes d'absorption comprises entre 2850 et 2930 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques. La bande d'absorption vers 1710 cm^{-1} est caractéristique des groupements carbonyle tels que les acides carboxyliques aliphatiques saturés et aromatiques, les cétones et les esters. Le fait que cette bande soit beaucoup plus intense dans la bio-huile nous suggère une dégradation avancée des macroalgues pendant la pyrolyse ainsi qu'une formation de nombreux composés avec des groupements carbonyle. Le spectre montre également une bande à $1600\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure oléfinique, les bandes

comprises entre 1000 et 1350 cm^{-1} et entre 700 et 900 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons aromatique. On observe des pics d'absorbance à 1730-1150 cm^{-1} , correspondant à la présence de fonctions hétéroatomes (N et O).

De plus, les composés acides sont représentés par la bande d'élongation C-O observés à 1210-1320 cm^{-1} . Des autres bandes sont apparaissent entre 1000 et 1200 cm^{-1} , dus à la présence d'alcools, phénols, d'éthers et d'esters.

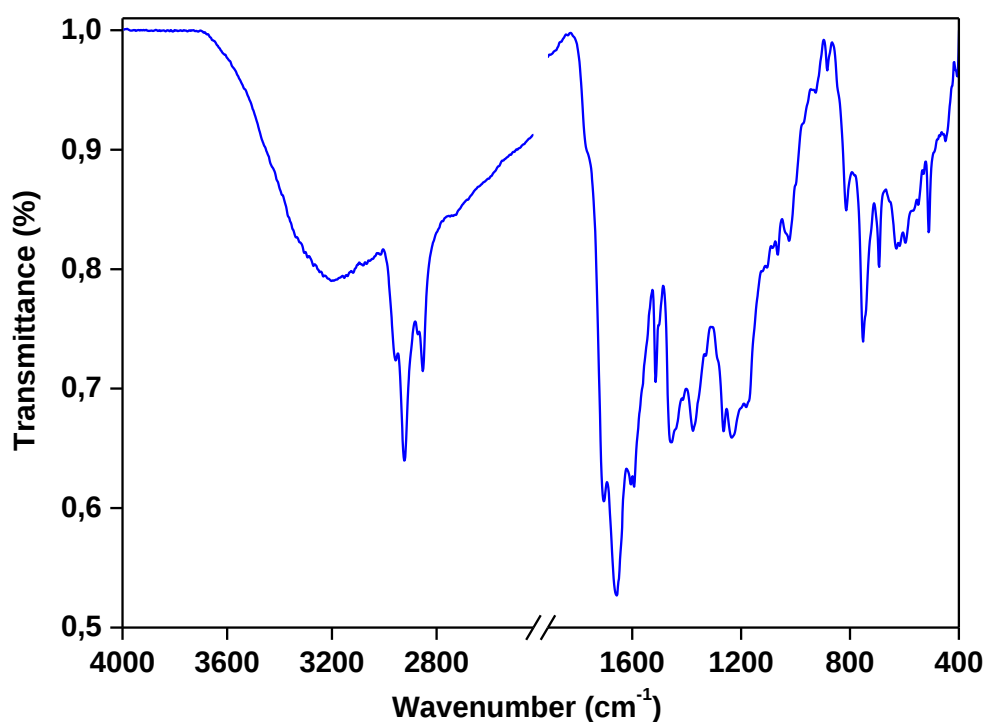


Figure IV.2 - Spectres IRTF des produits de bio-huile obtenu.

Tableau IV.4 : Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF de bio-huile de pyrolyse.

Position de bande (cm^{-1})	Attribution	Classification
3200–3600	O-H	Polymère O-H
2850 et 2930	C-H	Alcanes
1700	C=O	Cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques
1600-1680	C=C	Oléfinique
1200-1350	C-H	Aromatique
1000-1200	C-O	Alcool, ester, et éther
3150	N-H	Hétéroatome

L'ensemble de toutes ces bandes d'absorption nous montre la grande variété des groupements chimiques tels que les phénols, les aromatiques, les aliphatiques, les alcools, les esters, les éthers, les acides carboxyliques, les aldéhydes ou les cétones qui sont présents dans les lignines pyrolytiques. Il est certain que ces groupements chimiques sont soit la conséquence d'une dégradation thermique des protéines initiale des macroalgues pendant la pyrolyse soit des produits de réactions secondaires telles que dépolymérisation, dépolycondensation, éthérification, estérification ou oxydation.

IV-1-3 Analyse par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (R.M.N.)

Pour avoir une meilleure compréhension de la distribution de l'ensemble des composés chimique de la bio-huile, une analyse est réalisée en utilisant la technique RMN ^1H . Le spectre RMN ^1H (figure IV.3) est utilisé pour obtenir des informations structurales sur des composés chimiques ou sur des mélanges de composés chimiques, en particulier sur la stéréochimie des liaisons entre atomes.

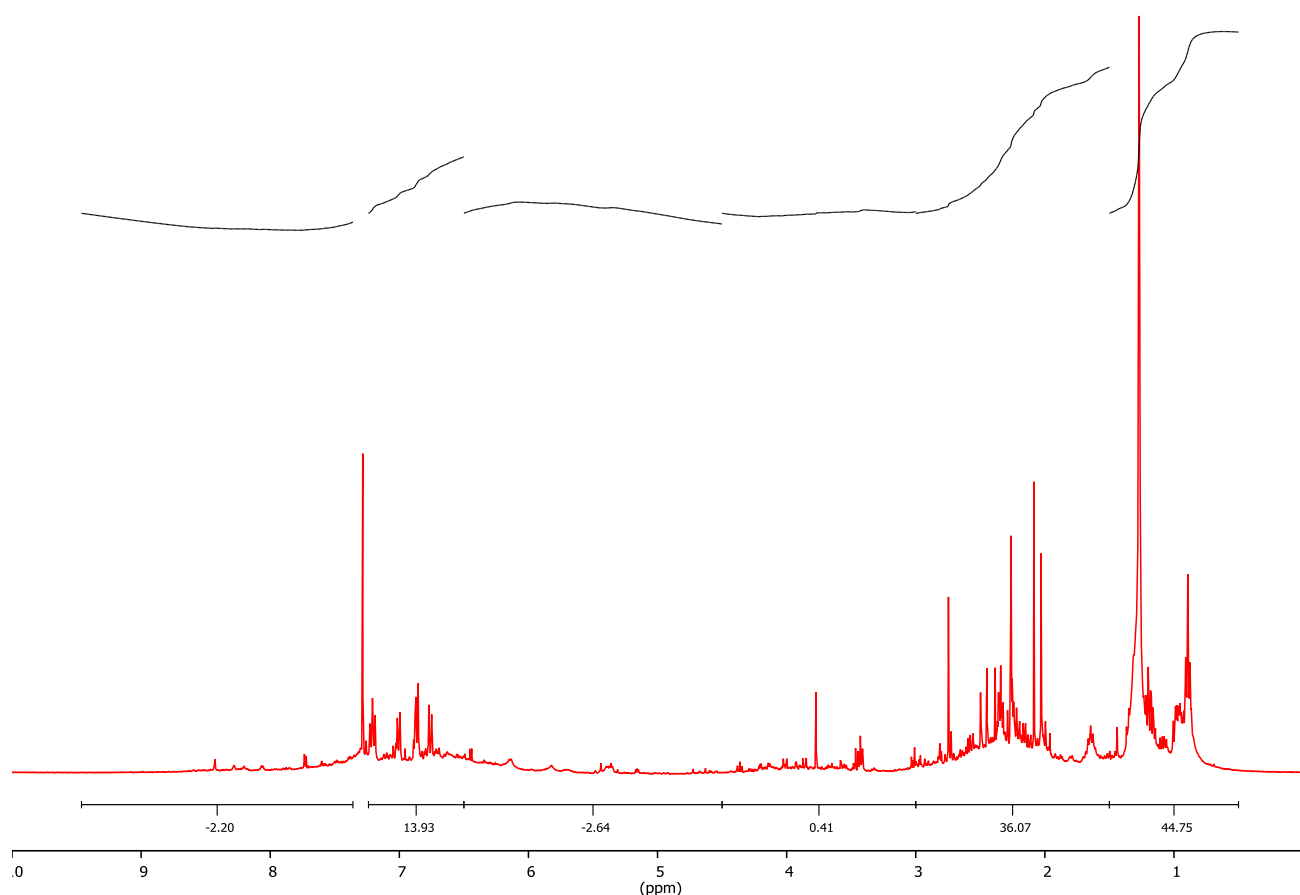


Figure IV.3 -Spectres RMN ^1H des macroalgues rouges

Nous voyons sur le spectre la présence de trois régions : une première région comprise entre 0,5 et 4,5 ppm caractéristique des protons aliphatiques, une deuxième région entre 4,5 et 6,5 ppm caractéristique des protons phénoliques et une troisième région entre 6,5 et 9,5 ppm caractéristique des protons aromatiques. Il est donc possible de calculer les distributions de protons (% calculés par intégration) pour ces principales classes de composés présents dans les huiles de pyrolyse (tableau IV.5). La région des protons aliphatiques entre 0,5 et 4,5 ppm peut être de son tour subdivisée en trois région : une région entre 0,5-1,5 ppm, qui a une valeur moyenne de 44,75 %, montre la présence des protons méthyl (-CH₃) sur un carbone saturé, Les pics de la région suivante entre 1,5-3,0 ppm traduisent la présence des liaisons -CH₂ qui pourraient être attaché par des naphènes. Cette région contient 36,07 % des protons dans la bio-huile. Entre 3,0 et 4,5 ppm, les pics observés sont attribués aux protons sur un carbone saturé en α d'un cycle aromatique avec une valeur moyenne de 0,41 %. Le spectre RMN nous montre également une valeur moyenne de 2,64 % et 16,13 de protons phénoliques et aromatiques respectivement.

Tableau IV.5: Nomenclature et déplacements chimiques des protons en RMN ¹H

Domaine (ppm)	Nomenclature	Symbole	% en masse
6,50-9,50	Proton aromatique	HA	16.13
4,5-6,5	Proton oléfinique	HO	2.64
0,50-4,50	Proton saturé (aliphatique)	HS	81.23
3,00-4,50	Proton sur un carbone saturé en α d'un cycle aromatique	HS _{α}	0.41
1,50-3,00	Proton sur un carbone saturé en β (-CH ₃) au β ou plus (-CH ₂) d'un cycle aromatique	HS _{β}	36.07
1,50-0,50	Proton méthyl (-CH ₃) sur un carbone saturé en γ ou plus d'un cycle aromatique	HS _{γ}	44.75

Le nombre plus élevé de protons aliphatiques dans la bio-huile de pyrolyse des macroalgues rouges qui dépasse 80 % est la conséquence de la destruction avancée des chaînes latérales des constituants des macroalgues rouges pendant la pyrolyse. Il est connu que le chauffage des mélanges de composés aliphatiques avec des chaînes alkyles élevées à une température d'environ 450 °C, conduit à une rupture des chaînes en parallèle avec un

réarrangement des atomes de carbones en chaînes courtes. Ce procédé, connu chimiquement sous le nom de craquage thermique, est à l'origine du nombre élevé de composés aliphatiques non branchés (les n-alcanes) dans la bio-huile de pyrolyse des macroalgues rouges.

La bio-huile produite par pyrolyse peut être utilisée comme combustible en raison de ses fortes teneurs en composés aliphatique et faible teneur en composés insaturés et phénoliques.

IV-1-4 Evaluation de la volatilité par analyse thermogravimétrique

La Figure IV.4 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges dans les conditions optimales précédemment citées (Température $T = 450\text{ °C}$ et une vitesse de chauffe de 10 °C/min).

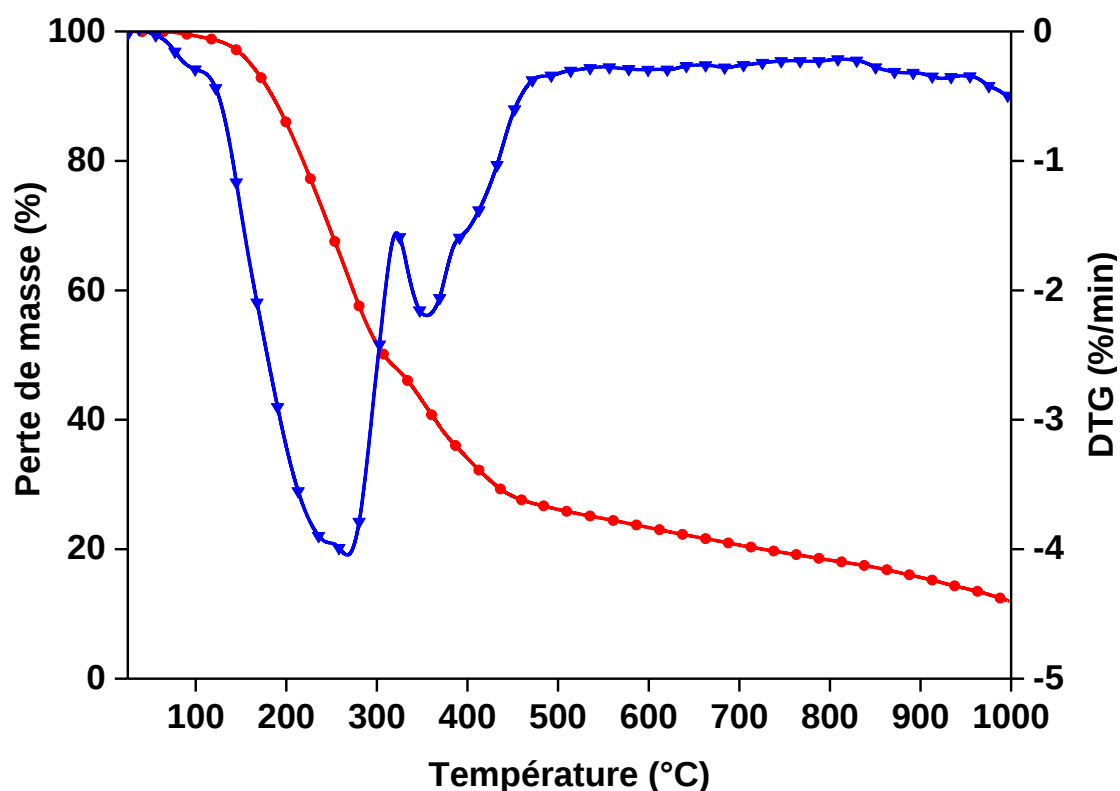


Figure IV.4- Résultats de l'analyse thermogravimétrique de la bio-huile produite

Du point de vue des pertes de masse, l'évaporation de la bio-huile est maximale à des températures proches de 215 °C , puis celle-ci se poursuit plus lentement. Au-delà de 540 °C , peu de phénomènes ont lieu et la valeur de perte de masse correspond à la proportion non évaporée de la bio-huile. Certaines différences sont tout de même perceptibles en se référant aux courbes de vitesse de perte de masse (DTG). Dans le Tableau IV.7, nous présentons les résultats sous la forme de plusieurs coupes pétrolières.

Tableau IV.6. Evaluation de la volatilité de bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges (Speight J.G. et al 2001).

Coupe	Plage de température (°C)	% massique dans la bio-huile
Naphta léger	15,5-149	3,35
Naphta moyen	149-232	21,36
Gazole	232-343	30,67
LVGO	343-371	5,99
HVGO	371-566	14,32
Résidu	> 566	22,31

La distribution des points d'ébullition selon des coupes pétrolières montre que Le comportement de l'évaporation de la bio-huile se caractérise principalement par une fraction de type gazole, à hauteur de 30 %. Globalement les fractions les plus lourdes comptent pour plus de la moitié des bio-huiles (points d'ébullition au-delà de 232 °C). Les fractions les plus légères sont minoritaires car l'évaporation du solvant d'extraction entraîne une perte de composés volatiles, observée qualitativement par comparaison de chromatogrammes GC-MS (Suzanne Anouti et al 2015, MaximeDéniel et al 2016).

Les informations fournies par l'analyse thermogravimétrique sont précieuses, car elles permettent de catégoriser les bio-huiles selon des critères issus de la distillation des pétroles bruts. En fonction des fractions, un raffinage de la bio-huile en mélange avec un pétrole brut serait envisageable (co-processing). Cependant, l'efficacité de ces étapes de raffinage nécessite aussi une connaissance de la nature chimique de la bio-huile, en particulier du point de vue de la formulation de catalyseurs adaptés. Le paragraphe ci-dessous présente les résultats de l'analyse GC-MS de la bio-huile, donnant accès à la composition moléculaire de sa fraction volatile.

IV-1-5 Composition moléculaire de la bio-huile par analyse GC-MS

La Figure IV.5 présente un chromatogramme obtenu par l'analyse GC-SM de la bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges à une température de 450 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹. La Figure IV.5 illustre l'immense complexité de la composition moléculaire de la bio-huile, qui se compose de plusieurs centaines de molécules. Nombre d'entre eux co-éluent, et correspondent à la même identification pour des temps de

rétenion différents dans la base de données spectrales. Ceci est dû à la présence de nombreuses molécules très similaires, à la fois en terme de structures et de volatilités, ce qui rend l'identification précise et exhaustive de la composition moléculaire de la bio-huile très difficile et incertaine. Des identifications ont cependant été réalisées pour les 75 premiers pics en termes d'aires relatives, dans le but d'identifier les principales structures moléculaires présentes dans la bio-huile. Pour ces identifications, l'occurrence d'un pic a été considérée à partir du moment où son aire est supérieure ou égale à 0,5 % du pic majoritaire. A partir de ces identifications, les composés de la bio-huile sont regroupés en plusieurs familles dans le Tableau IV.7, donnant une indication de la composition moléculaire de la bio-huile.

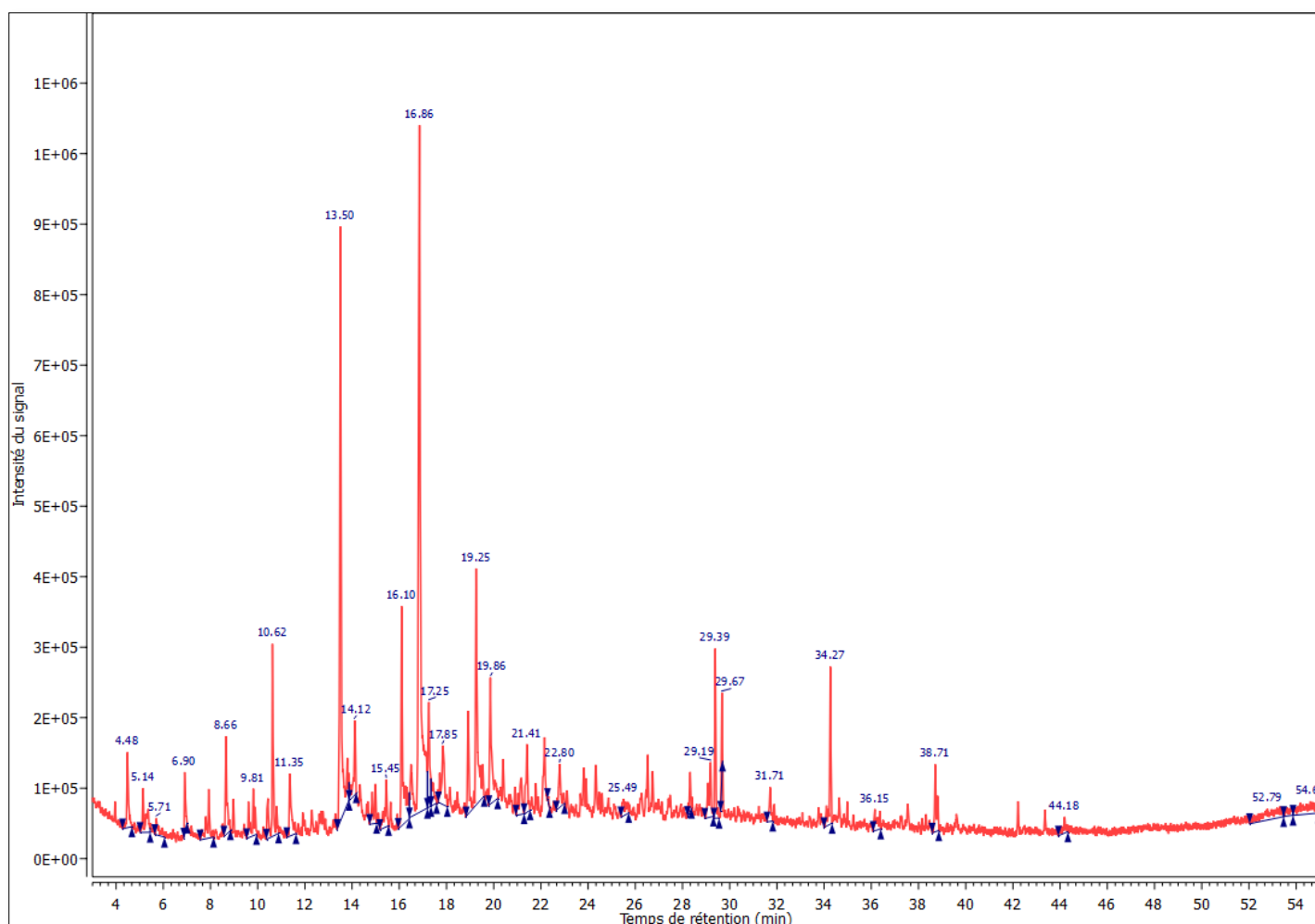


Figure IV.5 - Chromatogramme de l'analyse GC-MS de la bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges ($T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

La fraction volatile de la bio-huile produite à partir des macroalgues rouges est un mélange complexe de plus de 200 composés. Lorsque les spectres de masse ont été comparés

aux données, nous identifions plusieurs classes de produits chimiques de 5 à 20 atomes de carbone tels que les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les acides carboxyliques, les aldéhydes, les cétones, les alcools, les esters et les phénols. Nous voyons clairement que nos données de GC/MS concordent très bien avec les données de FTIR puisque toutes les classes de composés chimiques identifiées ont d'abord été mises en évidence par la FTIR. Les composants de la bio-huile étaient similaires au produit liquide obtenu par d'autres chercheurs (Ferrera-Lorenzo et al 2014, Ross et al 2008). Il est intéressant de mentionner que la bio-huile est principalement constituée de composés phénoliques (voir tableau IV.7). Ces dérivés de fragments phénoliques pourraient dériver de la décomposition thermique de protéine connue sous le nom de composants phénoliques dans la biomasse aquatique (Zhou et al 2010). Différentes types d'acides et alcanes ont été identifiés, et ils se sont principalement transformés à partir de la dégradation des hydrates de carbone. On a supposé que les composés hétérocycliques azotés dans les bio-huile d'algues, comme les indoles et pyridines, provenaient de la dégradation des protéines.

Tableau IV.7 : Composition chimique de la bio-huile produite par pyrolyse des macroalgues rouges (T = 450 °C et β = 10 °C min⁻¹).

Temps de rétention	Surface %	Composés
4,48	0,89	2-Pyridinecarboxylic acid
6,903	0,97	Pyridine, 2-methyl-
7,926	0,60	Isoamyl cyanide
8,65	1,14	Ethylbenzene
8,97	0,57	o-Xylene
10,433	0,60	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
10,627	2,06	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
11,356	0,91	Pyridine, 2,5-dimethyl-
13,503	9,06	Phenol
13,8	1,08	Mesitylene
13,849	1,02	Pyridine, 2,4,6-trimethyl-
14,059	0,56	Carbonic acid, 2-methoxyethyl phenyl ester
14,122	1,77	N,N'-di-t-Butylethylenediamine
14,336	1,46	Pyridine, 2,3,6-trimethyl-
14,856	0,62	Benzene, 1,2,4-trimethyl-
14,987	0,83	Benzene, 1-propenyl-

15,445	0,75	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
16,099	2,48	Phenol, 2-methyl-
16,179	0,56	Bicyclo[3,1,1]hept-2-en-6-ol, 2,7,7-trimethyl-, acetate, [1S-(1,α,,5,α,,6,β,,)]-
16,253	0,71	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-
16,325	0,66	2-Pyridinecarbonitrile
16,502	1,51	Cyclohexene, 1-methyl-4-[1-(tetrahydropyran-2-yloxy)ethyl]-
16,854	11,93	p-Cresol (4-methylphenol)
16,97	1,10	Imidazole, 2-cyano-4-methyl-
17,045	0,66	Phenol, 3-methyl-
17,105	0,80	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-
17,14	0,80	6-(Dimethylamino)fulvene
17,255	2,92	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-
17,715	0,91	Benzofuran, 7-methyl-
17,837	1,22	Fumaric acid, ethyl 2-(2-methylenecyclopropyl)propyl ester
17,877	1,04	Benzofuran, 2-methyl-
18,136	1,06	Mannosamine
18,916	2,04	Benzyl nitrile
19,164	0,63	1H-Pyrrole-2-carbonitrile
19,255	3,87	Phenol, 2,5-dimethyl-
19,366	1,00	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-
19,436	0,83	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-
19,531	1,42	3-Aminophenyl-,β,,-phenylpropionate
19,68	0,59	Pyridine, 4-propyl-
19,858	2,01	Phenol, 4-ethyl-
19,915	1,37	1,3,5-Cycloheptatriene, 1-methoxy-
20,391	1,31	Naphthalene
20,895	0,60	Nonane, 4,5-dimethyl-
21,021	0,62	Phenol, 2,3,5-trimethyl-
21,146	0,75	1,4:3,6-Dianhydro-,α,,-d-glucopyranose
21,174	0,69	Benzofuran, 4,7-dimethyl-
21,409	1,77	Benzofuran, 4,7-dimethyl-
21,603	0,59	p-Propargyloxytoluene

21,785	0,94	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
21,893	0,71	1H-Pyrazole-5-carboxylic acid, 3-(1-methylethyl)-
22,101	0,63	1-(2-Methylenecyclopentyl)-1-phenylethanol
22,156	1,79	Benzenepropanenitrile
22,787	1,41	4(1H)-Quinazolinone
22,976	0,58	Benzaldehyde, 3-methoxy-4-(4-methylbenzyloxy)-
23,115	0,77	N-[2-Hydroxyethyl]succinimide
23,49	0,60	2(3H)-Furanone, 4,5-dihydro-5-methoxy-4-(2,3-dimethyl-2-buten-4-yl)-
23,816	1,17	Naphthalene, 1-methyl-
23,919	0,71	Tridecane
24,317	1,22	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-
24,461	0,88	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6,7-dimethyl-
24,595	0,70	Benzene, (3-chloro-1-methyl-1-propenyl)-
24,863	0,70	3-Buten-2-one, 3-methyl-4-phenyl-
26,447	0,67	1H-Indole, 6-methyl-
26,524	0,98	1-Pentadecene
26,735	0,94	Tetradecane
27,407	0,56	Naphthalene, 2,3-dimethyl-
27,47	0,59	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
28,326	0,87	1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4aS-cis)-
29,083	1,10	cis-(-)-2,4a,5,6,9a-Hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl(1H)benzocycloheptene
29,192	0,99	1-Pentadecene
29,391	1,97	Pentadecane
29,668	1,93	1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8-hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl-, (R)-
31,713	0,79	E-14-Hexadecenal
34,263	1,67	Heptadecane
38,708	0,76	Hexadecanenitrile

IV-2- Analyses de bio-char de pyrolyse

IV-2-1- Détermination des propriétés physico-chimiques

Le Tableau IV.8 montre la composition élémentaire et la valeur calorifique du bio-char obtenu par pyrolyse des macroalgues rouges à des conditions optimales. Les résultats indiquent une teneur en carbone, en hydrogène, en azote et en oxygène égale 46,35 %, 2,76 %, 4,13 % et 46,76 %, respectivement.

Tableau IV.8: Caractéristiques physico-chimiques du bio-char.

Analyse immédiate (wt. %)	Humidité	5,46
	Matière volatile	26,39
	Cendres	30,28
	Carbone fixe	43,33
Analyse élémentaire (wt. %)	C	46,35
	H	2,76
	N	4,13
	S	--
	O	46,76
HHV (MJ/kg)		22.89
% Atomique	H/C	0.715
	O/C	0.757
Formule Empirique		$\text{CH}_{0,715}\text{O}_{0,757}\text{N}_{0,076}$

Les résultats obtenus montrent que le bio-char obtenu par pyrolyse des macroalgues rouges contient une teneur en carbone relativement élevées et de teneur en oxygène inférieure à celles de leur matière première, ce qui indique que la pyrolyse est un procédé approprié pour concentrer le carbone dans le bio-char, probablement dû à l'apparition de plusieurs réactions de déshydratation, décarboxylation et la décarboxylation des macroalgues rouges pour former des gaz incondensable (H_2O , CO_2 , CO , etc.).

Ces propriétés physique-chimiques montrent que le bio-char peut être utilisé comme combustible solide renouvelable et comme amendement du sol ou bien pour la préparation du charbon actif.

IV-2-2- Analyse par spectroscopie IRTF

Le bio-char obtenu de la pyrolyse des macroalgues rouges est caractérisé par

spectroscopie IRTF (Figure IV.6). Des changements remarquables ont été trouvés pour les spectres IRTF de bio-char en comparaison avec leur matière première, ce qui indique une conversion efficace des macroalgues rouges dans des conditions de pyrolyse (température de 450 °C et vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹).

La bande de groupement hydroxyle O-H à 3100-3600 cm⁻¹ dans les spectres IRTF du bio-char a fortement diminué après la pyrolyse, probablement en raison de la déshydratation des macroalgues rouges avec la libération d'une quantité d'eau. Les bandes apparaissant à 2860-2970 cm⁻¹, qui peuvent être assignées aux groupes fonctionnels alkyle en C-H, étaient presque absentes dans le bio-char. Des bandes apparaissant sur le spectre à 875 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des liaisons C=C et C = O dans les cycles aromatiques. Une large bande de 900 à 1300 cm⁻¹ montre la présence des groupes fonctionnels aromatiques C-O et phénoliques O-H. Entre 700 et 900 cm⁻¹, une autre bande a été observée. Cette bande est due à des vibrations C-H qui indiquent la présence d'hydrogènes aromatiques adjacents dans le bio-char (Zhou et al 2010).

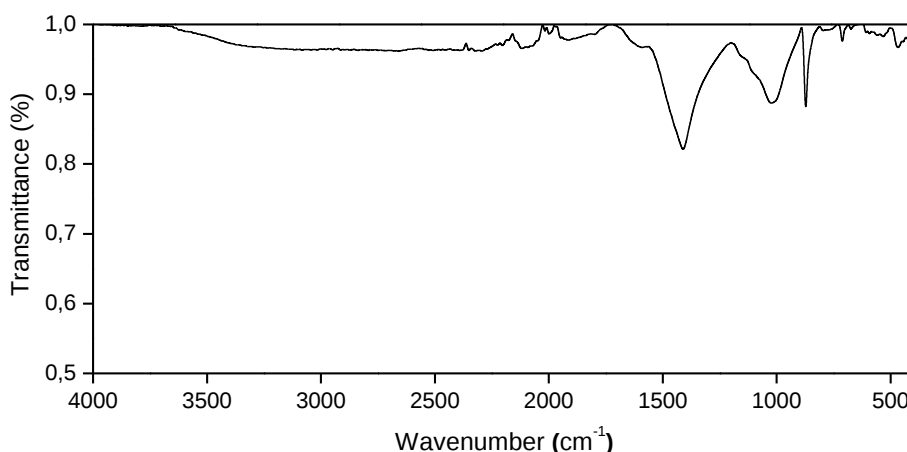
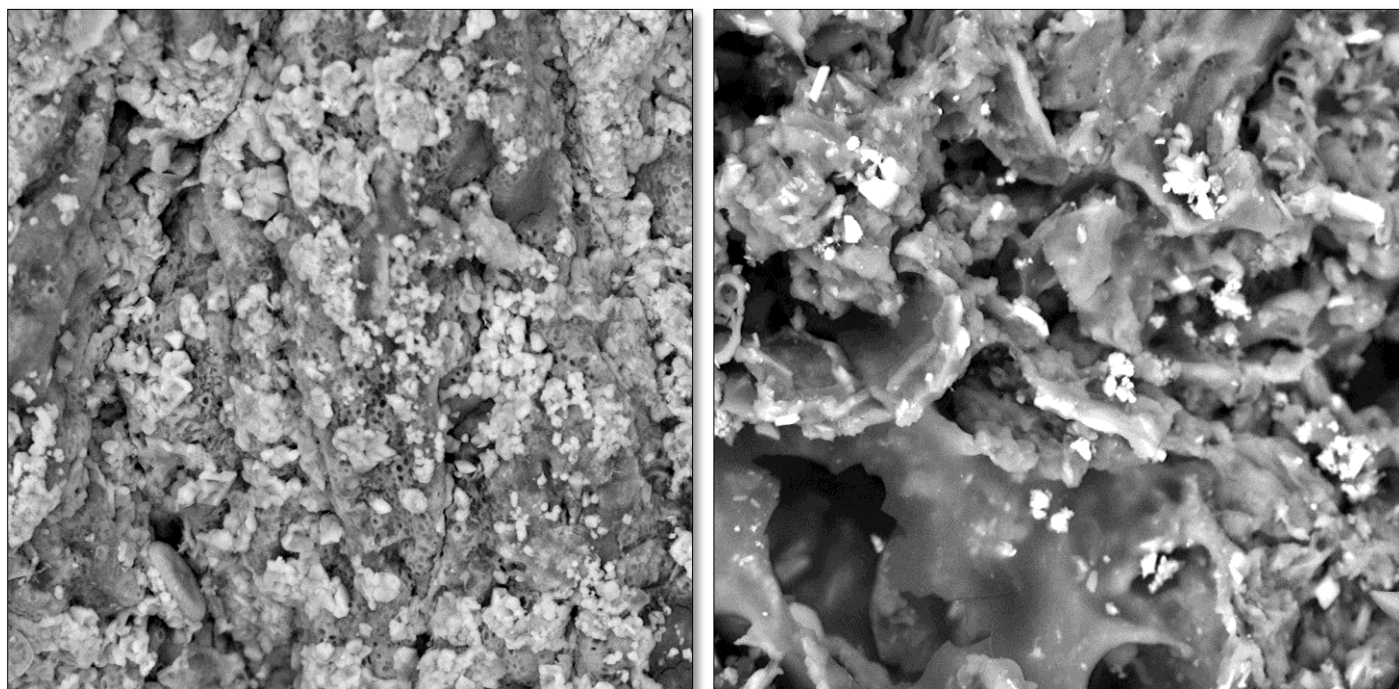


Figure IV.6 - Spectre IRTF de bio-char obtenu à des conditions optimale.

IV-2-3 Analyse par MEB

La Figure IV.7 présente les images microscopie électronique à balayage (MEB) des macroalgues rouges et leur bio-char obtenu à 450 °C. Comme on peut le voir sur cette figure, les cellules des échantillons brutes sont liées et il n'y a presque pas de cavités entre elles. Après pyrolyse, on voit se développer une multitude de cavités entre les cellules des charbons. Le développement de ces cavités est dû aux changements qui surviennent dans la structure de l'échantillon sous l'effet principalement de la température de pyrolyse.



Echantillon brut

Echantillon après pyrolyse

Figure IV.7- Image MEB de bio-char à des conditions optimales.

IV-3- Caractérisation des charbons actifs

Le rendement renseigne sur la quantité de charbon actif qui peut être produite. Les rendements sont représentés dans le tableau ci-dessous. Les résultats indiqués dans le tableau IV.9 mettent en évidence que des variations du rendement de pyrolyse qui vont de 22.4 % à 29.3 % en fonction de la nature de l'échantillon et du mode d'activation.

IV.3.1 Les isothermes d'adsorption de N₂ sur les charbons actifs élaborés

Les résultats des isothermes d'adsorption de l'azote (N₂) sont représentés à la figure IV.8 On n'a présenté que celles des charbons actifs qui présentent des surfaces spécifiques minimale et maximale.

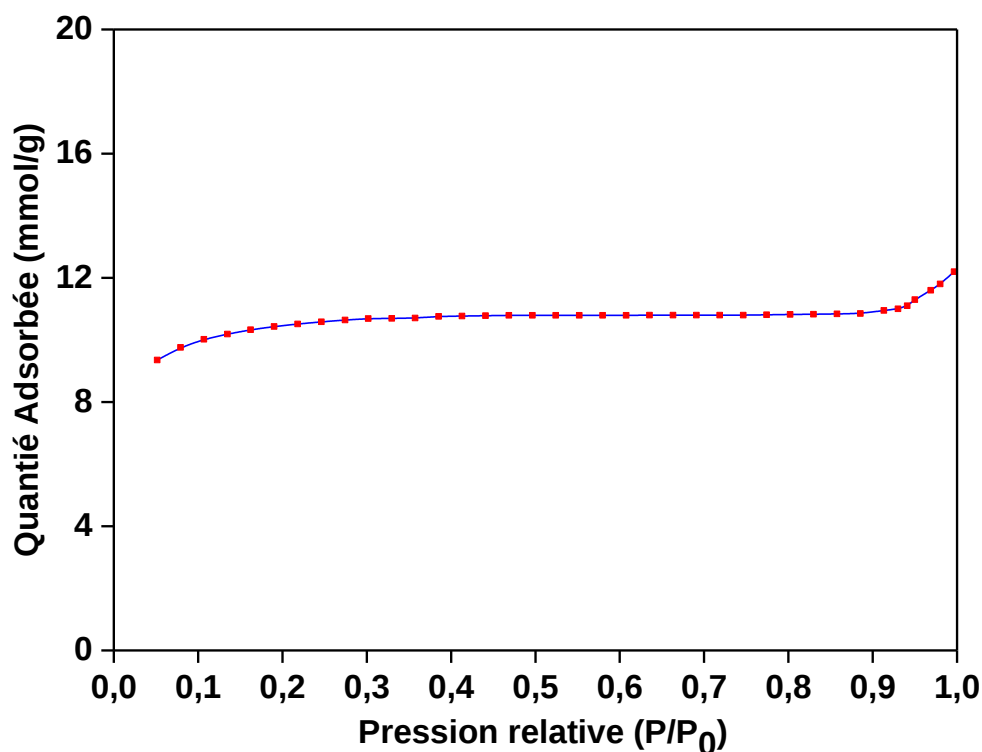


Figure IV.8- Courbe d'isotherme d'adsorption du N_2 du charbon actif (CA-M ($ZnCl_2-CO_2$))

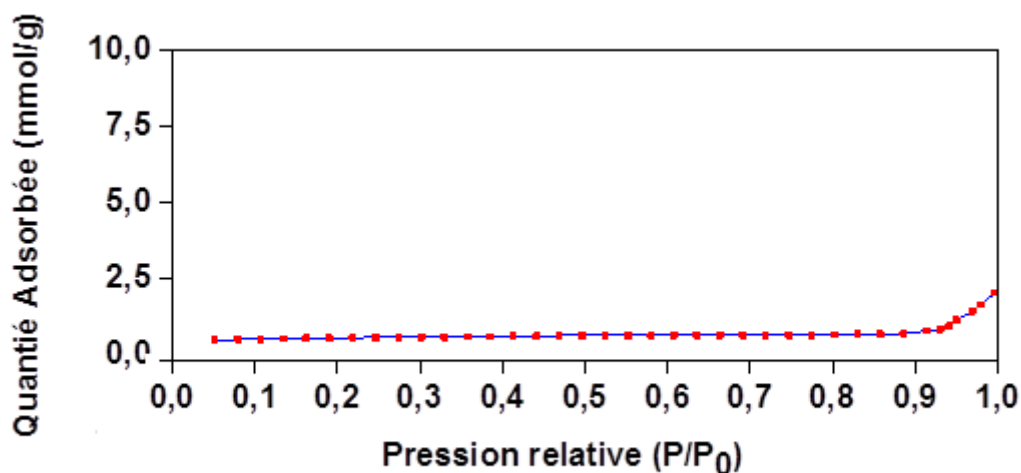


Figure IV.9- Courbe d'isotherme d'adsorption du N_2 du charbon actif (CA-MP ($ZnCl_2-CO_2$))

Ces résultats montrent une forte capacité d'adsorption de N_2 aux très faibles pressions relatives ($P/P_0 \cong 0,100$) puis un palier traduisant la saturation des charbons actifs, malgré l'augmentation de la pression relative. La quantité de N_2 adsorbée pour CA-M ($ZnCl_2-CO_2$) est 8,59 mmol/g et CA-MP ($ZnCl_2-CO_2$) 0,46 mmol/g. Les courbes d'adsorption-désorption obtenues ne présentent pas une hystérésis. Les branches de désorption rejoignent les branches d'adsorption pour une pression relative supérieure à 0,32 (figure IV.9). Ces caractéristiques

sont essentiellement des indicatrices de la distribution majoritaire des micropores pour nos échantillons. Les isothermes d'adsorption obtenues seraient essentiellement attribuables à l'isotherme du type I selon la classification BDDT (adopté par l'IUPAC).

Il existe différents types d'isothermes au nombre de cinq (Brunauer.S et al, Joyner et al). Une isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité d'adsorption à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression partielle ou de la concentration de la phase gazeuse. Plus la pression partielle du gaz dans le milieu est élevée, plus la quantité du décomposé adsorbée par unité de masse d'adsorbant est importante.

IV.3.2 Surfaces spécifiques S_{BET}

Afin de caractériser la texture poreuse des charbons actifs préparés à partir des macroalgues rouges, les charbons actifs ont été caractérisés en termes, de surface spécifique.

L'isotherme d'adsorption permet d'accéder à la surface spécifique. Les surfaces spécifiques sont calculées selon la méthode BET. En partant des hypothèses de base de la théorie de BET, l'équation de BET se présente comme suit :

$$\frac{P/P_0}{Q(1 - P/P_0)} = \frac{1}{Q_m c} + \frac{c - 1}{Q_m c} \cdot P/P_0$$

Q = quantité adsorbée à la pression P

Q_m = quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1 g d'adsorbant d'une seule couche de gaz

c = constante de BET définit comme suit:

$$c = \exp[(\varepsilon_1 - \varepsilon_L)/RT]$$

ε_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

ε_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

R : Constante des gaz parfaits

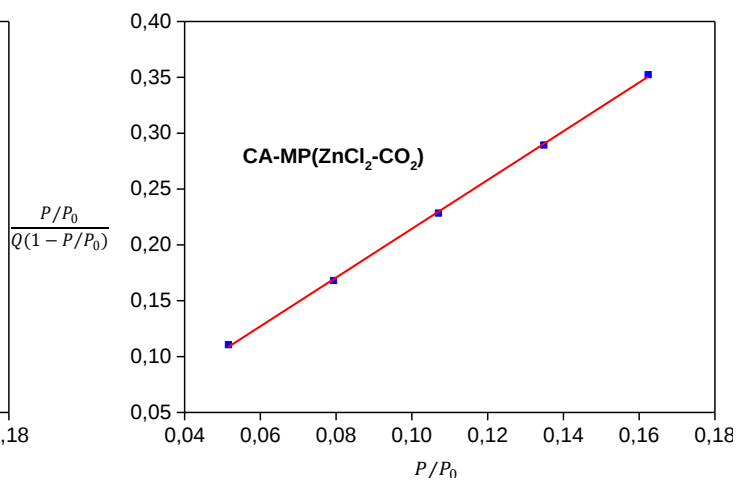
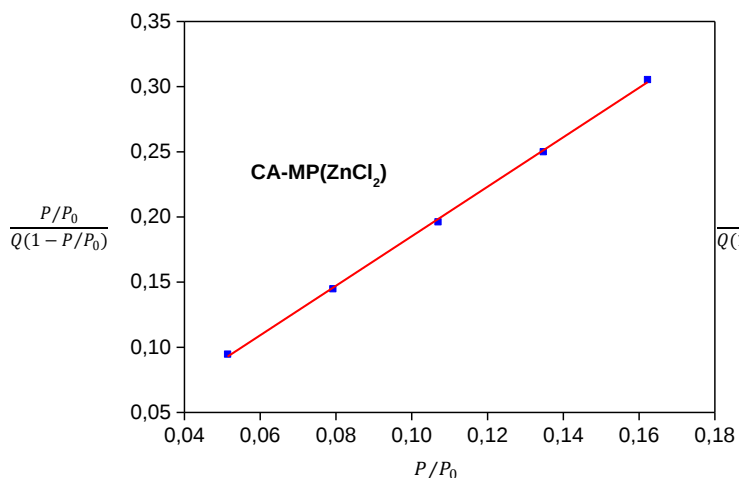
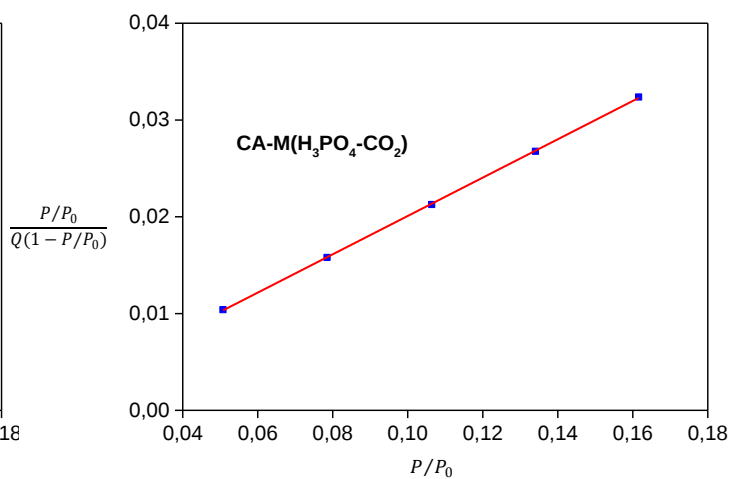
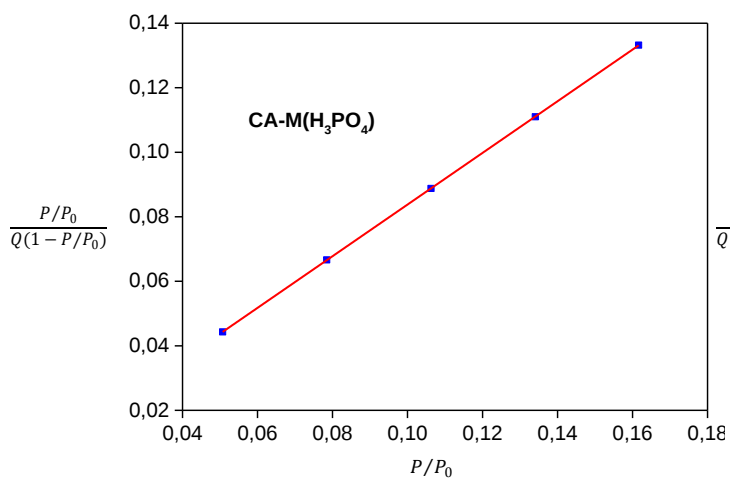
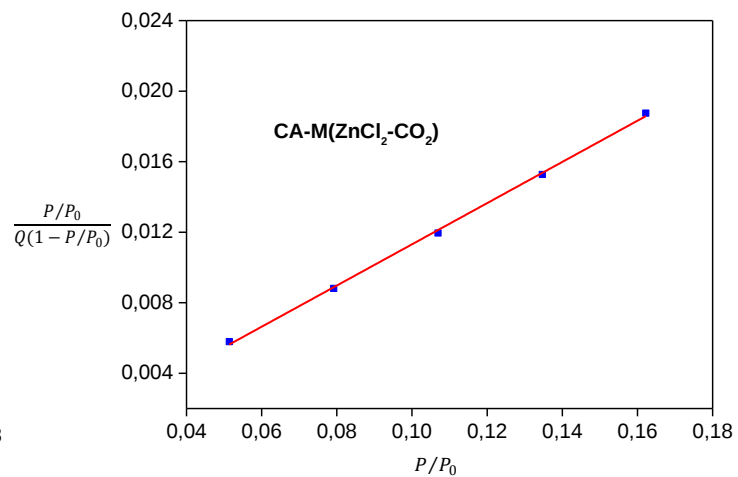
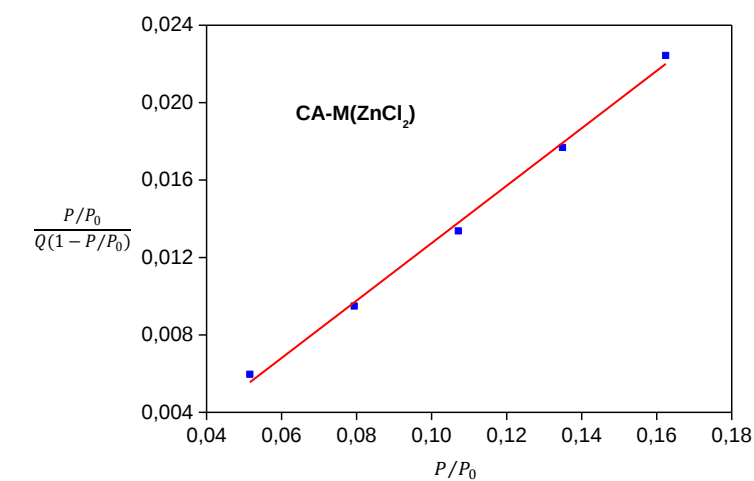
T : Température absolue (K)

Le tracé de $\frac{P/P_0}{Q(1 - P/P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ donne une droite affine $y = ax + b$, de pente $a = \frac{c-1}{Q_m c}$ et

d'ordonnée à l'origine $b = \frac{1}{Q_m c}$. On en déduit Q_m et c .

$$Q_m = \frac{1}{a + b} \text{ et } c = 1 + \frac{a}{b}$$

La figure IV.10 présente le tracé de la transformée de l'équation de BET. Les droites obtenues de pente a et d'ordonnée à l'origine b permettent de déterminer les constantes Q_m et c . La connaissance de Q_m permet de déterminer la surface spécifique.



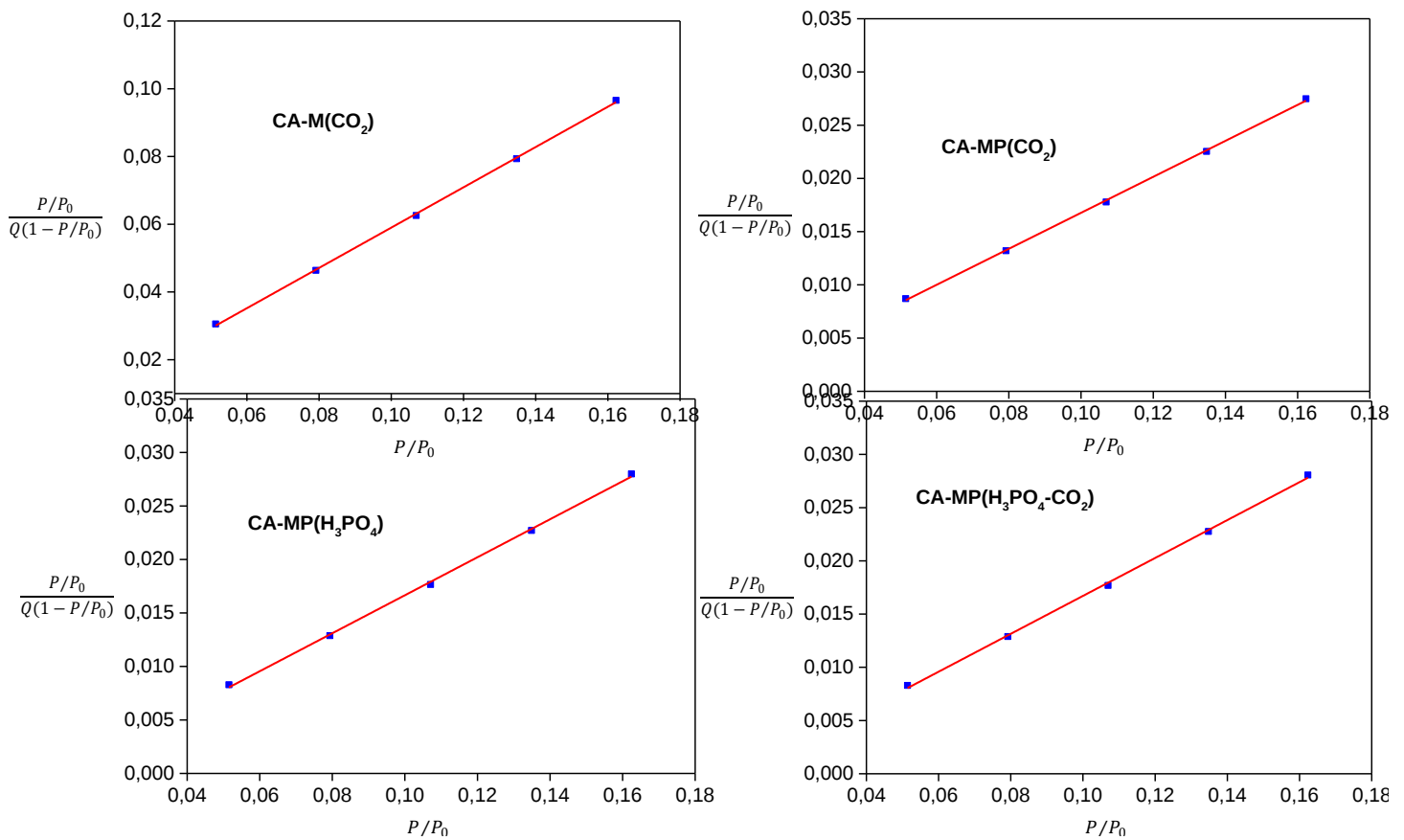


Figure IV.10- Droites obtenues à partir des transformées de l'équation de BET des charbons actifs

La surface spécifique est obtenue en appliquant la relation suivante : $S_{BET} = Q_m \cdot N \cdot \sigma$

avec σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat

N : Nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

L'azote reste l'adsorbat le plus utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un matériau, $\sigma(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$.

L'équation de BET est valable pour des pressions relatives faibles ($P/P_0 \leq 0,35$). Au-delà de cette valeur, certaines hypothèses ne sont plus admises. Le tableau IV.9 indique les surfaces spécifiques des charbons actifs élaborés. Ces résultats montrent que les coefficients de corrélation R^2 obtenus sont très significatifs et très proches de l'unité. Ils sont de l'ordre de 0,9999535 et 0,9999057 pour le CA-M ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$) et le CA-MP ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$) respectivement.

Les surfaces spécifiques des échantillons de charbons actifs CA-M ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$) et CA-MP ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$) donnent respectivement des valeurs de $838 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Il a été montré que la préparation de charbons actifs par la méthode combinée (combinaison de deux méthodes d'activation chimique par ZnCl_2 et physique au CO_2) conduit à des charbons essentiellement microporeux avec des surfaces spécifiques importantes qui peuvent dépasser $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

Du point de vue applications les charbons actifs microporeux sont d'excellents supports pour adsorber les molécules de petites tailles comme les métaux lourds et autres molécules organiques comme les pesticides tandis que les charbons actifs mésoporeux sont bons pour adsorber les grosses molécules par exemple les colorants.

Tableau IV.9 : Surfaces spécifiques des dix charbons actifs préparés par différentes méthodes d'activation :

Méthode	Pourcentage massique%	Quantité de N_2 adsorbée mmol/g	BET (m^2/g)
Echantillon Brut			0.24
Bio-char obtenu à 450°C			0.75
CA-M(ZnCl_2)	24.00	6,83626	667
CA-M ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$)	22.40	8,58639	838
CA-M(H_3PO_4)	24.20	1,24327	121
CA-M ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CO}_2$)	22.50	5,04169	492
CA-MP(ZnCl_2)	23.10	0,52783	52
CA-MP ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$)	32.20	0,45897	45
CA-MP(H_3PO_4)	26.40	5,66729	553
CA-MP ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CO}_2$)	27.80	5,65005	551
CA-M(CO_2)	26.20	1,68284	164
CA-MP(CO_2)	29.30	5,92134	578

IV.3.3 Étude par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 500 et 4000 cm^{-1}).

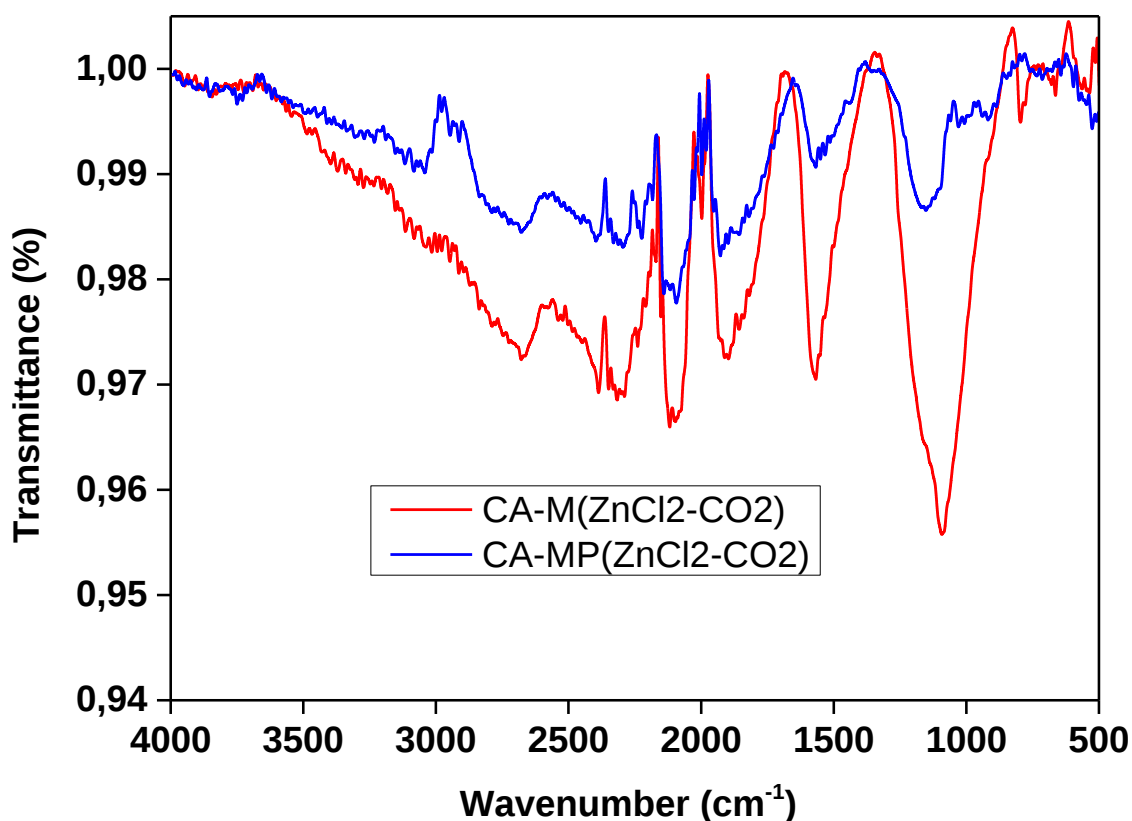


Figure IV.11- Spectre IRTF du charbon actif à la température ambiante

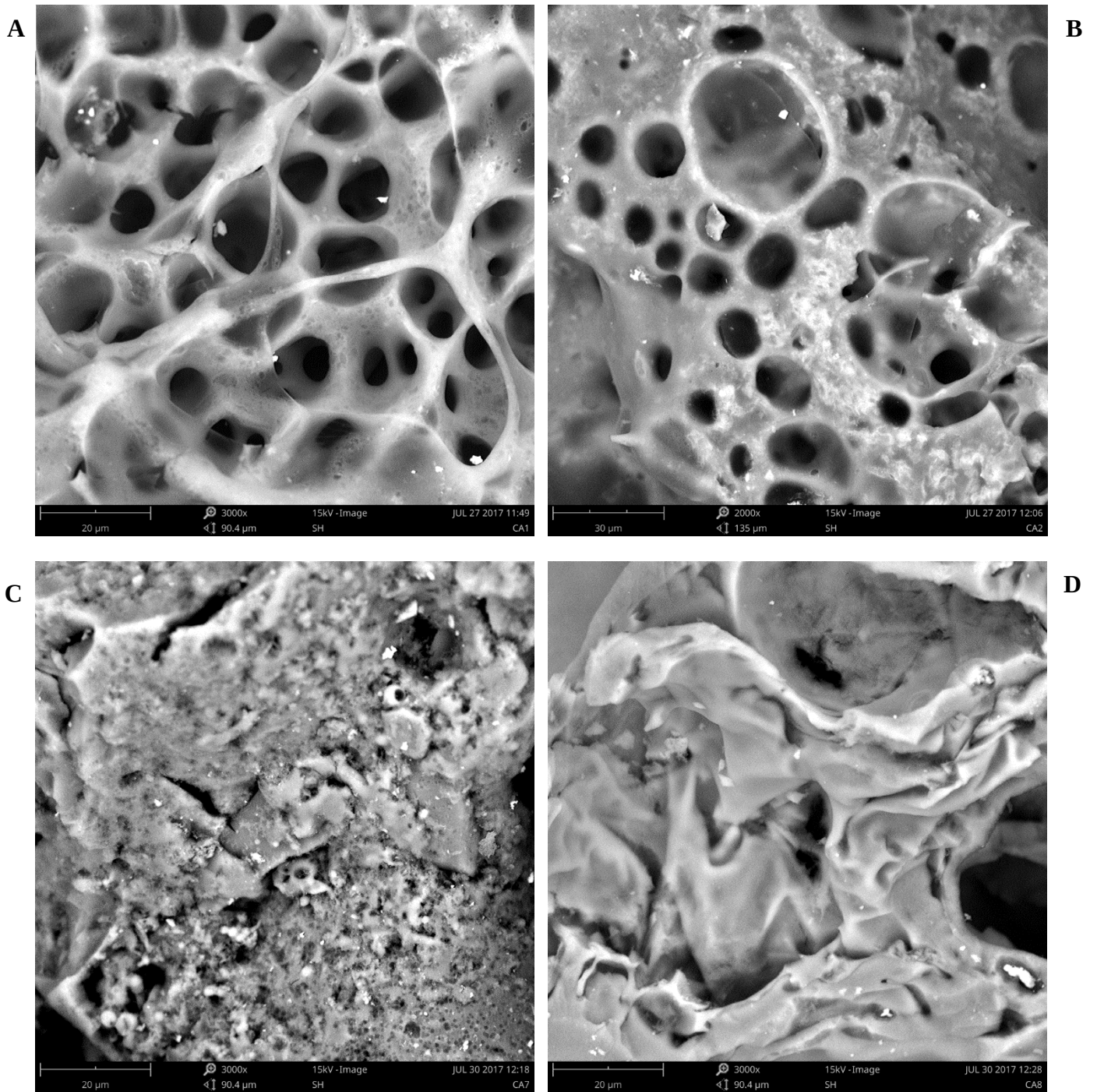
L'examen de ce spectre (Figure IV.11) fait apparaître des bandes d'absorption qui se présentent comme suit :

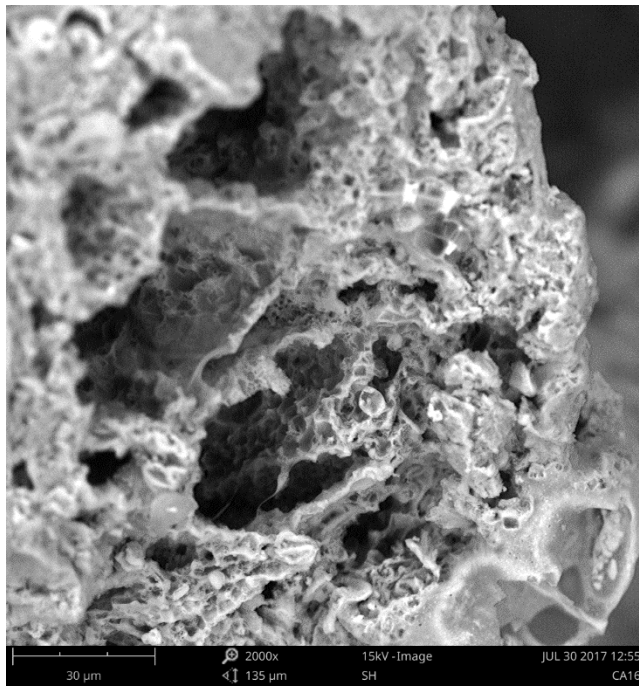
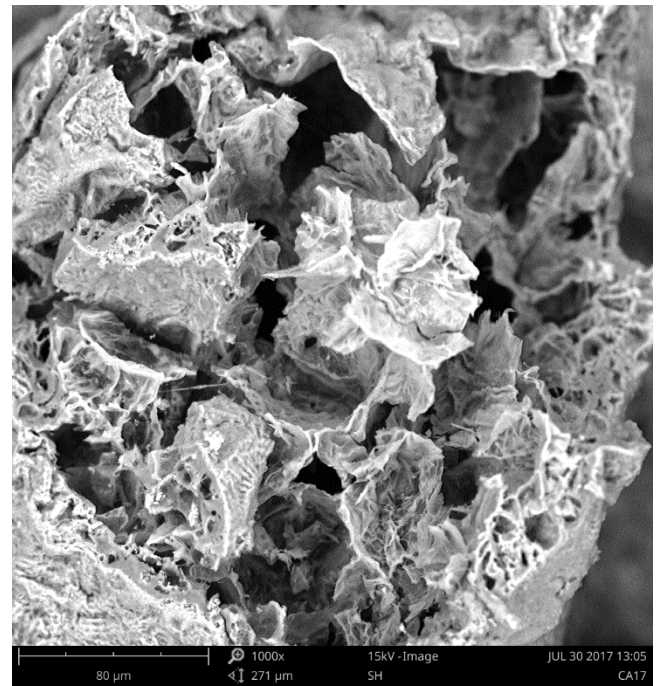
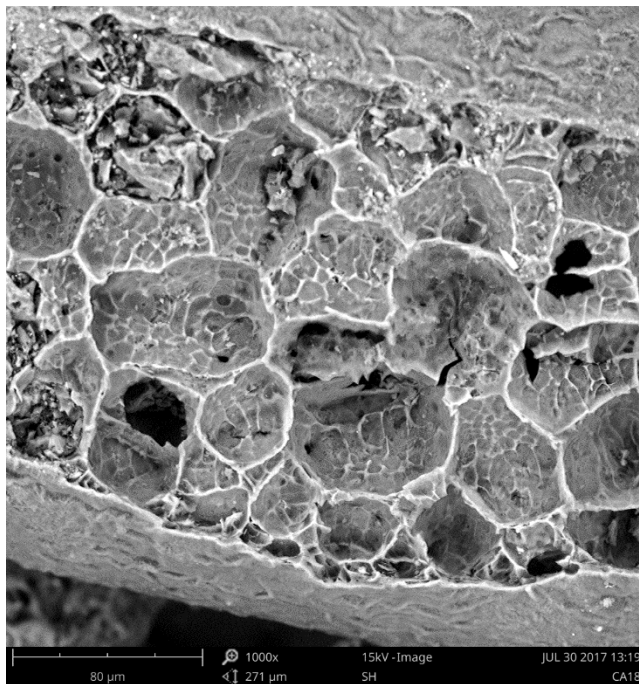
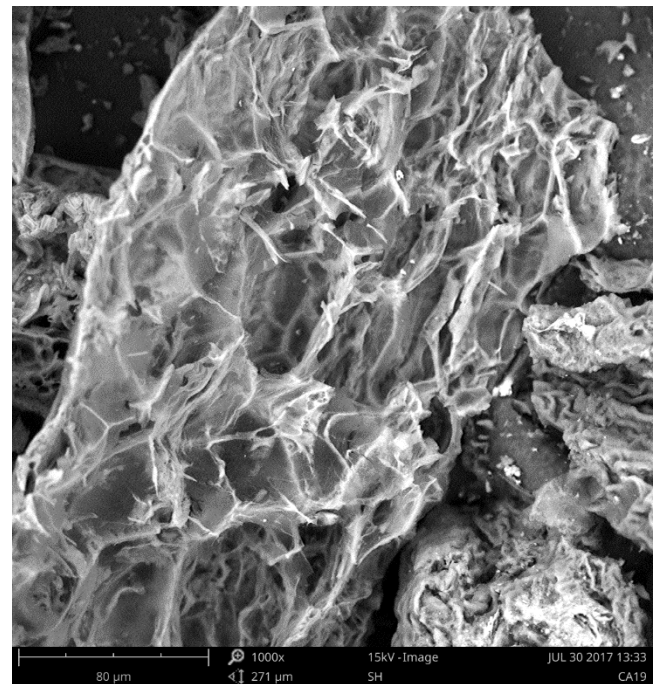
- Une bande apparaissant sur le spectre entre 1600 et 1500 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques, ou des groupements C=O des acides carboxyliques, groupements acétate (COO^-), cétones, aldéhydes ou lactones.
- Une bande est observée entre 1300 et 900 cm^{-1} , qui est communément décrite dans les carbones oxydés ; elle est attribuée à l'élongation de C-O dans les groupements acides, alcools, phénols, éthers et esters (Gundogdu Ali et al 2013).

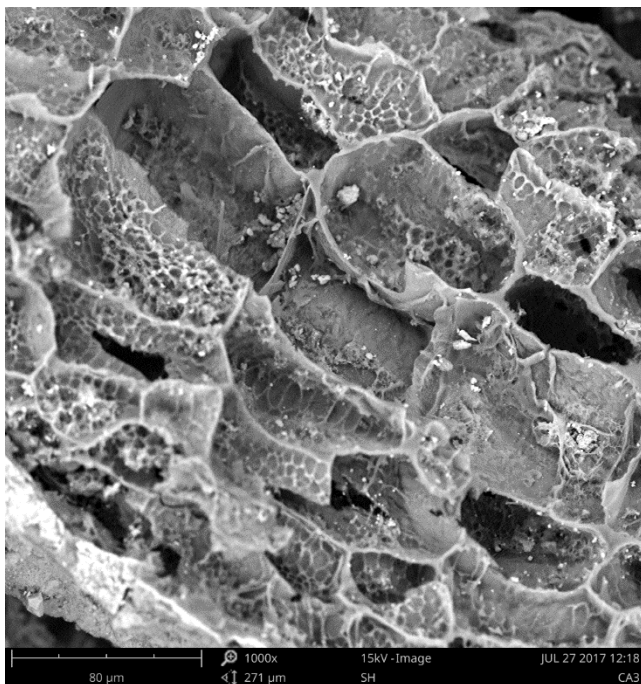
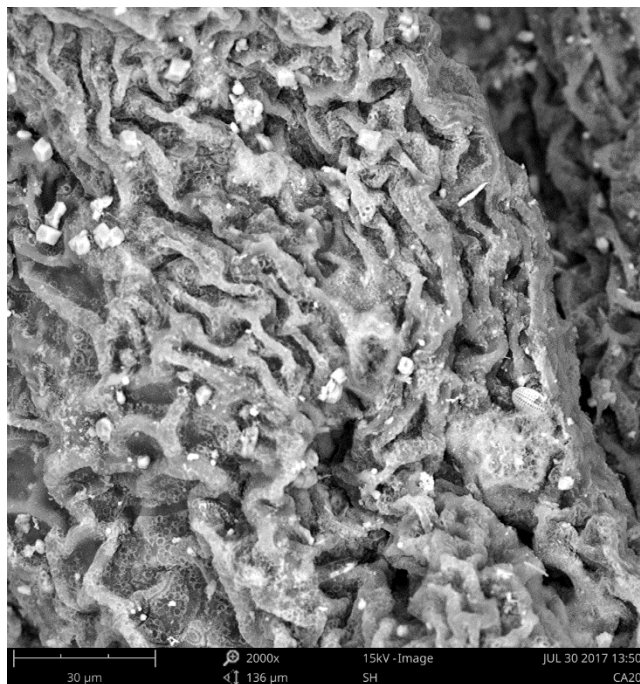
IV.3.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), nous a permis d'observer la texture externe des dix charbons actifs préparés par différentes méthodes.

La Figure IV.12, montre que les textures externes de ces charbons sont formées de cavités. Celles-ci résultent d'une part de l'évaporation du ZnCl_2 lors de l'activation, laissant ainsi des cavités préalablement occupées par l'agent chimique, d'autre part, à la combustion des parties réactives de la matrice carbonée sous l'effet oxydant de CO_2 .



E**F****G****H**

K**L**

Légende :

- A : Image MEB de **CA-M(ZnCl_2)**
- B : Image MEB de **CA-M ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$)**
- C : Image MEB de **CA-M(H_3PO_4)**
- D : Image MEB de **CA-M ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CO}_2$)**
- E: Image MEB de **CA-MP(ZnCl_2)**
- F: Image MEB de **CA-MP ($\text{ZnCl}_2\text{-CO}_2$)**
- G: Image MEB de **CA-MP(H_3PO_4)**
- H: Image MEB de **CA-MP ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CO}_2$)**
- K: Image MEB de **CA-M(CO_2)**
- L: Image MEB de **CA-MP(CO_2)**

Figure IV.12- Image MEB des dix charbons actifs préparés par différentes méthodes.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier la production des matériaux d'intérêt par pyrolyse des macroalgues rouges. La compréhension et la prédiction des résultats de la pyrolyse en fonction de la composition initiale des ressources étaient au cœur de l'étude. La démarche mise en œuvre dans ce travail s'est appuyée sur une ressource de référence : *Gelidium sesquipedale* (variété plus abondante au Maroc). Cette ressource, humide, a été utilisée pour évaluer l'influence de plusieurs paramètres du procédé sur la quantité et la qualité de la bio-huile, du bio-char et des autres produits.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la pyrolyse des macroalgues rouges par analyse thermogravimétrique et en réacteur lit fixe puis à la préparation et la caractérisation des charbons actifs par l'activation chimique, physique et combinée. L'analyse thermogravimétrique a été menée pour prévoir le comportement thermique des macroalgues rouges sous différentes vitesses de chauffe. Cette analyse a permis d'isoler les domaines de décomposition des macroalgues rouges utilisées sous atmosphère inerte. La pyrolyse en lit fixe nous a permis la production de la bio-huile et du bio-char. L'analyse de ces derniers a été effectuée par les techniques : Analyse immédiate, Analyse élémentaire, RMN ^1H , spectroscopie IR, chromatographie en phase gazeuse couplée la spectroscopie de masse, MEB et BET.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus montre que :

- ✚ Une étude préliminaire par l'analyse thermogravimétrique nous a permis d'étudier l'influence de la vitesse de chauffe (5, 10, 20 et 50 °C/min) dans la plage de température (25 à 900 °C) sur les rendements gravimétriques. Les résultats montrent que la dégradation thermique des macroalgues rouges se fait principalement en une seule étape après leurs séchages. Cette étape correspond à la décomposition des différents bio-polymères et peut être attribuée à la décomposition des carbohydrates et des protéines. Le traitement des résultats expérimentaux par les méthodes isoconversionnelles telles que la méthode de Friedman (FR), d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW) et la méthode de Vyazofkin (VYA) et par la méthode model-fitting basée sur master plots issus de la forme intégrale nous a permis d'une part, de déterminer les énergies d'activation et d'autre part de donner quelques premières hypothèses sur le mécanisme de décomposition des macroalgues rouges. Les valeurs des énergies d'activation obtenues étaient de 227 ± 8 (FR), 214 ± 2 (OFW) et 224 ± 3 (VYA) kJ mol^{-1} . Le mécanisme qui régit la dégradation thermique des macroalgues rouges suit le modèle cinétique de type réaction ordre F3.

- ✚ Suite à cette phase préliminaire, des expériences de pyrolyse dans un réacteur à lit fixe ont été menées. L'étude paramétrique a mis en évidence les influences des paramètres opératoires sur le rendement des produits et leurs caractéristiques chimiques. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux facteurs vitesse de chauffe et température finale qui semblent être les facteurs déterminants. Les essais ont été effectués à différentes températures de 400, 450, 500, 550 et 600 °C avec quatre vitesses de chauffe de 5, 10, 20 et 50 °C/min. L'analyse des résultats obtenus montre que le degré de conversion et le rendement des gaz augmentent quand la vitesse de chauffe et la température augmentent. En outre, le rendement de la bio-huile augmente avec la vitesse de chauffe et la température et atteint un maximum. La quantité optimale de bio-huile ($34,68 \pm 2.03$ %) a été obtenue à une température de 450 °C et une vitesse de chauffe de 10 °C/min. L'analyse des résultats obtenus a permis de conclure qu'une température de 450 °C couplée à une vitesse de chauffe de 10 °C/min serait la condition optimale pour obtenir une bio-huile de qualité.
- ✚ Enfin, la caractérisation de la bio-huile a montré l'intérêt de son utilisation à des fins énergétiques, du fait de son fort pouvoir calorifique et de son faible taux de cendres. La bio-huile est principalement formée de composés de hauts poids moléculaires, lui conférant certaines propriétés proches de celles d'un fioul lourd. Cependant, la bio-huile est à la fois riche en oxygène, très visqueuse, acide et insaturée, et doit donc être soumise à une ou plusieurs étapes de raffinage avant d'envisager de la mélanger à un flux entrant de raffinerie ou pour d'autres applications.

References bibliographies

- Abreu, M.H., D.A. Varela, L. Henriquez, A. Villarroel, C. Yarish, I. Sousa- Pinto, and A.H. Buschmann, (2009.), Traditional vs. Integrated Multi-Trophic Aquaculture of Gracilaria
- AGutierrez, and G. Aroca, .(2005) , Seaweed cultivation, product development and Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S. et Ok, Y.S. (2014b) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, **99**, 19-33.
- Akahira, T. T. Sunose, *Sci. Technol.* 16 (1971) 22-31
- Akari.C 1966 some récent studies on the polysaccharides of agrophytes.proccedings of the international seaweed symposium 5,3-17.
- Altun,N.E. C. Hicyilmaz, J.-Y. Hwang, A.S. Bagci, Evaluation of a Turkish low quality oil shale by flotation as a clean energy source: Material characterization and determination of flotation behavior, *Fuel Process. Technol.* 87 (2006) 783–791. Doi:10.1016/j.fuproc.2006.04.001.
- Amin et al. 2016 ; Tan et al. 2017. aquaculture activity in Chile: determining the physiological as a biomass feedstock: A preliminary analysis, Pacific Northwest
- Anastasakis K, Ross AB, Jones JM. (2011). Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macro-algae. *Fuel*. 90(2), 598–607
- Anastasakis,k A.B.RossJ.M.Jones 2011 Pyrolysis behaviour of the main carbohydrates of brown macro-algae <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.023>
- Atheba, p. K. Gbassi, b. Dongui, d. Bamba, f. Yolou, a. Trokourey, Études de la porosité, de la surface spécifique et des fonctions de surface de charbons actifs préparés après carbonisation artisanale des coques de noix de coco, *Technol. Lab.* 8 (2014).
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. etHippis, N.A. (2010) Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. *Plant and Soil*, **337**, 1-18.Available: ftp://ftp.fao.org/FI/CDrom/CD_yearbook_2010/booklet/ba0058t.pdf. [Accessed: 05 January 2015].
- Bae, Y. J., Ryu, C., Jeon, J. K., Park, J., Suh, D. J., Suh, Y. W., Chang, D., Park, Y. K., 2011. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresource Technology* 102,3512-3520.
- Baghel, R.S., Reddy, C.R.K. &Jha, B. 2014.Characterization of agarophytic seaweeds from the biorefinery context. *Bioresource Technology*, 159: 280-285.
- Baghel, R.S., Trivedi, N., Gupta, V., Neori, A., Reddy, C.R.K., Lali, A. &Jha, B. 2015.Baghelet al., 2014, 2015

Bai, F.Y. Sun, Y. Liu, M. Guo, Evaluation of the porous structure of Huadian oil shale during pyrolysis using multiple approaches, *Fuel*. 187 (2017) 1–8. Doi:10.1016/j.fuel.2016.09.012.

Balakrishna Maddi, Sridhar Viamajala, Sasidhar Varanasi, (2011), Comparative study of pyrolysis of algal biomass from natural lake blooms with lignocellulosic biomass

Beck, D.A., Johnson, G.R. et Spolek, G.A. (2011) Amending greenroof soil with biochar to affect runoff water quantity and quality. *Environmental Pollution*, **159**, 2111- 2118.

Bel. HHadjltaief, A. Sdiri, W. Ltaief, P. Da Costa, M.E. Gálvez, M. Ben Zina, Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes, *Comptes Rendus Chim.* 21 (2018) 253–262. Doi:10.1016/j.crci.2017.01.009. Biorefining of marine macroalgal biomass for production of biofuel and commodity Biomass Bioenergy 38, 68–94. biomass. Bioresour. Technol. 139, 242–248. Bioresour. Technol. 102 (2), 1899–1906. Bioresource Technology 102 11018–11026

Borde, V., 2011, «Plan de bataille mondial», [En ligne], [www.lactualite.com /environnement / plan-de-bataille-mondial](http://www.lactualite.com/environnement/plan-de-bataille-mondial) (Page consultée le 23 janvier 2012).

Bouaziz Karime, I Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, phdThesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2014.

Bouchemal, F , S. Achour, Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, *LARHYSS J.* ISSN 1112-3680. (2007).

Boucher, M.E. A. Chaala, C. Roy, (2000) Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase, *Biomass Bioenergy*. 19 (2000) 337–350.

Bioressources marines : plongez au coeur d'un marché innovant octobre 2018

Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.

Bridgwater, A.V. 2004 Biomass fast pyrolysis, *Therm. Sci.* 8 (2004) 21–49.

Bridgwater, T. Biomass pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, Vol 31, pp 7-18

Bruun, E.W., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P.A. et Dam-Johansen, K. (2011) Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass and Bioenergy*, **35**, 1182-1189.

Burtinpatricia. « Nutritional value of seaweeds ». In : Electronic journal of environmental, agricultural and food chemistry [En ligne] 2003. Disponible sur http://ejeafche.uvigo.es/component?option=com_docman/task,doc_view/gid,208/ (consulté le 6 août 2011).

Buschmann, A., D. Varela, M. Hernandez-Gonzalez, and P. Huovinen, (2008),

- Buschmann, A.H., M.D. Hernandez-Gonzalez, C. Astudillo, L. De La Fuente,(2005)
- Buschmann, A.H., R. Westermeier, and C.A. Retamales, Cultivation of Gracilaria on the Sea-Bottom in Southern Chile – a (1995.) Review. *Journal of Applied Phycology*, 7(3): p. 291-301
- CamachoRubio F., Acien Fernandez F.G., Sanchez Perez J.A., Garcia Camacho F., Molina Grima E. (1999). Prediction of dissolved oxygen and carbon dioxide concentration profiles in tubular photobioreactors for microalgal culture. *Biotechnol.Bioeng* 62, 71–86.
- Campo V. L., Kawano D. F., Silva JR. D. B. DA, Carvalho I. « Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis – A review ». *Carbohydrate Polymers* [En ligne]. 10 juin 2009,. Vol. 77, n°2, p. 167-180. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.020> > (consulté le 14 août 2011)]capabilities of *Macrocystis* and *Gracilaria* as biofilters. *Journal of Applied*
- Campos S., Torres M. A., Souza A. O., Colepicolo P., Pinto E. « Metabolites from algae with economical impact ». *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* [En ligne]. juillet,. Vol. 146, n°1-2, p. 60-78. Disponible sur : < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpc.2006.05.007> > (consulté le 17 juillet 2011).
- Cardozo K. H. M., Guaratini T., Barros M. P., Falcão V. R., Tonon A. P., Lopes N. P., Casoni Andrés I., Zunino Josefina, Piccolo María C, Volpe María A, (2016)Valorization of *Rhizoclonium* sp. algae via pyrolysis and catalytic Pyrolysis *Bioresource Technology* 216 302–307
- Castro-Puyana, M., Herrero, M., Mendiola, J.A. & Ibanez, E. 2013. 16 - Subcritical water
- Castro-Puyana et al., 2013; Meireles, 2013; Michalak et Chojnacka, 2014; Morais, 2013chemicals. *Green Chemistry*, 17: 2436-2443.
- Ceylan S, Topcu Y, Ceylan Z. (2014).Thermal behaviour and kinetics of alga *Polysiphonia elongata* biomass during pyrolysis. *Bioresource Technology*. 171, 193–198
- Chen L, Li D, Zhang X, Ye N, Xing F. (2011) Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. *Biomass and Bioenergy*. 35(5), 1765–1772.
- Chen, B. et Yuan, M. (2010) Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11, 62-71
- Chen, Yi-di, Yen-Chang Lin, Shih-Hsin Hoa,, Yan Zhou, Nan-qi Ren, (2018), Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature
- Chen, W.-H. J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction,densification and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 847–866.

Choi, J. H., Choi, J. W., Suh, Y. W., Song, K. W., Suh, D. J., 2011. Feasibility of Laminar japonica as a feedstock for fast pyrolysis in a bubbling fluidized bed reactor. Bioresource Technology.

Choi, J.H. H.C. Woo, D.J. Suh (2014), Pyrolysis of seaweeds for bio-oil and bio-char production Chem Eng Trans, 37 pp. 121-126

Choi, J.H., Kim, S.-S., Ly, H.V., Kim, J., Woo, H.C. (2017). Effects of water-washing Saccharina japonica on fast pyrolysis in a bubbling fluidized-bed reactor, Biomass and Bioenergy, 98, 112-123

Choi, J.H., Kim, S.-S., Ly, H.V., Kim, J., Woo, H.C. (2017) Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of high-density-aquacultured Saccharina Japonica: Effects of water-washing, Fuel 193, 159-167.

chilensis C. J. Bird, J. McLachlan & E. C. Oliveira: Productivity and physiological performance. Aquaculture, **293**(3-4): p. 211-220. AFP, 2014

Coats, A.W. J.P. Redfern, (1965) Kinetic parameters from thermogravimetric data. II., J. Polym. Sci. [B]. 3 917–920.

Coats, A.W. J.P. Redfern, Nature 201 (1964) 68-69 concentration and distribution in sunflower seeds (Helianthus annuus L.) during seed development. Food Chem. 199, 1451–1456.

Crane-Droesch, A., Abiven, S., Jeffery, S. et Torn, M.S. (2013) Heterogeneous global crop yield response to biochar: a meta-regression analysis. Environmental Research Letters, 8, 044049.

Dali-Youcef, Z. H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales, Comptes Rendus Chim. 9 (2006) 1295–1300. Doi:10.1016/j.crci.2006.05.001.

De Cherisey, H. 2010. Panorama et potentiel de développement des bioraffineries. Disponible sur: <http://www.ademe.fr/panorama-potentiel-developpement-bioraffineries>. Consulté le 1 mai 2015.

Derbal, N.K.A. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels, (n.d.). diatoms Skeletonema costatum and Navicula gregaria from the South Atlantic Coast (Argentina): evaluation of its suitability as biodiesel feedstock. J. Appl.

Diebold, J.P., Czernik, S., 1997. Additives to lower and stabilize the viscosity of

Djilani, C. R. Zaghdoudi, B. Bouchekima, F. Djazi, F.N. Ghomari, B. Kouache, A. Arous, S. Cherchali, A. Ider, A. Abid, Adsorption des composés organiques volatils chlorés par

l'alumine et le charbon actif, *Rev. Energ. Renouvelables*. 15 (2012) 407–415.doi:10.1016/j.rser.2014.12.039.

Dos Reis, G.S. M. Wilhelm, T.C. de A. Silva, K. Rezwan, C.H. Sampaio, E.C. Lima, S.M.A.G.U. de Souza, The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis, *Appl. Therm. Eng.* 93 (2016) 590–597. Doi:10.1016/j.applthermaleng.2015.09.035.

Doucha, J., Livansky, K. (1995). Novel outdoor thin-layer high density microalgal culture system : productivity and operational parameters. *Algol. Stud. (Trebon)* 76, 129- 147.

Duan, P., Savage, P.E., 2011. Upgrading of crude algal bio-oil in supercritical water.

Duku MH, Gu S, Hagan EB (2011) Biochar production potential in Ghana – a review. *Renew Sustain Energy Rev* 15(8):3539–3551

Dumroese, R.K., Heiskanen, J., Englund, K. etTervahauta, A. (2011) Pelleted biochar: Chemical and physical properties show potential use as a substrate in container nurseries. *Biomass and Bioenergy*, 35, 2018-2027

Elliott, D.C., 2007. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy*

Esquiús, K.S., Escalante, A.H., 2012. Periphyton assemblages and their relationships

Extraction of bioactive components from algae.In H. Dominguez, ed. *Functional Ingredients from Algae for Foods and Nutraceuticals*, Woodhead Publishing Series inFood Science, Technology and Nutrition.p.534-560.Woodhead Publishing.

FAO Yearbook 2010: Fishery and Aquaculture Statistics, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2012.[Online].Available: ftp://ftp.fao.org/FI/CDrom/CD_yearbook_2010/booklet/ba0058t.pdf. [Accessed: 05 January 2015].from brown algae. *Process Biochemistry*, 47(12): 1691-1698.gasification of biomass and sub-bituminous coal, *Fuel Processing Technology* 115, 11–18.gazoles. 2008 Mémoire de thèse, spécialité chimie. Université Claude Bernard-Lyon I.

FAO Yearbook: (2012) Fishery and Aquaculture Statistics, Food and AgricultureOrganization of the United Nations (FAO),. [Online].*Fuels* 21 (3), 1792–1815.

Ferrera-Lorenzo, N., Fuente, E., Suárez-Ruiz, I., Gil, R.R., Ruiz, B., 2014b. Pyrolysis characteristics of a macroalgae solid waste generated by the industrial production of Agar–Agar. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 105, 209–216.)

Flynn, J.H. L.A. Wall, (1966) General treatment of the thermogravimetry of polymers, *J Res Nat Bur Stand.* 70 487–523.

Flynn, J.H. L.A. Wall, A quick, (1966) direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *J. Polym. Sci. [B]*. 4 323–328.

FrancaVilla.M. P.Manara P.Kamaterou M.Monteleone A.Zabaniotou 2015 Cascade approach of red macroalgae *Gracilaria gracilis* sustainable valorization by extraction of phycobiliproteins and pyrolysis of residue <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.147>

Friedman, H.L. (1964) Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp. 6 183–195.

Galinato SP, Yoder JK, Granatstein D (2011) The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration. *Energy Policy* 39(10):6344–6350

Glaser, B. et Birk, J.J. (2012) State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **82**, 39-51.

Graber, E.R., Harel, Y.M., Kolton, M., Cytryn, E., Silber, A., David, D.R., Tsechansky, L., Borenshtein, M. et Elad, Y. (2010) Biochar impact on development and productivity of pepper and tomato grown in fertigated soilless media. *Plant and Soil*, **337**, 481- 496.

Graber, E.R., Tsechansky, L., Lew, B. et Cohen, E. (2014) Reducing capacity of water extracts of biochars and their solubilization of soil Mn and Fe. *European Journal of Soil Science*, 65, 162-172
Gracilariaverrucosa, a red alga, in a biorefinery approach. *Bioresource Technology*, 135:

Gray, M., Johnson, M.G., Dragila, M.I. et Kleber, M. (2014) Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*, 61, 196-205.

Gundogdu Ali Celal Duran H. Basri Senturk Mustafa Soylak^c Mustafa Imamoglu Yunus Onal 2013 Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.07.008>

Guo, H. J. Lin, Y. Yang, Y. Liu, Effect of minerals on the self-heating retorting of oil shale: Self-heating effect and shale-oil production, *Fuel*. 118 (2014) 186–193. Doi:10.1016/j.fuel.2013.10.058.

Gusiatin, Z.M.; A. Pawlowski, Biomass for fuels - classification and composition, in: Biomass for Biofuels, 2016 CRC Press, pp. 15–36. doi:10.1201/9781315226422-4.

H. Hammani, H W. Boumya, F. Laghrib, A. Farahi, S. Lahrich, A. Aboulkas, M.A. El Mhammedi, Electrocatalytic effect of niosupported onto activated carbon in oxidizing phenol at graphite electrode: Application in tap water and olive oil samples, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 24 (2017) 26–33. Doi:10.1016/j.jaubas.2017.06.006.

Hackley, P.C. B.J. Cardott, Application of organic petrography in North American shale petroleum systems: A review, *Int. J. Coal Geol.* 163 (2016) 8–51. Doi:10.1016/j.coal.2016.06.010.

Hahn, T., Lang, S., Ulber, R. & Muffler, K. 2012. Novel procedures for the extraction of fucoidan

Haimour, N.M. S. Emeish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Manag.* 26 (2006) 651–660. Doi:10.1016/j.wasman.2005.08.004.

Hoang Vu Ly, Seung-Soo Kim, Jae Hyung Choi, Hee Chul Woo, Jinsoo Kim, (2016), Fast pyrolysis of *Saccharina japonica* alga in a fixed-bed reactor for bio-oil Production Energy Conversion and Management 122 526–534 integrated aquaculture studies in Chile. *World Aquaculture*, 2005. 36(3).

Hoang Vu Ly, Seung-Soo Kim, Jae Hyung Choi, Hee Chul Woo, Jinsoo Kim 2016 Fast pyrolysis of *Saccharina japonica* alga in a fixed-bed reactor for bio-oil production <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.019>.

Jae Hyung Choi, Hoang Vu Ly, Seung-Soo Kim, Jinsoo Kim 2016 Fast pyrolysis of *Saccharina japonica* alga in a fixed-bed reactor for bio-oil production.

Jae Hyung Choi, Hee Chul Woo and Dong Jin Suh 2014. *Pyrolysis of Seaweeds for Bio-oil and Bio-char Production* ISBN 978-88-95608-28-0; ISSN 2283-9216.

Jeffery, S., Verheijen, F.G.A., van der Velde, M. et Bastos, A.C. (2011) A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144, 175-187.

Joonhyuk Choi, Jae-Wook Choi, Dong Jin Suh, Jeong-Myeong Ha, Ji Won Hwang, Hyun Wook Jung, Kwan-Young Lee, Hee-Chul Woo 2014 Production of brown algae pyrolysis oils for liquid biofuels depending on the chemical pretreatment methods.

Joseph, S.D., Camps-Arbestain, M., Lin, Y., Munroe, P., Chia, C.H., Hook, J., van Zwieten, L., Kimber, S., Cowie, A., Singh, B.P., Lehmann, J., Foidl, N., Smernik, R.J. et Amonette, J.E. (2010) An investigation into the reactions of biochar in soil. *Aust. J. Soil Res.*, 48, 501-515.

Jung K. A., Lim S.R., Kim Y. and Park J. M. , (2012) Potentials of macroalgae as feedstocks for biorefinery, *Bioresour. Technol.*, 135, 182.

Kadam, S.U., Tiwari, B.K. & O'Donnell, C.P. 2013. Application of novel extraction technologies for bioactives from marine algae. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(20): 4667-4675.

Karagoz, S T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6214–6222. Doi:10.1016/j.biortech.2007.12.019.

Khuzwayo, Z. E.M.N. Chirwa, Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/tio₂, *South Afr. J. Chem. Eng.* 23 (2017) 17–25. Doi:10.1016/j.sajce.2016.12.002.

Kim S-S, Ly HV, Kim J, Choi JH, Woo HC. (2013). Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of *Alga Sagarssum* sp. biomass. *Bioresource Technology*. 139, 242–248

Kim, Seung-Soo, Ly, Hoang Vu, Kim, Jinsoo, Choi, Jae Hyung, Woo, Hee Chul, 2013.

Kinney, T.J., Masiello, C.A., Dugan, B., Hockaday, W.C., Dean, M.R., Zygourakis, K. et Barnes, R.T. (2012) Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34-43. Kissinger, H.E. *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702-1706.

Kloareg and Quatrano R.S, 1988 structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological function of the matrix polysaccharides. *oceanoger mar. boil. Annu. rev.* 26-259-315.

Krzysztof et al (2012). EERE, Biomass multi-year program plan, 2012, <http://www1.eere.energy.gov/biom>

Koga, N. J. M. Criado. (1998) Kinetic Analyses of Solid-State Reactions with a Particle-Size Distribution. *J. Am. Ceram. Soc.*; 81(11):2901-2909.

Kornprobst J.-M., potier p. (1934-2006 ; chimiste). Substances naturelles d'origine marine : chimiodiversité, pharmacodiversité, biotechnologies.

Kumar, S., Gupta, R., Kumar, G., Sahoo, D. & Kuhad, R.C. 2013. Bioethanol production from

Kumari, P., Reddy, C.R.K., Jha, B., 2011. Comparative evaluation and selection

Kuzyakov, Y., Subbotina, I., Chen, H., Bogomolova, I. et Xu, X. (2009) Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by ¹⁴C labeling. *Soil Biology and Biochemistry*, 41, 210-219. Lahaye, 2001b chemistry and physicochemistry of phycocolloids. *cal. biol. Mar.* 42, 137-157.

Leclerc v., floch j.-y. les secrets des algues. [s.l.] : [s.n.], 2010. (carnets de sciences, issn 2110-2228). / Etude comparative d'*Enteromorpha compressa* et d'*Artemisia herba alba* Asso sur l'obésité chez les rats wistar sous régime cafétéria.

Lee, Y.K. (1997) Commercial production of microalgae in the Asia-Pacific rim. *J. Appl. Phycol.* 9, 403-411.

Lehmann J, Rondon M (2006) Bio-char soil management on highly weathered soils in the humid tropics. *Biological approaches to sustainable soil systems*. CRC Press, Boca Raton, pp 517–530

Lehmann, D.J. et Joseph, S. (2009) Biochar for Environmental Management: Science and Technology. Earthscan.

Lehmann, J., Gaunt, J. et Rondon, M. (2006) Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems –A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11, 395-419.

Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. et Crowley, D. (2011) Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43, 1812-1836.

Leonardi, P.I., 2012b. *Neochloris oleoabundans* grown in enriched natural seawater for biodiesel feedstock: evaluation of its growth and biochemical composition. *Bioresour. Technol.* 114, 287–293.

Leroy, E. Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France (2000).

Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Henderson, R. et Ziolkowski, A. (2012a) Water extractable organic carbon in untreated and chemical treated biochars. *Chemosphere*, 87, 151-157.

Lin, Y., Munroe, P., Joseph, S., Kimber, S. et Van Zwieten, L. (2012b) Nanoscale organo-mineral reactions of biochars in ferrosol: an investigation using microscopy. *Plant and Soil*, 357, 369-380.

Macchiavello, J., E. Araya, and C. Bulboa, (2010), Production of *Macrocystis pyrifera* (Laminariales; Phaeophyceae) in northern Chile on spore-based culture. *Journal of Applied Phycology*, 22(6): p. 691-697.

Major, J., Lehmann, J., Rondon, M. et Goodale, C. (2010) Fate of soil-applied black carbon: Downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology*, 16, 1366-1379.

Mao, J.-D., Johnson, R.L., Lehmann, J., Olk, D.C., Neves, E.G., Thompson, M.L. et Schmidt-Rohr, K. (2012) Abundant and Stable Char Residues in Soils: Implications for Soil Fertility and Carbon Sequestration. *Environmental Science & Technology*, 46, 9571-9576.

Maroušek et al. 2017.

Maxime Dénier Geert Haarlemmer Anne Roubaud Elsa Weiss-Hortala Jacques Fages 2016 Optimisation of bio-oil production by hydrothermal liquefaction of agro-industrial residues: Blackcurrant pomace (*Ribes nigrum* L.) as an example <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.012>.

McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).

Meireles, M.A.A. 2013. 17 - Supercritical CO₂ extraction of bioactive components from algae. In H. Dominguez, ed. *Functional Ingredients from Algae for Foods and Nutraceuticals*, method for lipid and fatty acid extraction from macroalgae. *Anal. Biochem.* 415,

Michalak, I. & Chojnacka, K. 2014. Algal extracts: Technology and advances. *Engineering in Life Sciences*, 14(6): 581-591.

Milner H.W. (1953). Rocking tray. In : Burlew, J.S. (Ed.), *Algal Culture from Laboratory to Pilot Plant*. Carnegie Institution, Washington, DC, p. 108, No. 600.

Moine E.C., Tangarfa M., Khachani M., El Hamidi A., Halim M., Arsalane S., Thermal oxidation study of Moroccan oil shale: A new approach to non-isothermal kinetics based on deconvolution procedure, *Fuel*. 180 (2016) 529–537. Doi:10.1016/j.fuel.2016.04.076.

Morais, S. 2013. 18 - Ultrasonic- and microwave-assisted extraction and modification of algal components. In H. Dominguez, ed. *Functional Ingredients from Algae for Foods and*

Mrad, N. Valorisation des déchets gras de poisson en biocombustible pour moteur diesel. 2011Mémoire de thèse, spécialité génie des procédés. Ecole des Mines de Nantes.

Mulabagala V. , Baaha David A. , Nosa O. Egieborb Nosa O and Chenb Wei-Yin, (2015), Biochar from Biomass: A Strategy for Carbon Dioxide Sequestration, Soil Amendment, Power Generation, and CO₂ ,Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation DOI 10.1007/978-1-4614-6431-0_80-1

Naisse, C., Girardin, C., Lefevre, R., Pozzi, A., Maas, R., Stark, A. etRumpel, C. (2014) Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil. *GCB Bioenergy*Nutraceuticals, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition.p.585-605. Woodhead Publishing.National Laboratory, Report No.: PNNL-19944, Sponsored

Oasmaa, A. M. Kytö, K. Sipilä, Pyrolysis oil combustion tests in an industrial boiler, *Prog. Thermochem.Biomass Convers.* (2001) 1468–1481

Ogbonna, J.C., Soejima, T., Tanaka, H. (1999). An integrated solar and artificial light system for internal illumination of photobioreactors. *J. Biotechnol.* 70, 289–297.

Ogbonna, J.C., Tomiyama, S., Tanaka, H. (1998). Heterotrophic cultivation of *Euglena gracilis* Z for efficient production of α -tocopherol .*J. appl. Phycol.* 10, 67-74

Olcese,R.N. Valorisation des vapeurs de pyrolyse de lignine par hydrodéoxygénation directe catalysées par le fer, Université de Lorraine, 2012. <http://www.theses.fr/2012LORR0107> (accessed June 19, 2017).

Opportunities and challenges for the development of an integrated seaweedbased

Ozawa, T, B. *Chem. Soc. Jpn.* 38 (1965) 1881-1886.

Ozawa, T. (1965) A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38 1881–1886.

Ozawa, T. (1970) Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2 301–324.

Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne, DIR2009/28/CE-Directive relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables et modifiant puis abrogeant les directives 2001/77/CE et 2003/30/CE, *J.Off. l'UnionEur.* 2008 (2009) 16–62.

Patrick,A.G. A.N. Blaise, D.B. Kouamé, K.D. Ouattara, G.K. Gildas, T. Albert, Adsorption du butylparabène sur du charbon activé à base des coques de coco provenant de cote d'ivoire

[butylparaben adsorption on coalbased on lowcost of coconutshellsfrom côte d'ivoire], (2015).

Pawar, R. R. Lalhmunsiam, H.C. Bajaj, S.-M. Lee, Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 34 (2016) 213–223. Doi:10.1016/j.jiec.2015.11.014.pdf_lettre-scientifique-ifn-86.pdf [Enligne]. Disponible sur : http://www.ifn.asso.fr/publications/lettres/pdf_lettre-scientifique-ifn-86.pdf(consulté le 21 juillet 2011)]

Pérez R., Barbaroux O. Ces algues qui nous entourent : conception actuelle, rôle dans la biosphère, utilisations, culture. [s.l.] : [s.n.], 1997 *Phycol.* 24 (1), 1–10. *Phycology*, 8. **20**(5): p. 571-577.

Pinheiro. A. Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de Propriétés nutritionnelles des algues alimentaires / Intérêts Nutritionnels / Algues Alimentaires / Sciences & techniques / s'informer / Home - Centre d'Etude et de Valorisation des Algues (CEVA) - AlgaeTechnicalResearch Centre ». Disponible sur: <<http://www.ceva.fr/fre/S-informer/sciences-techniques/algues-Alimentaires/Interets-Nutritionnels/Proprietes-nutritionnelles-des-algues-alimentaire> (consulté le 20 juillet 2011).

Popovich, C.A., Damiani, C., Constenla, D., Leonardi, P.I., 2012a. Lipid quality of the

Ptasinski, K.J. Bioenergy Systems, in: *Effic. Biomass Energy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2016: pp. 1–36. doi:10.1002/9781119118169.ch1.

pyrolysis oil during storage. *Energy Fuel* 1 (11), 1081–1091. Quilliam, R.S., Glanville, H.C., Wade, S.C. et Jones, D.L. (2013) Life in the charosphere - Does biochar in agricultural soil provide a significant habitat for microorganisms, *Soil Biology and Biochemistry*, 65, 287-293.

Radhakumari M, Prakash DJ, Satyavathi B. (2016). Pyrolysis characteristics and kinetics of algal biomass using tga analysis based on ICTAC recommendations. *Biomass Conv. Bioref.* 6(2), 189–195

Richmond A. Handbook of microalgal mass culture. 1986. CRC Press, Inc.

Richmond, A. (2000). Microalgal biotechnology at the turn of the millennium : a personal view. *J. Appl. Phycol.* 12, 441–451

Roche, J., Alignan, M., Bouniols, A., Cerny, M., Mouloungui, Z., Merah, O., 2010. Sterol

Roesijadi G., Jones S. B., L. J. Snowden-Swan L. J. and Zhu Y., (2010) *Macroalgae*

Ross, A. B., Jones, J. M., Kubacki, M. L., Bridgeman, T., 2008. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresource Technology* 99, 6494-6504.

Ross, A.B., Jones, J.M., Kubacki, M.L., Bridgeman, T., 2008. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresour. Technol.* 99, 6494–6504.)

Sanchez Miron A., Ceron Garcia M.C., Garcia Camacho F., Molina Grima, E., Chisti Y. (2002). Growth and characterization of microalgal biomass produced in bubble column and airlift photobioreactors : studies in fed-batch culture. *Enzyme Microb. Technol.* 31, 1015–1023.

Sbirrazzuoli n., girault y., élégant L. (1997) Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 – Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. *Thermochimica Acta*, , Vol 293, p. 25-37.

Setiabudi, .H.D. R. Jusoh, S.F.R.M. Suhaimi, S.F. Masrur, Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeisguineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63 (2016) 363–370. Doi:10.1016/j.jtice.2016.03.035.

Seung-Soo Kim, Hoang Vu Ly, Gyeong-Ho Choi, Jinsoo Kim, Hee Chul Woo, (2012). Pyrolysis characteristics and kinetics of the alga *Saccharina japonica*, *Bioresource Technology*. 123, 445-451

Singh, N., Abiven, S., Torn, M.S. et Schmidt, M.W.I. (2012) Fire-derived organic carbon in soil turns over on a centennial scale. *Biogeosciences*, **9**, 2847–2857.solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 38: 113-137.solid biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 38: 113-137.

Song M., Pham H.D., Seon J. and Woo H.C., (2015) Algae as an Important Resource of Natural Products of Medical and Biotechnological Importance: A Mini-Review *Renew. Sust. Energy Rev.*, 50, 782.

Speight, J.G. 2001 Distillation, in: Wiley Interscience (Ed.), *Handbook of Petroleum Product Analysis*.)

Spokas, K.A., Baker, J.M. et Reicosky, D.C. (2010) Ethylene: Potential key for biochar amendment impacts. *Plant and Soil*, 333, 443-452.

Supachita K., Chihiro F., Atsushi T., Prapan K. (2013), Synergetic effect during co- pyrolysis

Suzanne Anouti Geert Haarlemmer , Maxime Déniel , and Anne Roubaud 2016 Analysis of Physicochemical Properties of Bio-Oil from Hydrothermal Liquefaction of Blackcurrant Pomace DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02264

Tan, I.S. & Lee, K.T. 2014.Enzymatic hydrolysis and fermentation of seaweed solid wastes for bioethanol production: An optimization study. *Energy*, 78: 53-62.Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of alga *Sagarssum* sp.

Torzillo, G., Pushparaj, B., Bocci, F., Balloni, W., Materassi, R., Florenzano, G. (1986). Production of *Spirulina* biomass in closed photobioreactors. *Biomass*.11, 61-74.150-156.

- Uchimiya, M., Lima, I.M., Thomas Klasson, K., Chang, S., Wartelle, L.H. et Rodgers, J.E. (2010b) Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 5538-5544.
- Ugwu C.U., Aoyagi H., Uchiyama H. (2008). Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology* 99, 4021-4028.
- Van Zwieten L, S.B. (2009) Biochar and emission of non-CO₂ greenhouse gases from soil. In *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, 227-249.
- Ventura, M., Alberti, G., Viger, M., Jenkins, J.R., Girardin, C., Baronti, S., Zaldei, A., Taylor, G., Rumpel, C., Miglietta, F. et Tonon, G. (2014) Biochar mineralization and priming effect on SOM decomposition in two European short rotation coppices. *GCB Bioenergy*
- Viger, M., Hancock, R.D., Miglietta, F. et Taylor, G. (2014) More plant growth but less plant defence, First global gene expression data for plants grown in soil amended with biochar. *GCB Bioenergy*. Wang et al. 2012).
- Vyazovkin, S. A.I. Lesnikovick, (1988) Transformation of “degree of conversion against temperature” into “degree of conversion against time” kinetic data, *Russ J Phys Chem*. 62 1535–1537.
- Vyazovkin, S. N. Sbirrazzuoli, (1997) Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments, *Anal. Chim. Acta*. 355 175–180.
- Wang, L. & Weller, C.L. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6): 300-312.
- Wei N., Quarterman J. and Jin Y. S., (2013), Marine macroalgae: an untapped resource for producing fuels and chemicals *Trends Biotechnol.*, 31, 70
- Wenhua Gao, Kefu Chen, Jinsong Zeng, Jun Xu, Bin Wang, (2017) , Thermal pyrolysis characteristics of macroalgae *Cladophora glomerata* *Bioresource Technology* 243 212–217
- Williams A., Jones J.M., Ma L., Pourkashanian M., (2011), Pollutants from the combustion of with environmental variables in a eutrophic shallow lake from Pampa Plain, Argentina. *Pan-Am. J. Aquat. Sci.* 7 (2), 57–72. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. p.561-584. Woodhead Publishing.
- Yakout, S.M. G. Sharaf El-Deen, Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S1155–S1162. Doi:10.1016/j.arabjc.2011.12.002.
- Yang, Y. F., Fenf, C. P., Inamori, Y., Maekawa, T., 2004. Analysis of energy conversion characteristics in liquefaction of algae. *Resources, Conservation and Recycling* 43,21-33

- Yanik J, Stahl R, Troeger N, Sinag A. (2013). Pyrolysis of algal biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 103, 134–141
- Yao, F.X., Arbestain, M.C., Virgel, S., Blanco, F., Arostegui, J., Maciá-Agulló, J.A. et Macías, F. (2010) Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere*, 80, 724-732.
- Zhang, Q. J. Chang, T. Wang, Y. Xu, 2007 Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 87–92.
- Zhao, L., Cao, X. et Mašek, O., (2013) Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 256–257, 1–
- Zhou, D., Zhang, L., Zhang, S., Fu, H., Chen, J., 2010. Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio-oil. *Energy Fuels* 24, 4054–4061.).
- Zou, S., Wu, Y., Yang, M., Li, C., Tong, J., 2009. Thermochemical Catalytic Liquefaction of the Marine Microalgae *Dunaliella tertiolecta* and Characterization of Bio-oils. *Energy Fuels* 23, 3753–3758.