



HAL
open science

Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique

Ajmia Chouchene

► **To cite this version:**

Ajmia Chouchene. Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous-produits oléicoles par voies thermique et physico-chimique. Alimentation et Nutrition. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH4891 . tel-00703759

HAL Id: tel-00703759

<https://theses.hal.science/tel-00703759>

Submitted on 4 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2010

N°

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE
MONASTIR ET DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE**

Spécialité : Génie Energétique-Génie des Procédés

par

Ajmia CHOUCENE

**Etude expérimentale et théorique de procédés de
valorisation de sous-produits oléicoles par voies
thermique et physico-chimique**

Membres du jury

Messieurs	A. FAVRE-REGUILLON	Président du jury
	A. OUEDERNI	Rapporteur
	Y. ROGAUME	Rapporteur
	R. SAID	Examineur
	F. ZAGROUBA	Directeur de thèse
Madame	G. TROUVE	Directrice de thèse
Monsieur	M. JEGUIRIM	Membre invité
Madame	B. KHIARI	Membre invité

A la mémoire de mon père loin d'ici mais jamais absent
A ma famille
A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du laboratoire Gestion des Risques et Environnement. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.F. BRILHAC pour m'y avoir accueilli durant mes séjours en France et m'avoir permis de mener ces travaux dans des bonnes conditions.

Je réserve une attention toute particulière à Madame le Professeur G. TROUVE, ma directrice de thèse du côté Français. Qu'elle trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour sa disponibilité, son aide et ses conseils.

Je remercie, également, Monsieur le Professeur F. ZAGROUBA, mon directeur de thèse Tunisien. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance pour son encadrement et son aide.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur M. JEGUIRIM, mon co-encadrant Français, qui m'a fait bénéficier de ses conseils et de ses suggestions pertinentes. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, son aide et son encouragement qui m'ont aidé à avancer dans ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame B. KHIARI, ma co-encadrante Tunisienne, pour son encadrement, sa disponibilité et ses qualités humaines. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier l'institut français de coopération, au travers madame Imen Annabi, qui de part son soutien financier a permis l'aboutissement de ce travail de thèse.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury de cette thèse qu'ils m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux propriétaires des huileries qui m'ont fourni les grignons d'olives et à Monsieur Alain Favre-Reguillon qui m'a permis de travailler sur leur procédé sciure-margines. Je lui dois ma reconnaissance la plus sincère.

J'adresse un merci tout particulier à Damaris Kehrli, technicienne du laboratoire, pour sa précieuse aide.

Enfin je ne saurai oublier l'ensemble du personnel du laboratoire GRE, étudiants, permanents et administratifs pour l'atmosphère qu'ils ont su créer.

Table des Matières

Nomenclature.....	iv
Introduction Générale.....	1
Chapitre 1.....	4
Etude Bibliographique.....	4
1. Généralités	6
1.1. Introduction	6
1.2. Importance de l'olivier pour la Tunisie.....	7
1.3. Composition de l'olive.....	7
1.4. Principe d'extraction d'une huilerie.....	7
1.4.1. Procédé classique ou traditionnel	8
1.4.2. Procédé discontinu ou système à super presse.....	8
1.4.3. Procédé continu	9
1.5. Composition chimique des sous-produits oléicoles	11
1.5.1 Composition chimique de grignons d'olives	11
1.5.2. Composition chimique des margines	12
1.6. Différentes filières de valorisation des grignons d'olives.....	12
1.7. Différentes filières de valorisation des margines	14
1.8. Les réglementations environnementales	16
2. Valorisation thermique des sous produits oléicoles	18
2.1. Introduction	18
2.2. Valorisation thermique à l'échelle laboratoire	19
2.2.1. Décomposition en atmosphère inerte.....	19
2.2.2. Dégradation en atmosphère oxydante	25
2.2.3. Comparaison du comportement thermique de grignons d'olives sous différentes atmosphères	28
2.3. Valorisation thermique à l'échelle pilote et industrielle	29
2.3.1. Installation pilotes	29
2.3.2. Application en Tunisie	33
3. Biosorption des métaux lourds.....	34
3.1. Introduction	34
3.2. Mécanismes de biosorption	34
3.2.1. Les isothermes d'adsorption	40
3.2.1.1. Isothermes de Langmuir.....	41
3.2.1.1. Isothermes de Freundlich	43
3.2.2. Les modèles cinétiques	44
3.3. La régénération des métaux lourds	47
4. Conclusion.....	50
Chapitre 2.....	53
Techniques Expérimentales.....	53
1. Présentation des échantillons	55
2. Préparation des échantillons	55
2.1. Les grignons d'olives	55
2.2. Les margines	55
2.3. Les mélanges margines - sciures	56
2.4. Les mélanges margines - grignons	56
3. Caractérisation des Echantillons	57
3.1. Détermination de la teneur en eau	57

3.2. Détermination des cendres	58
3.3. Détermination de matières volatiles et du carbone fixe.....	58
3.4. Analyses élémentaires	59
3.5. Analyse des éléments métalliques	60
3.6. Mesure du PCS	61
3.7. Pouvoir Combustible	63
3.8. Pouvoir fumigène (ou volume des fumées neutres)	63
3.9. Teneur en CO ₂ dans les fumées.....	63
3.10. Détermination de la demande biologique en oxygène.....	64
3.11. Détermination de la demande chimique en oxygène.....	64
4. Analyse thermogravimétrique	65
4.1. Description de l'appareillage.....	65
4.2 Conditions opératoires	66
5. Fours de dégradation thermique	67
5.1. Réacteur à lit traversé.....	67
5.2. Réacteur à lit traversé à four mobile.....	68
5.3. Analyse des effluents gazeux	70
6. Analyse quantitative des résultats	71
6.1. Vitesse molaire des oxydes et des composés organiques volatils.....	71
6.2. Quantité totale des gaz émis lors de la dégradation	71
6.3. Bilan de Carbone.....	71
6.4. Facteur d'émission	72
6.5. Excès d'air.....	72
7. La méthode de biosorption des métaux lourds par des grignons d'olives	73
7.1. Mode opératoire	73
7.2. Minéralisation.....	73
7.3. Spectrométrie d'absorption atomique.....	74
Chapitre 3.....	76
Analyse Thermogravimétrique	76
1. Etude par Analyse Thermogravimétrique.....	78
1.1. Comportement thermique de différentes biomasses sous atmosphère inerte ...	78
1.1.1. Mélanges grignons d'olives/margines.....	78
1.1.2. Mélange sciure/ margines	83
1.2. Comportement thermique de différentes biomasses sous atmosphère oxydante	85
1.2.1. Mélange grignons d'olives/ margines	85
1.2.2. Mélange sciure/ margines	89
1.3. Points de comparaison significatifs pour les mélanges	91
1.3.1. Etude de la pyrolyse	92
1.3.2. Etude de l'oxydation	92
2. Etude cinétique	94
2.1. Description du modèle cinétique.....	95
2.2. Détermination des paramètres cinétiques des différentes biomasses.....	96
2.2.1. Paramètres cinétiques des différents mélanges sous atmosphère inerte.....	96
2.2.2. Paramètres cinétiques des différents mélanges sous atmosphère oxydante ...	99
2.2. Points de comparaison significatifs pour les mélanges	102
3. Conclusion.....	102
Chapitre 4.....	105
Analyse des Produits de la Combustion en Fours de Laboratoire	105
1. Etude sous un gradient de température	107

1.1. Etude de la pyrolyse des grignons d'olives.....	107
1.2. Etude de l'oxydation du résidu carboné des grignons d'olives.....	110
1.3. Etude de l'oxydation directe des grignons d'olives.....	111
1.4. Effet de la rampe de température.....	113
1.5. Bilan comparatif.....	116
2. Etude de la combustion des échantillons imprégnés en isotherme.....	119
2.1. Analyse des émissions des oxydes de carbone et des composés volatils par les mélanges grignons d'olives /margines.....	119
2.2. Analyse des émissions des oxydes de carbone et des composés volatils par les mélanges sciures /margines.....	127
2.3. Influence de la biomasse imprégnée sur les émissions gazeuses.....	135
3. Conclusion.....	138
Chapitre 5.....	141
Biosorption des Métaux Lourds par les Grignons d'Olives.....	141
1. Etude de la biosorption.....	143
1.1. Effet de la taille de particule des grignons d'olives.....	143
1.2. Effet du temps de contact.....	144
1.3. Effet de la concentration initiale.....	146
1.4. Effet de la température.....	147
1.5. Cinétique de biosorption.....	148
1.6. Isothermes d'adsorption.....	153
1.7. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	159
2. Comportement des métaux lourds au cours d'une valorisation thermique des grignons d'olives contaminés.....	161
2.1. Mise au point du protocole de minéralisation des cendres.....	162
2.1.1. Contamination.....	162
2.1.2. Combustion.....	162
2.1.3. Méthodes de mise en solution.....	162
2.2. Analyse en Absorption Atomique: Détermination de la teneur en métaux.....	164
2.2.1. Dosage du cuivre.....	165
2.2.2. Dosage du nickel.....	167
2.3. Lixiviation.....	169
3. Conclusion.....	170
Conclusion générale.....	172
Références Bibliographiques.....	176
Annexes.....	187

Nomenclature

Grandeurs :

A :	facteur préexponentiel	(s ⁻¹)
A _{abs} :	absorbance	-
b :	constante de Langmuir	-
C ₀ :	concentration initiale	(mg.L ⁻¹)
C _e :	concentration à l'équilibre	(mol.L ⁻¹)
C _i :	pourcentage du carbone initial de chaque échantillon	(%)
D :	débit volumique total du gaz	(NL.h ⁻¹)
E _a :	énergie d'activation	(J.mol ⁻¹)
E :	excès d'air	-
f(α) :	fonction dépendant du mécanisme réactionnel	-
ΔG ⁰ :	énergie libre standard	(kJ.mol ⁻¹)
ΔH ⁰ :	enthalpie standard	(kJ.mol ⁻¹)
I ₀ :	intensité lumineuse incidente	-
I :	intensité lumineuse absorbée	-
k _{1,ads} :	constante de vitesse d'adsorption (premier pseudo-ordre)	(min ⁻¹)
k _{2,ads} :	constante de vitesse d'adsorption (deuxième pseudo-ordre)	(g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)
K _F :	constante de Freundlich	-
K(T) :	constante de vitesse dépendante de la température	(s ⁻¹)
l :	longueur du trajet optique	(cm)
L _{H2O} :	chaleur latente de condensation de l'eau	(MJ.kg ⁻¹)
m ₀ :	masse initiale de l'échantillon	(g)
m ₁ :	masse du creuset et des cendres	(g)
m ₂ :	masse du creuset et la prise de grignons d'olives	(g)
m _a :	masse de l'échantillon sec	(g)
m _b :	masse de la biomasse à imprégner	(g)
m _C :	masse de cendres	(g)
m _{cr} :	masse du creuset vide	(g)
m _f :	masse finale	(g)
m _{H2O} :	masse d'eau produite par la combustion de 1 kg de combustible	(kg)
m _{marg} :	masse sèche des margines	(g)

M_m :	masse molaire	(g.mol ⁻¹)
m(t)	masse instantanée	(g)
m_v :	masse de l'échantillon volatilisé	(g)
n :	ordre apparent de la réaction	-
n_F :	facteur relatif à l'intensité d'adsorption	-
P_{ads}	pourcentage d'adsorption	(%)
PCS :	pouvoir calorifique supérieur	(MJ.kg ⁻¹)
PCI :	pouvoir calorifique inférieur	(MJ.kg ⁻¹)
P_{marg} :	pourcentage massique en margines sèches dans le mélange	(%)
q_e :	quantité du métal adsorbé à l'équilibre	(mol. g ⁻¹ ou mg. g ⁻¹)
Q_t :	quantité totale du gaz émis par rapport à la masse initiale de biomasse	(mol.g ⁻¹)
q_{max} :	quantité maximale d'adsorption	(mg.g ⁻¹ ou mol.g ⁻¹)
Q_m :	quantité totale du gaz émis	(mol)
Q_{O2exp} :	quantité totale d'oxygène consommée lors de la réaction	(mol.g ⁻¹)
q_t :	quantité du métal adsorbé à l'instant t	(mol. g ⁻¹ ou mg. g ⁻¹)
T :	température	(°C)
t :	temps	(s)
R :	constante du gaz parfait	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
R_L :	paramètre d'équilibre	-
ΔS^0 :	entropie standard	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
V	volume de la solution	(L)
V_a :	pouvoir comburivore ou volume d'air sec	(Nm ³ .kg ⁻¹)
$V_{air\ exp}$	volume d'air consommé lors de la réaction	(Nm ³ . kg ⁻¹)
V_F :	pouvoir fumigène sur fumées sèches	(Nm ³ .kg ⁻¹)
V_f :	pouvoir fumigène sur fumées	(Nm ³ .kg ⁻¹)
$v_i(t)$	vitesse molaire instantanée de chaque gaz émis	(μ mol.s ⁻¹)
V_M :	volume molaire du gaz	(L. mol ⁻¹)
W :	humidité par rapport à sa masse anhydre	(%)
W_0 :	humidité par rapport à sa masse initiale	(%)
X_i :	fraction molaire du gaz émis	(ppm)
Y :	facteur d'émission	(Nm ³ .g ⁻¹)

Les lettres grecques :

α :	rapport de masse	-
β :	vitesse de chauffe	-

γ_0 :	taux de dioxyde de carbone libéré	-
Ω :	conductivité électrique	(mS.cm ⁻¹)
ε :	coefficient d'extinction molaire	(L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
λ :	excès d'air	-

,

.

Introduction Générale

La protection de l'environnement et la maîtrise de l'énergie sont l'un des piliers du développement durable, qui constitue un enjeu majeur pour l'avenir de l'homme et de la planète. Face à cela, la dégradation de l'environnement et les changements climatiques affecteront l'humanité. La Tunisie est l'un des pays qui accorde beaucoup d'importance à l'environnement durable, lequel figure parmi les priorités de son plan de développement économique et social.

Le onzième Plan de Développement (2007/2011) de la Tunisie avait prévu l'économie globale de 640 000 TEP d'énergie en 2010. La Tunisie devrait pouvoir produire 80 MW à partir des énergies renouvelables à l'horizon 2012. La volonté tunisienne de s'engager en faveur de l'énergie renouvelable paraît donc clairement envisagée. Les principales formes d'énergie renouvelables sont l'énergie solaire, l'énergie éolienne et l'énergie issue de la biomasse. Parmi les opportunités de substitution les plus pertinentes en Tunisie, la biomasse générée annuellement par l'oliveraie tunisienne est citée comme une source énergétique renouvelable disponible pour la production éventuelle d'énergie thermique, électrique et de biogaz suite à une fermentation anaérobique de ses déchets, pouvant représenter ainsi des avantages aussi bien environnementaux qu'économiques (Trigui, 2008).

C'est dans ce cadre que ce travail met l'accent sur la valorisation des sous-produits de l'industrie oléicole, en particulier. En effet, l'extraction de l'huile dans les huileries tunisiennes génère d'importantes quantités de sous produits. Il s'agit essentiellement des margines (liquides) et des grignons (pâteux). En effet, 100 kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignons et 100 L de margines.

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

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

Certains auteurs ont confirmé que les margines peuvent être utilisées comme un bon combustible (Vitolo *et al.*, 1999; Miranda *et al.*, 2007 et Caputo *et al.*, 2003). Le traitement thermique de ces déchets semble le meilleur choix. Également, les grignons d'olives sont considérés comme une ressource d'énergie renouvelable et aussi un bon adsorbant des métaux grâce sa composition lignocellulosique.

Une nouvelle alternative, consiste à utiliser ces margines en mélange avec une matrice solide pour constituer un combustible de biomasse, a été inventé par Le Buzit et Favre-Reguillon (Le Buzit et Favre-Reguillon, 2009). Des mélanges des grignons d'olives/margines et de sciure/margines ont été préparés. L'utilisation de ces mélanges en tant que combustible de substitution ne pourra se faire que dans le respect de l'environnement et en accord avec les normes d'émission des installations de production d'énergie (foyer domestique, chaudières).

C'est dans cette optique que s'inscrit la présente étude. Il s'agit d'étudier la valorisation de deux sous-produits de l'industrie oléicole par voies thermique et physico-chimique. Le premier volet de ce rapport est dédié à l'étude de comportement thermique des grignons d'olives, des margines et des mélanges grignons d'olives/margines et sciure/ margines dans des petites installations de laboratoire afin de connaître les domaines de température dans lesquels s'oxydent ces échantillons ainsi que les principales teneurs en polluants émis dans les gaz résultants de combustion (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, composés organiques volatils). Quant au deuxième volet, il a comme objectif la biosorption des métaux par des grignons d'olives.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique concernant les grignons d'olives et les margines: leurs origines et leurs différentes utilisations avec un intérêt particulier pour la valorisation thermique et matière des grignons d'olives. L'identification des échantillons ainsi que les différentes méthodes expérimentales sont décrites dans le deuxième chapitre. La dégradation thermique des différents échantillons en atmosphères inerte et oxydante et la détermination des paramètres cinétiques font l'objet du troisième chapitre par l'utilisation de la thermogravimétrie. Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux concernant les analyses des émissions des oxydes de carbone et des composés organiques volatils.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de biosorption du cuivre et du nickel par les grignons d'olives et au devenir des métaux piégés suite à la combustion de ces déchets contaminés.

Chapitre 1.
Etude Bibliographique

Table Des Matières

1. Généralités	6
1.1. Introduction	6
1.2. Importance de l'olivier pour la Tunisie	7
1.3. Composition de l'olive	7
1.4. Principe d'extraction d'une huilerie	7
1.4.1. Procédé classique ou traditionnel	8
1.4.2. Procédé discontinu ou système à super presse	8
1.4.3. Procédé continu	9
1.5. Composition chimique des sous-produits oléicoles	11
1.5.1 Composition chimique de grignons d'olives	11
1.5.2. Composition chimique des margines	12
1.6. Différentes filières de valorisation des grignons d'olives	12
1.7. Différentes filières de valorisation des margines	14
1.8. Les réglementations environnementales	16
2. Valorisation thermique des sous produits oléicoles	18
2.1. Introduction	18
2.2. Valorisation thermique à l'échelle laboratoire	19
2.2.1. Décomposition en atmosphère inerte	19
2.2.2. Dégradation en atmosphère oxydante	25
2.2.3. Comparaison du comportement thermique de grignons d'olives sous différentes atmosphères	28
2.3. Valorisation thermique à l'échelle pilote et industrielle	29
2.3.1. Installation pilotes	29
2.3.2. Application en Tunisie	33
3. Biosorption des métaux lourds	34
3.1. Introduction	34
3.2. Mécanismes de biosorption	34
3.2.1. Les isothermes d'adsorption	40
3.2.1.1. Isothermes de Langmuir	41
3.2.1.1. Isothermes de Freundlich	43
3.2.2. Les modèles cinétiques	44
3.3. La régénération des métaux lourds	47
4. Conclusion	50

1. Généralités

1.1. Introduction

La Tunisie est l'un des pays méditerranéens renommés en production d'huile d'olive. Avec une production moyenne de 180 000 tonnes d'huile durant les cinq dernières années, la Tunisie se place au 4^{ème} rang des pays producteurs. Le secteur de production d'huile d'olives compte près de 1670 huileries. Au cours de la campagne 2003-2004, elle a produit 280 000 tonnes, ce qui constitue un record historique (MARH, 2009). Les procédés d'extraction d'huile d'olives les plus utilisés par les huileries sont les procédés classiques par pression, les procédés discontinus (super presse) et les procédés continus (centrifugation). Ces industries produisent, mis à part le noble «huile d'olives», des sous-produits tels que les margines (eau de végétation) et les grignons d'olives. En Tunisie, les quantités de l'huile triturée ont augmenté générant une production annuelle d'une moyenne de 700 000 tonnes de margines et de 350 à 450 000 tonnes de grignons (Mellouli *et al.*, 1998, Mekki *et al.*, 2003).

Face à la concurrence d'autres huiles alimentaires végétales (huile de palme, huile de soja, huile de colza, etc.), il est important de redonner à l'huile d'olive la place qu'elle mérite sur les marchés nationaux et internationaux. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'agir sur les facteurs agronomiques, techniques et économiques, afin d'augmenter les rendements et d'abaisser les coûts de production.

Dans le cadre de ce travail, l'accent est mis sur la valorisation des sous-produits oléicoles, dans le sens où ils constituent une source potentielle de revenus complémentaires susceptibles de contribuer à l'amélioration de la rentabilité des exploitations oléicoles.

Pour pouvoir aborder convenablement cette problématique, il est indispensable de définir les sous-produits oléicoles et de choisir les différentes voies de valorisation les plus rentables.

Ce paragraphe présente plusieurs aspects relatifs à :

- l'importance de l'olivier en Tunisie,
 - l'origine et la caractérisation des grignons d'olives et des margines,
 - les différentes filières de valorisation de grignons d'olives et des margines,
 - et les réglementations environnementales mises à l'égard des sous produits oléicoles en Tunisie.
-

1.2. Importance de l'olivier pour la Tunisie

L'olivier (*Olea europea*) est par excellence l'arbre de la Tunisie, celui qui valorise les terres du centre et du sud comme celles des zones littorales des vallées du nord.

Sa résistance aux aléas climatiques fait qu'il peut supporter une pluviométrie moyenne annuelle variable entre 200 mm (Sfax) et 1500 mm (Ain Draham) (Karray, 2002).

La Tunisie représente actuellement 16,1% de la superficie oléicole mondiale (deuxième après l'Espagne), correspondant à 6% du nombre total de pieds d'olivier à l'échelle mondiale (septième rang après l'Espagne, l'Italie, la Grèce, la Turquie, le Maroc et la Syrie). Adaptés aux conditions édaphiques (les caractéristiques du sol) et climatiques de la Tunisie, les oliviers à huile s'étendent sur la totalité des terres agricoles et occupent actuellement 1611,2 mille hectares représentant près de 79% de la superficie arboricole totale de la Tunisie et 33,7% des terres labourables (Karray, 2002). Cette culture constitue dans la plupart des régions arides et semi-arides la composante principale des systèmes de culture qui y sont développés et joue un rôle économique, social et environnemental incontestable. Les oliviers à huiles sont principalement concentrés dans les régions du Centre (Karray, 2002).

1.3. Composition de l'olive

L'olive est une drupe. Sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat. Le contenu de l'olive est composé du noyau (17,3%-23%*m*), d'amandon (2%-5,5%*m*), d'épicarpe (2%-2,5%*m*) et de la pulpe (71,5%-80,5%*m*) (Nefzaoui, 1984) (figure 1.1).

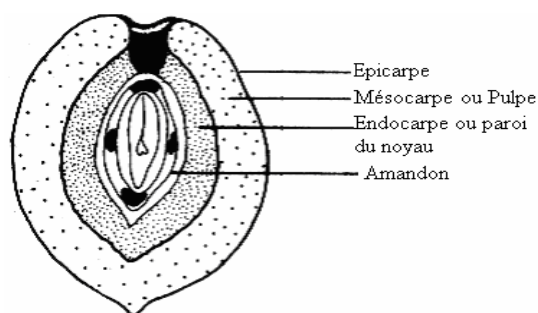


Figure 1.1. Composition de l'olive (Nefzaoui, 1984)

1.4. Principe d'extraction d'une huilerie

Pour connaître les différents sous produits oléicoles, on doit comprendre les différents procédés d'extraction d'huile d'olives. En effet, il existe aujourd'hui, en Tunisie, trois types d'huileries.

1.4.1. Procédé classique ou traditionnel

Dans les unités d'extraction classique (traditionnelle), le processus d'extraction d'huile consiste aux différentes étapes suivantes :

- **Broyage** : Il est réalisé par des meules en pierre de granit, qui tournent dans un bac dont le sol est également en pierre. Ce broyage est réalisé manuellement ou par l'intermédiaire d'un animal. Cette étape permet donc d'obtenir une pâte qui contient de la matière solide (débris de noyaux, d'épiderme, de parois cellulaires, etc.) et des fluides (huile et eau de végétation, c'est-à-dire l'eau contenue dans les cellules de l'olive).
- **Séparation des phases** : La pâte produite est mise sur des scourtins (des disques en fibres végétales). Ensuite, une extraction de l'huile est réalisée par une pression. Le pressage génère un sous-produit solide appelée grignons d'olives. Ces grignons d'olives sont les résidus solides récupérés à la suite de la première pression ou centrifugation. Ils sont constitués par les résidus de la peau, de la pulpe, l'amandon et les fragments des noyaux d'olives.
- Une séparation par décantation des phases liquides (huile et eau de végétation) est effectuée. Cette séparation se fait à l'air libre dans des bacs en ciment, en faïence ou en argile. Un sous-produit liquide a été généré à la fin de cette étape, appelé les margines. C'est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile par sédimentation après le pressage ou centrifugation. Ce liquide a une odeur agréable mais un goût amer. Cet effluent relativement riche en matières organiques constitue un facteur de pollution qui crée un problème réel à l'industrie oléicole.

1.4.2. Procédé discontinu ou système à super presse

Les olives réceptionnées dans les huileries traditionnelles passent directement par les étapes suivantes :

- **Broyage** : il est réalisé par des meules. Les meules utilisées pour le broyage sont légèrement décentrées par rapport à l'axe de rotation, ce qui accentue la possibilité d'écrasement des olives.
 - **Malaxage** : cette étape permet de libérer le maximum d'huile. Des raclettes ramènent en permanence la pâte sous les meules qui jouent alors le rôle de malaxieuses. La pâte est obtenue au bout d'une demi-heure environ.
 - **Séparation des phases** : la pâte est alors placée en couche de 2 cm d'épaisseur environ sur des disques en fibre de nylon (les scourtins), eux-mêmes empilés les uns sur les autres
-

autour d'un pivot central (appelé aiguille) monté sur un petit chariot. L'ensemble est placé sur un piston de presse hydraulique qui permet de faire subir à la pâte une pression de l'ordre de 100 kg.cm^{-2} . La phase liquide s'écoule dans un bac. Les grignons restent sur les scourtins. Cette opération dure environ 45 minutes. Ensuite, chaque scourtin est débarrassé de ses grignons en le tapant comme lors du nettoyage d'un tapis.

- **Décantation** : l'huile, ayant une densité inférieure à celle de l'eau (0,92), remonte à la surface. Il s'agit de la décantation naturelle. Cependant cette méthode n'est presque plus utilisée, en raison de sa lenteur et de la difficulté pour bien séparer l'huile de l'eau au voisinage de l'interface entre les deux fluides. Ce sont des centrifugeuses verticales à assiettes qui permettent aujourd'hui de séparer l'huile d'olive des margines.

La figure 1.2 présente un schéma simplifié du système d'extraction classique et du procédé d'extraction par super presse.

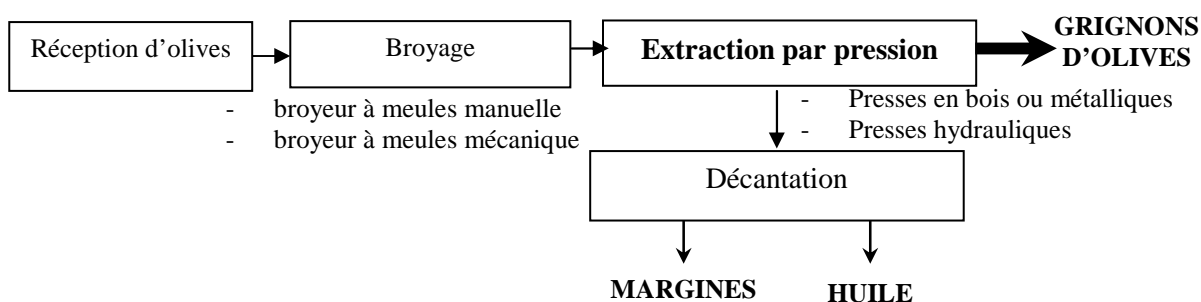


Figure 1.2. Systèmes d'extraction par presses classiques et par super presse

1.4.3. Procédé continu

Il existe deux types du procédé d'extraction continu : système par centrifugation à trois phases et système par centrifugation à deux phases.

- *Système d'extraction par centrifugation à trois phases*

Les olives, une fois réceptionnées, subissent des traitements préliminaires tels que l'effeuillage, l'épierrage (enlèvement des pierres) et le lavage afin d'avoir de l'huile de bonne qualité.

- **Broyage** : il est réalisé par des broyeurs mécaniques à disques ou à marteaux. Ces broyeurs peuvent travailler en continu, la pâte étant obtenue presque instantanément.
- **Malaxage** : la pâte est versée dans un bac en inox modérément fluidifiée avec l'eau tiède, dans lequel tourne une spirale ou une vis sans fin, également en inox.

- Séparation des phases : elle consiste à séparer la partie solide (grignons) de la partie fluide (margines). La pâte malaxée est injectée par une pompe dans une centrifugeuse dont l'axe est horizontal (décanteur horizontal).
- Décantation : on utilise des centrifugeuses verticales à assiettes qui permettent de séparer l'huile d'olive des margines (Afidol, 2007). Ce procédé d'extraction est illustré dans la figure 1.3.

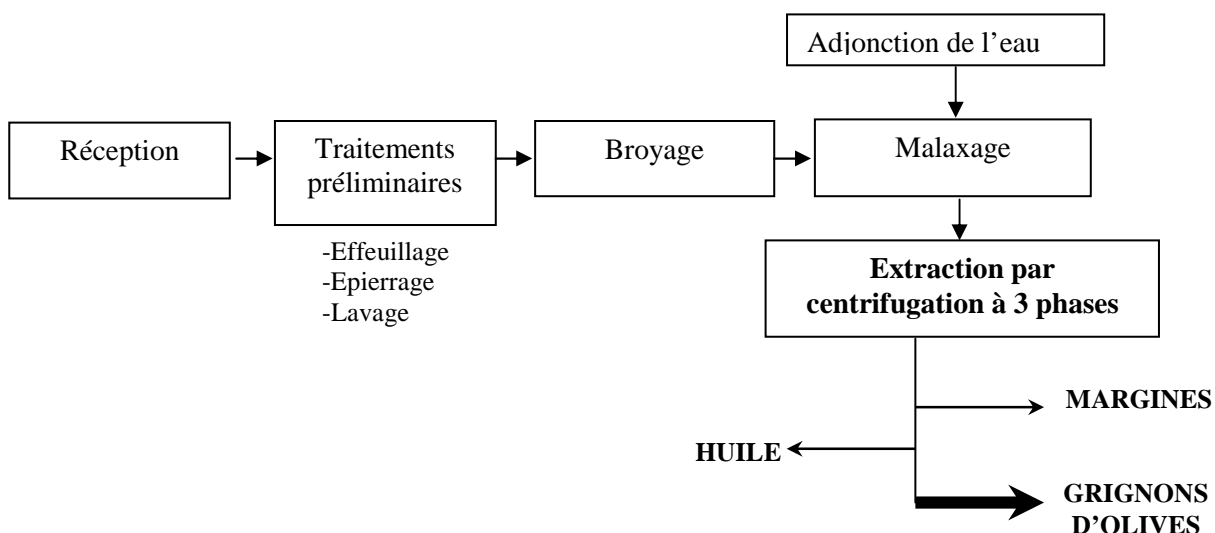


Figure 1.3. Système d'extraction par centrifugation à trois phases

- Système d'extraction par centrifugation à deux phases

Les olives subissent les mêmes étapes d'effeuillage, d'épierrage, de lavage et de broyage, de malaxage et de décantation que celles du système précédent à trois phases. Cependant, ce présent procédé d'extraction d'huile d'olive fonctionne avec un nouveau décanteur avec centrifugation à deux phases (huile et grignons d'olives humides) qui ne nécessite pas l'adjonction d'eau pour la séparation des phases huileuses et solides contenant des grignons et les margines.

Ce décanteur à deux phases permet l'obtention de rendements en huile légèrement plus élevés que ceux obtenus par le décanteur conventionnel à trois phases et le système de presse. En outre, il ne procède pas à l'augmentation du volume des margines.

La figure 1.4 présente les différentes étapes d'extraction d'huile d'olive par le système continu à deux phases.

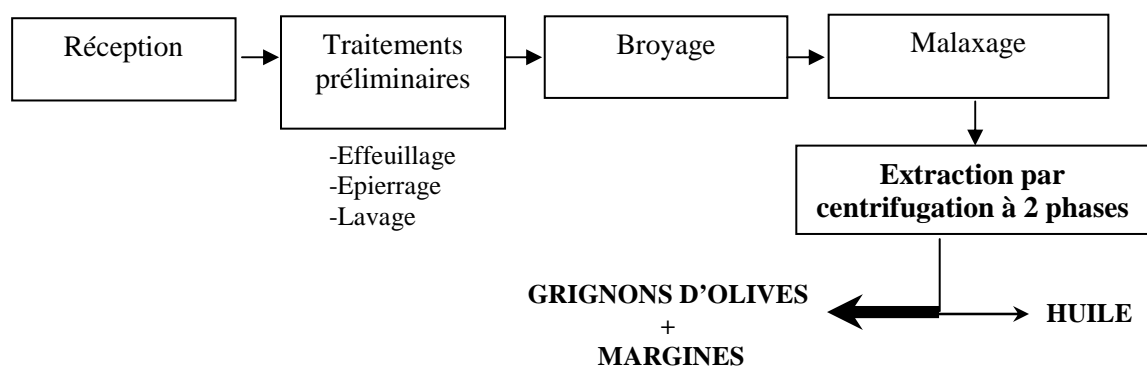


Figure 1.4. Système d'extraction par centrifugation à deux phases

1.5. Composition chimique des sous-produits oléicoles

1.5.1 Composition chimique de grignons d'olives

La composition chimique de grignons varie en fonction des variétés d'olives triturées (Nefzaoui, 1984). Le tableau 1.1 donne une indication sur cette composition.

Tableau 1.1. Composition chimique indicative de grignons d'olives (Nefzaoui, 1984).

Matière Sèche (MS)	Matières Minérales (MM)	Matières Azotées Totales (MAT)	Cellulose brute (CB)	Matières Grasses (MG)
75-80%	3-5%	5-10%	35-50%	8-15%

Plus simplement, on peut considérer que le grignon est composé par une fraction riche en lignine (voir annexe 1) provenant des fragments de noyaux, et l'autre renfermant principalement des glucides, comme la cellulose et l'hémicellulose (voir annexe 1) et, dans une moindre mesure, des protéines et de l'huile résiduelle qui dépend de la technique d'extraction (Nefzaoui, 1984).

Le tableau 1.2 montre que la lignine représente entre le tiers et la moitié de la masse des grignons d'olives.

Tableau 1.2. La composition de grignons d'olives en hémicellulose, cellulose et lignine dans la littérature

Auteurs	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Lignine (%)
Demirbas, 2004	23,6	24	48,4
Jauhiainen <i>et al.</i> , 2005	44		45
Garcia-Ibanez <i>et al.</i> , 2006	21,5	24,3	38

1.5.2. Composition chimique des margines

La composition chimique des margines est assez variable. Elle dépend de nombreux facteurs tels que la variété et la maturité des olives, les conditions édaphiques (les caractéristiques du sol) et climatiques, la méthode de culture et en particulier le mode d'extraction de l'huile (Paraskeva et Diamadopoulons, 2006).

Les margines ont une couleur brune à brune-rougeâtre, d'aspect trouble. Ces effluents ont une forte charge saline (des sels de potassium (17,10 g/l) et des phosphates) et sont acides (pH de 4,5 à 5), riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables. Ces eaux sont caractérisées par une conductivité de l'ordre de 10 mS.cm⁻¹ due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium. La demande chimique en oxygène (DCO) peut varier de 50 à 220 g. L⁻¹. Le tableau 1.3 présente un exemple de composition physico-chimique des margines utilisés par Mekki *et al.* (2008).

Tableau 1.3. Composition physico-chimique indicative des margines (Mekki *et al.*, 2008)

Paramètres	pH	Densité	Conductivité électrique (mS.cm ⁻¹)	Humidité (%)	DCO (g. L ⁻¹)	Matière Organique (%)	Carbone organique Total (g. L ⁻¹)	Phénol (g. L ⁻¹)	Matière Minérale (g. L ⁻¹)
Margines	5,0	1,04	10,50	94,00	120,00	92,42	36,60	3,07	15,80

1.6. Différentes filières de valorisation des grignons d'olives

Les données de la littérature qui décrivent toutes les possibilités de valorisation des grignons sont nombreuses, la figure 1.5 reprend toutes ces filières

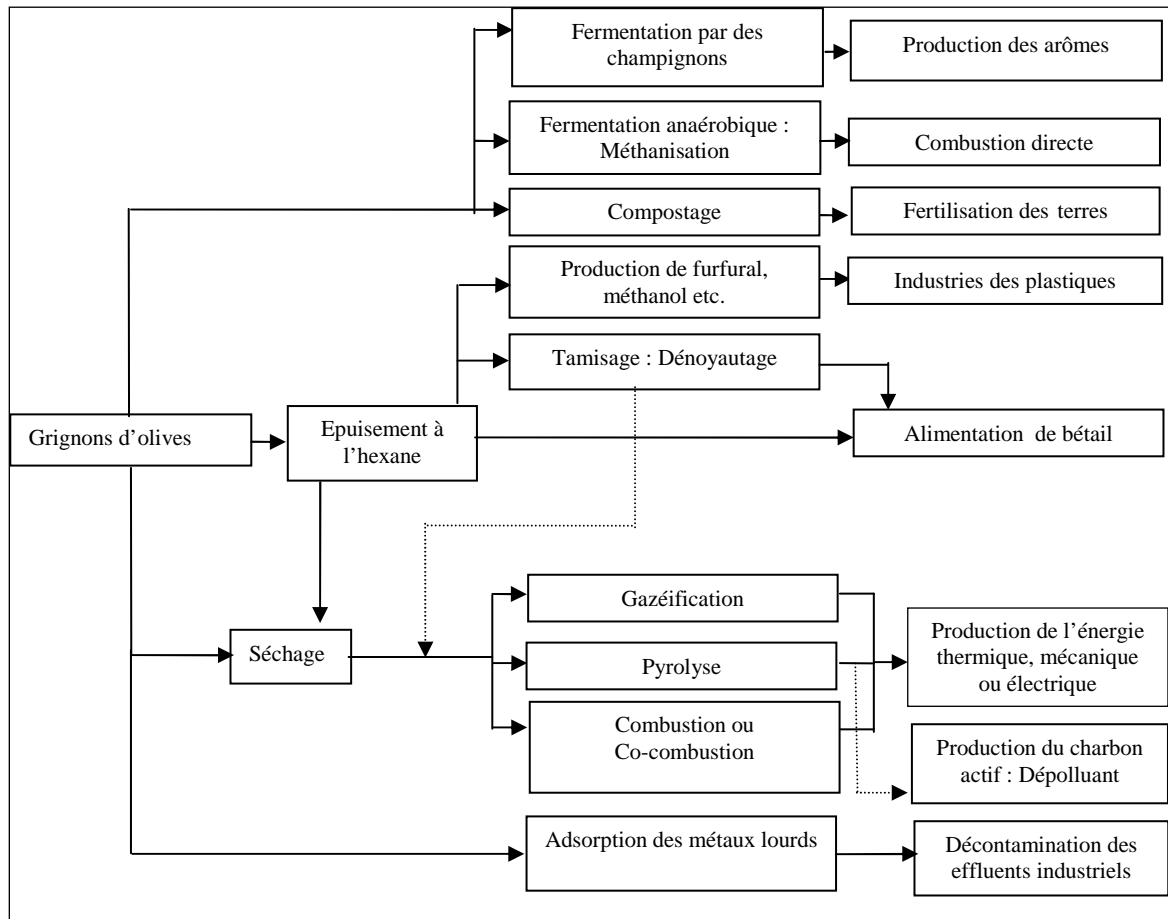


Figure 1.5. Différentes filières de valorisation des grignons d'olives

La première étape de valorisation des grignons bruts, quand ils ne sont pas destinés à la fermentation, est l'extraction de l'huile résiduelle par solvant. Cette technique permet la récupération d'au moins 6% d'huile alimentaire appelée souvent « huile de grignons » (Yacoub, 1997).

Les grignons épuisés constituent, entre autre une matière première pour la production du furfural. En effet, les débris de coques sont assez riches en pentosanes (hydrates de carbone complexes) qui, par hydrolyse, engendrent des pentoses et après dessiccation du furfural. La même réaction produit du méthanol et de l'acide acétique (Yacoub, 1997).

Dans le domaine agricole, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisant, après avoir subi une prédécomposition ou un compostage pour faciliter sa dégradation et éliminer ses effets phytotoxiques (Nefzaoui, 1984). Par ailleurs, l'analyse de la composition de cendres issus de la combustion des grignons d'olives permet de les utiliser comme un fertilisant (Topal *et al.*, 2003).

Mieux encore, ce sous-produit de l'industrie oléicole peut être utilisé en tant qu'aliment pour bétail. Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux), sont de conservation facile et ont une

meilleure valeur alimentaire. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de disette (Nefzoui, 1984).

La fermentation des grignons d'olives en milieu solide par des champignons thermophiles et filamenteux produit une panoplie de composés d'arômes d'intérêt dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et même pharmaceutique (Kademi *et al.*, 2003). Tandis que la fermentation anaérobique des lisiers de vaches avec des grignons d'olives produit du méthane à 57 - 65% du biogaz produit. Ce méthane est utilisé comme une source d'énergie pour le chauffage de l'eau (direct) et en production de l'électricité à usage domestique (indirect) (Hammad *et al.*, 1999).

La biosorption des métaux lourds et de phénols par les grignons d'olives est une technologie alternative dans le traitement des eaux usées et de la margine (Martinez-Garcia *et al.*, 2006, Stasinakis *et al.*, 2008). Cette technique remplace les méthodes conventionnelles qui sont très chères et peu efficaces. Pagnanelli *et al.*, (2002) a conclu que les grignons d'olives ont une capacité élevée de rétention de plusieurs métaux à savoir, le cadmium, le plomb, le zinc, etc.

Cela dit, la valorisation thermique des grignons d'olives constitue l'alternative la plus pertinente pour la réduction de ces sous-produits oléicoles. En effet, des procédés thermiques convertissent ces grignons en énergie utilisable sous différentes formes. Les trois principales conversions thermo-chimiques des grignons d'olives couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse, et à la gazéification.

En Tunisie, la majeure quantité des grignons d'olives passent par un traitement au solvant afin de récupérer l'huile résiduelle. D'autres filières de valorisation des grignons d'olives sont l'alimentation de bétail et l'utilisation comme combustible dans les huileries (chauffer l'eau).

1.7. Différentes filières de valorisation des margines

Plusieurs traitements de dépollution des margines ont été testés pour faire face à leur impact environnemental. La figure 1.6 présente les principales voies de valorisation des margines.

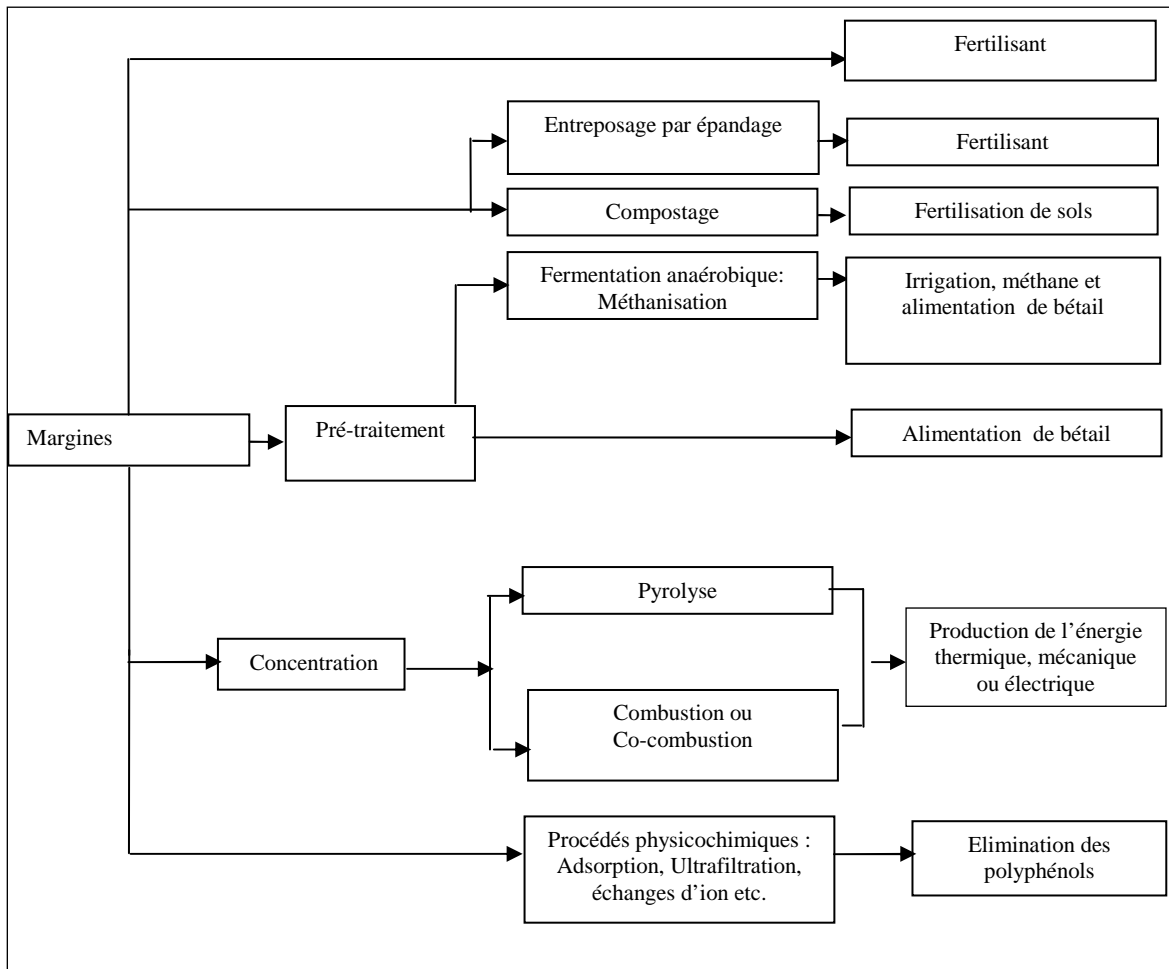


Figure 1.6. Différentes filières de valorisation des margines

Les solutions proposées varient du simple entreposage par épandage dans des bassins à des procédés de valorisation plus ou moins compliqués.

L'entreposage par épandage dans des bassins à l'air libre est la solution la moins coûteuse et la plus facile à réaliser. Par contre, elle présente des inconvénients. En effet l'évaporation est difficile à cause de la couche huileuse qui se forme en surface. L'infiltration des polluants vers le sous-sol et vers la nappe phréatique est à prendre en compte car les concentrations en certains éléments présents dans les margines dépassent les normes de rejet en milieu naturel (Paraskeva et Diamadopoulos, 2006).

L'utilisation des margines comme fertilisant pour les sols et les cultures est une pratique courante qui permet de résoudre partiellement le problème de l'élimination de ces effluents liquides. Comme les margines sont très riches en matières organiques et en nutriments, les sols arides peuvent bénéficier de cette utilisation, notamment les pays producteurs de l'huile d'olive qui se situent dans les régions arides et semi arides (Morisot and Tournier, 1986; Saviozzi *et al.*, 1993 ; Riffaldi *et al.*, 1993 ; Paraskeva et Diamadopoulos, 2006).

La valorisation agricole des margines par compostage a pour but essentiel de fixer les éléments fertilisants sur un substrat carboné au cours d'un processus aérobie, pour les restituer au sol en fonction des besoins des plantes. L'apport de compost peut s'effectuer en fonction d'un calendrier agricole traditionnel; dans cette solution les éléments fertilisants sont mieux intégrés dans le complexe humique et sont mis progressivement à la disposition de la plante par la biodégradation de la matière organique; de ce fait ils sont moins susceptibles de migrer en grosse quantité vers la nappe.

Plusieurs techniques de traitement des margines par voie anaérobie peuvent être améliorées pour permettre la valorisation des sous-produits de traitement. L'effet antioxydant des polyphénols reste le facteur limitant pour ces procédés de valorisation. Une étape de prétraitement est nécessaire afin d'extraire les composés phénoliques (Hamdi, 1996; Sabbeh *et al.*, 2004). Par ce procédé, les margines peuvent donc être revalorisées en eau d'irrigation (eau traitée), en biogaz et en biomasse riche en protéine valorisable en aliment de bétail. En outre, des traitements physico-chimiques ont été proposés : on cite la l'adsorption, l'ultrafiltration, la floculation/la clarification, l'échange d'ions, etc. (Kapellakis *et al.*, 2008).

Par ailleurs, le traitement thermique de ce type de déchet semble une solution pertinente pour l'environnement. Un intérêt particulier est porté par la suite à la voie de valorisation thermique des grignons d'olives et des margines ainsi qu'à l'utilisation des déchets solides comme biosorbant des métaux lourds.

En Tunisie, une grande quantité de margines est entreposée dans des bassins à l'air libre. Ce procédé permet l'obtention après une certaine période d'une matière organique propre à l'utilisation comme fertilisant par évaporation naturelle. Une station pilote de traitement biologique au Centre International des Technologies de l'Environnement (CITET) a été développée avec une capacité de 100 à 1000 L par jour des margines. Les résultats obtenus montrent que ce traitement permet une réduction de 20% de la charge polluante des margines. Par ce procédé, les margines peuvent donc être revalorisées en eau d'irrigation (eau traitée), en biogaz et en biomasse riche en protéine valorisable en aliment de bétail.

1.8. Les réglementations environnementales

Les quantités importantes de margines et de grignons d'olives ont amené les autorités compétentes à réfléchir sur les moyens d'assurer une meilleure exploitation de ces résidus connus pour leur apport en minéraux et en matières organiques, mais aussi pour leur taux très élevé de salinité et d'acidité.

Dans la législation Tunisienne, le rejet de ces déchets « précieux » (à forte valeur ajoutée) dans la nature est interdit afin d'éviter des problèmes environnementaux. D'après le Décret n°2000-2339 du 10 octobre 2000, ces déchets sont considérés comme déchets dangereux et la loi n°96-41 du 10 juin 1996 dans l'article 7 précise que les opérations de leur élimination par incinération ne doivent avoir lieu que dans des établissements autorisés conformément aux dispositions de la présente loi. Le tableau 1.4 confirme le caractère pollueur des margines (selon la norme NT106-02). D'autres lois sont en cours de préparation concernant l'émission de polluants lors de la combustion de la biomasse, et en particulier des grignons d'olives.

Tableau 1.4. La composition de margine comparée à la norme tunisienne (NT106-02)

Caractéristiques	margine	Norme de rejet en milieu naturel	Norme de rejet dans le réseau d'assainissement
Humidité	87,9	- ^a	- ^a
pH	5,5	6,5	6,5-9
Ω (mS.cm⁻¹)	18,6	- ^a	- ^a
DCO (mg.L⁻¹)	105000	90	1000
DBO₅ (mg.L⁻¹)	55000	30	400
Matière organique (mg.L⁻¹)	107000	- ^a	- ^a
Sucre réducteurs (mg.L⁻¹)	11400	- ^a	- ^a
Glucose (mg.L⁻¹)	3900	- ^a	- ^a
Phénol (mg.L⁻¹)	5800	0,002	1
Matière grasse (mg.L⁻¹)	4500	10	30
Matière minérale (mg.L⁻¹)	13700	- ^a	- ^a
Azote (mg.L⁻¹)	1400	1	100
Phosphate (mg.L⁻¹)	320	0,05	10
Potassium (mg.L⁻¹)	7500	50	50
Magnésium (mg.L⁻¹)	6500	200	300
Sodium (mg.L⁻¹)	1310	500	1000
Calcium (mg.L⁻¹)	710	500	- ^a
chlorures (mg.L⁻¹)	560	600	700

-^a: non déterminé

2. Valorisation thermique des sous produits oléicoles

2.1. Introduction

L'augmentation de la consommation d'énergie dans l'ensemble des secteurs économiques et la stabilisation des ressources en hydrocarbures aboutissent à un manque de 500000 tonnes équivalent pétrole en 2005. Ceci nécessite de faire appel à d'autres ressources de biomasse. La loi Tunisienne n° 2005-106 du 19 décembre 2005 a été votée pour tenter de rationaliser et promouvoir les énergies renouvelables. Ces dernières, à elles seules, ne pourront procurer, du moins à moyen terme, les besoins énergétiques indispensables en Tunisie. Aussi, pour répondre à cette demande d'énergie, les procédés de combustion, qui sont actuellement les plus utilisés pour les transports et pour l'industrie, le tertiaire ou le résidentiel, devront évoluer par étapes et être substantiellement améliorés. Ils devront se diversifier vis-à-vis du carburant en introduisant une part croissante de produits issus de la biomasse, du charbon et des déchets. Ils devront également accroître les rendements, diminuer les émissions de polluants et enfin tendre vers la combustion de l'hydrogène pur, ou mélangé avec des hydrocarbures dans un premier temps, pour réduire ainsi les émissions de CO₂.

Les grignons d'olives et les margines figurent parmi les biomasses qui présentent des problèmes environnementaux dans la plupart des pays méditerranéens. Ils représentent la majeure partie de la biomasse produite en Tunisie. Leur valorisation thermique est l'une des options à considérer dans le double but d'éliminer ces déchets d'une part et d'obtenir des sources d'énergie renouvelable d'autre part.

Trois voies thermochimiques permettent de produire de l'énergie à partir des grignons d'olives :

- La combustion de la biomasse en général correspond à son oxydation complète en présence d'air. Cette réaction fournit de la chaleur utilisée dans des procédés ou convertie en électricité.
 - La pyrolyse correspond à la décomposition thermique de la biomasse sous l'action de la chaleur et en l'absence d'agents oxydants. Elle permet d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz.
 - La gazéification est une transformation thermochimique d'un combustible solide (charbon, bois, paille, etc.) en présence de l'oxygène libre ou combiné (O₂, air, CO₂, vapeur d'eau, etc.) en un combustible gazeux (Van de Steene *et al.*, 2003).
-

Ce paragraphe est donc dédiée à la présentation du comportement des grignons d'olives et des margines lors de la valorisation thermique à différentes échelles.

2.2. Valorisation thermique à l'échelle laboratoire

Plusieurs techniques ont été utilisées afin d'étudier le comportement thermique ainsi que les effluents gazeux émis lors de différents procédés thermiques. On cite l'analyse thermogravimétrique, les fours conventionnels, les fours à lit fluidisés, etc.

2.2.1. Décomposition en atmosphère inerte

Le chauffage à une température modérée et sous une atmosphère inerte des grignons d'olives provoque différents phénomènes qui apparaissent pendant la montée en température. L'évolution typique de la masse d'un échantillon lors d'une pyrolyse lente réalisée en thermogravimétrie permet de visualiser et de découpler ces différents phénomènes. Nous pouvons distinguer plusieurs phases en fonction du niveau de température dans le réacteur, dont l'identification a été faite par Blanco Lopez *et al.* (2002) (figure 1.7). Ces auteurs ont étudié la pyrolyse des noyaux d'olives ayant une granulométrie entre 2 et 4mm à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous argon. Trois étapes successives se distinguent :

- Pour des températures $< 200^{\circ}\text{C}$: phase de séchage des noyaux d'olives au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée.

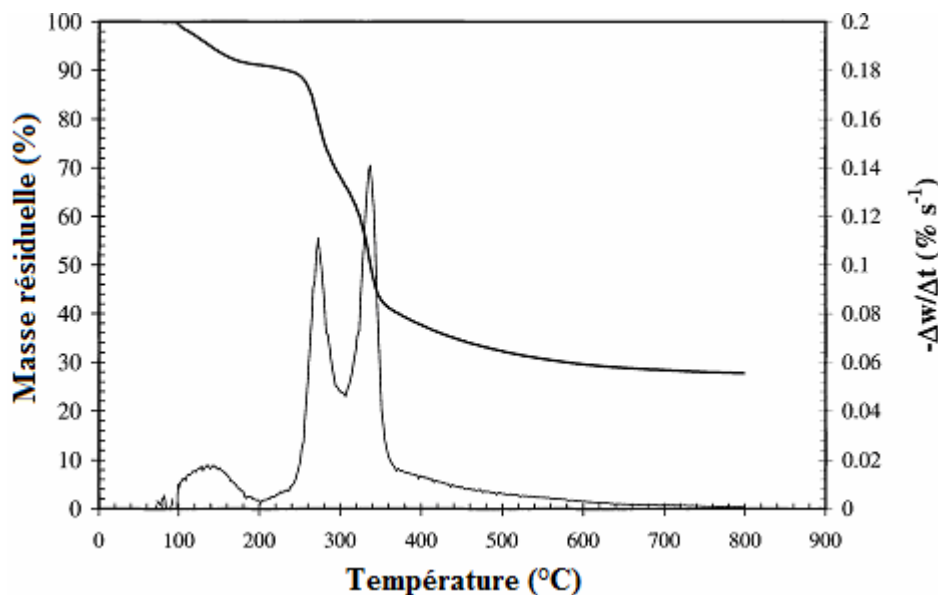


Figure 1.7. Courbe (TG) et courbe de vitesse de la perte en masse des noyaux d'olives ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $3\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, atmosphère : Argon) (Blanco Lopez *et al.* 2002).

- Entre 200 et 400°C, on constate la plus importante perte en masse. Dans ce domaine de température, deux processus de décompositions sont bien définis, avec des vitesses maximales de perte en masse respectives à 272°C et à 340°C. La première étape correspond à la dégradation de l'hémicellulose, la seconde étape concerne la décomposition thermique de la cellulose. Des résultats similaires ont été obtenus par Orfao *et al.* (1999). Ces chercheurs ont étudié le comportement thermique de différents composants de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) sous atmosphère inerte avec une rampe de 5°C. min⁻¹. Ils ont prouvé que la dégradation de cellulose commence à 225°C et atteint un maximum à 332°C. Par contre l'hémicellulose se décompose à des températures plus faibles 160°C. La vitesse maximale de perte en masse de ce composé a été observée à 281°C (Orfao *et al.*, 1999).

- Au dessus de 400°C une lente perte en masse est observée jusqu'à 720°C. Ce comportement correspond au lent processus de la décomposition de la lignine qui démarre à la même température de l'hémicellulose. Quant aux travaux d'Orfao *et al.*, (1999), ils ont montré que la lignine se dégradait à partir de 110°C.

D'après la figure 1.7 un résidu carboné représentant 30% de la masse initiale est obtenu à 800°C. Orfao *et al.* (1999) ont obtenu des résultats semblables pour la dégradation de la lignine toute seule (37,4%) à 900°C. Ils ont montré que la lignine est le principal composé responsable de la production du coke.

Blanco Lopez *et al.* (2002) ont analysé les différents produits émis lors de la dégradation thermique des noyaux d'olives. Des essais ont été effectués dans un four de type Gray-King, selon les normes ISO sous 5°C. min⁻¹ jusqu'à 600°C pendant 15 minutes. Les gaz identifiés par ces auteurs sont l'azote (N₂), l'oxygène (O₂), les oxydes du carbone (CO et CO₂) et les hydrocarbures légers (CH₄, C₂H₄ et C₂H₆). Des quantités faibles d'hydrogène ont été détectées à des températures supérieures à 500°C.

Les oxydes de carbone (CO et CO₂) sont les majeurs composés de cette pyrolyse. Les concentrations maximales ont été atteintes à 350°C. Le dioxyde de carbone représente une concentration volumique de 40% à 50% et le monoxyde du carbone correspond à 20%. Ceci est dû à la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose. Après 400°C, le dioxyde de carbone continue à se former, cette production peut être dédiée à la dégradation de la lignine. La figure 1.8 illustre l'évolution de la concentration de CO, de CO₂ et de H₂ au cours de la pyrolyse des noyaux d'olives (Blanco Lopez *et al.*, 2002).

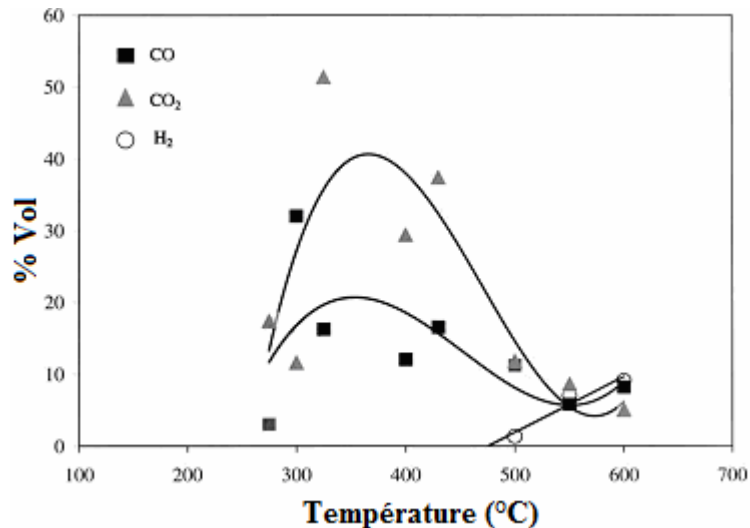


Figure 1.8. Les concentrations de CO, de CO₂ et de H₂ en fonction de la température (Blanco Lopez et al. 2002).

Les concentrations obtenues en hydrocarbures sont 15% de CH₄, 2% de C₂H₄ et de C₂H₆. Cette émission peut être attribuée à la dégradation de la lignine puisque la concentration de ces composés augmente avec l'augmentation de la température.

Les mêmes gaz trouvés lors de la pyrolyse des noyaux d'olives ont été détectés lors de la pyrolyse du bois et du riz (Blanco Lopez et al., 2002).

Plusieurs paramètres influent de manière significative la composition et la qualité des produits de la réaction. La température et la vitesse de chauffe des grignons d'olives dans le réacteur ont des effets combinés. La granulométrie et la teneur en eau des grignons d'olives peuvent affecter significativement la réaction de pyrolyse.

Jauhiainen et al. (2005) ont étudié l'effet de la température de pyrolyse sur les grignons d'olives épuisés ($d < 0.1\text{mm}$) dans un réacteur tubulaire horizontal. Les essais ont été effectués à différentes isothermes (750°C, 850°C, 950°C et 1050°C). Le tableau 1.5 donne les émissions obtenues des oxydes de carbone à différentes températures de pyrolyse.

Tableau 1.5. Quantités émises de CO₂ et de CO à différentes isothermes exprimées en g par 100 g des grignons secs

	750°C	850°C	950°C	1050°C
CO ₂	16,5	15,4	13,5	17,4
CO	14,4	12,9	9,4	15,5

Ils ont constaté que lors de la pyrolyse, il n'y a pas une tendance claire de l'émission des oxydes de carbone avec l'augmentation de la température d'isotherme et qu'elle peut être considérée constante.

A 750°C, la pyrolyse de ces grignons d'olives est lente et produit beaucoup de matières volatiles telles que des composés dérivés de benzène, naphthalène et anthracène. En fait, ils ont observé que l'augmentation de la température de la pyrolyse augmente l'émission de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), de l'éthyne et du méthane. En plus, ils ont constaté que la quantité du goudron augmente avec la température (Jauhainen *et al.*, 2005).

L'humidité a également une influence sur les procédés de transfert thermique lors de la pyrolyse du bois humide, car elle modifie la chaleur fournie ou consommée lors de la décomposition. Ceci peut provoquer une augmentation des réactions secondaires qui entraînent une augmentation de la production des liquides. Les réactions secondaires correspondent à la dégradation thermique des composés volatils produits lors de la première réaction de décomposition des macrocomposés ligno-cellulosiques (cellulose, hémicellulose et lignine) (Blanco-Lopez *et al.*, 2002).

Quant à l'influence de la rampe de température sur le comportement thermique de cette biomasse, Senneca (2007) a étudié la pyrolyse des grignons d'olives épuisés ($d < 0,3$ mm) à différentes taux de chauffe ($5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). La figure 1.9 présente le profil de cette biomasse sous différents taux de chauffe.

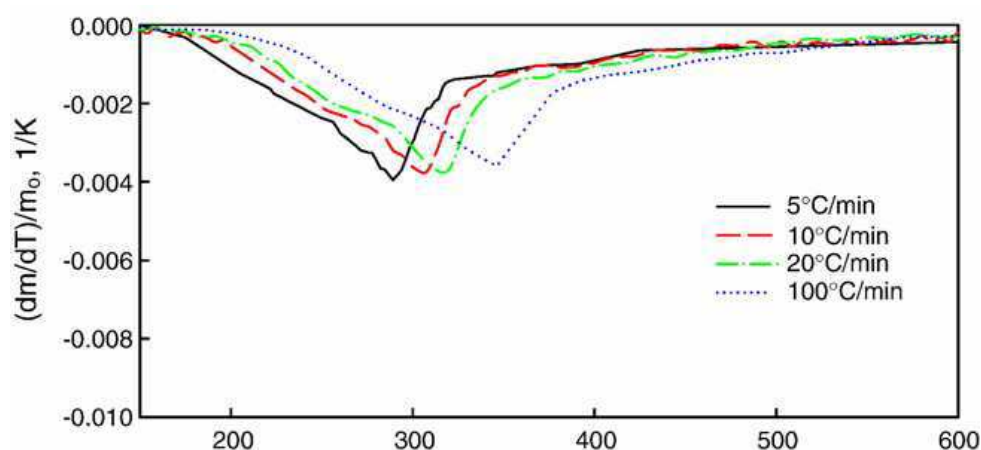


Figure 1.9. Vitesses de perte en masse des grignons d'olives lors de la pyrolyse sous différentes rampes de température (Senneca, 2007).

D'après les conditions de l'expérience, la pyrolyse démarre tôt à basses températures ($T < 200^{\circ}\text{C}$) et se termine à haute température ($T > 500^{\circ}\text{C}$). Les étapes de dévolatilisation des

polymères hémicellulose et cellulose ne sont pas bien séparées. La vitesse maximale est obtenue par une biomasse doit être plus riche en hémicellulose si l'on se réfère à l'étude d'Orfao *et al.* (1999).

Le char obtenu est de l'ordre de 35% pour les différentes rampes de température. Et par conséquent, une augmentation de la rampe de température décale le processus vers les plus hautes températures (Senneca, 2007). Ce phénomène était déjà connu et a été largement décrit dans la littérature pour d'autres types de biomasse (Kumar *et al.*, 2008). L'augmentation de la rampe ne permet pas une bonne stabilisation de la température au sein de l'échantillon. Le départ des matières volatiles est donc retardé.

Vitolo *et al.* (1999) ont effectué des essais de pyrolyse sur des margines séchées issues de procédé discontinu et de procédé continu avec un taux de chauffe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, par l'analyse thermogravimétrique. Le profil obtenu est tracé sur la figure 1.10.

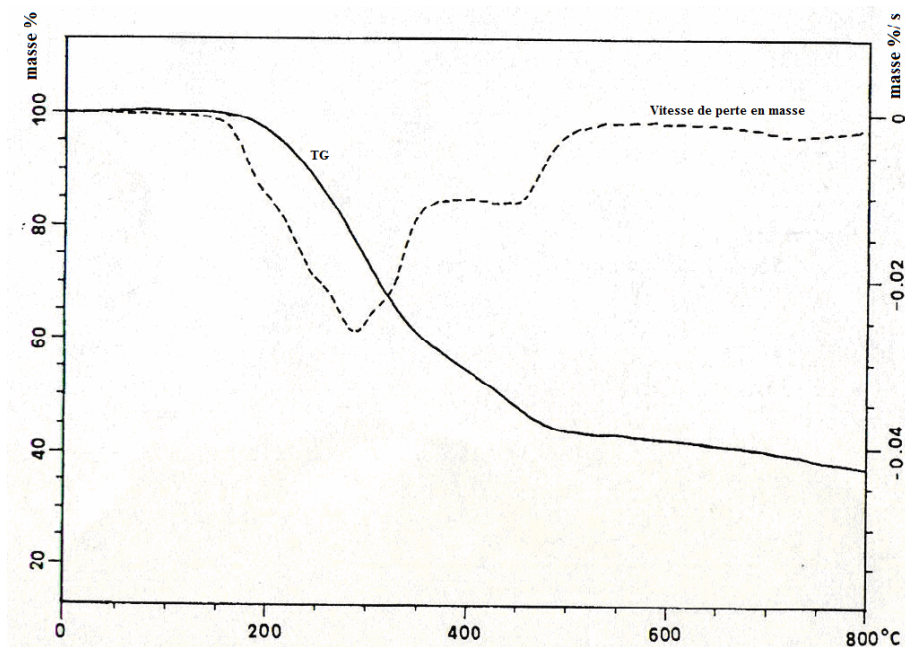


Figure 1.10. Thermogramme et courbe de vitesse de perte en masse des margines sous atmosphère inerte (Vitolo *et al.*, 1999).

Ils ont constaté que les deux types de margines ont eu le même profil pyrolytique. En fait, cette biomasse se dégrade selon deux étapes entre 200 et 550 °C sous atmosphère inerte : la première étape est rapide avec une vitesse maximale à 300 °C, la deuxième étape se caractérise par un épaulement. Après cette principale étape de pyrolyse, les pertes en masse continuent lentement jusqu'à l'obtention de 25% du résidu.

Pour mieux comprendre le comportement thermique des margines, Vitalo et al. (1999) ont menés des essais de pyrolyse dans un réacteur horizontal en quartz à 500°C afin de suivre les gaz incondensables. La figure 1.11 présente les différents gaz analysés dans cette étude.

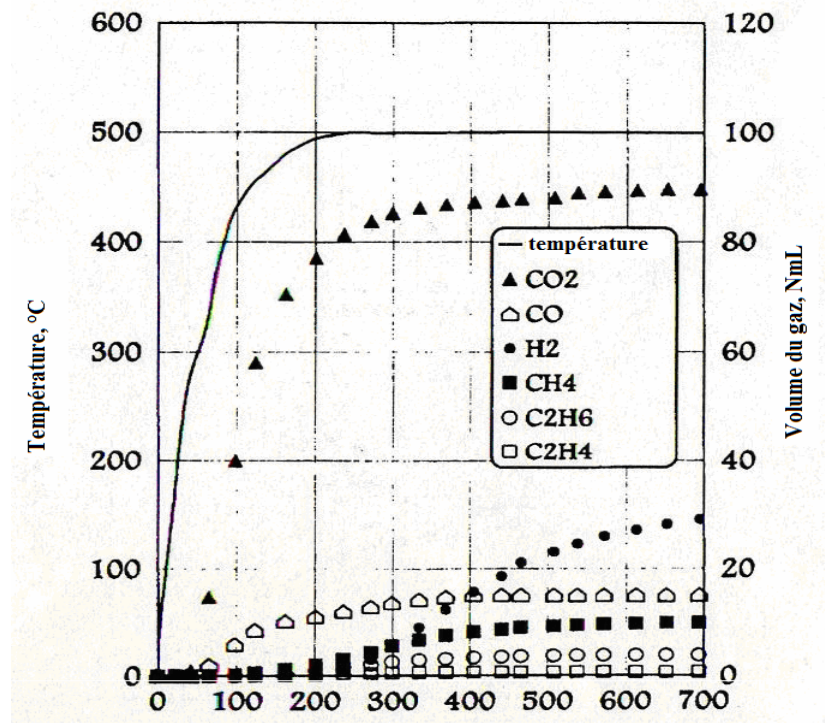


Figure 1.11. Volume du gaz produit en fonction de temps (Vitalo et al., 1999).

Les principaux gaz générés lors de la décomposition des margines sont le dioxyde de carbone, l'hydrogène, le monoxyde du carbone, le méthane et l'éthane. Le dioxyde de carbone (CO₂) est produit en grande quantité par rapport aux autres gaz. Ces proportions sont atteintes au bout de 1000 secondes à 500°C. Le CO et CO₂ sont émis rapidement avant même l'atteinte de 500°C. Les margines ont émis l'hydrogène (H₂) à des températures élevées. Par conséquent, en faisant référence au profil pyrolytique, la formation de dioxyde du carbone (CO₂) et de monoxyde du carbone (CO) peut être liée aux pics à 300°C et à 350°C pour les margines et les grignons d'olives respectivement, tandis que la formation de H₂ pourrait correspondre à l'épaule (margines). En comparant avec les grignons d'olives, les margines ont produit une quantité très élevée du gaz et du résidu carboné riche en C et en H. Les margines ont émis moins de CO et plus d'hydrogène par rapport aux grignons d'olives (Vitalo et al., 1999). Le tableau 1.6 compare les gaz émis par les grignons d'olives et les margines aux émissions de bois, de noix de coco et de la paille lors de la pyrolyse à 500°C.

Tableau 1.6. Composition des gaz produits lors de la dégradation thermique des grignons d'olives, des margines, de bois, déchets de noix de coco et de la paille à 500°C

Emissions	Pyrolyse des grignons d'olives bruts à une dimension $d < 0,6$ mm.	Pyrolyse des margines sèches	Pyrolyse de bois ($3 < d < 5$ mm)	Pyrolyse des déchets de noix de coco (petits fragments)	Pyrolyse de la paille ($d=10$ cm)
CO ₂	62,9%	58,6%	36,6%	42,2%	40,7%
CO	22,1%	9,9%	39,7%	35,0%	35,0%
H ₂	1,5%	22,0%	7,6%	5,4%	7,4%
CH ₄	11,1%	6,5%	12,8%	13,2%	11,8%
C ₂ H ₆	1,3%	2,6%	3,3%	4,2%	5,1%
C ₂ H ₄	1,1%	0,5%	de (C ₂ H _x)	de (C ₂ H _x)	de (C ₂ H _x)

Il est clair que les margines produisent la plus faible quantité de monoxyde de carbone suivi par les grignons d'olives. Cependant, ces derniers ont émis le plus de dioxyde de carbone en comparant avec les autres biomasses (Fagbemi *et al.*, 2001). D'après le tableau 1.6 les grignons d'olives et les margines se comportent comme une biomasse normale avec une diminution significative des émissions de monoxyde de carbone.

2.2.2. Dégradation en atmosphère oxydante

Vitolo *et al.* (1999) ont étudié l'oxydation thermique des grignons d'olives ($d < 0,6$ mm) sous air à $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Le profil obtenu est illustré sur la figure 1.12.

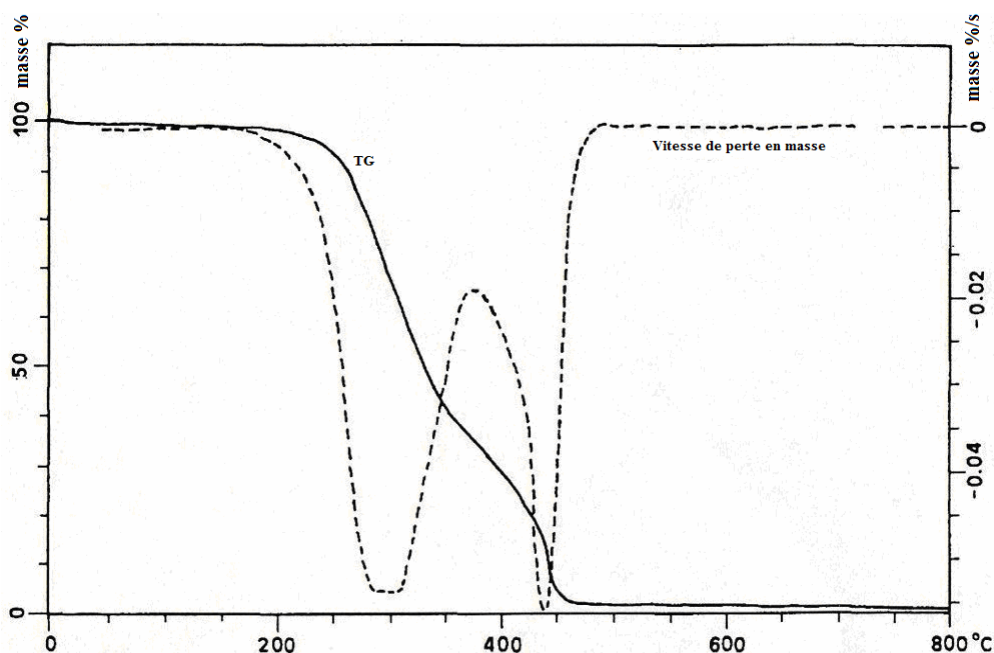


Figure 1.12. Le profil thermique des grignons d'olives lors de l'oxydation (Vitolo et al., 1999).

Ils ont observé que le profil thermique des grignons d'olives se divise en deux étapes distinctes : une première étape correspond au départ et à l'oxydation des matières volatiles et une seconde étape concerne l'oxydation du résidu carboné. Lors de cette dernière étape, ils ont noté une vitesse maximale de perte en masse à 450°C.

L'oxydation des différents déchets de l'industrie oléicole a été effectuée par Miranda *et al.* (2008) avec un taux de chauffe de 30°C.min⁻¹ par thermogravimétrie (Miranda *et al.*, 2008). La figure 1.13 présente la courbe de vitesse de perte de masse des margines concentrées (DTG) sous air.

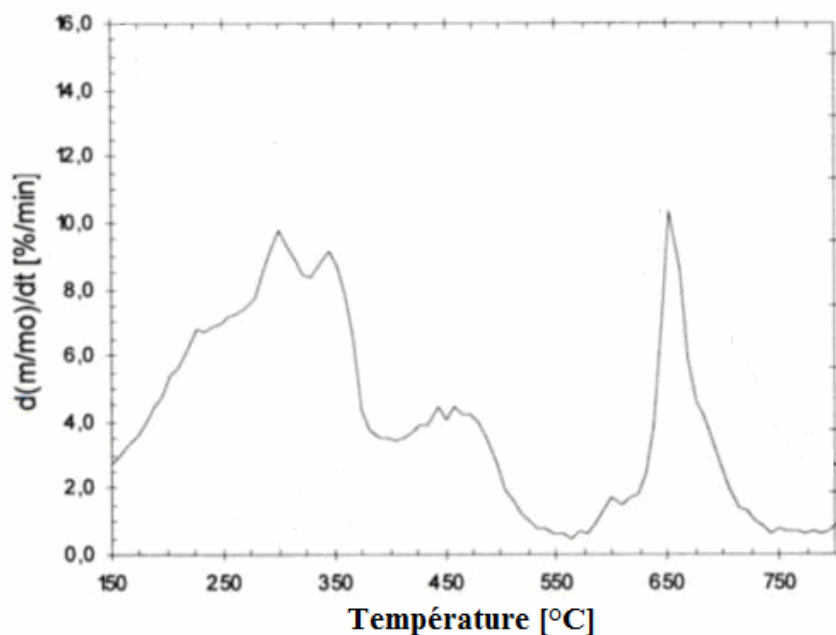


Figure 1.13. Le profil de la combustion des margines concentrées en fonction de la température (Miranda et al., 2008).

Il est clair que l'oxydation des margines concentrées s'effectue en trois étapes. La première étape s'effectue entre 150°C et 350°C et correspond au départ et l'oxydation des matières volatiles. Quant à la deuxième étape, elle se déroule entre 400 et 500°C à une vitesse de perte en masse plus ou moins constante. Les auteurs n'ont pas expliqué ce phénomène. A partir de 575°C, la vitesse augmente significativement en aboutissant à une vitesse maximale à 653°C, qui est dû à l'oxydation du résidu carboné. Des résultats semblables ont été obtenus par Vitolo *et al.* (1999), la vitesse maximale de l'oxydation de ce résidu a été observée à 600°C (Vitolo *et al.* 1999).

Miranda *et al.*, (2008) ont constaté que l'oxydation des margines commence plus tôt (161°C) que celle des noyaux d'olives (220°C) ou que celle des pulpes d'olives (183°C) ou que celle des résidus de grignons d'olives (181°C). Une température initiale faible (161°C) par rapport aux noyaux d'olives (220°C), aux pulpes d'olives (183°C) et aux résidus des grignons d'olives (181°C). La température finale de l'oxydation des margines sèches est 743°C, qui est une valeur très élevée par rapport à celles obtenues pour les autres déchets solides (noyaux d'olives, pulpes d'olives et résidus des grignons d'olives), 507°C, 503°C et 475°C, respectivement. Cet effet peut être attribué à la quantité élevée de la lignine dans les margines, qui augmente la quantité du résidu carboné et par conséquent la durée de la réaction. L'oxydation des margines aboutit à un taux de cendres important (18,82%). Ce phénomène est lié à la quantité importante de minéraux contenus initialement dans les

margines. Les noyaux d'olives produisent la plus faible teneur de cendres (0,56%) par rapport à celles des grignons d'olives (4,31%) et des margines (18,82).

2.2.3. Comparaison du comportement thermique de grignons d'olives sous différentes atmosphères

Jauhiainen *et al.*, (2004) ont suivi également par analyse thermogravimétrique le comportement de grignons d'olive épuisés dans une atmosphère inerte et dans deux atmosphères oxydantes. Les essais de pyrolyse ont été conduits sous une atmosphère d'hélium alors que les essais de pyrolyse oxydante ont été réalisés avec des ratios d'oxygène respectifs He:O₂= 4 :1 et He:O₂= 9 :1. Tous ces essais sont effectués à différents taux de chauffe (5, 10, 20°C.min⁻¹). Les comportements thermiques des grignons d'olives sous différentes atmosphères sont illustrés sur la figure 1.14.

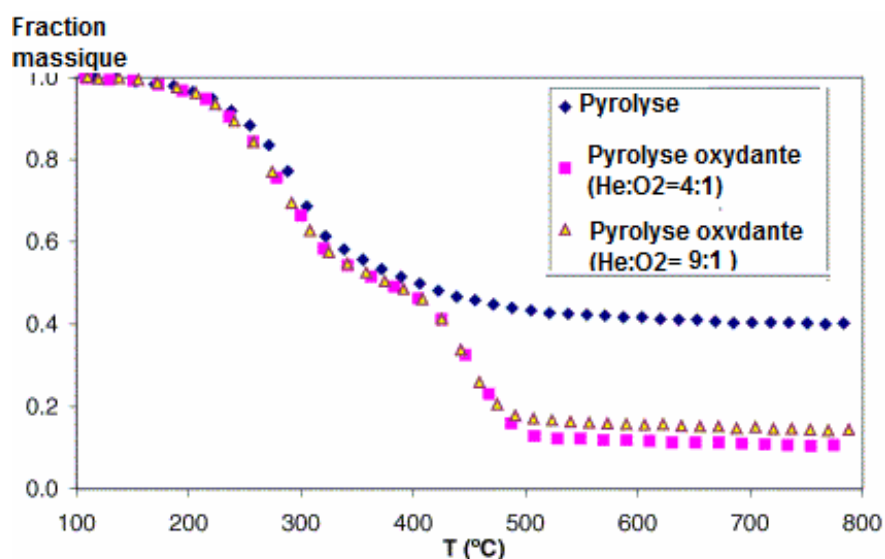


Figure 1.14. La perte en masse des grignons d'olives en fonction de la température sous différentes atmosphères à 5°C.min⁻¹ (Jauhiainen *et al.*, 2004).

Avec un taux de chauffage de 5°C.min⁻¹, la pyrolyse a lieu dans une gamme de température large, de 200 jusqu'à 800°C. Le taux de résidu à 800°C est de 40%. Dans une atmosphère riche ou pauvre en oxygène (10 ou 20 %O₂), le profil est divisé en deux étapes distinctes : la première étape coïncide avec la courbe de pyrolyse ce qui signifie que la première étape dans l'oxydation est une dévolatilisation des grignons. La deuxième étape correspond à l'oxydation du résidu carboné formé. La variation de masse lors cette phase de l'oxydation indique que la quantité de carbone fixe dans les grignons épuisés est de l'ordre de 25% de la masse sèche. Les auteurs ont montré pour les essais sous air que la première étape

de dévolatilisation s'achève à environ 300°C et que l'étape de l'oxydation du résidu carboné se termine proche de 800 °C, et ce à différents taux de chauffe.

2.3. Valorisation thermique à l'échelle pilote et industrielle

2.3.1. Installation pilotes

Abu-Qudais (1996) a étudié la combustion des grignons d'olives dans un réacteur à lit fluidisé à l'échelle pilote en Jordanie. Il a constaté une bonne uniformité de la température du lit indiquant un bon mélange entre les particules de fluidisation (sable) et les grignons d'olives ayant une taille moyenne de 0,53 mm. La température du lit varie en fonction du rapport air/grignons d'olives (4,31 ; 2,3 ; 3,5 ; 3,75) entre 775°C et 935°C. A de faibles vitesses d'air (23-40 cm. s⁻¹), ils ont trouvé une quantité élevée des grignons d'olives imbrulés. Cette étude a aussi montré que le rendement de combustion peut varier de 85% à 95% et très légèrement augmenter avec le débit d'air.

Au Royaume-Uni, Cliffe et Patumsawad (2001) ont étudié la co-combustion de déchets d'olives avec du charbon. Deux types de mélanges de déchets de la production d'huile d'olive /charbon ont été étudiés avec des pourcentages massiques de déchets de 10% et 20%. La combustion de ces mélanges est comparée à celle du charbon dans les mêmes conditions expérimentales. Ils ont utilisé un réacteur à lit fluidisé de puissance 10kW pour chercher la faisabilité de l'utilisation des déchets d'olives comme une source d'énergie. La température de combustion est fixée à 900°C. Dans ce travail, ils ont comparé le rendement de combustion et les émissions de monoxyde du carbone lors de la combustion de ces déchets.

Les déchets sont issus du procédé deux phases d'extraction de l'huile d'olive. Il s'agit de boues dont la teneur en eau est de 60%. Quelle que soit la valeur de l'excès d'air utilisée (compris entre 85% et 95%), les rendements de combustion obtenus sont toujours supérieurs pour le charbon que pour les mélanges. La forte teneur en eau retarde d'une part le phénomène de dévolatilisation mais aussi affecte le rendement

La figure 1.15 illustre une comparaison des émissions de monoxyde du carbone entre les déchets et le charbon pour différents excès d'air.

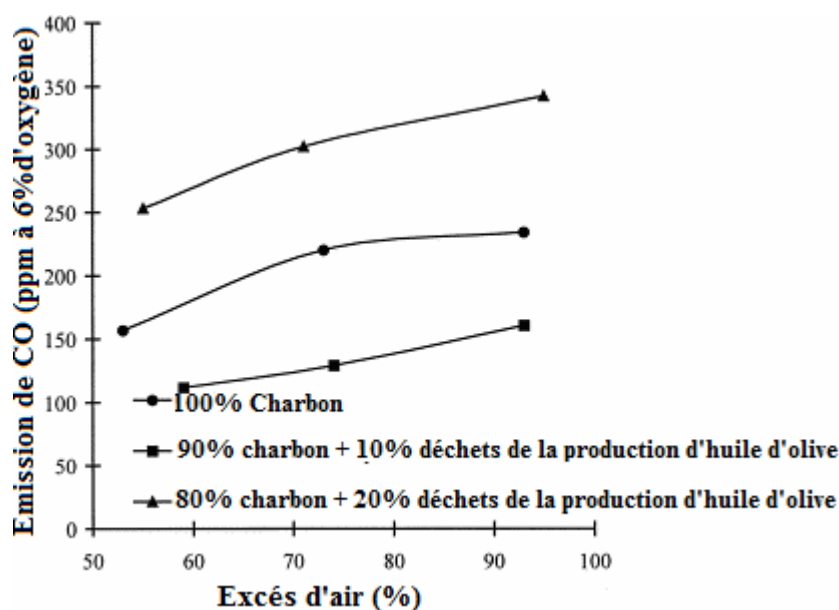


Figure 1.15. L'effet du pourcentage des déchets d'extraction d'huile d'olives sur l'émission de CO en fonction de l'excès d'air (Cliffe et Patumsawad, 2001).

Cliffe et Patumsawad (2001) ont noté que pour tous les essais les émissions de monoxyde de carbone sont comprises entre 100 ppm et 350 ppm. Pour le charbon et les mélanges charbon/déchets d'olives, l'émission de monoxyde du carbone augmente avec l'augmentation de l'excès d'air. Ceci est dû à une diminution de la température du lit.

Un mélange de 10-90% déchets d'olives-charbon a produit la plus faible émission de monoxyde du carbone (CO) par rapport à celle obtenue avec 100% de charbon. Les profils de température dans la colonne de fluidisation montrent qu'au dessus du lit de combustible, la température des gaz est légèrement plus grande en présence d'un mélange contenant 10% de déchets que dans le cas du charbon même lorsque la température du lit elle-même est plus basse. Les déchets d'olive sont très réactifs. Des études précédentes ont démontré que la vitesse maximale pouvait être atteinte dès 450°C (Vitolo *et al.*, 1999).

Par contre avec 20% de déchets dans le mélange, on obtient des valeurs très élevées en monoxyde de carbone. Les auteurs ont observé un abaissement significatif de la température des gaz au dessus du lit. La phase de séchage du mélange par l'évaporation de l'eau abaisse la température entraînant une diminution de la vitesse de combustion.

D'autres études ont montré que les grignons d'olive peuvent être mélangés avec du charbon pour la production d'énergie dans les industries à petite échelle par l'utilisation du lit fluidisé circulant, en Turquie. Une co-combustion des grignons d'olives avec de la lignite dans un réacteur à lit fluidisé circulant a été étudiée par Atimtay et Topal (2004) dans une

unité de puissance 90kW. Plusieurs essais ont été effectués avec différentes proportions de grignons d'olives ($d= 2,3$ mm) et de charbon ($d= 0,46$ mm), à savoir, 25%, 50% et 75% de grignons d'olives. Ces mélanges sont brûlés avec différents excès d'air ($1,25 \leq \lambda \leq 2,12$). La concentration des hydrocarbures obtenue lors de la combustion du charbon est de l'ordre de 304 mg.Nm^{-3} pour un excès d'air de 1,25. Cependant, cette concentration augmente à 2000 mg.Nm^{-3} pour la combustion de mélange contenant 75% de grignons et de 25% charbon avec le même excès d'air. Ceci est dû à la quantité élevée des matières volatiles de cette biomasse par rapport au charbon. Ils ont observé une diminution nette de ces hydrocarbures avec l'augmentation d'excès d'air pour le charbon et les mélanges charbon /grignons d'olives. La concentration la plus faible ($40\text{-}60 \text{ mg.Nm}^{-3}$) est obtenue à $\lambda= 1,50$.

De même, le charbon a émis 930 mg. Nm^{-3} de monoxyde de carbone alors que le mélange grignons/charbon (75% grignons/25% charbon) a produit 3000 mg.Nm^{-3} à $\lambda= 1,25$. La concentration de CO diminue rapidement en augmentant l'excès d'air et atteint une valeur minimale de 200 mg.Nm^{-3} à $\lambda= 1,5$ pour le charbon. Cependant, pour le mélange 75% de grignons et 25% de charbon, la concentration de CO diminue jusqu'à $\lambda= 1,5\text{-}1,6$.

Atimtay et Topal (2004) ont constaté que si λ est inférieur à 40-50%, des quantités considérables de CO et des hydrocarbures imbrûlés ont été formées. Les émissions de CO et des hydrocarbures du charbon sont faibles en comparant avec celles des mélanges grignons d'olives-charbon au même excès d'air et à la même température. La combustion du mélange de 50% de grignons et 50% de charbon a abouti à des émissions de monoxyde de carbone proche de 400 mg.Nm^{-3} (valeur limite de CO selon les normes européennes directive-2001/80/EC). Les concentrations optimales de CO et des hydrocarbures ont été observées à 50% d'excès d'air pour tous combustibles de cette étude (Atimtay et Topal, 2004).

La co-combustion des différents constituants de grignons d'olives issus du procédé de deux phases avec la margine concentrée a été examinée par Miranda *et al.* (2007), en Espagne. Ils ont utilisé un four conventionnel pilote à une température moyenne de 960°C qui permet l'introduction de deux types de combustibles (solide et semi solide). De bons résultats ont abouti à la combustion des noyaux d'olives seuls. Un rendement de 91% a été obtenu avec très faibles émissions d'imbrûlés (76 ppm de CO). Quant à la combustion de pulpes d'olive, celle-ci n'est pas bonne. La combustion de pulpe d'olives dans les mêmes conditions aboutit à l'émission de 3000 ppm de monoxyde de carbone.

L'introduction des margines dans le four a entraîné une augmentation de monoxyde de carbone. Les valeurs maximales obtenues sont 2000 ppm, 5000 ppm et 2500 ppm pour le mélange avec les noyaux d'olives, avec les pulpes et avec les résidus des grignons d'olives. Cette augmentation des émissions de CO est due principalement à l'humidité relative assez élevée de margines concentrées.

L'effet de l'addition des margines concentrées aux noyaux d'olives sur l'émission de monoxyde d'azote et sur la température en haut du four est présenté dans la figure 1.16.

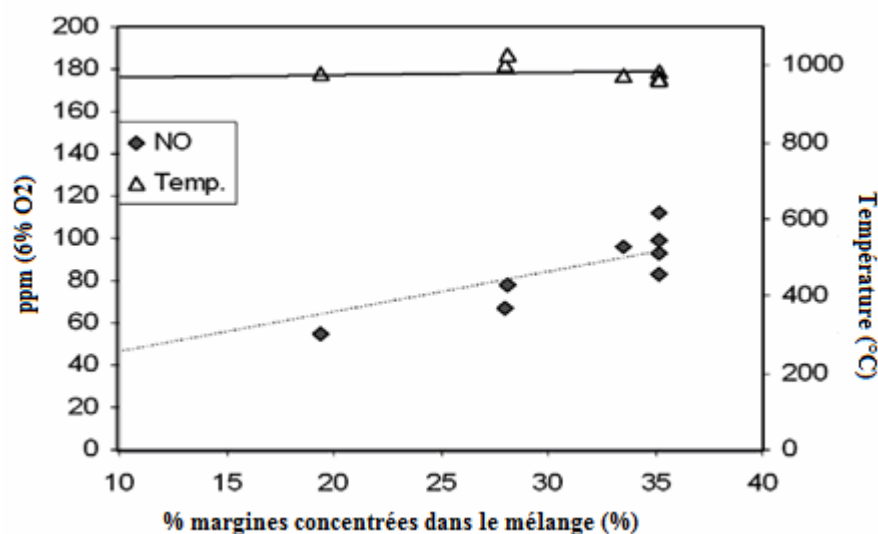


Figure 1.16. L'effet de pourcentage des margines concentrées sur l'émission de monoxyde d'azote et la température en haut de four sur la combustion des noyaux d'olives (Miranda et al., 2007).

Il est clair que le monoxyde d'azote augmente avec l'augmentation du pourcentage des margines introduits. Ceci peut être due, d'une part, à la quantité élevée d'azote initiale dans les margines et d'autre part, à la légère augmentation de température provoquée lors de l'augmentation des margines ajoutées dans le four.

La co-combustion des différentes fractions des grignons d'olives avec différentes concentrations de margines concentrées ont produit plusieurs effets négatifs comme l'augmentation de la quantité de monoxyde du carbone et l'émission de monoxyde d'azote. L'utilisation d'une seconde chambre de combustion serait une solution comme l'ont suggéré d'autres auteurs (Werther et Ogada, 1999).

2.3.2. Application en Tunisie

Masghouni et Elhassayri (2000) ont étudié la combustion des grignons d'olives épuisés ayant une taille $d < 3$ mm dans un four statique d'une briqueterie en Tunisie. La figure 1.17 présente le schéma de ce four.

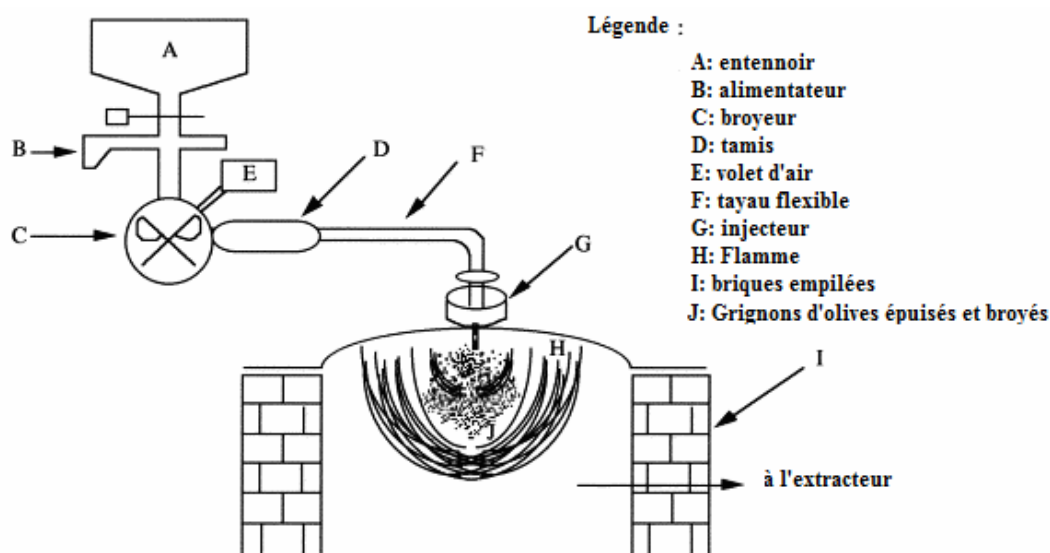


Figure 1.17. Schéma du four statique (Masghouni et Elhassayri, 2000).

La cuisson des briques et leurs qualités dépendent essentiellement du flux de la chaleur et particulièrement, de la température maximale du gaz émis. Masghouni et Elhassayri ont enregistré une température moyenne de $850 \pm 10^\circ\text{C}$ et le flux d'air est de l'ordre de 4 Nm^3 d'air/1 kg de biomasse (ce qui correspond à une valeur faible comparativement à des installations industrielles).

Cette industrie a utilisé les grignons d'olives épuisés par solvant en remplacement du combustible habituel (fuel) pendant un an. Elle a eu des avantages financiers considérables dans ce secteur industriel très compétitif. Une quantité de 1073 tonnes de grignons d'olives a été substituée à 407 tonnes du fuel lourd. Ainsi, cette substitution permet à la fois d'éliminer les frais de préchauffage du fuel lourd et de maintenance du système de pompage et les filtres.

Les auteurs ont conclu que cette combustion est moins polluante que celle du combustible lourd. La présence des particules solides, de noir de carbone, de monoxyde de carbone (25-130 ppm), et d'oxyde de soufre dans le gaz est négligeable.

En Tunisie, les grignons d'olives sont utilisés pour le chauffage de l'eau dans les chaudières des huileries. Ainsi, comme mentionné ci-dessus, ils sont exploités dans la cuisson

des briques et des ustensiles issus de poterie dans des fours conventionnels. Deux unités de production de briquettes, des granulés et de charbon à partir des grignons d'olives viennent de s'installer. Ces produits ont destiné aux marchés national et européen.

Une nouvelle installation thermique est en cours de s'installer à la région de Sfax pour la production de l'électricité à partir des grignons d'olives et les écorces d'amandes. Cette installation a comme but de générer 40 MW électrique (Trigui, 2008).

3. Biosorption des métaux lourds

3.1. Introduction

Face aux nombreuses techniques de traitement d'effluents industriels aqueux chargés en métaux lourds (précipitation, osmose inverse, procédés électrochimiques), les procédés qui utilisent des biomatériaux peuvent constituer une alternative potentiellement intéressante. Ceux-ci sont basés sur les propriétés de biomasses (résidus agricoles) à accumuler les métaux présents dans des eaux urbaines ou industrielles. Certains auteurs ont montré que les grignons d'olives ont une grande efficacité d'adsorption des métaux lourds. Les grignons d'olives sont constitués de nombreux groupes polyvalents fixes fonctionnels anioniques et cationiques (tels que des groupes carboxyliques, hydroxyle et méthoxy) (Veglio et Beolchini, 1997). Cette composition particulière permet aux déchets solides d'olives de capter les ions métalliques dans des solutions par différents mécanismes: la complexation, la chélation, l'adsorption physique, l'échange d'ions et l'interaction électrostatique (Veglio et Beolchini, 1997).

De nombreux auteurs ont étudié la biosorption des métaux lourds à l'aide des grignons d'olives traités (grignons d'olives épuisés par solvant ou lavés par l'eau) ou de grignons provenant de différents processus d'extraction de l'huile d'olive (Pagnanelli *et al.*, 2002; Martinez-Garcia *et al.*, 2006 ; Fiol *et al.*, 2006; Nuhoglu et Malkoc, 2009).

Dans ce paragraphe, il s'agit de présenter les mécanismes de biosorption ainsi que les moyens de régénération des métaux à partir des grignons contaminés.

3.2. Mécanismes de biosorption

Nous présentons dans ce qui suit différents travaux afin de comprendre les mécanismes de la biosorption par les grignons d'olives.

Blazquez *et al.* (2005) ont étudié la fixation de cadmium par les noyaux d'olives en faisant varier plusieurs paramètres (taille des particules, pH et temps de contact).

En effet, des essais ont été menés sur des noyaux d'olives bruts et des échantillons lavés par l'eau chaude (40°C). Pour étudier l'influence de taille des particules, ils ont broyé et ensuite tamisé les noyaux en différentes fractions ($d < 0,250$ mm, $0,250 \text{ mm} < d < 0,355$ mm, $0,355 \text{ mm} < d < 0,500$ mm, $0,500 \text{ mm} < d < 0,710$ mm, $0,710 < d < 1,00$ mm, $1,00 \text{ mm} < d < 4,00$ mm).

Les échantillons (0,5g) de chaque taille choisie sont mis en suspension dans une solution de Cd^{2+} (50 mL) avec une concentration initiale de 10 mg. L^{-1} . Le pH de la solution est alors ajusté à l'aide d'une solution de soude et d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1N). Le mélange a été agité à 700 tours par minute pendant 60 minutes, à température ambiante. Ensuite, la solution est mise dans une centrifugeuse pendant 10 minutes. Après filtration du surnageant, la concentration en Cd^{2+} adsorbée est déterminée par spectrophotométrie d'adsorption atomique. La figure 1.18 illustre le pourcentage de capture du cadmium par les différentes fractions de noyaux d'olives.

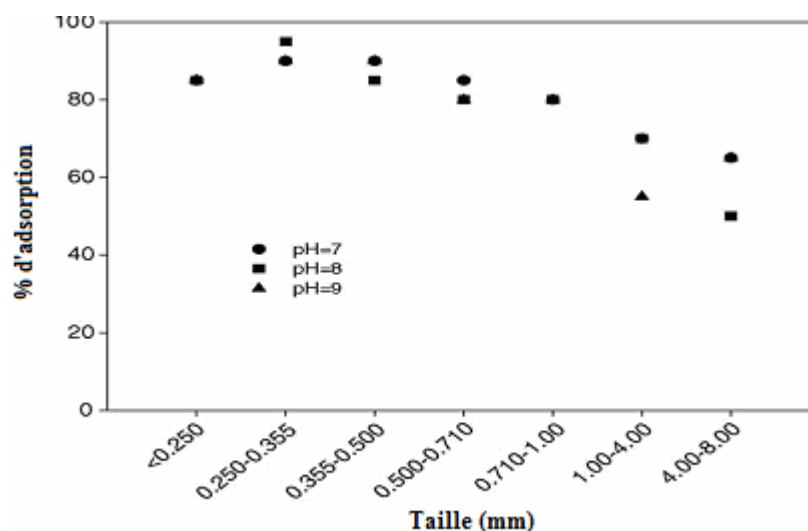


Figure 1.18. Le pourcentage de capture du cadmium en fonction de la taille des noyaux d'olives (Blazquez et al., 2005).

Ils ont trouvé que le pourcentage de biosorption diminue avec l'augmentation de la taille des particules de 95% ($0,250-0,355 \text{ mm}$) jusqu'à 70% pour les particules ayant une taille comprise entre 1 et 4 mm à $\text{pH} = 9$. En outre, les noyaux bruts ($4 < d < 8 \text{ mm}$) présentent un pourcentage de sorption de cadmium inférieur à 50%.

On peut en déduire que la taille optimale des particules induisant le rendement le plus élevé se situe dans un intervalle de 0,25 mm à 1 mm pour des expériences réalisées à température ambiante.

Cette étude met en avant le rôle du pH dans le phénomène de biosorption des métaux par les biosorbants. Ce qui conduit à penser que les protons éventuellement présents en solution entrent en compétition avec les métaux pour être adsorbés par les grignons d'olives. Le pH influence aussi l'ionisation des groupements fonctionnels de l'adsorbant (grignons d'olives) et la spéciation chimique des ions métalliques dans la solution (Fiol *et al.* 2006).

Les travaux de Fiol *et al.* ont été menés sur la fixation de différents métaux (Cu, Ni, Pb et Cd) par les noyaux d'olives. Les échantillons utilisés (0,2 g), ayant une granulométrie variant entre 0,75 et 1,5 mm, ont été mis en contact dans 15 mL de solution métallique. Les noyaux ont été lavés trois fois à l'eau bouillante et trois fois à l'eau froide et ensuite séchés. Différents domaines du pH sont appliqués de 1,5 jusqu'à 6 pour le cuivre et le plomb et de 2 à 7,5 pour le nickel et le cadmium. Des solutions de NaOH et de HCl à 0,1 mol.L⁻¹ ont été utilisées pour l'ajustement du pH. Le pH influe sur la solubilité des sels. Il faut s'assurer de travailler dans les conditions de pH qui favorisent la solubilité des sels utilisés pour la réalisation de ces expériences. Dans ces essais, les concentrations initiales sont 1,0×10⁻⁴ mol. L⁻¹ pour Cd²⁺, 2,3×10⁻⁴ mol L⁻¹ pour Pb²⁺ et 1,5×10⁻⁴ mol L⁻¹ pour Cu²⁺ et Ni²⁺. Chaque mélange a été agité à 30 tours par minutes pendant 60 min et à température ambiante.

La figure 1.19 présente l'effet du pH sur le pourcentage de capture du métal (Fiol *et al.*, 2006).

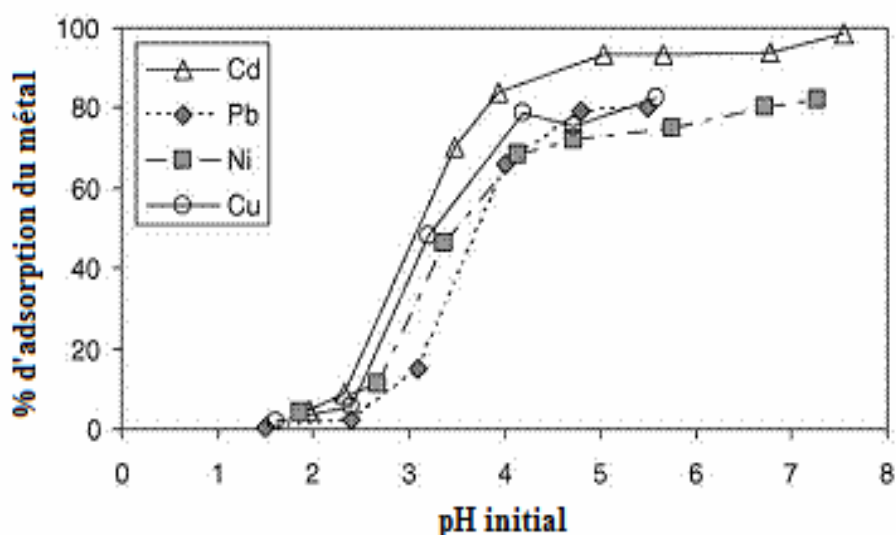


Figure 1. 19. Effet du pH sur le pourcentage de biosorption de cuivre, de nickel, de plomb et de cadmium (Fiol *et al.*, 2006).

Fiol *et al.* (2006) ont trouvé que la biosorption des métaux augmente avec l'augmentation du pH de la solution initiale. Pour des pH acides compris entre 1,5 et 2,5, on n'observe quasiment pas de biosorption quelque soit le métal étudié. En revanche, pour des solutions dont le pH initial est situé entre 4 et 7, le pourcentage de sorption des métaux augmente considérablement, allant jusqu'à 85% pour les ions Cd^{2+} . Au delà de 5 unités pH, la biosorption est maximale pour tous les métaux et ne varie plus. L'ion Cd^{2+} présente la plus forte capacité à s'adsorber sur les noyaux d'olives. Les ions Ni^{2+} se fixent moins facilement sur la matrice organique.

Pagnanelli *et al.* (2002) ont étudié la biosorption de cadmium, de cuivre, de plomb, de mercure et de zinc par des grignons d'olives prétraités. Pour ce faire, ils ont préparé des grignons d'olives lavés deux fois par l'eau distillée ou par de l'hexane. Ces échantillons ont été séchés, broyés et stockés dans des récipients fermés. La taille de ces particules varie de 0,045 mm jusqu'à 2 mm. D'après le diagramme de distribution de la taille, la majorité des échantillons ayant une dimension des particules entre 0,5 mm et 1 mm représente 39 %. Des essais de biosorption des grignons d'olives (10 g.L^{-1}) en batch ont été conduits à différent pH (4 et 5), à température ambiante et pendant une heure. La figure 1. 20 représente l'effet du pH sur la biosorption de cuivre par des grignons d'olives lavés à l'eau ou à l'hexane.

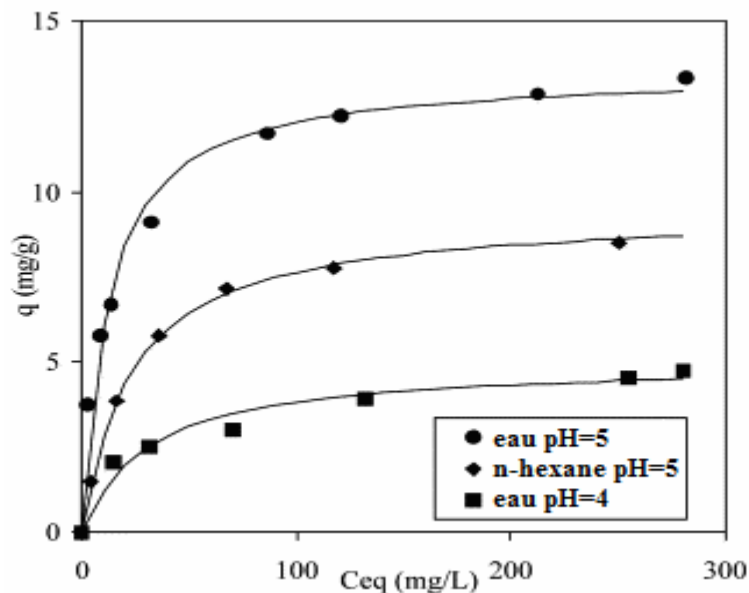


Figure 1.20. Effet du pH sur la biosorption du cuivre par les grignons d'olives prétraités à l'eau et à l'hexane (Pagnanelli *et al.*, 2002).

Ces auteurs ont constaté que la capacité de biosorption du cuivre par les grignons d'olives lavés par l'eau distillée augmente avec l'augmentation de pH de 4 à 5. L'effet du pH sur cette

dernière biomasse peut être attribué non seulement à la compétition entre les cations Cu^{2+} et H_3O^+ pour les sites actifs dans le mécanisme d'échange d'ions mais surtout aux propriétés de complexation des formes dissociées de groupes hydroxyles et carboxyliques issus des grignons d'olives.

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié par Nuhoglu et Malkoc (2009). Ils ont travaillé sur la biosorption du nickel par des grignons d'olives lavés ayant une taille comprise entre 0,15 mm et 0,25 mm. Des essais ont été effectués à différentes vitesses d'agitation (180, 360 et 480 tours par minutes). La vitesse d'agitation influence la biosorption. Une augmentation de la vitesse d'agitation favorise le transfert de matière (des éléments métalliques) en solution. En effet, quand la vitesse augmente de 180 à 480 tours par minute, le pourcentage de capture des ions du Ni^{2+} augmente de 61,3% à 81,2% et la capacité de biosorption augmente de 6,13 à 8,12 mg.g^{-1} (Nuhoglu et Malkoc, 2009).

Egalement, l'influence de la concentration initiale a été étudiée par plusieurs auteurs. Malkoc *et al.* (2006) ont étudié l'adsorption du chrome à différentes concentrations par des grignons d'olives et à différentes températures. Les essais ont été effectués sur des grignons d'olives lavés à l'eau distillée plusieurs fois et séchés par la suite à température ambiante.

La matrice adsorbante (0,15–0,25mm) a été mise en agitation avec différentes concentrations du chrome (50 à 200 mg.L^{-1}) sous 360 tours par min pendant 180 min. Après filtration, la concentration résiduelle du chrome dans la solution est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Ce protocole est répété à différentes températures (25°C, 45°C et 60°C). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.7.

Tableau 1.7. Les capacités d'adsorption à l'équilibre et les rendements d'adsorption à différentes concentrations initiales et températures

C ₀ (mg. L ⁻¹)	25°C		45°C		60°C	
	q (mg.g ⁻¹)	% adsorption	q (mg .g ⁻¹)	% adsorption	q (mg.g ⁻¹)	% adsorption
50	6,10	61,00	8,17	81,74	10,00	100,0
100	10,34	51,70	10,88	54,40	12,92	64,60
150	10,80	36,00	12,53	41,77	14,46	48,20
200	12,15	30,37	13,02	32,55	16,49	41,22

D'après le tableau 1.7, à 25°C, quand la concentration initiale du Cr⁶⁺ augmente de 50 à 200 mg.L⁻¹ le pourcentage du chrome dans la solution diminue de 61% à 30,37% et la capacité d'adsorption des grignons d'olives augmente de 6,1 à 12,15 mg. g⁻¹. Il est clair qu'à 25°C et à une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹, la concentration résiduelle des ions du Chrome est de l'ordre de 19,7 mg. L⁻¹, alors qu'à 60°C tout le chrome a été capturé par les grignons. L'augmentation de la capacité d'absorption des grignons d'olives avec l'augmentation de la concentration des ions du Chrome est due à la grande disponibilité des ions du Cr⁶⁺ dans la solution, pour l'adsorption. En outre, une concentration initiale élevée de chrome augmente la différence de potentiel d'échange pour surmonter les résistances de transfert de masse d'ions métalliques entre les phases aqueuses et solides qui résultent de plus forte probabilité de collision entre les ions du Cr⁶⁺ et les adsorbants.

L'augmentation de capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale peut être due à une plus grande interaction entre les ions métalliques et l'adsorbant. Les grignons d'olives offrent un nombre fini de surface des sites de liaison.

En outre, l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due à l'élévation de l'énergie cinétique des particules d'adsorbants et à une augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption. Ces sites peuvent aussi conduire à l'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la température.

Le temps de contact est un paramètre très important dans un processus de biosorption. Blazquez *et al.* (2005), ont mené des expériences à cette fin. Différents temps de contact de 15 à 360 min ont été utilisés sous un pH naturel de la solution. Ils ont maintenu les conditions expérimentales précédemment cités.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.21.

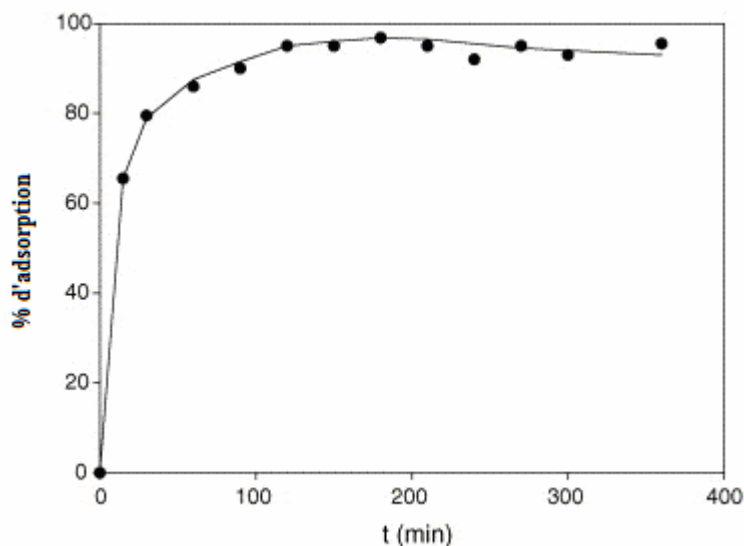


Figure 1.21. Effet de temps du contact sur le pourcentage d'adsorption de cadmium (Blazquez *et al.*, 2005).

Le processus se produit rapidement. Un rendement de 65% est atteint en 15 min. En 20 min, il atteint 80%. La valeur maximale est obtenue à l'issue de 120 min. Ceci suggère que la liaison des ions cadmium aux sites actifs se produit de préférence sur la surface solide, sans diffusion significative d'ions vers l'intérieur de la particule.

3.2.1. Les isothermes d'adsorption

La biosorption est souvent un processus décrit en termes d'isothermes. Ces dernières représentent la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité adsorbée à une température constante. Les isothermes sont souvent employées pour établir la capacité maximale d'absorption des métaux sur des absorbants.

Plusieurs isothermes d'absorption, sont à l'origine utilisées pour l'adsorption de gaz, et ont été facilement adoptées pour corréler les équilibres de biosorption dans le cas des métaux lourds sur les biomasses. Les modèles les plus connus sont ceux de Freundlich, Langmuir, Redlich-Paterson et l'équation de Sips. Deux modèles d'adsorption sont les plus largement décrits dans la littérature : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Ils permettent de

comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant (le grignon d'olives) et l'élément adsorbé (le métal).

3.2.1.1. Isothermes de Langmuir

La représentation linéaire de l'équation de l'isotherme de Langmuir est:

- Equation thermodynamique de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{\max} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \text{ ou } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b \times q_{\max} \times C_e} \quad (1.1)$$

Où q_e est la quantité du métal adsorbé par unité de masse de grignons d'olives à l'équilibre (mol. g⁻¹ ou mg. g⁻¹), q_{\max} est la quantité maximale d'adsorption par unité de masse des grignons d'olives (mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹), C_e est la concentration d'équilibre du métal dans la solution (mol. L⁻¹) et b est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'absorption (L.mg⁻¹ ou L.mol⁻¹) par la relation (1.2) :

$$b = b_0 e^{(-\Delta H / RT)} \quad (1.2)$$

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses ci-dessous (Febrianto *et al.*, 2009):

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de grignons d'olives.
- Chacun de ces sites peut adsorber un seul métal; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par les grignons d'olives.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les métaux en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

Al-Anber et Matouq (2008) ont utilisé le modèle de Langmuir afin de comprendre le mécanisme de biosorption du cadmium par les grignons d'olives. Des essais ont été menés sur des grignons préalablement lavés plusieurs fois par de l'eau distillée chaude et par de l'eau froide. Ensuite, ils ont été séchés à 100°C pendant 24 h. Une solution de cadmium à 100 mg. L⁻¹ (pH = 6) a été ajoutée aux 0,05g, 0,1g, 0,2g et 0,3g des grignons d'olives (0,1 mm). Ce mélange a été mis en agitation dans un agitateur thermostaté pendant 24 h avec une vitesse de 100 tours par minute. Les expériences ont été réalisées sur trois isothermes de température 28°C, 35°C et 45°C.

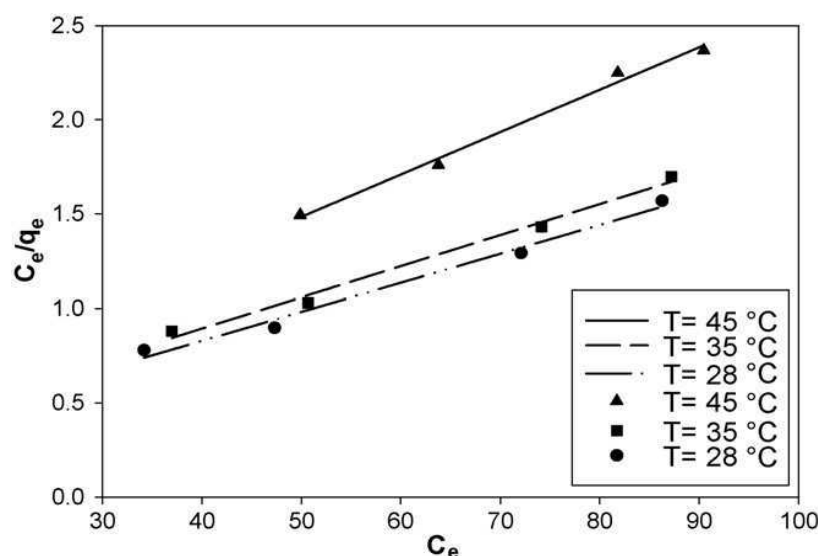


Figure 1.22. Isothermes linéarisés de Langmuir de l'adsorption du Cadmium par les grignons d'olives à différentes températures (Al-Anber et Matouq, 2008).

La figure 1.22 présente la forme linéaire des isothermes de Langmuir (C_e/q_e) en fonction de C_e , à 28°C, à 35°C et à 45°C. Les valeurs obtenues de q_{max} et de b sont reportés dans le tableau 1.8.

Tableau 1.8. Paramètres de Langmuir (q_{max} et b) et les coefficients de régression (R^2)

Température	b (L. mg^{-1})	q_{max} (mg. g^{-1})	R^2
28°C	0,07	65,36	0,98
35°C	0,07	60,60	0,99
45°C	0,06	44,44	0,99

Les résultats expérimentaux conviennent avec le modèle de Langmuir. La figure 1.21 montre un très bon positionnement des points expérimentaux sur la droite de régression. Les coefficients R^2 sont très proches de 1. La capacité d'adsorption maximale q_{max} diminue de 65,36 $mg. g^{-1}$ à 44,44 $mg. g^{-1}$ avec l'augmentation de la température de 28°C à 45°C. Ils ont observé aussi que le coefficient d'adsorption, b , diminue également de 0,0710 L. mg^{-1} à 0,06281 L. mg^{-1} en augmentant la température de 28°C à 45°C. Ils ont conclu que les ions de cadmium sont favorablement adsorbés par les grignons d'olives à des basses températures et que cette adsorption est un processus exothermique. En comparant avec d'autres adsorbants, ces auteurs ont montré que les grignons d'olives ont une grande affinité d'adsorption de cadmium par rapport à la paille d'arachide (42,71 $mg. g^{-1}$), à la lignite (40,25 $mg. g^{-1}$) et à la bentonite activé (16,5 $mg. g^{-1}$) à l'exception des déchets de canne à sucre (149,93 $mg. g^{-1}$).

3.2.1.1. Isothermes de Freundlich

- Equation empirique de Freundlich:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n_F} \quad (1.3)$$

Où K et $1/n_F$ sont des constantes empiriques indicatives de la capacité de l'adsorption et de l'intensité de biosorption, respectivement.

q_e est la quantité du métal adsorbé par unité de masse de grignons d'olives à l'équilibre (mol. g^{-1} ou mg. g^{-1}), C_e est la concentration d'équilibre du métal dans la solution (mol. L^{-1})

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique (1.4), soit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \times \ln C_e \quad (1.4)$$

Cette équation empirique à deux paramètres K_F et $1/n_F$ (coefficients de Freundlich), tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés. D'une manière générale, une adsorption favorable tend à avoir la constante de Freundlich, n_F , entre 1 et 10 (Febrianto *et al.*, 2009).

Al-Anber et Matouq (2008) ont appliqué aussi le modèle de Freundlich aux résultats expérimentaux de l'adsorption de cadmium par les grignons d'olives. La figure 1.23 donne les différentes droites obtenues à 28°C, à 35°C et à 45°C selon le modèle de Freundlich.

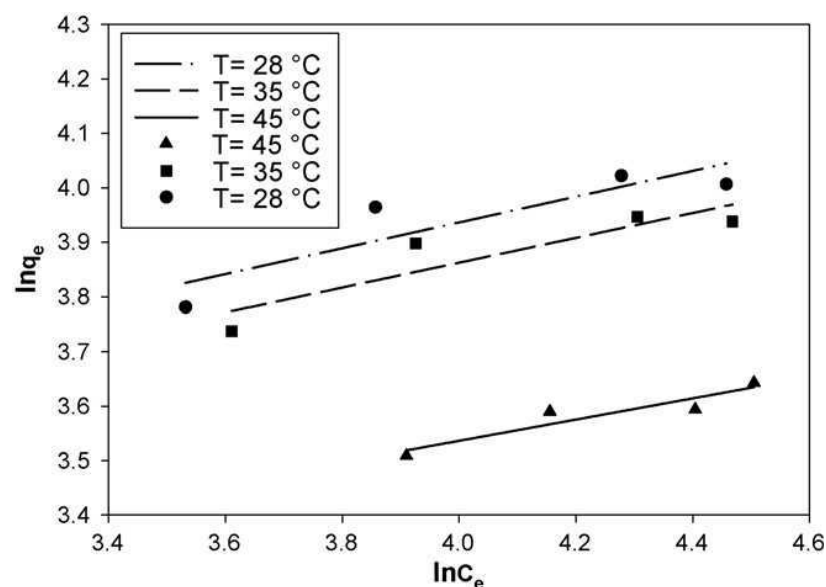


Figure 1.23. Isothermes linéarisés de Freundlich de l'adsorption du Cadmium par les grignons d'olives à différentes températures (Al-Anber et Matouq, 2008).

Les valeurs obtenues de K_F et n_F sont représentés dans le tableau 1.9.

Tableau 1.9. Les constantes de Freundlich (Al-Anber et Matouq, 2008).

Température	$1/n_F$	K_F	R^2
28°C	0,23	19,87	0,79
35°C	0,22	19,11	0,81
45°C	0,19	15,74	0,87

Il est clair que les valeurs de K_F ont été diminuées de 19,9 à 15,7 avec l'augmentation de température de la solution de 28°C à 45°C. Cette diminution confirme que le processus d'adsorption est exothermique, puisque K_F diminue quand la température augmente. Les valeurs de $1/n_F$ sont inférieures à l'unité pour toutes les températures 28°C, 35°C et 45°C. Ces valeurs montrent que les grignons d'olives ont une bonne affinité d'adsorption des ions cadmium.

En comparant les valeurs des coefficients de régression obtenus à partir du modèle de Langmuir avec celles du modèle de Freundlich, ils ont observé que le modèle Langmuir est meilleur que celui de Freundlich puisque le premier modèle a un fort coefficient de corrélation (0,99). Et par conséquent une seule couche des ions de cadmium peut être adsorbée à la surface des grignons d'olives.

3.2.2. Les modèles cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques d'adsorption ont été établis pour décrire la cinétique d'adsorption et l'étape cinétiquement limitante des processus. Ils comprennent les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de sorption de Weber et Morris, la relation d'Adam-Bohart-Thomas etc. (Febrianto *et al.*, 2009).

Les deux premiers modèles sont les plus utilisés pour étudier la cinétique de biosorption des métaux lourds. En fait, la cinétique de la biosorption, exprimée en termes de vitesse de capture des ions, contrôle le temps de contact des adsorbats à l'interface solide/liquide. Elle est l'un des aspects les plus importants de l'opération de définition de l'efficacité d'un processus.

Traditionnellement, le pseudo-premier ordre était le plus utilisé pour décrire la cinétique de biosorption. Cependant, au cours ces dernières années, le modèle pseudo-second ordre a été considéré comme étant parmi le plus approprié, en examinant le coefficient de corrélation R^2 (0,99) (Blazquez *et al.*, 2005).

Al-Anber et Matouq (2008) ont essayé d'analyser les données expérimentales par les deux modèles cinétiques cités ci-dessus. Dans l'expérience suivante : 200 mL de la solution du cadmium à 100 mg.L^{-1} à $\text{pH}= 6$ sont mélangés à une masse de 0,3 g des grignons d'olives à 28°C et à 100 tours par min. Des échantillons de 2 mL sont prélevés de la solution chaque minute pour les 5 premières minutes et à chaque 5 min pour la première fois 25 min, puis toutes les 10 minutes jusqu'à la fin de l'expérience.

En premier lieu, Al-Anber et Matouq (2008) ont appliqué la relation du pseudo-premier ordre. Le modèle Legergen de pseudo premier-ordre suppose que la vitesse d'adsorption est directement proportionnelle à la différence de la concentration de saturation et la quantité adsorbée du solide instantanée.

La forme générale de ce modèle est exprimée en :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ads} \times (q_e - q_t) \quad (1.5)$$

où q_t est la quantité de cadmium adsorbé sur l'adsorbant à tout instant t , respectivement (mg d'ion / g de grignons d'olive), q_e est la quantité du métal adsorbé par unité de masse de grignons d'olives à l'équilibre (mol. g^{-1} ou mg. g^{-1}) et $k_{1,ads}$ est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

En appliquant aux conditions limites $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, puis en intégrant l'équation (1.5), nous obtenons :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1,ads} \times t \quad (1.6)$$

La constante de vitesse $k_{1,ads}$ et la quantité d'équilibre de cadmium, q_e , peuvent être obtenues, respectivement, à partir de la pente et de l'interception entre $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps comme le montre la figure 1.24.

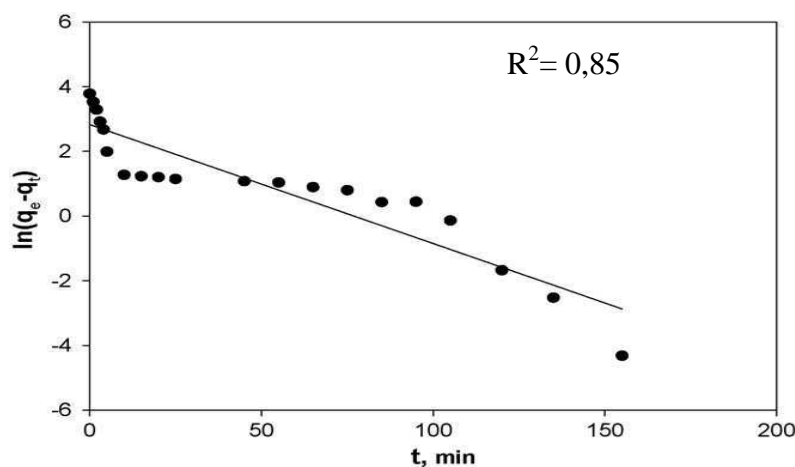


Figure 1.24. Courbes de la cinétique de pseudo premier ordre pour l'adsorption du cadmium par les grignons d'olives (Al-Anber et Matouq, 2008).

La figure 1.24 montre que le modèle de Legergen ne convient pas sur la gamme du temps du contact choisie. Bien que la valeur du coefficient de régression linéaire R^2 est de l'ordre de 0,85, il apparaît évident que ce modèle ne convient pas pour décrire la cinétique d'adsorption du cadmium sur les grignons d'olives. La figure tirée des expériences montre que le processus peut se décrire au moins en trois étapes. On peut suggérer que la surface des grignons n'est pas constituée des sites de nature homogène. Plusieurs types de sites peuvent donc co-exister.

Al-Anber et Matouq (2008) ont utilisé le pseudo second-ordre pour déterminer ces paramètres cinétiques. De nombreux auteurs ont également utilisé ce dernier modèle pour déterminer la cinétique de sorption de métaux divalents en utilisant différents adsorbants (Ho *et al.*, 2004 and Fiol *et al.*, 2006, Nuhoglu et Malkoc, 2009). L'équation de la vitesse peut être écrite comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ads} [q_e - q_t]^2 \quad (1.7)$$

Où $k_{2,ads}$ est la constante de la vitesse de biosorption ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), q_e est la quantité du métal adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$), et q_t est la quantité du métal sur la surface de l'adsorbant ($g \cdot mg^{-1}$) à l'instant t .

En séparant les variables et en intégrant l'équation aux conditions limites, $t=0$, $q_t=0$ et $t=t$, $q_t=q_t$; on obtient l'expression suivante:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_{2,ads} t \quad (1.8)$$

Le réarrangement de l'équation (1.7) donne l'équation (1.8) sous forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.9)$$

Ainsi, en traçant la courbe de t/q_t en fonction de t , on peut déterminer les valeurs de $k_{2,ads}$, q_e et le produit $k_{2,ads} q_e^2$ (qui représente la vitesse initiale d'adsorption) à différentes températures.

On peut déterminer l'énergie d'activation ainsi que le facteur pré-exponentiel tout en appliquant l'équation d'Arrhenius :

$$k_{2,ads} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.10)$$

En linéarisant l'équation (1.10), on obtient :

$$k_{2,ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.11)$$

Al-Anter et Matouq (2008) ont observé sur la figure 1.25 que les données expérimentales s'accordent bien avec celles obtenues sur toute la gamme de temps du contact. Ceci est confirmé par le coefficient de corrélation, R^2 , qui est égal à 0,99. Cette valeur indique que ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption des ions du cadmium par les grignons d'olives. Les valeurs calculées de $k_{2,ads}$ et de q_e sont $8,4 \times 10^{-3} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et $44,25 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivement. Et par conséquent, ces résultats suggèrent que l'adsorption du cadmium par les grignons d'olives suit une cinétique du type second ordre.

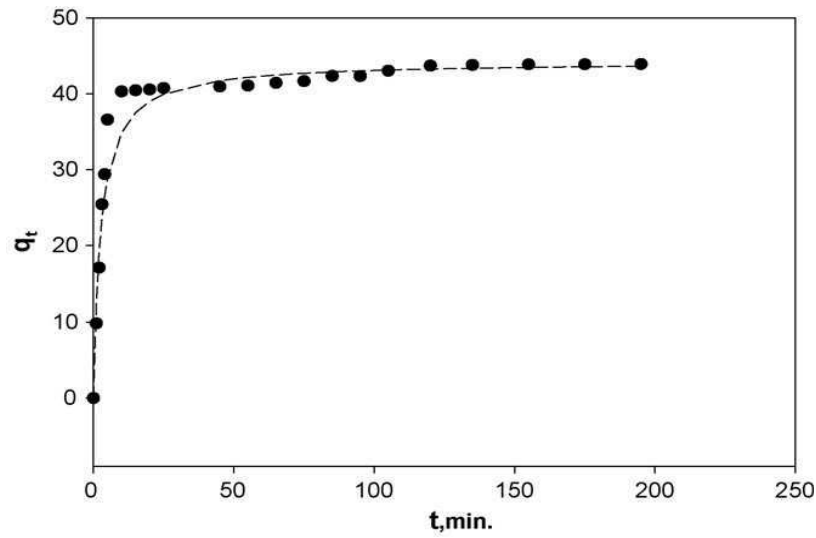


Figure 1.25. Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées de q_t en fonction de temps (Al-Anber et Matouq, 2008).

3.3. La régénération des métaux lourds

Certains auteurs ont étudié le devenir des grignons d'olives contaminés par les métaux (Pagnanelli *et al.*, 2002 ; Veglio *et al.*, 2003 ; Martinez-Garcia *et al.*, 2006 ; Fiol *et al.*, 2006). La régénération de ces métaux peut être effectuée par la combustion des grignons d'olives contaminés et par conséquent le métal peut être concentré dans les cendres. Autrement, ces métaux peuvent être régénérés par voie chimique tout en donnant des effluents concentrés en métaux. Cette dernière voie est la voie la plus envisageable dans la régénération des métaux d'échantillons contaminés. Cette technique consiste à extraire les métaux piégés par le matériau par une solution acide à une concentration définie. Elle a comme but la réutilisation de la biomasse décontaminée dans plusieurs cycles d'adsorption-désorption.

Pagnanelli *et al.* (2002) ont testé des agents d'extraction acide (acide chlorhydrique et nitrique) et salin (chlorure de calcium) à différentes concentrations. Il en résulte que l'extraction des métaux lourds est d'autant plus efficace que l'agent utilisé est un acide fort et à une concentration plus élevée. Par ailleurs, l'acide chlorhydrique se révèle être plus efficace

que l'acide nitrique en raison de la présence de Cl^- qui peut former des complexes avec le cation métallique.

Pagnanelli *et al.* (2002) ont réutilisé les grignons d'olives régénérés et ils ont comparé les résultats obtenus de la biosorption de Pb^{2+} et de Cd^{2+} par les grignons d'olives à celle de Pb^{2+} et de Cd^{2+} à des mêmes concentrations métalliques par des grignons d'olives régénérés par HCl à 0,1N.

La figure 1.26 illustre les résultats obtenus avant et après la régénération.

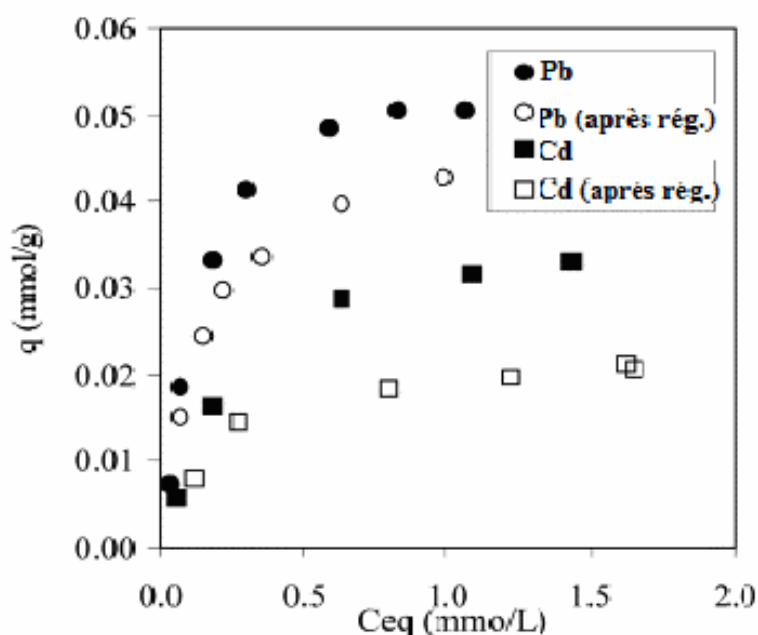


Figure 1.26. Biosorption du plomb et du cadmium par les grignons d'olives à $\text{pH} = 4$ avant et après la régénération avec HCl 0,1N (Martinez-Garcia *et al.*, 2006).

Les données expérimentales confirment l'affinité importante de la biomasse au plomb par rapport au cadmium. Les grignons d'olives montrent une diminution partielle de la capacité d'adsorption après la régénération. La capacité maximale d'absorption de cadmium (q_{max} , calculée selon l'isotherme de Langmuir) après la régénération est de 56% de la valeur initiale, alors que celle du plomb est de l'ordre de 81%.

Contrairement aux travaux de Pagnanelli *et al.* (2002), Martinez-Garcia *et al.* (2006) ont constaté que le traitement acide des grignons d'olives contaminés améliore la biosorption de cette biomasse. En effet, ils ont utilisé 10 g des grignons d'olives dans une toile en polystère à $30\mu\text{m}$ dans 1 L de la solution contenant $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cadmium ou de plomb, à 20°C et à pH constant. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique à 300 tours par min. Ensuite, les sacs sont vidés et placés dans 0,1 M HCl pendant 30 min pour accomplir la

désorption. Un autre traitement avec 0,1 M Na_2HCO_3 a été effectué pour neutraliser l'acide adsorbé par la biomasse. Ce cycle est répété 10 fois en utilisant une solution métallique fraîche mais les mêmes solutions de lavage (acide et basique). Les résultats obtenus pour la biosorption du plomb à chaque cycle sont présentés dans la figure.1.27.

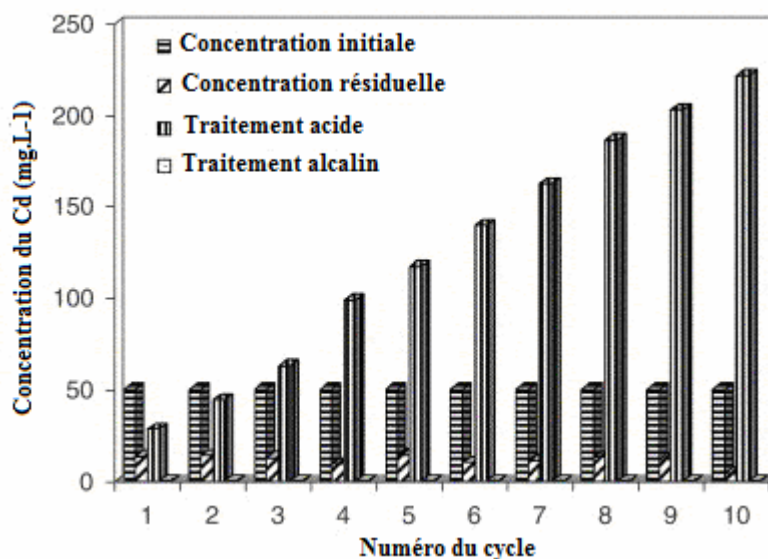


Figure 1.27. Concentration du plomb dans la solution lors de chaque cycle d'adsorption-désorption et la neutralisation (Martinez-Garcia et al., 2006).

Ils ont trouvé qu'après 10 cycles d'adsorption/désorption, les grignons d'olives ont gardé leurs capacités de biosorption. Par conséquent, l'utilisation d'une concentration de HCl d'au moins de 1 M est recommandée pour désorber le métal adsorbé par la biomasse.

La régénération thermique des grignons d'olives n'est pas assez étudiée dans la littérature. Un exemple de biomasse a été choisi afin de présenter cette voie.

La régénération thermique des écorces d'arbres contaminées par le cuivre a été étudiée par Reddy *et al.* (1997). Les écorces saturées ont été incinérées sous air ou pyrolysées sous azote. A l'aide de l'analyse chimique et la diffraction des rayons X, ces auteurs ont pu démontrer que les cendres contiennent 83% de CuO et 17% de silice dans les cendres. En revanche, ils ont observé du cuivre métallique dans le résidu carboné obtenu à la fin de la pyrolyse. La régénération sous gaz inerte permet une réduction de l'élément métallique. Ce résidu contient 13,6% de cuivre qui correspond à 99% de cuivre récupéré. Par la suite, le cuivre obtenu peut être utilisé comme matière première ou matière secondaire dans les industries de production du cuivre. Ces chercheurs ont considéré que l'incinération ou la pyrolyse des écorces

contaminées est une solution acceptable pour l'environnement et permet l'élimination des déchets issus de la décontamination des effluents industriels.

4. Conclusion

L'extraction d'huile d'olives en Tunisie produit de grandes quantités de sous-produits : grignons d'olives et margines, notamment. Ces derniers entraînent une énorme pollution pendant une période courte (saison de trituration). Plusieurs voies de traitement de ces déchets ont été essayées (la valorisation énergétique et la valorisation matière dans des procédés de dépollution d'effluents liquides). Certains auteurs ont montré que leur valorisation thermique semble être une option convenable pour ces deux types de biomasse en raison de leur pouvoir calorifique supérieur élevé.

En effet, la Tunisie a mis en évidence des stratégies de valorisation de ces sous-produits oléicoles afin de surmonter leurs impacts environnementaux. Les grignons d'olives sont utilisés comme combustible dans les industries de poterie, dans les huileries etc. Une société de production de l'électricité à partir de la combustion de grignons d'olives et des écorces d'amandes est en cours de s'installer. Concernant le devenir des margines en Tunisie, elles sont actuellement entreposées à l'air libre.

D'après la littérature les grignons d'olives se comportent comme toute biomasse classique (bois, paille de maïs) quelle que soit l'atmosphère. La pyrolyse des grignons d'olives s'effectue en trois étapes : Séchage-Départ des matières volatiles- Formation lente du résidu carboné. Lors de ce processus thermique, les composés majoritairement émis par ces déchets solides sont les oxydes de carbone, l'hydrogène, le méthane et les hydrocarbures. Les mêmes gaz ont été détectés lors de la pyrolyse du bois et les pailles. Les grignons d'olives produisent plus de CO₂ et moins de CO et d'hydrogène par rapports à ceux émis par ces biomasses. Plusieurs paramètres ont un effet significatif sur le processus de dégradation thermique tels que la température de la réaction, l'humidité de l'échantillon, la vitesse de chauffe etc. En atmosphère oxydante, le processus s'effectue en deux étapes principales. Une première étape est caractérisée par le départ et l'oxydation des matières volatiles suivie d'une étape de combustion de résidu carboné.

Les margines ont montré quant à elles un comportement différent. Sous atmosphère inerte, elles se dégradent selon deux étapes entre 200°C et 550°C et génèrent des oxydes de carbone en quantité importante. Comparativement aux grignons d'olives, au bois et aux pailles, les margines émettent moins de monoxyde de carbone mais plus d'hydrogène. Sous atmosphère oxydante, les margines se dégradent en trois étapes : une première étape rapide correspond au

départ et à l'oxydation des matières volatiles et démarre à basses températures (150°C). Une deuxième étape a lieu entre 400°C et 500°C à vitesses constantes. Une dernière étape s'effectue à des températures élevées (\geq à 600°C) et elle correspond à l'oxydation du résidu carboné. Les margines produisent des quantités élevées de cendres à la fin du processus d'oxydation par rapport aux grignons d'olives et au bois. Ceci peut être attribué à la quantité importante de minéraux contenus initialement dans les margines.

Plusieurs chercheurs ont montré que les grignons d'olives peuvent être mélangés avec du charbon ou de la lignite pour la production d'énergie à petite échelle dans des réacteurs à lit fluidisé. Cependant, ils ont montré que quelle que soit la valeur de l'excès d'air utilisé, les rendements de combustion obtenus sont toujours supérieurs pour le charbon que pour les mélanges. Etant donné que les grignons d'olives utilisés sont assez humides (issu du procédé de deux phases d'extraction d'huile), ils affectent les rendements. Les grignons d'olives peuvent aussi être brûlés avec des margines concentrées dans des fours conventionnels. L'introduction des margines entraîne une augmentation de monoxyde de carbone et de monoxyde d'azote. Ceci peut être dû à l'humidité relative assez élevée des margines concentrées.

La deuxième voie de valorisation des grignons d'olives concerne la biosorption des métaux présents dans les effluents liquides. Plusieurs auteurs ont étudié la capture des métaux par des grignons d'olives pré-traités (à l'eau ou à l'hexane) tout en variant plusieurs paramètres tels que le pH, la concentration initiale, la granulométrie etc. En effet, l'augmentation de la taille des particules diminue le pourcentage de biosorption. Cependant, l'augmentation du pH de 4 à 7 favorise la biosorption des métaux. En outre, la capacité d'adsorption augmente avec l'accroissement de la concentration initiale et de la température. Pour comprendre les mécanismes d'adsorption, deux modèles d'isothermes ont été utilisés : Langmuir et Freundlich. Le modèle de Langmuir paraît meilleur que celui de Freundlich pour la biosorption de cadmium par les grignons d'olives. Ainsi, le modèle de second ordre est le plus approprié à décrire la cinétique d'adsorption pour ce métal.

Le devenir des grignons contaminés par les métaux a été la problématique de nombreuses recherches afin de régénérer les métaux adsorbés. Deux méthodes de régénération de ces polluants ont été abordées (chimique et thermique). La voie chimique, la plus utilisée, génère des solutions acides riches en métaux. A titre d'exemple, les grignons d'olives ont montré une affinité de biosorption constante du plomb après dix cycles d'adsorption/désorption. Bien que

cette voie de régénération ait été bien étudiée, la voie thermique n'a pas été encore effectuée pour les grignons d'olives.

Notre travail s'intéresse aux procédés de valorisation des déchets oléicoles par deux voies : thermique et physicochimique. Le premier volet, concerne une nouvelle alternative qui consiste à utiliser les margines en mélange avec une matrice solide pour constituer un combustible de biomasse. La sciure et les grignons d'olives ont été choisis comme matrice d'adsorption à moindre coût.

Dans un deuxième volet, on s'intéressa à la valorisation matière des grignons d'olives, en particulier, la régénération thermique des métaux à partir de ces déchets oléicoles contaminés.

Chapitre 2.
Techniques Expérimentales

Table des Matières

1. Présentation des échantillons.....	55
2. Préparation des échantillons	55
2.1. Les grignons d'olives	55
2.2. Les margines	55
2.3. Les mélanges margines - sciures.....	56
2.4. Les mélanges margines - grignons.....	56
3. Caractérisation des Echantillons.....	57
3.1. Détermination de la teneur en eau	57
3.2. Détermination des cendres	58
3.3. Détermination de matières volatiles et du carbone fixe.....	58
3.4. Analyses élémentaires.....	59
3.4. Analyse des éléments métalliques	60
3.5. Mesure du PCS	61
3.6. Pouvoir Combustible.....	63
3.7. Pouvoir fumigène (ou volume des fumées neutres).....	63
3.8. Teneur en CO ₂ dans les fumées	63
3.9. Détermination de la demande biologique en oxygène.....	64
3.10. Détermination de la demande chimique en oxygène	64
4. Analyse thermogravimétrique	65
4.1. Description de l'appareillage	65
4.2 Conditions opératoires	66
5. Fours de dégradation thermique	67
5.1. Réacteur à lit traversé.....	67
5.2. Réacteur à lit traversé à four mobile	68
5.3. Analyse des effluents gazeux	70
6. Analyse quantitative des résultats.....	71
6.1. Vitesse molaire des oxydes et des composés organiques volatils.....	71
6.2. Quantité totale des gaz émis lors de la dégradation.....	71
6.3. Bilan de Carbone.....	71
6.4. Facteur d'émission	72
6.5. Excès d'air	72
7. La méthode de biosorption des métaux lourds par des grignons d'olives.....	73
7.1. Mode opératoire	73
7.2. Minéralisation	73
7.3. Spectrométrie d'absorption atomique	74

Ce chapitre, dans un premier volet, présentera les échantillons de grignons d'olives et des margines, les différents mélanges, le matériel utilisé, les modes opératoires et les analyses effectuées pour leurs caractérisations.

Dans le second volet, il présentera la méthode de l'analyse thermogravimétrique des grignons d'olives, des margines et des mélanges ainsi que les différents fours utilisés pour la dégradation thermique de ces échantillons.

La méthode mise en place pour analyser les émissions de CO₂, de CO et de COV issus de la dégradation des échantillons testés sera également décrite dans un troisième volet.

Le dernier volet présentera le protocole de l'étude de la biosorption des métaux lourds par les grignons d'olives.

1. Présentation des échantillons

Etant donné les différences de qualité de l'huile selon les variétés et les procédés d'extraction, nous avons choisi d'étudier les grignons d'olives de la région de Mahdia issus du procédé discontinu.

La sciure a été fournie par la Société Parisienne de la Sciure.

Les margines utilisées sont collectées d'une huilerie utilisant le procédé continu à Saint Saturnin les Apt, Vaucluse, France.

2. Préparation des échantillons

Plusieurs échantillons ont été préparés pour cette étude.

2.1. Les grignons d'olives

Les grignons d'olives bruts sont séchés naturellement au soleil jusqu'à une humidité inférieure ou égale à 10%. Ensuite, ces échantillons sont broyés par un broyeur à billes afin d'avoir des produits homogènes. A l'aide de tamis à différents maillages, il a été retenu une seule granulométrie: des particules ayant un diamètre entre 1 et 1,6 mm.

2.2. Les margines

Les margines réceptionnées (le sous-produit liquide de l'extraction d'huile) ont été stockées au frais (4°C) et à l'abri de la lumière afin d'éviter leur fermentation. Vu leur teneur élevée en humidité relative, les margines utilisées dans cette étude ont subi une étape de séchage préliminaire à 105±2°C dans une étuve afin d'évaporer l'eau. Les margines obtenues sont notées ci-après par MG_{Séchéé}.

2.3. Les mélanges margines - sciures

Un nouveau procédé de traitement a été inventé par Le Buzit et Favre-Reguillon (2009). Il consiste à utiliser les margines en mélange avec une matrice solide pour constituer un combustible de biomasse. La sciure a été choisie comme une matrice lignocellulosique. La sciure a permis une évaporation efficace de l'humidité contenue dans les margines liquides. Les nuisances olfactives liées à la présence de ces margines ont été également éliminées (Le Buzit et Favre-Reguillon, 2009). La préparation d'échantillons des sciures imprégnées par les margines a été réalisée par le CNAM- Conservatoire National des arts et Métiers (Paris) comme suit :

Une masse de 100 ou 50 g de margines a été ajoutée à 10 g de la sciure, de granulométrie comprise entre 0,5 et 0,71mm, tout en mélangeant manuellement afin de favoriser l'adsorption ou/et l'absorption de la margine. Par la suite, ce mélange a été mis à température ambiante et pesé régulièrement jusqu'à obtenir une masse constante de la sciure imprégnée. On obtient deux types de sciures imprégnées avec deux pourcentages massiques des margines sèches, à savoir, 56 % et 40 %. Ils seront désignés ci-après par (SI 56) et (SI 40) respectivement (figure 2.1). Le pourcentage massique en margines sèches dans chaque échantillon imprégné (P_{marg}) est déterminé à partir cette équation (2.1):

$$P_{\text{marg}} = \frac{m_{\text{marg}}}{m_{\text{marg}} + m_b} \times 100 \quad (2.1)$$

Où,

m_{marg} : masse des margines sèches en (g)

m_b : masse de la biomasse à imprégner en (g).

Dans le cadre de la collaboration entre les deux laboratoires, l'étude de la valorisation thermique de ces échantillons a été réalisée dans le cadre de cette thèse.

2.4. Les mélanges margines - grignons

En Tunisie, les grignons d'olives sont disponibles en grandes quantités. Ainsi, ce déchet a été utilisé comme une deuxième matrice pour l'adsorption/absorption des margines. La même procédure a été effectuée pour les grignons d'olives ($1 < d < 1.6\text{mm}$), mais avec d'autres proportions de margines: 50 et 30 g de ce déchet liquide sont ajoutés au 10 g de grignons d'olives. On obtient, alors, deux types de grignons d'olives imprégnés désignés par GOI 40

(40% de margines sèches présentes dans les grignons d'olives) et GOI 28 (28% de margines sèches présentes dans les grignons d'olives) respectivement.

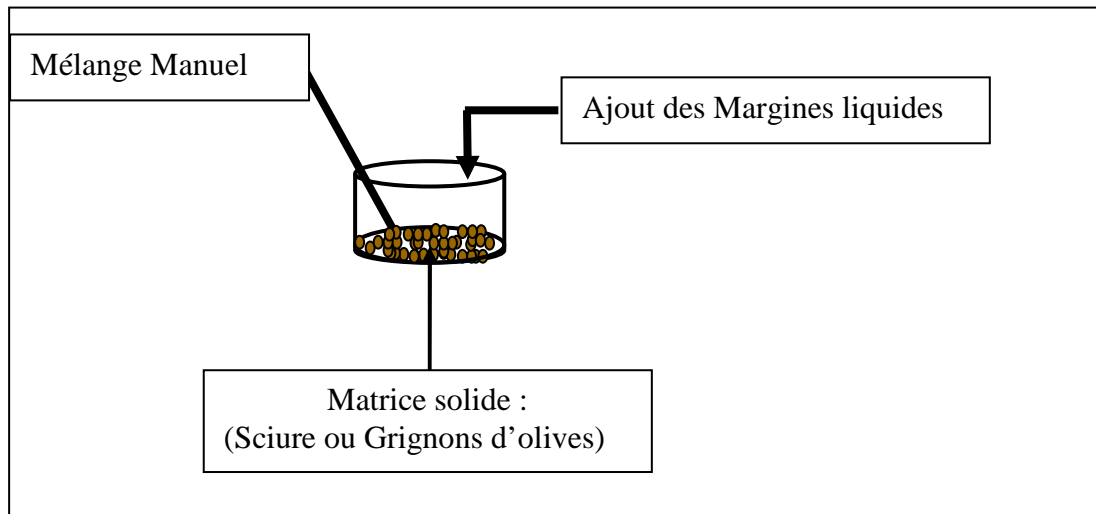


Figure 2.1. Procédure de préparation des échantillons Sciure/Margines ou Grignons d'olives/Margines.

3. Caractérisation des Echantillons

3.1. Détermination de la teneur en eau

L'humidité ou encore teneur en eau désignée par W d'un échantillon est le rapport entre la masse d'eau contenue dans l'échantillon à sa masse anhydre, si on utilise sa masse totale ce rapport sera désigné par W_{MT} .

L'humidité se détermine en soumettant un échantillon de masse connue à une dessiccation à l'étuve (105°C) jusqu'à masse constante. L'humidité peut s'exprimer en pourcentage.

- rapportée à la masse anhydre :

$$W = \frac{(m_0 - m_a) \times 100}{m_a} \quad (2.2)$$

- rapportée à la masse totale (humide) :

$$W_0 = \frac{(m_0 - m_a) \times 100}{m_0} \quad (2.3)$$

Où, m_0 : la masse totale humide de l'échantillon (g)

m_a : la masse anhydre correspondante (g)

3.2. Détermination des cendres

Les grignons d'olives, les margines et les échantillons imprégnés ont été incinérés à 850°C jusqu'à une masse constante dans un four à moufle.

La teneur en cendres, exprimée en pourcentage, est donnée par l'équation 2.4:

$$Cendres(\%) = \frac{(m_1 - m_{cr}) \times 100}{(m_2 - m_{cr})} \quad (2.4)$$

Où

m_{cr} : la masse du creuset vide (g).

m_1 : la masse du creuset et des cendres (g).

m_2 : la masse du creuset et la prise de grignons d'olives (g).

Les résultats des différentes analyses sont résumés dans le tableau 2.1.

3.3. Détermination de matières volatiles et du carbone fixe

La matière volatile représente les vapeurs de composés organiques et les gaz libérés par la biomasse 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 et du carbone fixe de chaque échantillon a été réalisée à 5°C.min⁻¹ sous atmosphère inerte avec un débit de gaz de 12 NL.h⁻¹ par l'analyse thermogravimétrique.

La matière volatile est déterminée par la formule 2.5

$$\% Mat.vol = \left(\frac{m_a - m_v}{m_0} \right) \times 100 \quad (2.5)$$

Où

m_0 : masse initiale de l'échantillon

m_a : masse de l'échantillon sec (g)

m_v : masse de l'échantillon dévolatilisé (g)

m_C : masse des cendres (g)

La différence entre la masse de m_v de l'échantillon dévolatilisé et celle de m_C des cendres représente le carbone fixe, désigné par C.Fixe, dont le pourcentage massique est donnée par l'équation 2.6 :

$$\% C.Fixe = \left(\frac{m_v - m_C}{m_0} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

Les caractéristiques des grignons d'olives, de la sciure, de sciures imprégnées ou des grignons d'olives imprégnés sont données dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Caractérisation de différents échantillons étudiés

	Grignons d'olives	Margines séchées	Sciure	SI 40	SI 56	GOI 28	GOI 40
Teneur en eau ^a	7	1,3	6,7	6,6	7,5	10,5	11
Cendre ^b	2	12,6	1	5,6	7,7	4,75	5,6
Matière volatile ^b	67,6	63,1	76	60,2	59,3	60,5	59,6
Carbone fixe ^c	23,4	23	16,3	27,6	25,5	24,25	23,8

^a échantillon brut

^b échantillon sec

^c échantillon pur et sec

3.4. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Vernaison en France.

Les valeurs mesurées sont comparables aux résultats obtenus par d'autres auteurs (Mehmet *et al.*, 2008, Varol et Atimtay, 2006, Miranda *et al.*, 2008). Les teneurs en soufre et en azote obtenus par les différents échantillons sont faibles.

Le tableau 2.2 présente la composition élémentaire des sous-produits oléicoles dans la littérature ainsi que les valeurs obtenues de différents échantillons dans cette étude.

Tableau 2.2. Composition élémentaire des grignons d'olives et de margines concentrées

Littérature	C	H	O^a	N	S
Grignons d'olives Varol et Atimtay, 2006	51,38	5,85	36,90	1,27	0,086
Grignons d'olives Mehmet <i>et al.</i> , 2008	47,36	6,04	45,52	0,96	0,12
Margines Miranda <i>et al.</i> 2008	50,10	7,80	39,70	2,12	<0,10
Notre Etude	C	H	O^a	N	S
Grignons d'olives	52,11	6,73	41,16	1,40	<0,30
Margines séchées	42,24	nd ^b	nd ^b	1,44	nd ^b
Sciure	46,54	5,96	47,50	<0,30	nd ^b
SI 40	45,30	5,73	48,97	0,44	nd ^b
SI 56	43,45	5,62	50,93	0,45	nd ^b
GOI 28	44,9	6,16	49,00	1,42	nd ^b
GOI 40	44,8	6,07	49,20	<0,30	nd ^b

^a : déterminé par différence

^b : non déterminé

3.5. Analyse des éléments métalliques

L'analyse des éléments métalliques (potassium, sodium et calcium) a été réalisée par absorption atomique à flamme. La méthode analytique et la minéralisation de différents échantillons seront traitées ultérieurement. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3. Pourcentages en potassium, en calcium et en sodium de différents échantillons

Littérature	K (%)	Ca (%)	Na (%)
Grignons d'olives issus du système super presse Niaounakis et Halvadakis, (2006)	0,540 ($\pm 0,045$)	0,610 ($\pm 0,059$)	nd ^a
Margines Paredès <i>et al.</i> (1999)	5,24	0,42	0,15
Notre Etude	K (%)	Ca (%)	Na (%)
Grignons d'olives	0,6	1,1	0,08
Margines séchées	8,0	0,5	0,11
Sciure	0,15	0,3	0,02
SI 40	3,6	0,4	0,03
SI 56	5,5	0,5	0,04
GOI 28	3,5	0,6	0,02
GOI 40	3,8	0,4	0,01

^a : non déterminé

Au regard des résultats mentionnés, les margines sont les plus riches en potassium d'après la littérature et notre étude. En outre, les échantillons imprégnés aux margines présentent des pourcentages assez élevés en même élément par rapport aux grignons d'olives bruts et à la sciure brute. Ces résultats expliquent la forte teneur en cendres obtenus par les échantillons imprégnés.

3.6. Mesure du PCS

La mesure du pouvoir calorifique supérieur (PCS) a été effectuée dans notre laboratoire à l'aide d'un calorimètre Automatic AC-300 LECO.

Il est possible également de calculer le pouvoir calorifique supérieur à partir de la composition élémentaire de chaque échantillon. L'équation 2. 7 est développée par Friedl *et al.* (2005).

$$PCS(MJ.kg^{-1}) = -1.3675 + 0.3137 \times \%C + 0.7009 \times \%H + 0.0318 \times \%O \quad (2.7)$$

Le pouvoir calorifique inférieur est déterminé selon la formule 2.8 :

$$PCI(MJ.kg^{-1}) = PCS - m_{H_2O} \times L_{H_2O} \quad (2.8)$$

avec ;

m_{H_2O} : masse d'eau produite par la combustion de 1 kg de combustible, on a :

$$m_{H_2O}(kg) = \frac{W_0}{100} + \frac{9 \times H}{100} \quad (2.9)$$

Or

W_0 : Humidité relative (%)

H : le pourcentage d'hydrogène dans le combustible

L_{H_2O} : chaleur latente de condensation de l'eau est $L_{H_2O} = -2,486 \text{ MJ.kg}^{-1}$ à $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1,013 \text{ bar}$.

Les valeurs obtenues par l'expérience et le calcul sont également comparées dans le tableau 2.4 à des données de la littérature.

Tableau 2.4. Pouvoir calorifique supérieur et inférieur de différents échantillons

Pouvoir calorifique	Grignons d'olives	Margines séchées	Sciure	SI 40	SI 56	GOI 28	GOI 40
$PCS^a_{\text{exp}} (MJ.kg^{-1})$	19,50	18,30	19,30	17,90	17,70	19,90	19,00
$PCS^b_{\text{exp}} (MJ.kg^{-1})$	18,20	17,40	18,00	16,70	16,40	17,90	17,00
$PCS_{\text{calculé}} (MJ.kg^{-1})$	21,00	nd ^a	18,90	18,20	17,60	18,60	18,50
$PCI_{\text{calculé}} (MJ.kg^{-1})$	17,80	nd ^a	17,80	16,50	16,30	18,30	17,40
Widyan <i>et al.</i> (2006)	22,14	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c
Miranda <i>et al.</i> (2008)	20,61	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c

^a: déterminé sur brut

^b: déterminé sur sec

^c: non déterminé

Les valeurs obtenues par la méthode de Friedl *et al.* (2005) sont comparables aux valeurs obtenues expérimentalement pour la plupart des échantillons sauf pour les grignons d'olives imprégnés GOI 28.

Les résultats obtenus pour les grignons d'olives sont similaires à ceux de la littérature (Miranda *et al.* (2008) ; Al-Widyan *et al.* (2006)). On note que les valeurs obtenues sont comparable au PCS du bois qui, d'après Kastanaki *et al.* (2005), est de 19.10 MJ.kg⁻¹ (Kastanaki *et al.*, 2005).

3.7. Pouvoir Combustible

C'est le volume d'air sec V_a nécessaire à la combustion neutre d'un kg de combustible solide ou liquide ou d'un Nm³ (à 0°C, 101325 Pa) de combustible gazeux. V_a est donc exprimé en Nm³ d'air par kg de combustible solide ou liquide ou Nm³ de combustible gazeux.

Le pouvoir combustible est déterminé selon l'équation (2.10) :

$$V_a (\text{Nm}^3 \text{ d'air.kg}^{-1}) = 4,76 \times \left(\frac{22,4}{12} \times \frac{\%C}{100} + \frac{22,4}{4} \times \frac{\%H}{100} + \frac{22,4}{32} \times \frac{\%S}{100} - \frac{22,4}{32} \times \frac{\%O}{100} \right) \quad (2.10)$$

3.8. Pouvoir fumigène (ou volume des fumées neutres)

C'est le volume des fumées, défini dans les conditions normales, libéré par la combustion neutre d'un kg de combustible solide ou liquide ou d'un Nm³ de combustible gazeux.

Le pouvoir fumigène est symbolisé par V_F et V_f , selon qu'il est rapporté aux fumées humides ou sèches.

V_F : pouvoir fumigène sur fumées sèches (lorsque l'eau libérée est condensée ou piégée), il est donné par l'équation (2.11) ou,

V_f : pouvoir fumigène sur fumées humides (lorsque l'eau est présente dans les fumées à l'état vapeur), il est calculé selon l'équation (2.12) :

$$V_f (\text{Nm}^3 \text{.kg}^{-1}) = \left(\frac{22,4}{12} \times \frac{\%C}{100} + \frac{22,4}{32} \times \frac{\%S}{100} + \frac{22,4}{28} \times \frac{\%N}{100} + 0,79 \times V_a \right) \quad (2.11)$$

$$V_f (\text{Nm}^3 \text{.kg}^{-1}) = \left(\frac{22,4}{12} \times \frac{\%C}{100} + \frac{22,4}{32} \times \frac{\%S}{100} + \frac{22,4}{28} \times \frac{\%N}{100} + \frac{22,4}{2} \times \frac{\%H}{100} + \frac{22,4}{18} \times \frac{W_0}{100} + 0,79 \times V_a \right) \quad (2.12)$$

3.9. Teneur en CO₂ dans les fumées

Le taux de dioxyde de carbone libéré dans les fumées est rapporté au volume de fumées sèches, l'équation 2.13 donne cette teneur :

$$\gamma_0 = \frac{22,4}{12} \times \frac{\% C}{V_f} \quad (2.13)$$

Le tableau 2.5 présente les valeurs de V_a , V_f , V_F et de γ_0 pour les différents échantillons.

Tableau 2.5. Les caractéristiques de combustion des grignons d'olives, de la sciure, des échantillons imprégnés et des margines

Caractéristiques de combustion	Grignons d'olives	Margines séchées	Sciure	SI 40	SI 56	GOI 28	GOI 40
Pouvoir comburivore (Nm ³ .kg ⁻¹)	5,0	n.d ^a	4,2	4,13	4,0	4,52	4,42
Pouvoir fumigène V _f (Nm ³ .kg ⁻¹)	6,6	n.d ^a	4,9	4,83	4,65	5,24	5,15
V _F (Nm ³ .kg ⁻¹)	5,0		4,2	4,11	3,93	4,42	4,34
γ_0	0,20	n.d ^a	0,21	0,2	0,20	0,19	0,19

^a: non déterminé

3.10. Détermination de la demande biologique en oxygène

La détermination de la demande biologique en oxygène (DBO₅) est un paramètre indispensable pour le traitement des effluents liquides comme les margines. La mesure de cette demande biologique en oxygène à 5 jours d'incubation (DBO₅) a été faite selon la norme française NF- T90-103, au CNAM de Paris, et correspond à la consommation d'oxygène d'une masse d'eau conservée à l'obscurité en tube fermé à 20 °C pendant 5 jours par les microorganismes. Cette consommation est proportionnelle à la quantité de matière organique biologiquement oxydable contenue dans l'eau, et donc à son niveau de pollution.

La valeur obtenue est donnée dans le tableau 2.6.

3.11. Détermination de la demande chimique en oxygène

La DCO est la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation par voie chimique des matières organiques solubles et en suspension dans l'échantillon. Elle a été réalisée selon le protocole de la norme française NF- T90-101 ; Il s'agit d'une oxydation à chaud (140-150°C) par le bichromate de potassium en présence d'un catalyseur (ion Ag⁺).

Le rapport DCO/DBO₅ définit le critère de biodégradabilité d'un effluent. Il permet de savoir si cet effluent peut être directement traité par les installations biologiques comme les stations d'épuration urbaines. En effet, lorsque ce rapport est inférieur à 2, l'effluent présente une bonne biodégradabilité. Il peut être accepté dans les installations de traitement d'effluents urbains. Quand ce rapport est compris entre 2 et 3, la biodégradabilité est possible mais avec des souches bactériennes sélectionnées. Le traitement en installations urbaines nécessite un ensemencement par des bactéries particulières non présentes initialement dans l'effluent. Lorsque ce rapport est supérieur à 3, la biodégradabilité est très difficile dans les conditions des installations urbaines.

Les valeurs obtenues de DBO et DCO ainsi que celles trouvées dans la littérature sont présentées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6. DBO₅ et DCO des margines

Echantillon	DBO₅ (g.L⁻¹)	DCO (g.L⁻¹)	DCO/DBO₅
Saviozzi <i>et al.</i> (1991)	94	177	1,88
Mekki <i>et al.</i> , (2008)	nd ^a	120	nd ^a
Miccio et Poletto, (2009)	90,2	208	2,3
Notre étude	84.2	228	2,7

^a: non déterminé

Il est clair dans le tableau 2.6 que la valeur de DBO₅ obtenue est comparable à celles trouvées à la littérature alors que le DCO est varié de 120 à 208 g. L⁻¹. Cette variation peut être due à la variété des olives et au type de procédé qui extrait plus ou moins d'huile. A l'exception des margines de Saviozzi *et al.*, le rapport DCO/DBO₅ permet de prévoir les difficultés de traitement dans les stations urbaines d'épuration.

4. Analyse thermogravimétrique

Cette analyse a pour objet de suivre les pertes en masse d'un matériau soumis à une variation de température.

4.1. Description de l'appareillage

L'ensemble d'analyse thermogravimétrique est constitué :

- d'une microbalance CAHN 121
- d'un régulateur de température
- d'une interface reliée à un ordinateur permettant de traiter les données
- d'un ensemble de régulation des débits.

4.2 Conditions opératoires

Les expériences ont été menées avec un débit de gaz de 12 NL.h^{-1} sur des échantillons de masses comprises entre 7 et 10 mg. Les échantillons sont placés sous forme de particules présentant toujours la même granulométrie dans un creuset hémisphérique de 4 mm de profondeur et de 9 mm de diamètre. L'analyse thermogravimétrique est conduite pour évaluer le comportement thermique des grignons d'olives, des margines, des grignons d'olives imprégnés et de la sciure imprégnée.

Le schéma du montage expérimental est illustré sur la figure 2.2.

La première série d'essais a pour but l'étude de l'influence de la rampe de température sur le comportement des grignons d'olives sous atmosphère inerte (100% d' N_2) et oxydante (20% d' O_2 -80% d' N_2).

La deuxième série d'essais porte sur les différents échantillons déjà cités (sciure, margines et les mélanges margines/sciures et margines/grignons d'olives). Ces expériences ont été effectuées sous azote et sous air à 5°C.min^{-1} .

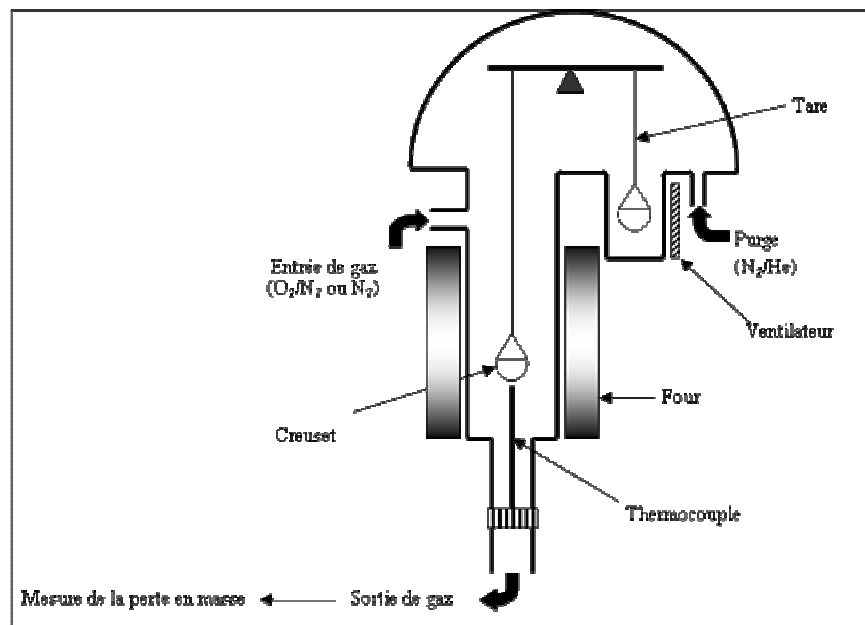


Figure 2.2. Schéma simplifié de la Thermobalance CAHN

5. Fours de dégradation thermique

Lors de ce travail, la dégradation thermique des échantillons a été étudiée dans deux installations thermiques :

- Un réacteur à lit traversé afin d'étudier l'effet de la température et la concentration d'oxygène sur les émissions gazeuses.
- Un réacteur à lit traversé mais à four mobile afin de s'approcher des conditions réelles de la combustion dans les installations à grande échelle. L'échantillon dans cette installation subit un choc thermique proche des conditions rencontrées dans un foyer domestique ou une chaudière.

5.1. Réacteur à lit traversé

Les expériences dans ce réacteur ont concerné uniquement des grignons d'olives.

Un schéma du montage expérimental, permettant de décrire globalement l'installation, est présenté sur la figure 2.3.

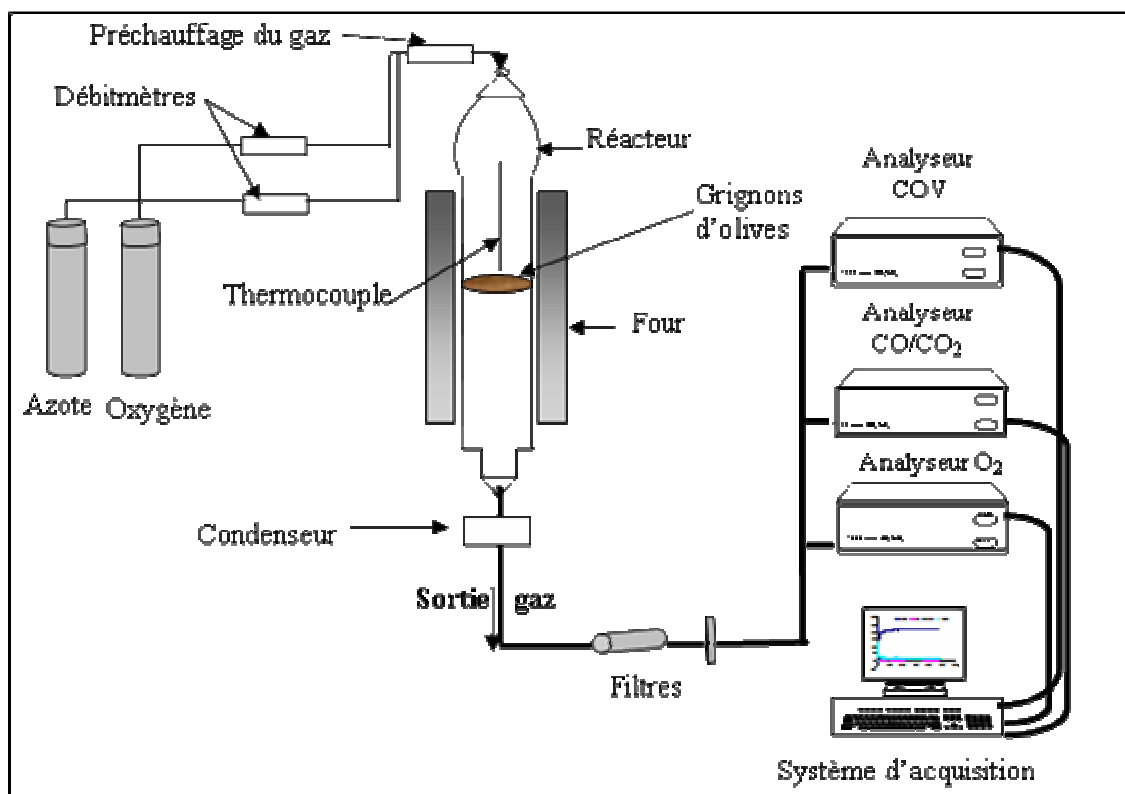


Figure 2.3. Schéma du montage expérimental du réacteur à lit traversé

Le réacteur utilisé dans le cadre de ce travail est un tube en quartz de 4 cm de diamètre intérieur et de 55 cm de longueur. Il est disposé verticalement au centre d'un four électrique tubulaire, assurant une bonne régulation de la température. La régulation du four permet de

contrôler la température et la vitesse de chauffe. L'échantillon à oxyder est placé sur une grille.

Pour comprendre les mécanismes de la dégradation thermique des grignons d'olives, on a essayé de faire varier deux paramètres à savoir, la montée en température du four et la concentration d'oxygène du mélange gazeux.

Pour atteindre nos objectifs, on a procédé au protocole illustré dans la figure 2.4.

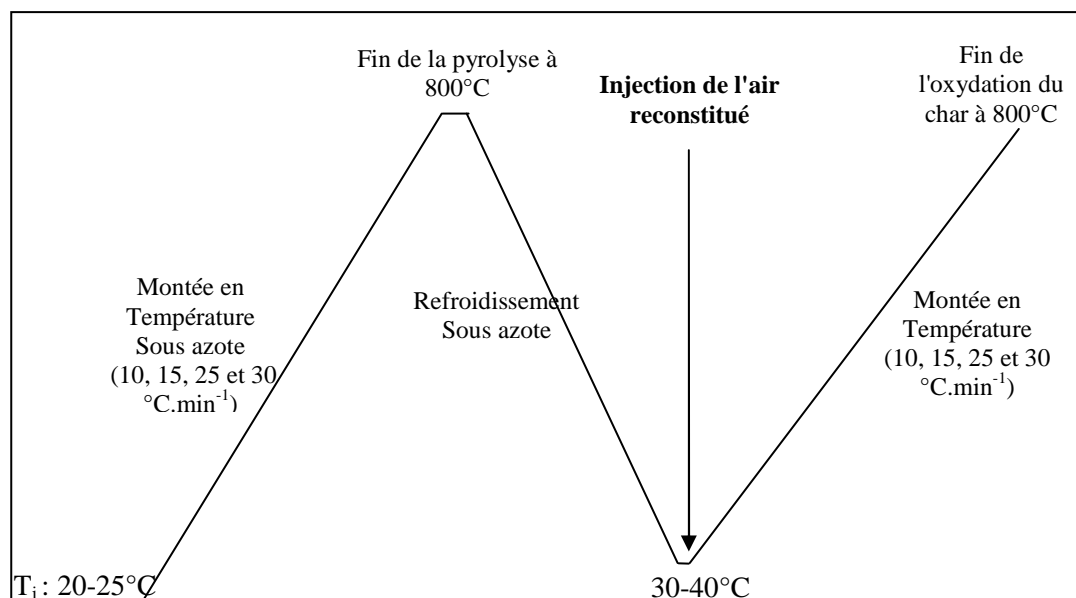


Figure 2.4. Le protocole expérimental pour la pyrolyse suivie de l'oxydation du char

La mesure de la température du lit a été réalisée par un thermocouple de type N. Ce thermocouple est placé verticalement à 1mm au dessus du lit de grignons d'olives.

On a utilisé deux gaz (l'oxygène et l'azote) qui étaient introduits dans le réacteur à l'aide de débitmètres massiques, de type BROOKS 5850 TR pour l'azote ($0-100\text{NL.h}^{-1}$) et de type BROOKS pour l'oxygène avec un débit maximal de 20NL.h^{-1} . Ces débitmètres sont commandés par une console Brooks Instrument 0154. Les gaz sont mélangés et préchauffés dans un mélangeur contenant des billes de verre à une température voisine de 80°C .

5.2. Réacteur à lit traversé à four mobile

Cette installation a été utilisée afin de faire subir aux différents échantillons un choc thermique et déterminer par la suite les principales teneurs en polluants émis dans les gaz de combustion (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, composés organiques volatils).

Pour la caractérisation des émissions lors de la combustion, nous avons utilisé un réacteur en quartz de 16 mm de diamètre intérieur et de 61cm de longueur. Il est disposé verticalement au centre d'un four électrique tubulaire mobile. A la sortie du réacteur les effluents gazeux ont

été passés par un piégeage à froid des gaz condensables dans un dewar. Ils sont envoyés par la suite vers les mêmes analyseurs cités ci-dessus. Le schéma du montage expérimental est illustré sur la figure 2.5.

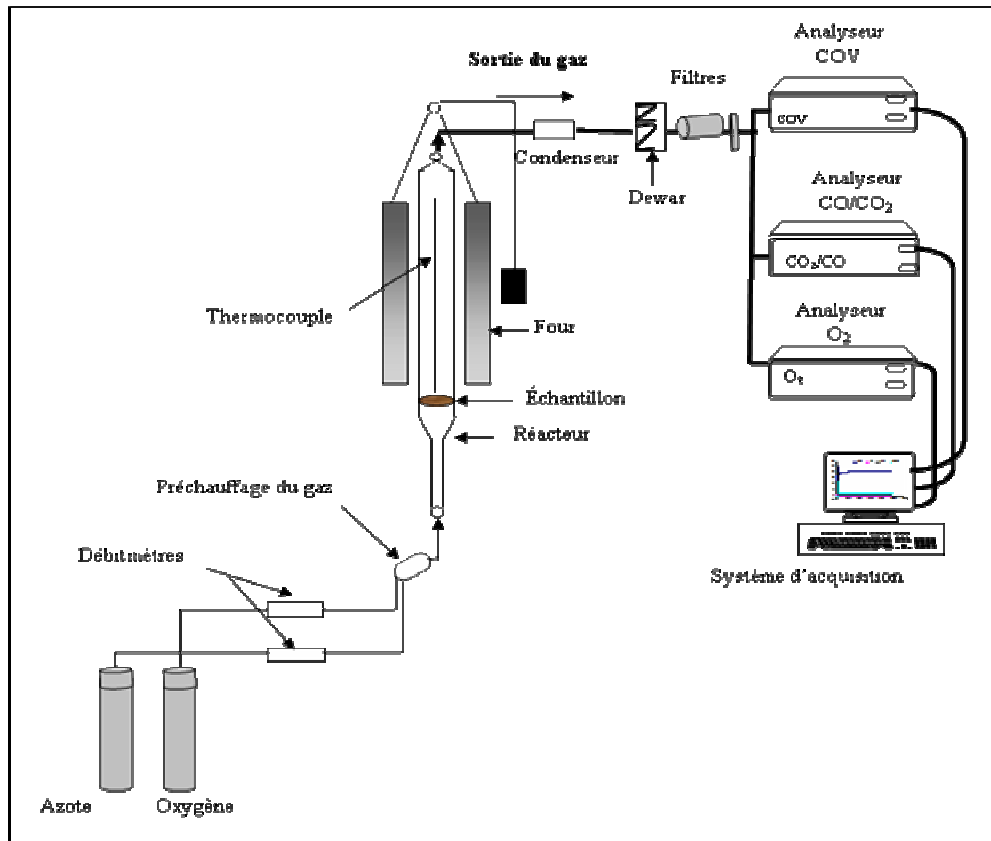


Figure 2.5. Schéma du montage expérimental du réacteur traversé à four mobile

Pour ce faire, on a procédé au protocole expérimental illustré dans la figure 2.6.

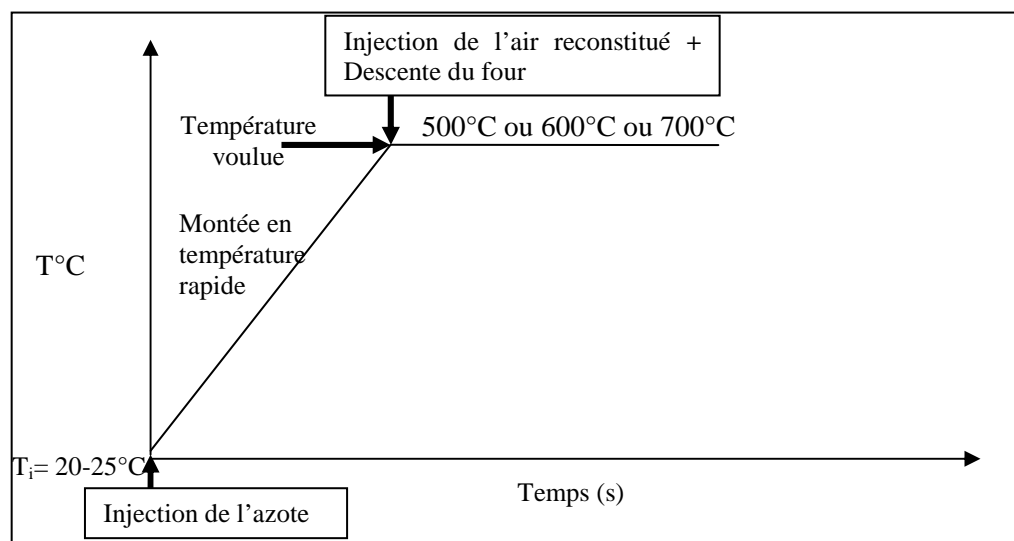


Figure 2.6. Le protocole expérimental pour l'oxydation instantanée des grignons d'olives

L'échantillon est placé sur une fritté au milieu du réacteur en dehors du four. Un gaz inerte (N_2) circule dans l'ensemble du montage lors du chauffage du four. Un flux d'air comprimé est appliqué à l'échantillon afin de lui garder une température du lit inférieure à $40^\circ C$, lors de chauffage du four. Un thermocouple de type K placé au centre du four, indique la température réelle à l'intérieur. Un autre thermocouple a été mis à 2 mm de l'échantillon. Dès que l'on atteint la température de la combustion, on injecte l'air reconstitué et on descend le four rapidement afin d'introduire le réacteur dans la zone chaude.

5.3. Analyse des effluents gazeux

Dans le cadre de cette étude, un système d'analyse des gaz a été mis en place à la sortie des réacteurs. Dans un premier temps, nous avons utilisé un condenseur à effet Peltier (modèle ECP 1000) pour protéger les analyseurs de vapeur d'eau émise lors de la réaction. Dans ce condenseur, le mélange gazeux passe dans un tube en pyrex dont la température est maintenue à $5^\circ C$. La vapeur d'eau se condense et est rejetée à l'extérieur à l'aide d'une pompe péristaltique.

A la sortie du condenseur, les effluents gazeux passent par une série de deux filtres, le premier est rempli de coton et le second est un filtre ultime en Téflon.

Après filtration, ces gaz sont envoyés vers les analyseurs spécifiques qui affichent les concentrations volumiques de chaque gaz. Les émissions de monoxyde de carbone CO et de dioxyde de carbone CO_2 sont mesurées par un analyseur infrarouge ROSEMOUNT type BINOS 100 (CO 10% / CO_2 20%), alors que les composés organiques volatils COV sont déterminés par un analyseur Fischer-Resemount de type NGA 2000 TFID. Le détecteur FID pour l'analyse des COV a été étalonné par le gaz propane. La concentration totale de COV s'exprime en équivalent CH_4 . Enfin, on a utilisé un analyseur paramagnétique PROA R (ARELCO) pour l'oxygène afin de mesurer sa consommation pendant la réaction.

L'acquisition des données s'effectue toutes les 2 secondes, à l'aide d'un ordinateur relié aux analyseurs grâce une carte d'acquisition. On a utilisé deux logiciels, à savoir, DASYLAB pour acquérir les teneurs de différents gaz émis et PICOLOG pour l'enregistrement de la température.

6. Analyse quantitative des résultats

6.1. Vitesse molaire des oxydes et des composés organiques volatils

A partir des émissions de CO₂, de CO et de COV nous pouvons calculer la vitesse molaire V_{CO₂} de CO₂, la vitesse molaire V_{CO} de CO et la vitesse molaire de V_{COV} de COV, afin de mieux connaître l'évolution de la production de chaque gaz, selon l'équation (2.14).

$$v_i(t)(\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}) = \frac{X_i \times D}{V_M \times 3600} \quad (2.14)$$

Où

X_i : la fraction molaire du gaz émis (ppm),

D : le débit volumique total du gaz (NL.h⁻¹),

V_M : le volume molaire du gaz (L. mol⁻¹) (V_M = 22,4 L.mol⁻¹).

6.2. Quantité totale des gaz émis lors de la dégradation

Les quantités de CO, de CO₂ et de COV émises pendant la dégradation thermique sont calculées selon l'équation (2.15) :

$$Q_i(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{\int X_i \times dt}{m_0} \quad (2.15)$$

où

X_i : la fraction molaire du gaz émis à l'instant t,

m₀ : la masse initiale de l'échantillon de grignons d'olives (g).

L'intégrale $\int X_i \times dt$ est calculée numériquement par la méthode des trapèzes en adoptant un pas de 2 secondes.

6.3. Bilan de Carbone

Le calcul du bilan de carbone a été fait par rapport au carbone initial présent dans l'échantillon.

Les pourcentages du carbone émis dans les gaz comme CO, CO₂ et COV sont déterminés selon l'équation (2.16).

$$C(\%) = \frac{Q_i \times M_m \times 100}{C_i} \quad (2.16)$$

Q_i : la quantité totale de gaz émis (mol.g⁻¹)

M_m : la masse molaire du carbone (M_m = 12 g.mol⁻¹)

C_i : le pourcentage du carbone initial de chaque échantillon obtenu lors de l'analyse élémentaire.

Le bilan carbone est la somme des pourcentages du carbone émis dans le CO, le CO₂ et les COV.

6.4. Facteur d'émission

Ce facteur est calculé afin de comparer les résultats obtenus avec les normes de combustion dans les chaudières et les installations domestiques.

Il est calculé selon l'équation (2.17) :

$$Y(g.Nm^{-3}) = \frac{Q_m \times M_m}{D \times \Delta t} \quad (2.17)$$

Où

Q_m : la quantité totale du gaz émis exprimée en mol,

M_m : la masse molaire du gaz (CO, CO₂ ou COV)

Δt : la durée de la combustion (s)

D : le débit d'air (Nm³.s⁻¹)

6.5. Excès d'air

L'excès d'air est déterminé selon l'équation (2.18)

$$E_{air} = \left(\frac{V_{air\ exp}}{V_a} - 1 \right) \times 100 \quad (2.18)$$

Où

$V_{air\ exp}$: le volume d'air consommé lors de la réaction (Nm³.kg⁻¹) est calculé comme suit :

$$V_{air\ exp} (Nm^3.kg^{-1}) = \frac{Q_{O2\ exp} \times V_M}{M_e \times \frac{\%O_2(air)}{100}} \quad (2.19)$$

$Q_{O2\ exp}$: la quantité totale d'oxygène consommé lors de la réaction (mol.g⁻¹) est déterminée en utilisant l'équation (2.15).

V_a : le pouvoir comburivore ($\text{Nm}^3 \text{d'air} \cdot \text{kg}^{-1}$)

% $\text{O}_2(\text{air})$: le pourcentage volumique d'oxygène dans l'air, % $\text{O}_2(\text{air}) = 21\%$.

7. La méthode de biosorption des métaux lourds par des grignons d'olives

7.1. Mode opératoire

L'objectif de cette étude est de mesurer l'affinité des grignons d'olives vis-à-vis du cuivre et du nickel. Pour atteindre cet objectif, des solutions aqueuses métalliques à base de deux sels ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations ont été préparées.

Plusieurs paramètres ont été examinés lors de cette étude :

- Le temps de contact,
- La granulométrie des grignons,
- La concentration initiale en métal et
- La température.

Une fois la biosorption des métaux par les grignons d'olives réalisée selon les conditions prédéfinies, la solution est filtrée. Ensuite, la quantité restante en solution de l'élément métallique est mesurée par spectrométrie d'absorption atomique en utilisant une méthode d'étalonnage interne, à savoir les ajouts dosés. Les concentrations du métal adsorbé sont obtenues par la différence entre les concentrations initiales et finales dans la solution. Afin de contrôler les résultats et de connaître la quantité réelle absorbée par les grignons d'olives, une minéralisation par attaque acide à chaud de ceux-ci après adsorption a été parfois effectuée. Cela permet de vérifier que la quantité réelle absorbée est bien égale à la différence entre la concentration initiale de métal dans la solution et la concentration restante après biosorption. Un essai témoin ou blanc est toujours réalisé dans les mêmes conditions avec une solution d'eau déminéralisée exempte d'éléments métalliques.

7.2. Minéralisation

Afin de déterminer la quantité de métaux dans différents échantillons étudiés et les grignons d'olives contaminés, il faut d'abord les faire passer en solution. Une minéralisation totale de l'échantillon à analyser permet d'être sûr de doser la totalité de métaux. Le but de la minéralisation consiste à détruire les liaisons chimiques assurant la cohésion physique du matériau. Pour ce faire, 10 mL d'acide nitrique concentré sont ajoutés aux 100 mg de grignons d'olives contaminés contenus dans un matras.

L'appareil utilisé est un Milestone Ethos 1. C'est un système innovant de digestion par micro-ondes. La minéralisation a été procédée selon le protocole suivant (figure 2.7).

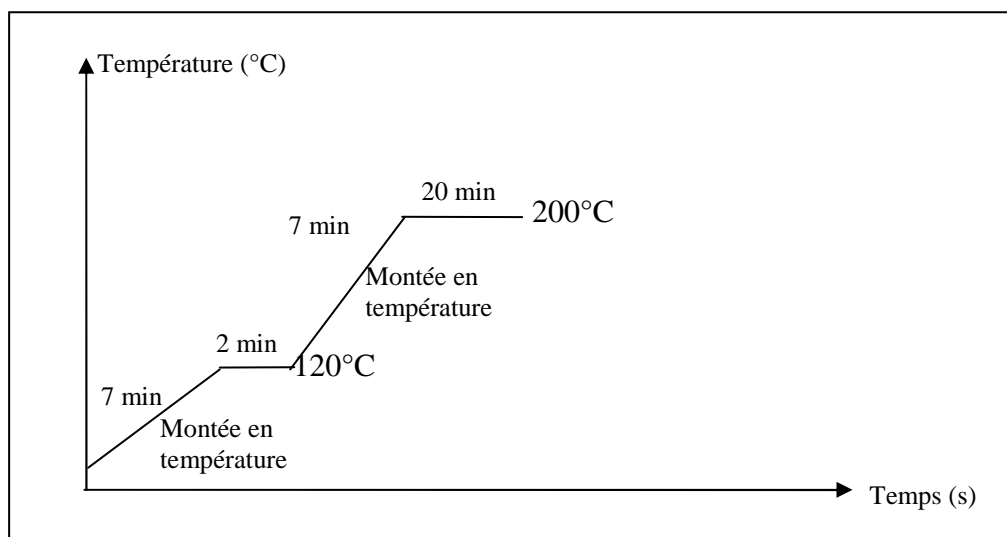


Figure 2.7. Le protocole expérimental de la minéralisation par microonde

7.3. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser les métaux en solution. La figure 2.7 illustre cet appareil. La solution à analyser est aspirée et pulvérisée en fines gouttelettes au moyen d'un nébuliseur. Celles-ci sont entraînées dans une flamme (air – acétylène), où les atomes de l'élément à analyser sont dissociés et se retrouvent libres, à l'état fondamental E_0 . Ces atomes sont ensuite excités par un faisceau de longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. Ils passent ainsi à un état E_1 par échange de photons. Les atomes absorbent alors une partie de l'intensité lumineuse incidente. A partir de l'intensité absorbée, la concentration de l'élément dans la flamme est déterminée selon la loi de Beer-Lambert :

$$A_{abs} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times C \times l \quad (2.20)$$

Où A_{abs} : absorbance,

I_0 : intensité lumineuse incidente,

I : intensité lumineuse absorbée,

ε : coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

l : longueur du trajet optique (cm),

C : concentration de la solution analysée ($mol \cdot L^{-1}$).

Dans une faible bande spectrale ($\Delta\lambda$ faible), et pour des concentrations faibles, cette loi est linéaire. Une droite de calibration tracée à partir d'étalons permet de connaître la concentration de l'élément analysé.



Figure 2.7. Le spectrophotomètre d'absorption atomique

Chapitre 3.

Analyse Thermogravimétrique

Tables des Matières

1. Etude par Analyse Thermogravimétrique	78
1.1. Comportement thermique de différentes biomasses sous atmosphère inerte.....	78
1.1.1. Mélanges grignons d'olives/margines.....	78
1.1.2. Mélange sciure/ margines.....	83
1.2. Comportement thermique de différentes biomasses sous atmosphère oxydante	85
1.2.1. Mélange grignons d'olives/ margines	85
1.2.2. Mélange sciure/ margines.....	89
1.3. Points de comparaison significatifs pour les mélanges	91
1.3.1. Etude de la pyrolyse	92
1.3.2. Etude de l'oxydation	92
2. Etude cinétique.....	94
2.1. Description du modèle cinétique.....	95
2.2. Détermination des paramètres cinétiques des différentes biomasses.....	96
2.2.1. Paramètres cinétiques des différents mélanges sous atmosphère inerte.....	96
2.2.2. Paramètres cinétiques des différents mélanges sous atmosphère oxydante	99
2.2. Points de comparaison significatifs pour les mélanges	102
3. Conclusion.....	102

Le premier volet de ce chapitre a pour objectif d'évaluer le comportement thermique de mélange grignons d'olives/margines et de mélange sciure/margines par l'analyse thermogravimétrique. Quant au deuxième volet, il est dédié à la détermination des paramètres cinétiques de chaque mélange.

1. Etude par Analyse Thermogravimétrique

Les expériences ont été menées avec un débit de gaz de 12 NL.h^{-1} sur des échantillons de masses comprises entre 7 et 15 mg.

Le premier lot expérimental porte sur des grignons d'olives ayant la même granulométrie ($1 < d < 1,6 \text{ mm}$) à différents taux de chauffe (5, 10, 15 et $20^\circ\text{C.min}^{-1}$) sous une atmosphère d'azote (N_2) et sous une atmosphère à 20% d'oxygène afin de choisir une vitesse de chauffe pour l'étude thermique des mélanges.

La deuxième série d'essais concerne les mélanges grignons d'olives/margines notés GOI 28 et GOI 40. Ils contiennent respectivement 28% et 40% massique de margines dans les mélanges. Ils ont été étudiés en atmosphères inerte et oxydante avec une vitesse de chauffe de 5°C.min^{-1} .

Le dernier lot a été conduit à 5°C.min^{-1} sur différents mélanges sciure/margines en atmosphères inerte et oxydante. Deux échantillons sciure/margines ont été étudiés contenant respectivement 40% et 56% massiques de margines sèches dans les mélanges. Ils seront désignés par les acronymes respectifs SI 40 et SI 56.

1.1. Comportement thermique de différentes biomasses sous atmosphère inerte

1.1.1. Mélanges grignons d'olives/margines

Avant d'étudier le comportement des mélanges grignons d'olives/margines, des essais de pyrolyse des grignons d'olives seuls ont été menés à différentes vitesses de chauffe.

La figure 3.1 présente le profil type de la dégradation thermique des grignons d'olives à 5°C.min^{-1} .

La figure 3.1 révèle que la pyrolyse des grignons d'olives s'effectue en deux grandes étapes. La première étape correspond au départ des matières volatiles et la formation du résidu carboné. Cette rapide dégradation est nommée en littérature, étape de pyrolyse active (Kumar *et al.*, 2008). Elle est caractérisée par deux vitesses maximales de perte en masse bien définies correspondant principalement à la décomposition d'hémicellulose et de cellulose. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Blanco-Lopèz pour les noyaux d'olives (2-4mm)

(Blanco-Lopèz *et al.*, 2002). La deuxième étape est représentée par une vitesse de dégradation lente. Ces pertes correspondent à la dégradation lente de la lignine (Orfao *et al.*, 1999). Cette décomposition lente est nommée « étape de pyrolyse passive » par Kumar *et al.* (2008).

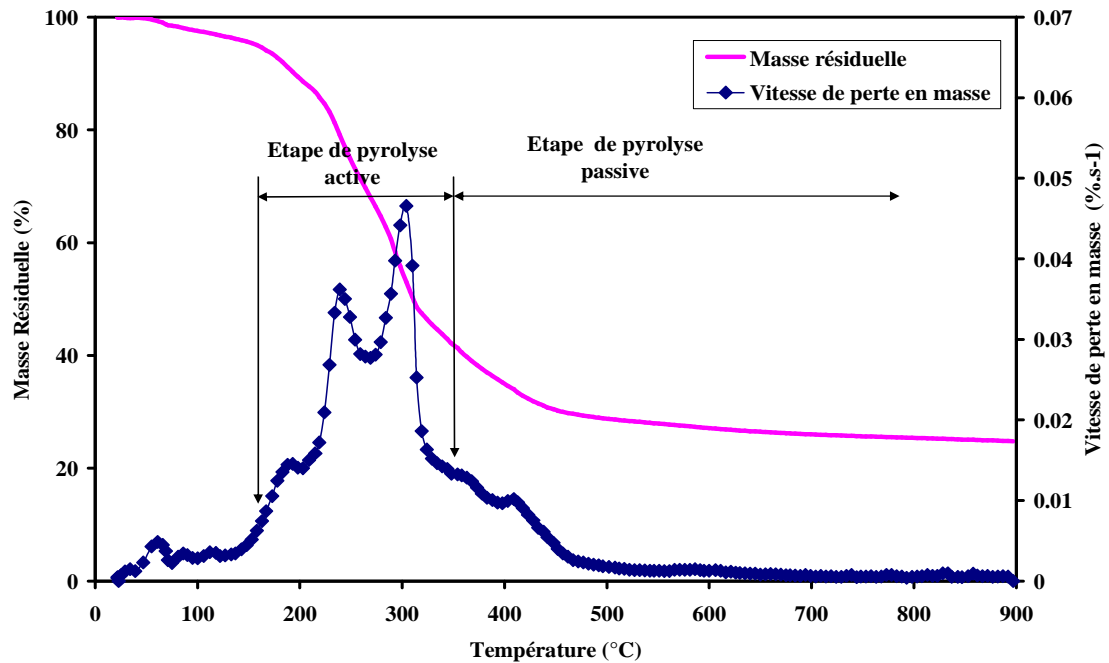


Figure 3.1. Courbes de masse résiduelle et de vitesse de perte en masse lors de la pyrolyse des grignons d'olives (5°C.min⁻¹)

- Influence de la vitesse de chauffe

L'allure globale des courbes de vitesse de perte en masse n'est pas modifiée par un changement de vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹ à 20°C.min⁻¹. Seneca (2007) a observé le même phénomène lors de la pyrolyse des grignons d'olives épuisés (traité par l'hexane) sous différents taux de chauffe (5°C. min⁻¹, 10°C. min⁻¹, 20°C. min⁻¹, 100° C. min⁻¹).

Le tableau 3.1. donne les plages de températures des différentes étapes de pyrolyse ainsi que le pourcentage du résidu carboné pour chaque taux de chauffe.

Tableau 3.1. Domaines de température et pourcentage du résidu carboné sous atmosphère inerte pour différentes rampes de températures.

	5°C.min ⁻¹	10°C.min ⁻¹	15°C.min ⁻¹	20°C.min ⁻¹
	Température (°C)	Température (°C)	Température (°C)	Température (°C)
Etape de pyrolyse active	130-330	147-343	151-350	157-367
Etape de pyrolyse passive	330-550	343-574	350-600	367-750
Résidu carboné à 900°C (%)	24,7	23,4	22,0	23,4

L'augmentation de la rampe de température entraîne une légère augmentation des températures de début et de fin de chaque étape dans cette gamme de vitesses de chauffe. Ce phénomène est bien connu en thermogravimétrie. L'augmentation de la rampe ne permet pas une bonne stabilisation de la température au sein de l'échantillon. Le départ des matières volatiles est donc retardé (William et Besler, 1996 ; Khalfi *et al.*, 2002).

Le résidu carboné moyen produit à la fin de la pyrolyse de grignons d'olives, est de l'ordre de 23,5% sous différentes rampes de température. L'augmentation du taux de chauffe retarde le départ des matières volatiles tout en gardant la même quantité de résidu carboné à la fin. Ce phénomène a été observé sur des grignons d'olives épuisés (traité par l'hexane) par Senneca (2007) et sur d'autres biomasses par Kumar *et al.* (2008). Senneca (2007) a obtenu 35% de résidu lors de la pyrolyse des grignons d'olives épuisés (traité par l'hexane) ($d < 0,3$ mm) à différents taux de chauffe (5°C. min⁻¹, 10°C. min⁻¹, 20°C. min⁻¹, 100°C. min⁻¹).

Nous avons constaté que les différentes étapes de pyrolyse des grignons d'olives sont bien définies à des faibles vitesses de chauffe. Nous avons choisi 5°C.min⁻¹ pour étudier le comportement thermique des mélanges.

- Influence de l'imprégnation des grignons d'olives par des margines

La figure 3.2 compare les courbes dérivées premières (DTG) de grignons d'olives imprégnés à celles de grignons d'olives bruts et des margines sèches. Sur la figure 3.2, sont présentées des courbes DTG types de chaque échantillon.

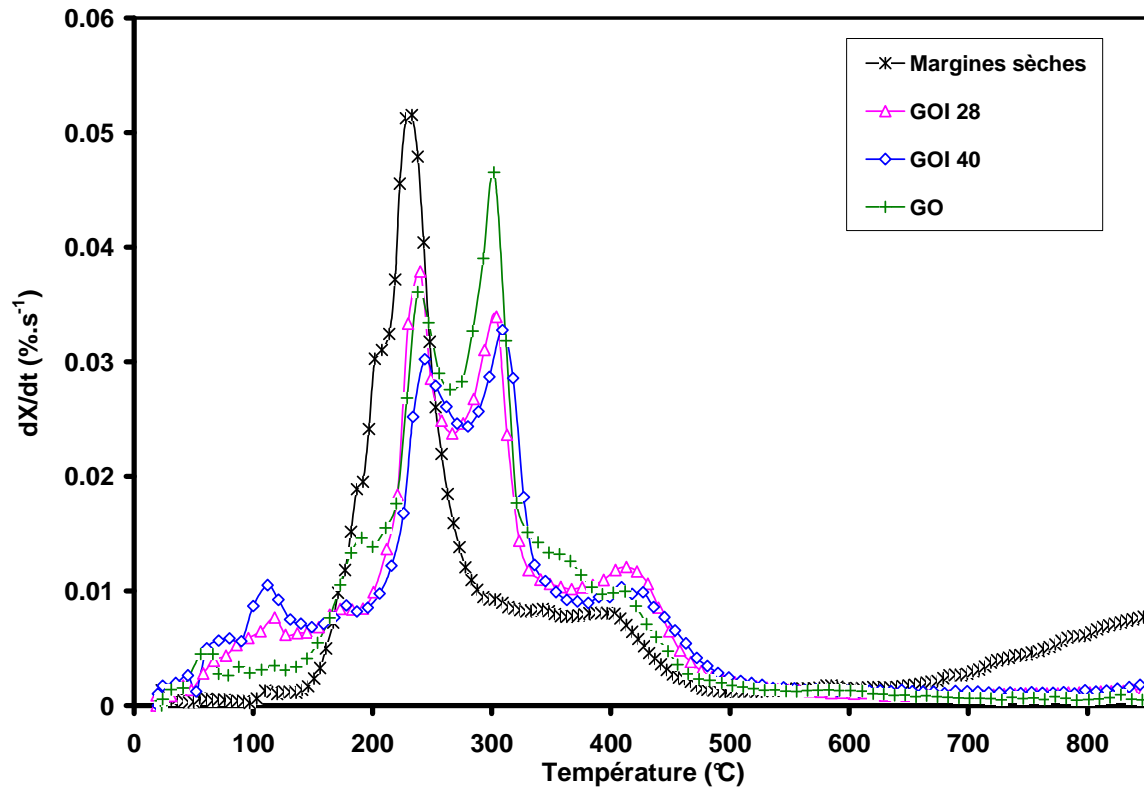


Figure 3.2. Courbes DTG de mélanges grignons d'olives/ margines, des grignons d'olives et des margines sèches sous atmosphère inerte ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

D'après la figure 3.2, les courbes des vitesses de perte en masse des grignons d'olives imprégnés (GOI 28 et GOI 40) sont semblables à celles des grignons d'olives bruts. Les deux échantillons imprégnés suivent le même profil que les grignons d'olives avec des vitesses de perte en masse assez proches. En effet, leur dévolatilisation a eu lieu entre 150°C et 350°C et elle se caractérise par le départ de la matière volatile et la formation du résidu carboné. Dans cette plage de température, deux processus de décomposition se distinguent, avec deux vitesses maximales de perte en masse qui apparaissent à 238°C et à 304°C pour GOI 28 et pour les grignons d'olives, 244°C et 310°C pour GOI 40, correspondant respectivement à la dégradation de l'hémicellulose et la cellulose.

Au dessus de 350°C , la perte de masse se poursuit lentement. Ces pertes correspondent à la lente dégradation de la lignine et des composés phénoliques.

Les vitesses maximales de perte de chaque échantillon, les températures correspondantes lors de l'étape active ainsi que les masses résiduelles à 850°C sont données dans le tableau 3.2. Dans ce tableau, sont reportées les valeurs moyennes de masses résiduelles obtenues sur trois essais.

Tableau 3.2. Caractéristiques thermiques des mélanges grignons d'olives imprégnés, des grignons et des margines

Echantillon	Etape de pyrolyse active				Etape de pyrolyse passive
	Vitesse Maximale (%.s ⁻¹)		Température correspondante à $(-\frac{dm}{dt})_{\max}$ (°C)		Masse résiduelle (%)
	$(-\frac{dm}{dt})_{\max 1}$	$(-\frac{dm}{dt})_{\max 2}$	T _{1max}	T _{2max}	m _r à 850°C
GOI 28	0,040	0,034	238	304	27 (±1)
GOI 40	0,030	0,033	244	309	28,5 (±0,2)
GO	0,037	0,046	238	304	24 (±1)
Margines sèches	0,052	- ^a	235	- ^a	33 (±1)

-^a) : non détecté

D'après les résultats obtenus, les margines sèches ont montré un comportement différent des grignons d'olives imprégnés. En effet, la principale pyrolyse de margines s'effectue en deux étapes entre 125°C et 500°C. La première étape de dévolatilisation, est rapide et s'effectue entre 125°C et 300°C. La dévolatilisation des margines se caractérise par un seul processus de dégradation à 235°C. La deuxième étape est très lente et a lieu entre 300°C et 500°C. Cette perte en masse peut être attribuée à la dégradation de la lignine.

Une légère augmentation de vitesse de perte en masse 650°C est observée. Ce phénomène est également décrit par Vitolo *et al.* (1999) et Miranda *et al.* (2008). Ces auteurs proposent des températures élevées (T > 950°C) pour achever la pyrolyse des composés phénoliques contenus dans les margines.

Etant donné l'intervalle d'erreur, le pourcentage initial de margines dans les mélanges GOI n'a pas d'influence significative sur la masse résiduelle à 850°C. Les valeurs obtenues sont plus élevées que celles des grignons d'olives (24%) mais elles restent plus faibles que la masse résiduelle obtenue pour les margines sèches (33%). Cette importante masse est due à la structure des composés organiques dans les margines qui sont très riches en lignine (51%) d'après les travaux de Miranda *et al.* (2008). Orfao *et al.* (1999) ont montré que les biomasses

ayant des quantités importantes en lignine ont obtenu un résidu carboné élevé (38,5% pour les écorces de pin).

On peut conclure que l'imprégnation des grignons d'olives par les margines n'a pas un effet significatif sur le profil thermique des grignons d'olives lors de la pyrolyse. Les deux types d'échantillons se comportent de la même façon. Le pourcentage de résidu carboné reste plus important cependant.

1.1.2. Mélange sciure/ margines

Des essais de pyrolyse ont été effectués sur des sciures imprégnées SI 40 et SI 56, sous une rampe de température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes de vitesse de perte en masse types des sciures imprégnées sont comparées à celle d'une sciure brute, et à celle des margines sèches sous atmosphère inerte sur la figure 3.3.

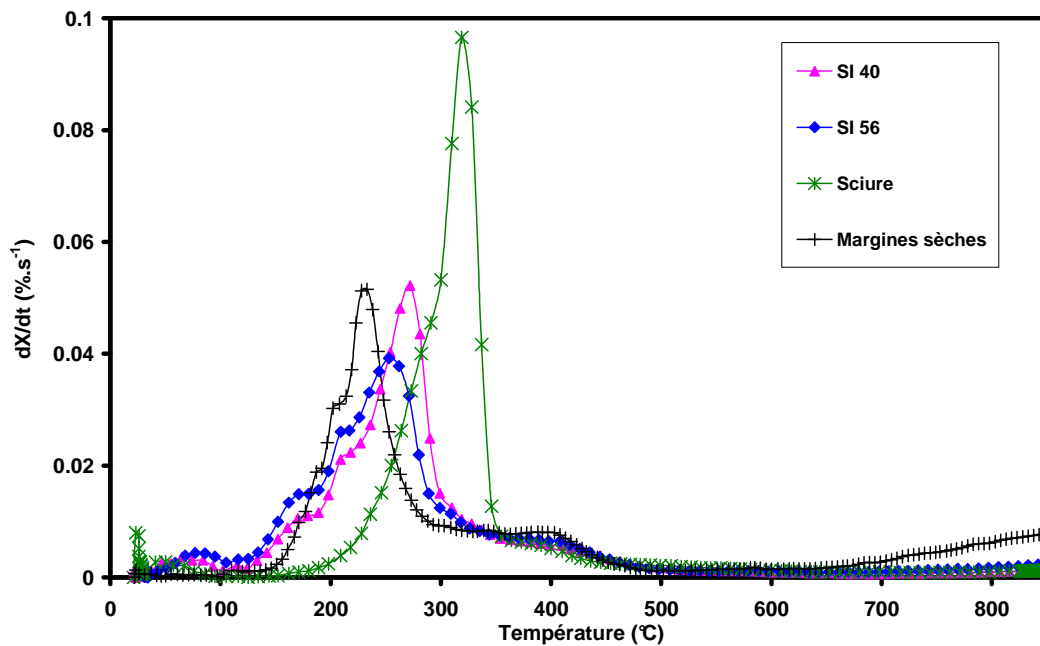


Figure 3.3. Courbes de vitesses de perte en masse de mélanges sciure/margines, de sciure et des margines sous atmosphère inerte ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Les profils thermogravimétriques sont similaires pour les sciures imprégnées, les sciures et les margines.

Les margines et les mélanges se dévolatilisent plus tôt comparativement à la sciure. Un écart de 55°C est observé pour ces deux types d'échantillons : les échantillons contenant de la margine se dégradent à partir de 125°C , alors que la sciure attend 180°C pour réagir.

La dévolatilisation des échantillons des sciures imprégnées et des margines se termine

également avant celle de la sciure elle même. Par conséquent, l'imprégnation de sciure par les margines favorise la décomposition thermique de composés cellulosiques à basse température.

La lente dégradation de la lignine s'effectue dans le même domaine de température quelle que soit la nature de l'échantillon.

Le tableau 3.3 présente les températures initiales, les températures correspondantes à la vitesse maximale et la masse dévolatilisée lors de l'étape de pyrolyse active. Des valeurs moyennes de masses résiduelles obtenues sur trois essais sont données par le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Caractéristiques thermiques des mélanges sciure/margines sous azote

Echantillon	Etape de pyrolyse active				Masse résiduelle (%)
	T _{initiale} (°C)	Température correspondante à $(-\frac{dm}{dt})_{\max}$ (°C)	$(-\frac{dm}{dt})_{\max}$ (%.s ⁻¹)	Perte en masse (%)	m _r à 850°C
SI 40	125	273	0,052	46,1	30 (±2)
SI 56	125	259	0,039	44,6	32,5 (±0,5)
Sciure	180	323	0,096	64,6	16,5 (±0.3)
Margines sèches	125	235	0,051	39,9	33 (±1)

Si la dévolatilisation des composés lignocellulosiques est observée à des températures plus basses pour les composées margines et les mélanges sciures/margines, celle-ci s'effectue à des vitesses plus faibles. En effet, la sciure se dégrade avec une vitesse maximale (0,096%.s⁻¹) deux fois plus grande que celles des sciures imprégnés et des margines (0,039 %.s⁻¹-0,051%.s⁻¹). Ceci est traduit par une diminution de 20% de perte en masse de mélanges comparativement à la sciure brute (64,6%).

Au regard des résultats consignés sur le tableau 3.3, la masse résiduelle des sciures imprégnées est de même ordre de grandeur. Elle est deux fois plus grande que celle obtenue lors de la dégradation de sciures (16,5%), à la même température finale. Des valeurs similaires ont été obtenues par Orfao *et al.* (1999) pour le bois de pin et le bois d'eucalyptus (18%) à 900°C.

Comme obtenu précédemment pour les mélanges grignons/margines, la masse résiduelle à 850°C des mélanges est proche de celle des margines. Ceci est lié à la composition chimique de ces margines. Il a été démontré que les composés aromatiques dont elles sont constituées (phénols) produisent des quantités importantes de résidu carboné appelé également coke, et des goudrons lors de leur pyrolyse à haute température (Badger et Spotswood, (1960) ; Smith (1979)). La décomposition thermique du noyau aromatique en atmosphère inerte nécessite des températures élevées supérieures à 1200°C (Kern *et al.*, 1985).

1.2. Comportement thermique de différentes biomasses sous atmosphère oxydante

1.2.1. Mélange grignons d'olives/ margines

Avant d'entamer l'interprétation des résultats obtenus pour les mélanges grignons d'olives/margines sous atmosphère oxydante, une étude préliminaire d'oxydation des grignons d'olives à différentes vitesses de chauffe a été conduite.

-Influence de vitesse de chauffe

La figure 3.4. présente le profil thermique des grignons d'olives sous atmosphère oxydante à différentes rampes de température ($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

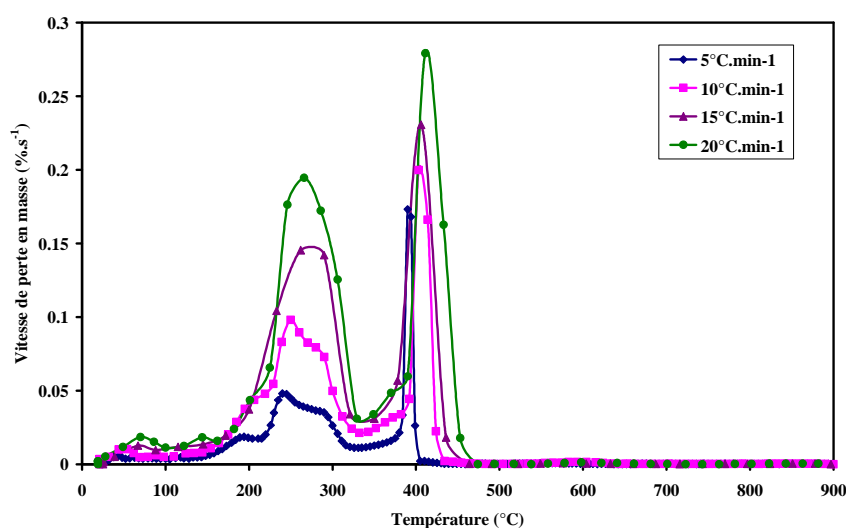


Figure 3.4. Courbes de vitesses de perte en masse des grignons d'olives lors de l'oxydation sous différentes rampes de température.

D'après la figure 3.4 l'oxydation des grignons d'olives s'effectue en deux étapes distinctes : une première étape correspond au départ et à l'oxydation des matières volatiles et une seconde étape concerne l'oxydation du résidu carboné. Des résultats similaires ont été trouvés par Vitolo *et al.*, (1999). Le même profil a été obtenu avec différents taux de chauffe.

Le tableau 3.4 donne les pertes en masse des grignons d'olives à différentes vitesses de chauffe.

Tableau 3.4. Pertes en masse des grignons d'olives lors de différentes étapes de dégradation

Vitesse de chauffe	Etape de dévolatilisation	Etape d'oxydation
5°C.min ⁻¹	53,2(±0,5)	34,2(±0,5)
10°C.min ⁻¹	53,4(±0,2)	36(±2)
15°C.min ⁻¹	54,5(±0,7)	35,2(±0,7)
20°C.min ⁻¹	50,8(±0,5)	34,8(±0,9)

Quelle que soit la vitesse de chauffe, la première étape correspond à la perte en masse maximale de l'échantillon. Elle est de 53,2 % à 5°C.min⁻¹ et de 50,8% à 20°C.min⁻¹.

Il est clair sur la figure 3.4 que la vitesse de chauffe a peu d'influence sur les domaines de températures. Un petit décalage est observé vers les hautes températures (donc un petit retard dans le temps) quand la vitesse augmente. Par contre, une augmentation de la vitesse de chauffe permet d'accélérer les processus (les vitesses maximales instantanées augmentent avec la rampe de température).

D'autre part, les grignons d'olives ont produit une faible quantité de cendres qui varie entre 4% et 8% à 900°C. L'augmentation de la rampe n'a pas tendance à augmenter ou à diminuer le taux de cendres.

Avec une vitesse faible de chauffe de 5°C.min⁻¹, les différentes étapes lors de la phase de dévolatilisation/oxydation des matières volatiles sont plus marquées. Il a été choisi de continuer l'étude d'oxydation des mélanges avec cette vitesse de chauffe.

- Influence de l'imprégnation des margines sur les grignons d'olive

Des essais d'oxydation des grignons d'olives imprégnés (GOI 28 et GOI 40) ont été effectués sous une rampe de température 5°C.min⁻¹.

Les courbes types de vitesse de perte en masse des échantillons imprégnés sont présentées sur la figure 3.5.

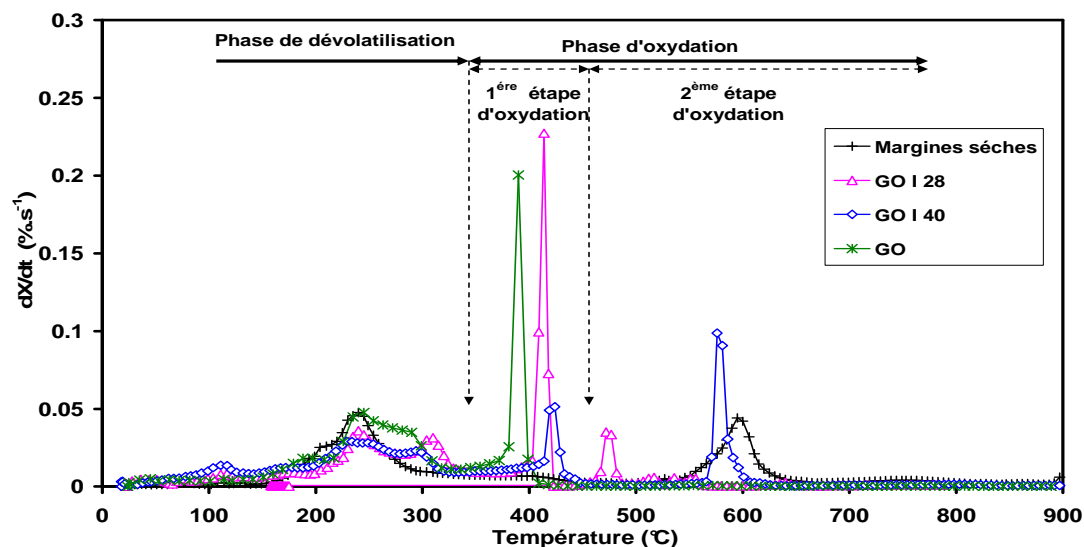


Figure 3.5. Courbes de vitesses de perte en masse des mélanges grignons d'olives/margines, des grignons d'olives et des margines sous atmosphère oxydante.

La figure 3.5 met en évidence une différence significative entre les grignons d'olives d'une part, et les mélanges d'autre part. Cette différence concerne particulièrement la phase d'oxydation du résidu carboné. Celle-ci pour les mélanges a lieu en deux étapes entre 332°C et 620°C. Le tableau 3.5 détaille les caractéristiques propres à la phase d'oxydation du résidu carboné. Les pourcentages de perte de masse de chaque étape d'oxydation sont des valeurs moyennes de deux essais.

Tableau 3.5. Principales caractéristiques de la phase d'oxydation du résidu carboné pour les échantillons de grignons d'olives, de margines et les mélanges.

Echantillon	Phase d'oxydation du résidu carboné								
	1 ^{ère} étape d'oxydation				2 ^{ème} étape d'oxydation				
	Domaine de Température (°C)	Perte en masse (%)	T ₁ à v _{1max} (°C)	v _{1max} (%·s ⁻¹)	Domaine de Température (°C)	Perte en masse (%)	T ₂ à v _{2max} (°C)	v _{2max} (%·s ⁻¹)	Cendres à 900°C (%)
GOI 28	341-430	31,9	414	0,23	430-560	9,3	475	0,043	7,6(±0,3)
GOI 40	332-500	20,7	423	0,055	500-620	18,6	579	0,12	8,5(±0,6)
Grignons	322-410	34,7	392	0,21	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	2,4(±0,5)
Margines	300-450	12,3	- ^b	- ^b	450-800	31,9	598	0,044	12 (±1)

-^a) Non détecté ; -^b) Vitesse constante

La première étape a eu lieu entre 341°C et 430°C pour GOI 28 et entre 332°C et 500°C pour GOI 40. Aux regards de la perte de masse et de la vitesse maximale instantanée, le mélange GOI 28 a un comportement très proche de celui des grignons non contaminés dans ce domaine de température. Plus la quantité de margines augmente et plus cette phase d'oxydation est difficile : les pertes en masse et les vitesses diminuent. Au cours de cette première étape d'oxydation, les vitesses maximales instantanées de perte de masse des résidus carbonés issus des échantillons de GOI 28 et GOI 40 sont respectivement de 0,23 %·s⁻¹ et 0,055%·s⁻¹.

Quant à la seconde étape d'oxydation, elle s'effectue entre 430°C et 560°C pour le résidu carboné issu de GOI 28 alors que celle de celui issu de GOI 40 se fait à des températures plus élevées entre 500 et 620°C. Durant cette plage de température, le résidu carboné GOI 40 a perdu 18,6% de sa masse initiale alors que 9,3% de celui de GOI 28 ont été oxydés. Dans cette plage de température, les margines perdent un tiers de leur masse et forme un résidu carboné peu réactif. L'oxydation du résidu carboné GOI 28 s'effectue à basses températures (475°C) avec des vitesses de perte en masse les plus faibles (0,043 %·s⁻¹) que celle de GOI 40 (0,12 %·s⁻¹). Des valeurs comparables ont été obtenues par Vitolo *et al.* (1999) et Miranda *et al.* (2008).

L'oxydation des échantillons imprégnés (GOI 28 et GOI 40) se terminent à des températures élevées comparativement aux grignons d'olives. Ceci est dû à la dégradation tardive des composés aromatiques (lignine et phénols) des margines imprégnées sur les grignons d'olives. Canetti *et al.* ont observé que la présence de la lignine dans des mélanges polypropylène isotactique / lignine retarde la dégradation vers des températures élevées sous atmosphère oxydante (Canetti *et al.*, 2006). Les interactions entre le polypropylène isotactique et la carbonisation de la lignine entraînent la formation d'un bouclier protecteur de surface qui réduit la diffusion de l'oxygène vers la plus grande partie de polymère.

D'après le tableau 3.5, les grignons d'olives imprégnés (GOI 28 et GOI 40) ont obtenu à 900°C un taux de cendre assez élevé par rapport à celui des grignons d'olives. Les margines ont abouti au taux de cendre le plus élevé (12%). Une valeur plus importante (18,82%) a été trouvée par Miranda *et al.* (2008) à la fin de l'oxydation des margines (800°C) à 30°C·min⁻¹. Ceci est lié à la quantité importante de minéraux contenus initialement dans les margines, en particulier le potassium (8% de K).

On peut conclure que la présence des margines dans les mélanges a un effet significatif sur le comportement thermique des grignons d'olives. Ils retardent l'oxydation vers des températures très élevées et ils aboutissent à des taux de cendres élevés. En outre, plus les mélanges de grignons imprégnés sont pauvres en margines plus ils se comportent comme les grignons d'olives bruts. Aux regards des valeurs des pertes de masse et des vitesses maximales instantanées mesurées par thermogravimétrie, il apparaît que la proportion de margines peut induire la formation de résidus carbonés de structures et de compositions différentes. Ceci resterait à vérifier par la caractérisation des résidus obtenus à différentes températures.

1.2.2. Mélange sciure/ margines

La figure 3.6 compare les courbes types de vitesse de perte en masse des sciures imprégnées (SI 40 et SI 56) à celles de la sciure brute et des margines.

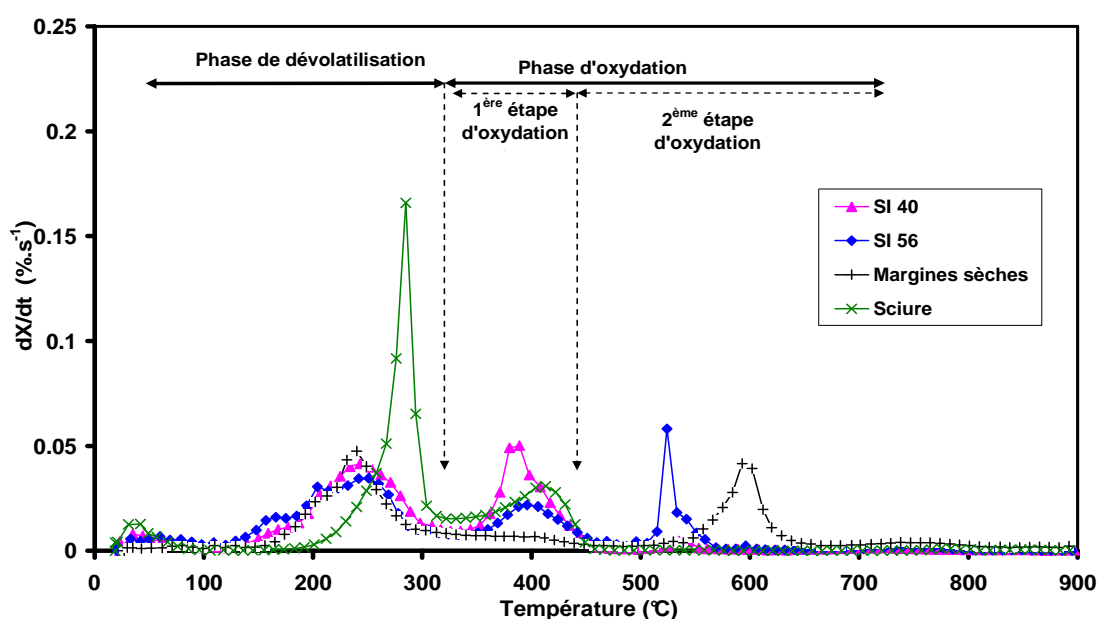


Figure 3.6. Courbes de vitesses de perte en masse de mélanges sciure/margines, de la sciure et des margines sous atmosphère oxydante

D'après la figure 3.6, on distingue différents comportements. L'oxydation de la sciure suit un profil classique de celle d'un composé lignocellulosique (Orfao *et al.*, 1999 ; Munir *et al.*, 2009 ; Yorulmaz et Atimtay, 2009). La dévolatilisation de la sciure s'effectue dans une plage de température de 180°C à 340°C avec une importante perte de masse à 284°C. Après la combustion du résidu carboné à 408°C, son oxydation se termine vers 460°C.

La phase de dévolatilisation des sciures imprégnées démarre à des températures plus basses que celle de la sciure (125°C) mais se termine dans le même domaine de température (300°C). Cette phase de dévolatilisation est suivie par une phase d'oxydation dont le nombre d'étapes dépend de la proportion des margines dans le mélange.

Pour une proportion de margines de 40%, les grignons et les sciures additionnées ne se comportent pas de la même façon lors de cette phase d'oxydation. Une seule étape dans le cas de la sciure 40 est mise en évidence.

Le tableau 3.6 donne les caractéristiques thermiques des courbes obtenues par thermogravimétrie pour la phase d'oxydation du résidu carboné.

Tableau 3.6. Caractéristiques thermogravimétriques lors de la phase d'oxydation du résidu carboné des sciures imprégnée, de margines s et de la sciure brute.

Echantillon	Phase d'oxydation du résidu carboné								
	1 ^{ère} étape d'oxydation				2 ^{ème} étape d'oxydation				
	Domaine de température (°C)	Perte en masse (%)	T ₁ à V _{1max} (°C)	v _{1max} (%.s ⁻¹)	Domaine de température (°C)	Perte en masse (%)	T ₂ à V _{2max} (°C)	v _{2max} (%.s ⁻¹)	Cendres à 900°C (%)
SI 40	300-460	37,7	385	0,055	460-570	2,4	541	0,0064	6(±1)
SI 56	300-460	24,0	399	0,022	460-650	15,4	522	0,056	9,4 (±0,6)
Sciure	340-460	36,5	408	0,031	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	2,1 (±0,6)
Margines	300-450	12,3	- ^b	- ^b	450-800	31,9	598	0,044	12 (±1)

-^a) : non détecté ; -^b) Vitesse constante

Néanmoins, la dévolatilisation des sciures imprégnées continue à s'effectuer entre 125°C et 300°C, suivie de deux étapes d'oxydation dans une plage de température de 300°C à 600°C, en fonction de la teneur initiale de margines dans les échantillons. En effet, entre 300°C et 460°C, nous observons la première étape d'oxydation de deux mélanges (SI 40 et SI 56). Les sciures imprégnées SI 40 ont perdu une quantité de masse (37,7%) assez proche de la sciure (36,5%). Dans ce domaine de température, on enregistre l'oxydation du résidu carboné. Ce qui nous permet d'attribuer cette étape à l'oxydation des produits issus de la dévolatilisation des composés lignocellulosiques présents dans les mélanges sciure/margines. En outre, les

sciures imprégnées ont des températures correspondantes aux vitesses maximales de perte en masse, assez faibles, par rapport à celle de la sciure. Ce comportement est expliqué par Orfao *et al* (1999), qui ont montré que plus le bois est riche en lignine, plus la température correspondante à la vitesse maximale d'oxydation du résidu carboné diminue. Au regard du tableau 3.6, SI 40 présentent la vitesse de perte en masse la plus élevée ($0,055 \text{ \%} \cdot \text{s}^{-1}$). Il est important de signaler que l'oxydation de SI 40 est très proche de celle de sciure.

Lors de la seconde étape d'oxydation, le résidu carboné issu des sciures imprégnées SI 56 a montré une importante perte en masse (15,4%) entre 460°C et 650°C devant 2,4% perdu par le résidu issu des SI 40 dans un domaine température de 460°C à 570°C .

Le mélange le plus riche en margine (SI 56) aboutit à un résidu carboné qui s'oxyde à des températures élevées avec une vitesse maximale de $0,056 \text{ \%} \cdot \text{s}^{-1}$ à 522°C . Cependant, le résidu carboné de SI 40 se dégrade à 541°C , avec une très faible vitesse de perte en masse ($0,0064 \text{ \%} \cdot \text{s}^{-1}$). En se référant au tableau 3.5, la principale masse de margines se dégrade dans ce domaine de température. Par conséquent, cette étape correspond à l'oxydation du résidu carboné des polyphénols contenus dans les margines.

Le tableau 3.6 révèle que l'imprégnation des sciures par les margines a un effet significatif sur la teneur en cendres. Les sciures imprégnées ont obtenu 3 fois à 5 fois le taux de cendres de sciure brute (2,1%). Cependant, les margines restent le premier producteur de cendres (12%). Ces teneurs élevées en cendres sont dues à la quantité élevée des minéraux présents dans ces mélanges imprégnés, en particulier le potassium (3,6% pour SI 40 et 5,5% pour SI 56).

Nous pouvons conclure qu'en présence de margines dans les mélanges, le procédé de combustion commence à plus basse température mais se termine dans un domaine de température plus élevée comparativement à une sciure brute. Et par la suite, des températures élevées sont nécessaires pour oxyder l'ensemble de la matière organique imprégnée sur la sciure.

1.3. Points de comparaison significatifs pour les mélanges

Dans ce paragraphe, on compare les mélanges de biomasses imprégnées ayant 40% des margines sèches (GOI 40 et SI 40). Nous avons choisi ces deux mélanges afin de déceler l'influence de l'imprégnation de la même quantité des margines sur deux biomasses différentes.

1.3.1. Etude de la pyrolyse

La dévolatilisation de mélange sciure /margines (SI 40) démarre plus tôt par rapport à celle de GOI 40. Le SI 40 se dégrade à partir de 125°C alors que GOI 40 attend 150°C pour se dévolatiliser (voir figures 3.2 et 3.3). Le départ des matières volatiles pour les deux échantillons s'effectue à des vitesses comparables. Les sciures imprégnées 40 réagissent légèrement plus rapidement ($0,052\%.s^{-1}$) comparativement à GOI 40 ($0,033\%.s^{-1}$). Deux étapes caractérisent la pyrolyse active de GOI 40 alors qu'une seule est observée pour SI 40.

L'étape de pyrolyse passive de SI 40 et GOI 40 se termine à la même température 500°C. Bien que les grignons d'olives imprégnées 40 se dévolatilisent avec des vitesses faibles lors de l'étape de pyrolyse active, ils se dégradent avec des vitesses plus élevées lors de l'étape de pyrolyse passive par rapport aux sciures imprégnées 40. La différence observée est probablement due à la composition initiale des biomasses ou/et à la taille de particules.

A la fin de la pyrolyse, les mélanges SI 40 et GOI 40 ont obtenu des valeurs assez proches de masses résiduelles respectivement 30% et 28,5%.

1.3.2. Etude de l'oxydation

Sous atmosphère oxydante, la dégradation des grignons d'olives imprégnés et de sciure imprégnée s'effectue selon une phase de dévolatilisation et deux étapes d'oxydation qui dépendent de la nature de la biomasse imprégnée. Le tableau 3.7 compare les caractéristiques thermiques tirées à partir de l'analyse thermogravimétrique de SI 40 et GOI 40 sous air pour la phase d'oxydation du résidu carboné.

Tableau 3.7. Caractéristiques thermogravimétriques lors de la phase d'oxydation de résidu carbone de SI 40 et de GOI 40.

Echantillon	Phase d'oxydation du résidu carboné								
	1 ^{ère} étape d'oxydation				2 ^{ème} étape d'oxydation				
	Domaine de température (°C)	Perte en masse (%)	T ₁ à v _{1max} (°C)	v _{1max} (%.s ⁻¹)	Domaine de température (°C)	Perte en masse (%)	T ₂ à v _{2max} (°C)	v _{2max} (%.s ⁻¹)	Cendres à 900°C (%)
SI 40	300-460	37,7	385	0,055	460-570	2,4	541	0,006	6(±1)
GOI 40	332-500	20,7	423	0,055	500-620	18,6	522	0,118	8,5(±0,6)

En examinant les pourcentages de perte de masse dans le tableau 3.7, on constate que la majorité de sciures imprégnées se dégrade lors de la première étape d'oxydation. La combustion de SI 40 se termine vers 570°C alors que celle de GOI 40 s'achève à 620°C.

Il est clair que les deux mélanges aboutissent à des résidus carbonés qui s'oxydent avec la même vitesse maximale de perte ($0,055\%.s^{-1}$) lors de la première étape d'oxydation. A des températures élevées, le résidu carboné issu des grignons d'olives imprégnés se dégrade avec des vitesses très élevées comparativement à celui des SI 40. Néanmoins, les grignons d'olives imprégnés (GOI 40) nécessitent des températures élevées ($> 600^{\circ}C$) pour compléter leur oxydation. Ce comportement peut être lié à la taille des particules de biomasse imprégnée puisque la sciure a la plus faible taille des particules ($0,5mm < d < 0,71mm$) par rapport aux grignons d'olives ($1 < d < 1,6mm$). Plusieurs auteurs ont observés le même phénomène sur d'autres biomasses (Thunman et Leckner, 2005 et Bridgeman *et al.*, 2007). Thunman et Leckner ont travaillé sur des particules de bois (de 3 mm à 80 mm). Ils ont noté que la taille a une influence sur le comportement de la combustion de particules de bois. Ils ont montré que la vitesse de propagation du front de réaction à travers le lit de combustible est plus faible pour les plus grandes particules que pour les plus petites. Ces auteurs ont attribué ce comportement à une différence de température entre le gaz et la surface des combustibles solides dans un lit rempli de particules de grandes tailles, alors que le gaz et les températures de surface sont presque identiques pour les particules à plus petites tailles.

Il n'y a pas une différence significative dans les quantités de cendres produites à la fin de l'oxydation de deux mélanges (SI 40 et GOI 40).

La dégradation thermique sous inerte se termine à la même température ($500^{\circ}C$). Cependant, le mélange avec les grignons d'olives retarde l'oxydation vers des températures plus élevées. L'utilisation des grignons d'olives ayant une granulométrie inférieure à 1 mm est recommandée afin d'améliorer l'oxydation de ceux-ci pour des analyses thermogravimétriques. Ceci n'est pas obligatoirement vrai dans des installations industrielles.

2. Etude cinétique

La connaissance de la cinétique de réaction de dévolatilisation d'une biomasse est primordiale pour la modélisation mathématique et la prédiction des gaz produits lors de la pyrolyse et de la gazéification. La cinétique des réactions de décomposition thermique des matières carbonées est complexe. En effet, la décomposition de ces matières implique un grand nombre de réactions en parallèle et en série. L'analyse thermogravimétrique semble être très utile pour la détermination de la cinétique de la dégradation thermique (Kumar *et al.*, 2008). Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés en mode isotherme ou en montée linéaire de température.

En montée linéaire de température, plusieurs méthodes isoconversionnelles ont été appliquées. Elles sont des méthodes indépendantes du choix du modèle cinétique. On cite celle de Freidman, Ozawa Flynn et Wall, Kissinger et de Coats Redfern etc. (Ramajo-Escalera *et al.*, 2006). Ces méthodes nécessitent une série d'expériences à différentes vitesses de chauffe (Ramajo-Escalera *et al.*, 2006).

La forme générale utilisée pour la vitesse de ces réactions en montée linéaire de température est :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad (3.1)$$

où

t : temps

α : taux de conversion,

k (T) : constante de vitesse dépendante de la température (s^{-1}),

f(α) : fonction dépendant du mécanisme réactionnel.

La dépendance de la constante de vitesse en température est décrite par l'équation d'Arrhenius. Par conséquent, on peut écrire la vitesse de la réaction comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times f(\alpha) \quad (3.2)$$

A : facteur préexponentiel (s^{-1}),

E : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$),

R : constante de gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

En introduisant la vitesse de chauffe par :

$$\beta = \frac{dT}{dt} = cste \quad (3.3)$$

L'équation de vitesse (3.2) devient (3.4) :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times f(\alpha) \quad (3.4)$$

2.1. Description du modèle cinétique

Dans notre étude, nous avons effectué des essais à une seule vitesse de chauffe. Par conséquent, nous avons choisi une cinétique du n^{ième} ordre. La détermination des paramètres cinétiques, selon la méthode du n^{ième} ordre, à partir des données thermogravimétriques, est basée sur l'expression de vitesse suivante (Karaosmanoglu *et al.*, 2001) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad (3.5)$$

avec $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$

n : ordre apparent de la réaction,

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_f} \quad (3.6)$$

m_0 : la masse initiale,

m_f : la masse finale,

$m(t)$: la masse instantanée.

$$K(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (3.7)$$

A : facteur préexponential (s^{-1}),

R : constante universel des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

E_a : Energie d'activation ($J.mol^{-1}$),

Plusieurs auteurs ont utilisé ce modèle cinétique pour différentes biomasses telles que les balles de riz (Mansaray et Ghaly, 1999), déchets de forêt (Lapuerta *et al.*, 2004), les rafles de maïs (Kumar *et al.*, 2008).

Les paramètres cinétiques ont été déterminés en linéarisant l'équation de la vitesse globale (3.5) (Braun *et al.*, 1987, Milosavljevic *et al.*, 1995, Karaosmanoglu *et al.*, 2001, Muller-Hagerdorn *et al.*, 2002, Vamvuka *et al.*, 2003, Kumar *et al.*, 2008, Shen *et al.*, 2009).

La combinaison des équations (3.5), (3.6) et (3.7) permet d'aboutir à une équation de forme linéaire Eq.(3.7).

$$\ln \left[\frac{-1}{w_0 - w_f} \frac{dw}{dt} \right] = \ln(A) - \left(\frac{E}{RT} \right) + n \ln \left(\frac{w - w_f}{w_0 - w_f} \right) \quad (3.7)$$

$\frac{dw}{dt}$: rapport de la variation de masse par unité de temps,

L'équation (3.7) peut s'écrire sous la forme linéaire suivante:

$$y = B + Cx + Dz \quad (3.8)$$

Où

$$y = \ln \left[\frac{-1}{m_0 - m_f} \frac{dm}{dt} \right], \quad x = \frac{1}{T}, \quad z = \ln \left(\frac{m(t) - m_f}{m_0 - m_f} \right), \quad B = \ln(A), \quad C = -\frac{E}{R}, \quad D = n$$

Les constantes B , C , D sont estimées par la régression multilinéaire des données de l'analyse thermogravimétriques à l'aide du logiciel Microsoft Excel.

2.2. Détermination des paramètres cinétiques des différentes biomasses

La méthode du $n^{\text{ième}}$ ordre, décrite ci-dessus, a été utilisée dans le but de déterminer les paramètres cinétiques de la dégradation thermique des mélanges grignons/margines et sciure/margines. Cette méthode a été conduite en exploitant les résultats des analyses thermogravimétriques obtenus lors de la pyrolyse (étape de pyrolyse active et étape de pyrolyse passive) et lors de l'oxydation (phase de dévolatilisation et phase d'oxydation).

2.2.1. Paramètres cinétiques des différents mélanges sous atmosphère inerte

Les paramètres cinétiques obtenus lors de la pyrolyse sont présentés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8. Paramètres cinétiques de grignons d'olives imprégnés (GOI 28 et GOI 40), des sciures imprégnées (SI 40 et SI 56,) de grignons d'olives, de sciure et des margines sèches sous atmosphère inerte

Echantillon	Etape de pyrolyse active				Etape de pyrolyse passive			
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ln A (s ⁻¹)	n	R ² (%)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ln A (s ⁻¹)	n	R ² (%)
GO	35,3	0,9	0,6	94,3	55,9	-17,35	0,07	96,0
GOI 28	37,4	1,4	0,6	82,0	50,0	-16,4	0,07	95,0
GOI 40	37,3	1,3	0,6	90,0	38,4	-14,3	0,13	94,0
Sciure	80,6	10,4	0,7	99,0	27,2	-11,8	0,11	97,0
SI 40	41,7	2,8	0,5	97,6	34,2	-14,0	0,08	97,0
SI 56	36,9	1,9	0,6	96,6	37,5	-14,7	0,04	96,0
Margines sèches	73,8	11,4	1,0	96,0	41,0	-15,5	0,06	90,0

D'après le tableau 3.8, les valeurs des énergies d'activation des grignons d'olives bruts et des grignons d'olives imprégnés obtenus lors de l'étape de la pyrolyse active sont très proches. La présence des margines n'a pas d'effet significatif sur la dégradation thermique des grignons d'olives sous atmosphère inerte. Un tel résultat est en accord avec les courbes de vitesse de perte en masse obtenues.

Contrairement aux grignons d'olives, les énergies d'activation de sciures imprégnées (SI 40 et SI 56) sont faibles par rapport à celle de la sciure. Un tel résultat peut être attribué au fait que les sciures imprégnées sont plus riches en lignines issues des margines que la sciure brute. En effet, certains auteurs ont montré que l'énergie d'activation de lignine varie de 18,36 kJ.mol⁻¹ à 46 kJ.mol⁻¹ (Gronli *et al.*, (2002), Dominguez *et al.* (2008)). Les valeurs des énergies d'activations obtenues sont en accord avec le démarrage de la dégradation thermique des sciures imprégnées à basse température avant celle de la sciure brute.

Les ordres de réaction sont similaires respectivement, pour les grignons d'olives imprégnés et les sciures imprégnées ainsi que pour les grignons d'olives et la sciure.

Lors de l'étape de pyrolyse passive, les énergies d'activation et les ordres de réaction obtenus sont similaires pour les deux mélanges. Ceci est en accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse thermogravimétrique. En fait, tous les échantillons se comportent de la même manière lors de la dégradation lente. La perte en masse s'effectue avec des vitesses faibles ou/et constantes dans ce domaine de température. Les ordres de réaction de différents échantillons sont très faibles (de 0,04 à 0,13). Par conséquent, on peut considérer que toutes les réactions sont d'ordre zéro. Un ordre de réaction similaire a été obtenu par Kumar *et al.* (2008) lors de la caractérisation thermogravimétrique de rafles de maïs et par Jeguirim et Trouvé (2009) lors de la pyrolyse d'Arundo donax. D'après le tableau 3.8, les paramètres cinétiques obtenus ont révélé que lors de la pyrolyse passive le comportement de sciure imprégnée (SI 40 et SI 56) et des grignons d'olives imprégnés (GO28 et GO40) sont proches de celui des margines sèches.

Afin de valider le modèle cinétique utilisé, nous avons comparé les pertes en masse calculées à partir des paramètres cinétiques obtenus et les pertes en masse obtenues expérimentalement lors de la dégradation thermique des différents échantillons sous atmosphère inerte. Les figures 3.8 et 3.9 montrent la comparaison pour les grignons d'olives imprégnés (GOI 40) et de sciure imprégnée (SI 40), respectivement. Les courbes des pertes en masse calculées et expérimentales sont confondues pour les deux échantillons. Ainsi, nous pouvons conclure que le modèle cinétique utilisé convient aux données expérimentales sous atmosphère inerte.

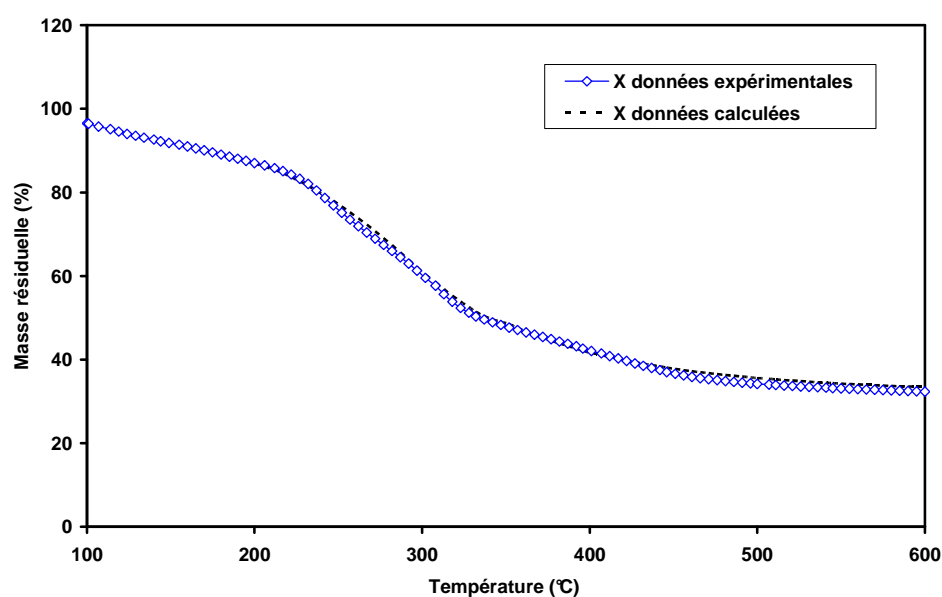


Figure 3.8. Comparaison des thermogrammes théoriques et expérimentaux de grignons d'olives imprégnés GOI 40 sous atmosphère inerte.

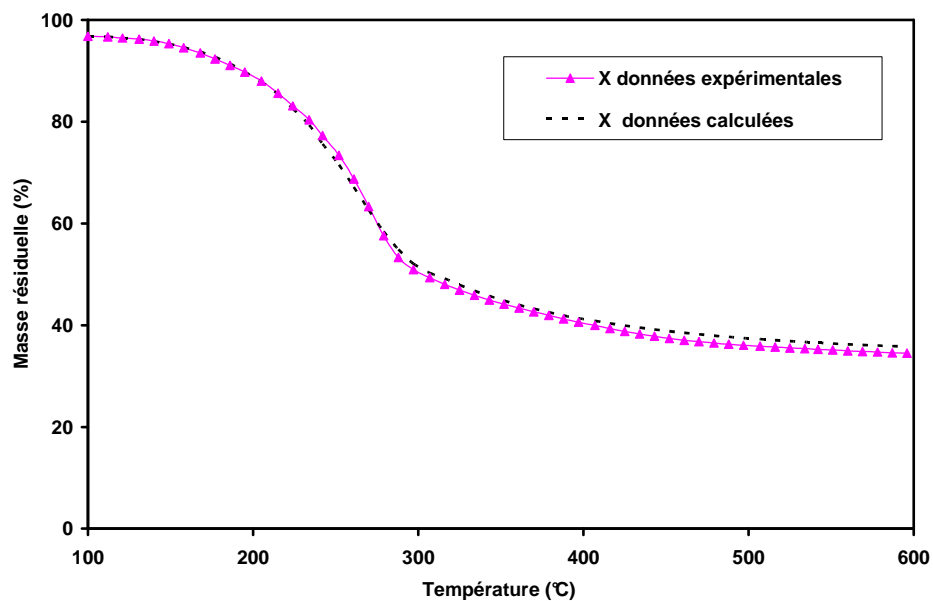


Figure 3.9. Comparaison des thermogrammes théoriques et expérimentaux de sciure imprégnée SI 40 lors de la pyrolyse.

2.2.2. Paramètres cinétiques des différents mélanges sous atmosphère oxydante

Les paramètres cinétiques calculés de différents échantillons sous atmosphère oxydante sont résumés dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9. Paramètres cinétiques de grignons d'olives imprégnés (GOI 28 et GOI 40), des sciures imprégnés (SI 40 et SI 56) des grignons d'olives, de sciure et des margines sèches sous air.

Echantillon	Phase de dévolatilisation				Phase d'oxydation			
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ln A (s ⁻¹)	n	R ² (%)	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ln A (s ⁻¹)	n	R ² (%)
Grignons d'olives	39,7	2,3	0,6	95,3	96,2	10,9	0,7	92,0
GOI 28	35,9	1,1	0,5	83,0	92,2	9,4	0,7	80,0
GOI 40	25,2	-1,3	0,5	90,0	45,3	1,27	0,8	86,0
Sciure	107,8	17,4	1	95,0	87,5	9,5	0,9	98,0
SI 40	48,4	4,7	0,6	98,0	91,2	10,3	1,0	93,0
SI 56	36,4	1,9	0,6	96,0	48,6	1,9	0,6	85,0
Margines sèches	62,8	8,3	0,8	95,0	118,0	9,5	0,7	81,0

Les résultats montrent que lors de l'étape de dévolatilisation, les énergies d'activation des échantillons imprégnés sont très proches de celles obtenues lors de l'étape de pyrolyse active sous atmosphère inerte. Par conséquent, la présence d'oxygène n'a pas un effet significatif sur les paramètres cinétiques lors de l'étape de dévolatilisation de mélanges biomasse-margine. Un comportement similaire a été également obtenu pour les grignons d'olives bruts. En revanche, lors de la phase de dévolatilisation, l'énergie d'activation de sciure ($107,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a augmenté avec l'augmentation de la concentration d'oxygène dans l'atmosphère. Yorulmaz et Atimtay (2009) ont obtenu par la méthode de Coats Redfern des énergies d'activation assez élevées pour les déchets de bois de pin entre 126 et $136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Lors de la phase d'oxydation, l'énergie d'activation des grignons d'olives imprégnés GOI 28 est très proche de celle des grignons d'olives. Ceci est en accord avec les profils similaires de perte en masse obtenus lors de la phase d'oxydation. Par contre, les grignons d'olives les plus riches en margines (GOI 40) ont obtenu des paramètres cinétiques différents. Un tel résultat confirme que l'imprégnation d'une grande quantité de margines sur les grignons modifie le comportement thermique de l'échantillon.

Les résultats obtenus pour les sciures sont en accord avec ceux obtenus précédemment pour les grignons. D'autre part, les paramètres cinétiques de la sciure imprégnée (SI 40) et de la sciure brute sont très proches. Cependant, l'énergie d'activation de sciures imprégnées (SI 56) est de l'ordre de $48,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce résultat confirme qu'à partir d'une certaine quantité de margine imprégnée, le comportement de la biomasse imprégnée devient différent de celui de la biomasse brute.

Pour vérifier les paramètres cinétiques obtenus, les courbes des masses résiduelles calculées sont comparées à celles obtenues expérimentalement. Nous observons un bon accord lors de la phase de dévolatilisation. Toutefois, un écart entre les résultats calculés et expérimentaux est observé à des températures plus élevées pour les SI 40 et les GOI 40. Un tel résultat est prévisible en raison de la difficulté de la détermination des paramètres cinétiques de ces échantillons à cette plage de température. L'application d'un autre modèle semble nécessaire afin de déterminer les paramètres cinétiques de ces échantillons à des hautes températures.

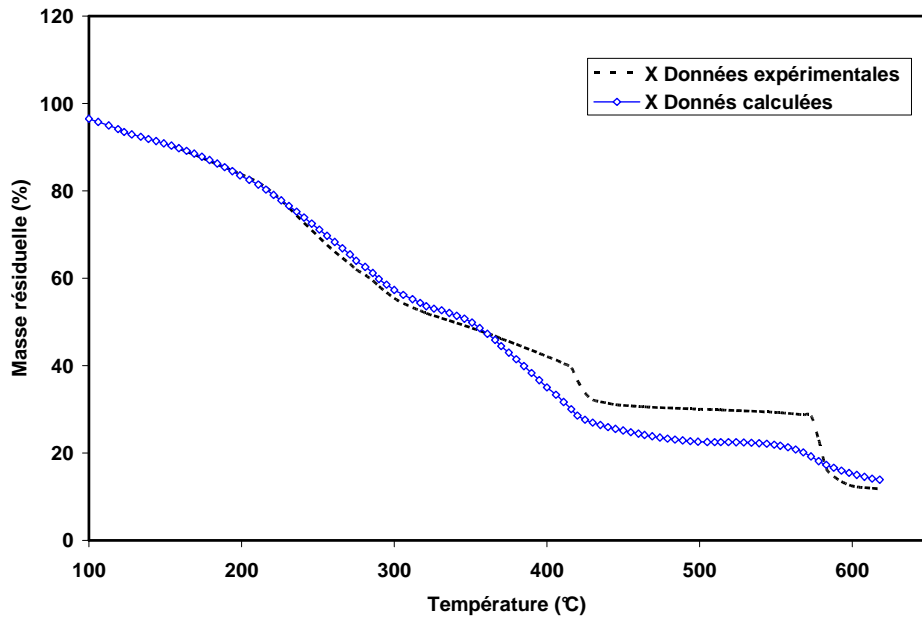


Figure 3.10. Comparaison des thermogrammes théoriques et expérimentaux de grignons d'olives imprégnés GOI 40 sous atmosphère oxydante.

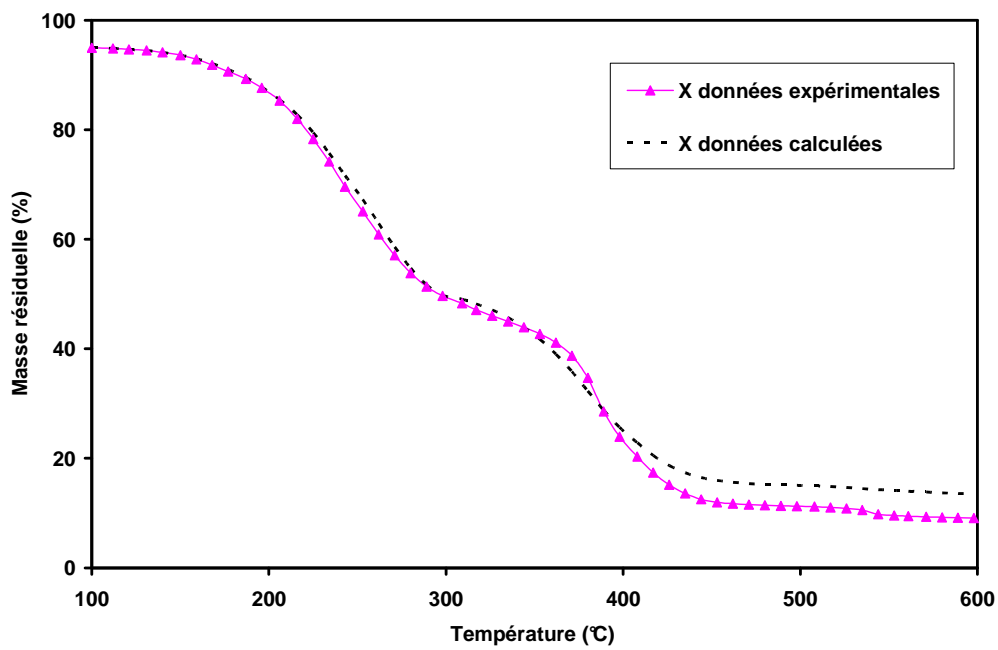


Figure 3.11. Comparaison des thermogrammes théoriques et expérimentaux de sciure imprégnée SI 40 sous atmosphère oxydante.

2.2. Points de comparaison significatifs pour les mélanges

Sous atmosphère inerte, les deux mélanges contenant la même quantité de margines (SI 40 et GOI 40) ont présenté des paramètres cinétiques proches. En outre, les résultats prédits par le modèle cinétique sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Néanmoins, sous atmosphère oxydante, des différences significatives ont été détectées sur le tableau 3.10.

Tableau 3.10. Comparaison des paramètres cinétiques de SI 40 et GOI 40 sous atmosphère oxydante

Echantillon	Phase de dévolatilisation			Phase d'oxydation		
	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ln A (s ⁻¹)	n	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Ln A (s ⁻¹)	n
SI 40	48,4	4,7	0,6	91,2	10,3	1
GOI 40	25,2	-1,3	0,5	45,3	1,27	0,8

Lors de la phase de dévolatilisation et de la phase d'oxydation, les grignons d'olives imprégnées ont obtenu les valeurs les plus faibles d'énergie d'activation. Ceci peut être attribué à la composition initiale des grignons d'olives qui est plus riche en lignine (45%) que celle du bois de pin (26-34%) (Jauhainen *et al.*, 2005 ; Yao *et al.*, 2008). En effet, Hornof *et al.* ont étudié l'effet de la lignine sur la dégradation thermique de pâtes de bois. Ils ont observé qu'à partir de 330°C une diminution significative de la vitesse de dégradation et de l'énergie d'activation a lieu avec l'augmentation de la quantité de la lignine dans le mélange (Hornof *et al.* 1977).

Le modèle cinétique convient mieux avec les résultats expérimentaux de SI 40 qu'avec ceux de GOI 40, sous air. Ceci peut être attribué à la quantité élevée de la lignine dans le mélange GOI 40.

3. Conclusion

L'analyse thermogravimétrique a montré que les mélanges grignons d'olives/ margines et sciure/margines ont eu des comportements différents qui dépend du pourcentage des margines imprégnées.

En présence de margines dans les mélanges, la pyrolyse de ceux-ci démarre à plus basse

température (125°C-150°C) comparativement à une sciure brute (180°C). Lors de l'étape de pyrolyse active, les grignons d'olives imprégnés se comportent comme des grignons d'olives bruts alors que le mélange riche en sciure suit le profil de margines. Cependant, les deux mélanges se comportent de la même façon, lors de l'étape de pyrolyse passive, en générant des quantités assez élevées de résidu à 850°C (27%-32,5%) par rapport à celles de grignons d'olives seuls (24%) et de la sciure brute (16,5%).

Sous air, les échantillons imprégnés ont montré un comportement différent aux biomasses brutes. Leurs oxydations s'effectuent selon deux étapes dans une plage de température de 300 à 620°C dépendante de la quantité des margines et du type de biomasse imprégnée. En effet, la première étape se déroule entre 300 et 500°C et elle est attribuée à l'oxydation du résidu carboné issu des composés lignocellulosiques. Cependant, la deuxième étape se fait à des températures élevées et elle correspond à la combustion du résidu carboné de composés polyphénoliques présents dans les margines. De plus, l'imprégnation de biomasse aux margines génèrent à la fin de l'oxydation des quantités importantes de cendres (6-9,4%).

L'étude cinétique a permis de mieux comprendre les comportements thermiques de différents mélanges. Les énergies d'activation de mélanges grignons d'olives/margines et de mélange sciure/margines sont faibles par rapport à celle de la sciure alors qu'elles sont proches à celle de grignons d'olives lors de la dévolatilisation sous inerte. Sous atmosphère oxydante lors de la phase d'oxydation, les énergies d'activations de grignons d'olives 40 (45,3 kJ.mol⁻¹) et de sciures imprégnées 56 (48,6 kJ.mol⁻¹) ont été divisées par un facteur de 2 comparativement à celles de biomasses brutes (96,2 kJ.mol⁻¹ pour les grignons d'olives et 87,5 kJ.mol⁻¹ pour la sciure). En plus, il a été montré que, sous air, les échantillons imprégnés ayant 28% (GOI 28) et 40% (SI 40) se comportent respectivement comme des grignons d'olives bruts et de la sciure brute. Une comparaison de l'oxydation de ces différents échantillons dans un réacteur à lit traversé sera effectuée dans le chapitre suivant.

Le modèle cinétique utilisé convient bien avec les deux mélanges sous azote et lors de la phase de dévolatilisation sous air. L'application d'un autre modèle cinétique est nécessaire pour les échantillons les plus riches en margines (SI 56 et GOI 40) afin de déterminer leurs paramètres cinétiques à températures élevées.

La caractérisation physico-chimique détaillée (composition chimique, organisation de structure) des résidus carbonés formés après les phases de dévolatilisation serait nécessaire pour permettre de compléter les données expérimentales et les interprétations cinétiques.

L'imprégnation de biomasse par les margines semble être une alternative pertinente de valorisation de ces déchets oléicoles liquides. Bien que les sciures imprégnées par le même pourcentage des margines ont montré un meilleur comportement comparativement aux grignons d'olives imprégnés, celles-ci peuvent être utilisées comme combustible de substitution pour des fins thermiques dans les exploitations agricoles et les huileries, en Tunisie. L'abondance des margines et des grignons d'olives et la facilité de l'imprégnation peuvent augmenter les rendements de ces exploitations.

Le procédé de pyrolyse convient avec les deux mélanges quelle que soit la nature de la biomasse. Ce procédé permet à la fois de produire du résidu carboné qui peut être utilisé dans les pays producteurs d'huile d'olive, notamment la Tunisie, à petite échelle comme combustible pour le chauffage des serres et des maisons, la cuisson dans les zones rurales et pour les fours de poterie etc.

A plus grande échelle, l'utilisation d'un procédé de gazéification étagé (pyrolyse suivie d'une oxydation de résidu carboné) peut être l'option la plus efficace puisque ce procédé permet de bénéficier d'une production simultanée d'énergie sous plusieurs formes : thermique, électrique et chimique.

Ce chapitre a permis de déterminer les comportements thermiques de différents mélanges sous deux atmosphères. Nous allons passer au 4^{ème} chapitre pour analyser les produits gazeux émis lors de leurs dégradations dans d'autres installations de laboratoire.

Chapitre 4.

Analyse des Produits de la Combustion en Fours de Laboratoire

Table des matières

1. Etude sous un gradient de température	107
1.1. Etude de la pyrolyse des grignons d'olives	107
1.2. Etude de l'oxydation du résidu carboné des grignons d'olives.....	110
1.3. Etude de l'oxydation directe des grignons d'olives	111
1.4. Effet de la rampe de température	113
1.5. Bilan comparatif	116
2. Etude de la combustion des échantillons imprégnés en isotherme	119
2.1. Analyse des émissions des oxydes de carbone et des composés volatils par les mélanges grignons d'olives /margines	119
2.2. Analyse des émissions des oxydes de carbone et des composés volatils par les mélanges sciures /margines	127
2.3. Influence de la biomasse imprégnée sur les émissions gazeuses	135
3. Conclusion.....	138

La combustion des grignons d'olives a été réalisée dans deux installations de laboratoire à lit traversé sur des échelles variables de masse (100 mg à 1g), en isotherme et en montée de température. Ce chapitre est consacré à l'analyse des principaux gaz.

Ce chapitre présente, en premier lieu, les résultats d'analyse des différents effluents émis lors de la dégradation thermique des grignons d'olives à différentes vitesses de chauffe. Dans un deuxième volet, on compare les émissions gazeuses de la combustion en isotherme des mélanges grignons d'olives/margines et sciure/margines aux grignons d'olives, à la sciure et aux margines dans un four à lit traversé coulissant.

1. Etude sous un gradient de température

Pour comprendre les mécanismes de dégradation thermique des grignons d'olives dans un four à lit traversé, on a suivi le protocole décrit dans la partie technique expérimentale, pyrolyse, oxydation directe et oxydation du résidu carboné issu de la pyrolyse à différentes rampes de température ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

1.1. Etude de la pyrolyse des grignons d'olives

Des essais de pyrolyse des grignons d'olives ont été conduits tout en analysant les émissions de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et des composés organiques volatils.

La figure 4.1 illustre les courbes des émissions de CO, CO₂ et de COV lors de la pyrolyse des grignons d'olives sous atmosphère inerte pour une rampe de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

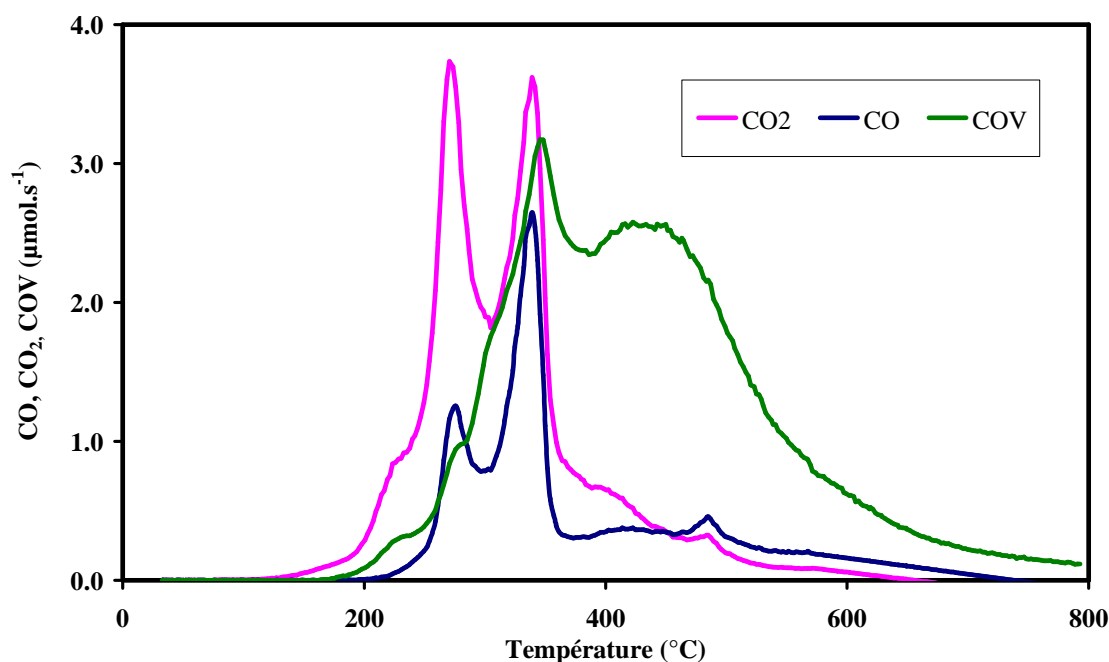


Figure 4.1. Vitesses d'émission de CO, de CO₂ et de COV lors de la pyrolyse des grignons d'olives sous 10°C.min⁻¹.

La comparaison entre nos résultats expérimentaux et les données de la littérature dans la figure 4.1 montre que les émissions de CO et de CO₂ se caractérisent par deux maxima successifs correspondant à la dégradation principale de l'hémicellulose et de la cellulose (Orfao *et al.*, 1999 et Blanco Lopez *et al.*, 2002). En effet, l'hémicellulose se dégrade dans un domaine de température entre 200°C et 300°C avec une émission maximale des oxydes de carbone à 275°C.

La température maximale de décomposition de la cellulose est observée à environ 340°C avec l'émission des oxydes de carbone et des composés organiques volatils (COV) d'après les travaux de Blanco-Lopez *et al.*, (2002).

Au dessus de 400°C, la dégradation des grignons d'olives libère des COV jusqu'à la fin de pyrolyse avec une vitesse maximale d'émission à 424°C. Cette étape de décomposition est attribuée à la dégradation de la lignine et à la formation du résidu carboné. Au cours de cette décomposition, les émissions de CO et de CO₂ sont présentes mais en quantité faible caractérisée par les petits pics à 438°C.

Pour mieux comprendre le processus de dégradation thermique des grignons d'olives, la figure 4.2 trace les profils de quantités cumulées de CO, de CO₂ et de COV à 10°C.min⁻¹.

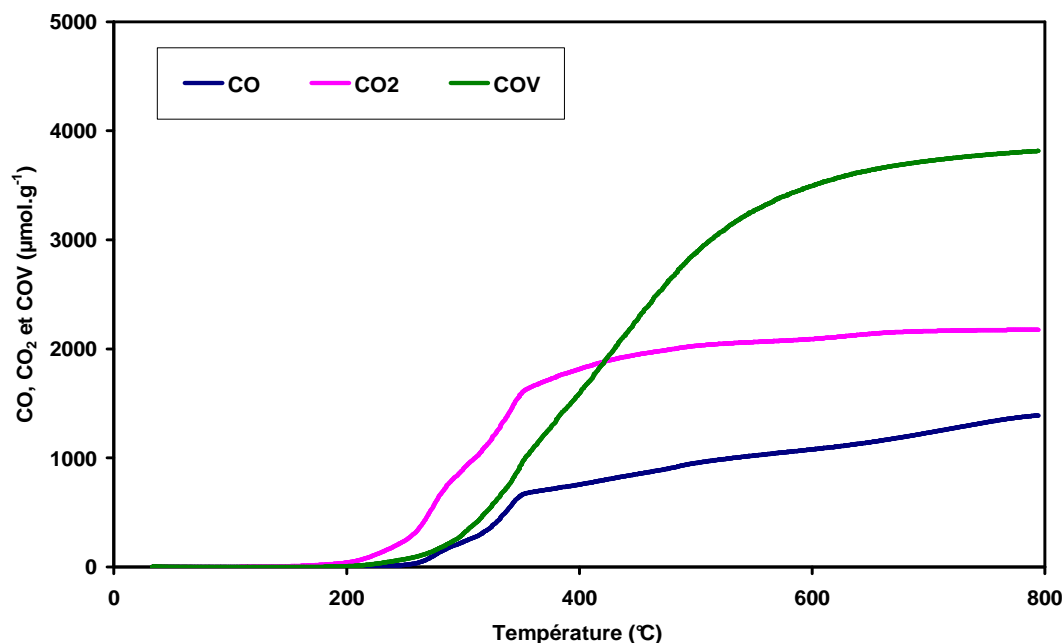


Figure 4.2. Quantités cumulées d'émission de CO, de CO₂ et de COV (10°C.min⁻¹)

La figure 4.2 montre que la dégradation des grignons d'olives émet une quantité significative du dioxyde de carbone dans un domaine de température de 200°C à 400°C. En effet, 1603 μmol.g⁻¹ du dioxyde de carbone est émise dans cette plage de température ce qui représente 80% de la quantité totale de ce gaz. Cependant, 58% (664 μmol.g⁻¹) et 25% (960 μmol.g⁻¹) de la quantité totale de CO et de celle de COV sont émises, respectivement.

Il est clair que le monoxyde de carbone et les composés organiques volatils suivent le même profil entre 200 à 400°C avec des vitesses d'émission très proches (à T = 340°C, vitesse d'émission de CO = 2,6 μmol.s⁻¹ et vitesse d'émission de COV = 2,9 μmol.s⁻¹). La similitude de l'évolution de CO et de COV, en dessous de 400°C, suggère que ces deux espèces ont été émises par la décomposition des mêmes composés.

Au dessus de 400°C, les émissions de CO augmentent légèrement alors que les composés organiques volatils sont toujours émis en grande quantité au cours de la dégradation de la lignine jusqu'à la fin de l'expérience. La pyrolyse des grignons d'olives émet 2,1 mmol.g⁻¹ de CO₂, 1,1 mmol.g⁻¹ de CO et 3,8 mmol.g⁻¹ de COV. Ces quantités représentent, respectivement, 13,7%, 25,1% et 45,8% par rapport à la masse initiale des grignons d'olives. Les composés organiques volatils sont les gaz majoritairement émis lors de la pyrolyse des grignons d'olives.

1.2. Etude de l'oxydation du résidu carboné des grignons d'olives

Le résidu carboné formé lors de la pyrolyse des grignons est refroidi jusqu'à température ambiante sous azote. Ensuite, il est oxydé sous air avec un débit de 100NL.h^{-1} sous une rampe de température de $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Les courbes des vitesses d'émission des oxydes de carbone sont présentées sur la figure 4.3.

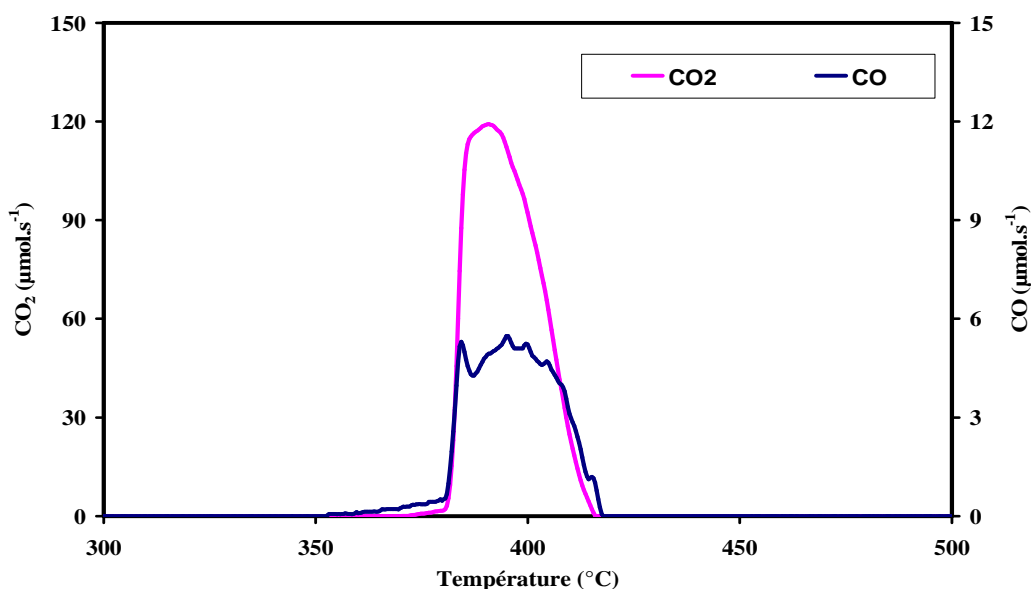


Figure 4.3. Vitesses d'émission de CO et de CO_2 lors de l'oxydation du résidu carboné des grignons d'olives sous $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$

La figure 4.3 montre que l'oxydation du résidu carboné issu de la pyrolyse des grignons d'olives s'effectue en une seule étape dans un domaine de température de 380°C à 416°C . On enregistre, lors de ce processus thermique, une production importante de dioxyde de carbone ($13,3 \text{ mmol.g}^{-1}$ de grignons d'olives). Une quantité de monoxyde de carbone est encore émise alors que les composés organiques volatils n'ont pas été significativement détectés par nos analyseurs. Par conséquent, nous pouvons déduire que la totalité de COV est produite lors de l'étape de pyrolyse, le résidu carboné ne produisant pas ou peu de COV. On conclut aussi que les réactions déroulées lors de l'oxydation du résidu sont complètes et que l'oxygène a pu réagir avec le carbone présent dans le résidu carboné.

Cette étude montre qu'il est essentiel dans le cas d'un procédé de valorisation par pyrolyse des grignons d'olive de compléter cette pyrolyse par une phase d'oxydation. En effet, le résidu carboné (charbon) produit lors de la pyrolyse des grignons d'olives très riche en carbone ($84,5\%$ de carbone initial) peut être utilisé en substitution dans les chaudières.

Ce charbon pourrait également être exploité pour la production de charbon actif ou de nanotubes de carbone ou encore être gazéifié pour obtenir un gaz de synthèse riche en hydrogène. Ces gaz de gazéification peuvent être valorisés en cogénération, pour la production d'électricité et de chaleur (Couhert, 2007).

1.3. Etude de l'oxydation directe des grignons d'olives

Dans ce paragraphe, nous présentons le comportement thermique des grignons d'olives sous air à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La figure 4.4 illustre les vitesses d'émission des oxydes du carbone et des composés organiques volatils lors de l'oxydation des grignons d'olives. Cette expérience a été conduite sous un débit de $100\text{NL}\cdot\text{h}^{-1}$ d'air reconstituée (20% d' O_2 – 80% de N_2) avec une rampe de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

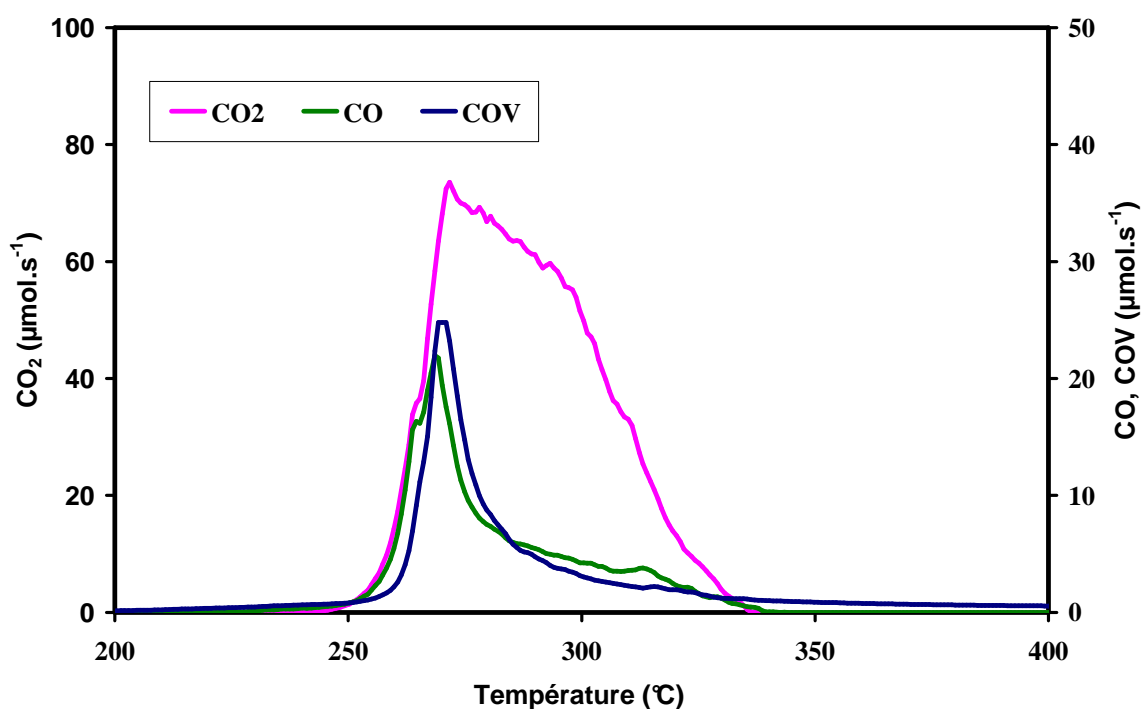


Figure 4.4. Vitesses d'émissions de CO, de CO₂ et de COV lors de l'oxydation des grignons d'olives sous $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

D'après la figure 4.4, l'oxydation des grignons d'olives s'effectue en une seule étape entre 250°C et 340°C . Ce comportement peut être le résultat d'un chevauchement des étapes de dévolatilisation et de l'oxydation du résidu carboné, étapes observées et mieux différenciées par thermogravimétrie. Il faut rappeler que si nous imposons la même vitesse à la rampe de

température dans ce réacteur à lit traversé que celle imposée en TGA, le débit de l'air est d'environ 10 fois plus élevé. Il est donc plus difficile de permettre de découpler tous les phénomènes car dans ce réacteur le temps de passage des gaz est très faible.

Le monoxyde de carbone et les composés organiques volatils sont produits simultanément entre 250°C et 340°C avec des vitesses d'émission de même ordre de grandeur. La production de ces composés atteint un maximum à 270°C, puis elle diminue rapidement. Ce même phénomène est observé lors de la dévolatilisation des grignons d'olives sous une atmosphère inerte dans le même réacteur (Figure 4.1). Un tel comportement permet de confirmer que les émissions de CO et de COV sont émises par la dégradation d'un même composant. En revanche, le dioxyde de carbone continue à se produire de façon significative après un maximum d'émission à 271°C. Il s'agit alors ici du dioxyde de carbone produit par l'oxydation du résidu issu de la dévolatilisation, ces deux étapes se produisant quasiment simultanément.

La comparaison des vitesses d'émissions des gaz en absence et en présence d'oxygène montre que, la présence d'oxygène accélère la dégradation des polymères cellulosiques en émettant du CO, du CO₂ et des COV avec des vitesses plus élevées lors de la phase de dévolatilisation.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que lorsque la température augmente, l'oxygène rompt les liaisons chimiques dans les grignons d'olives en contribuant à la formation d'espèces plus légères et à l'amélioration de la dégradation des composés cellulosiques. L'émission des composés volatils crée un nuage qui empêche la diffusion de l'oxygène vers la matrice solide. Ce même phénomène se produit dans les conditions inertes conduisant à la formation d'un composé résiduel carboné. Une fois la dévolatilisation est terminée, l'oxygène peut attaquer le résidu solide engendrant l'émission des quantités élevées du dioxyde de carbone. Le phénomène de formation de nuage des volatils est considéré comme l'étape limitante de l'oxydation.

En comparant la pyrolyse et l'oxydation directe des grignons d'olives (figures 4.1 et 4.4), on peut déduire que la présence de l'oxygène lors de la dégradation thermique augmente les vitesses d'émission des oxydes de carbone et des composés organiques volatils par le même ordre de grandeur. Cependant, l'oxydation de résidu carboné sous air s'effectue également avec des vitesses d'émission de CO et de CO₂ plus élevées que l'oxydation directe.

Nous pouvons conclure que le résidu carboné, produit lors de la pyrolyse, est plus réactif que les grignons d'olives. La structure particulière de ce résidu a permis à l'oxygène de se diffuser rapidement et de réagir avec le carbone.

1.4. Effet de la rampe de température

Pour étudier l'effet de la rampe de température sur la dégradation thermique des grignons d'olives, des essais ont été menés à différentes vitesses de chauffe ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). La figure 4.5 illustre les vitesses d'émission de monoxyde de carbone à différentes rampes de températures lors de la pyrolyse.

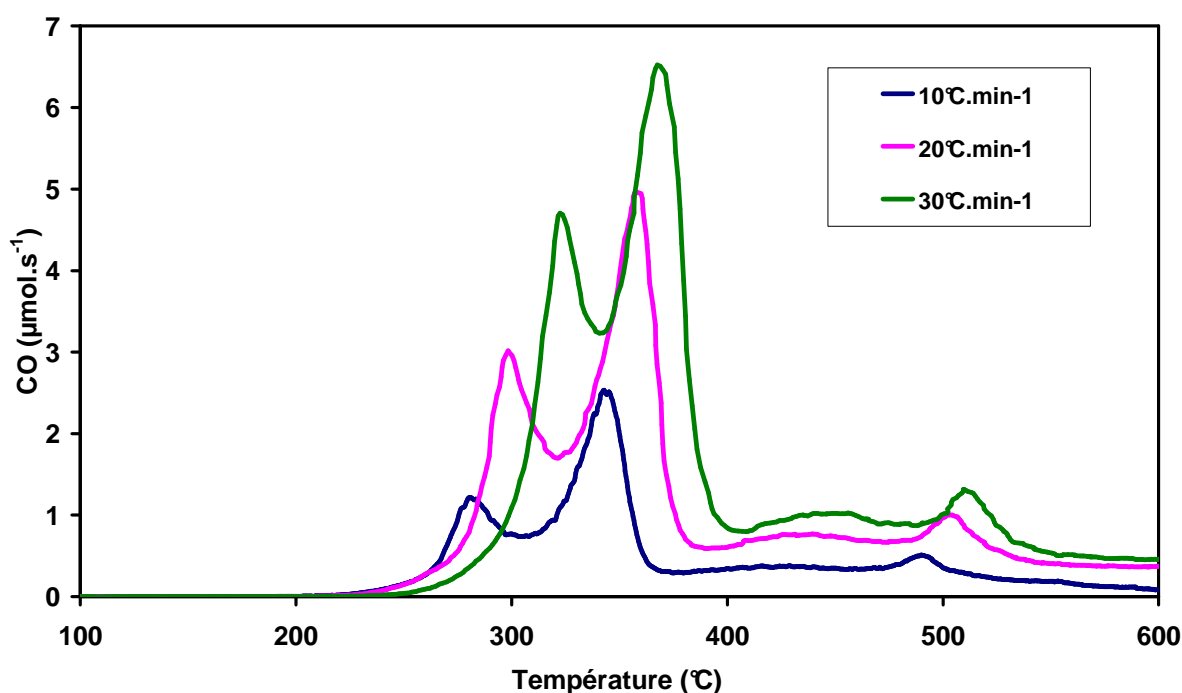


Figure 4.5. Vitesses d'émission de CO, de CO_2 et de COV lors de la pyrolyse des grignons d'olives sous $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Une augmentation de la rampe de température décale le processus vers les plus hautes températures tandis que les profils d'émissions restent les mêmes pour toutes les expériences. Un comportement similaire a également été observé pour le CO_2 et les COV à différentes rampes de température. La figure 4.5 montre également que le départ des matières volatiles est accéléré. En effet, les vitesses d'émission de CO, de CO_2 et de COV augmentent de manière significative avec la rampe de température.

Le tableau 4.2 donne les quantités de carbone émis sous forme d'oxydes de carbone et de COV à différentes rampes de température sous atmosphère inerte

Tableau 4.2. Quantités totales émises de CO₂, de CO et de COV lors de la pyrolyse des grignons d'olives à différentes rampes de température

Rampe de température (°C.min ⁻¹)	CO ₂ (mmol.g ⁻¹)	CO (mmol.g ⁻¹)	COV (mmol.g ⁻¹)	Carbone total (mmol.g ⁻¹)
10	2,2(±0,2)	1,3(±0,3)	3,6(±0,4)	7,1
15	2,3(±0,1)	1,2(±0,1)	3,4(±0,1)	6,9
20	2,2(±0,1)	1,2(±0,1)	3,2(±0,2)	6,6
30	2,2(±0,1)	1,2(±0,1)	3,30(±0,05)	6,7

Les résultats obtenus nous permettent de déduire que les composés organiques volatils ont été émis en quantités importantes lors de ce procédé à différentes vitesses de chauffe. Ceci confirme que la pyrolyse se caractérise par le départ des matières volatiles. La rampe de température n'a pas d'effet significatif sur la quantité totale émise de facteurs d'émission des oxydes de carbone. Cependant, la quantité émise de COV diminue légèrement avec l'augmentation de la rampe de température. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la formation de goudrons. Cette hypothèse n'a toutefois pas été vérifiée expérimentalement. Des résultats similaires ont été obtenus par De Jong *et al.* (2003). Ces auteurs ont observé que la formation de goudrons a augmenté avec l'augmentation de la vitesse de chauffe au cours de la pyrolyse de granulés de bois et de Miscanthus lors de l'analyse thermogravimétrique.

L'effet de la vitesse de chauffe sur l'oxydation du résidu carboné issu de la pyrolyse et sur l'oxydation directe des grignons d'olives a été également étudié. Les tableaux 4.3 et 4.4 résument, respectivement, les quantités totales des oxydes de carbone et des composés organiques volatils émises lors de l'oxydation du résidu carboné et de l'oxydation des grignons d'olives. Les plages de température d'oxydation du résidu carboné et celle directe des grignons ainsi que les vitesses d'émission correspondantes aux maximums de CO₂, de CO et de COV sont également données dans les tableaux 4.3 et 4.4.

Tableau 4.3. Domaines de température, vitesses maximales et quantités totales de CO₂, de CO et de COV lors de l'oxydation du résidu carboné à différentes rampes de température

T °C.min ⁻¹	Domaine de température (°C)	CO ₂		CO		Carbone total
		Vitesse d'émission (μmol.s ⁻¹)	Quantité de C (mmol.g ⁻¹)	Vitesse d'émission (μmol.s ⁻¹)	Quantité de C (mmol.g ⁻¹)	Quantité totale de C (mmol.g ⁻¹)
10	380-416	93(±37)	12,7(±0,9)	4(±3)	0,6 (±0,3)	13,3
15	374-448	74 (±21)	12(±1)	2(±1)	0,4 (±0,1)	12,4
20	382-482	65,7(±0,2)	12,1(±0,1)	2(±0,1)	0,6 (±0,3)	12,7
30	383-502	65(±5)	12,06(±0,02)	1,80(±0,02)	0,5 (±0,1)	12,56

Tableau 4.4. Domaines de température, vitesses maximales et quantités totales de CO₂, de CO et de COV lors de l'oxydation directe des grignons d'olives

T °C.min ⁻¹	Domaine de température (°C)	CO ₂		CO		COV		Carbone total
		Vitesse d'émission (μmol.s ⁻¹)	Quantité totale (mmol.g ⁻¹)	Vitesse d'émission (μmol.s ⁻¹)	Quantité totale (mmol.g ⁻¹)	Vitesse d'émission (μmol.s ⁻¹)	Quantité totale (mmol.g ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹)
10	250-340	66(±11)	15(±1)	20 (±3)	2,5(±0,1)	22,5(±0,1)	3,0(±0,3)	20,5
15	250-370	74,5(±0,3)	15,0(±0,2)	21(±2)	2,5(±0,2)	21,8(±0,1)	2,6(±0,1)	20,1
20	250-445	68(±7)	17(±1)	23(±2)	2,5(±0,1)	24,7(±0,1)	2,7(±0,2)	22,2
30	250-485	78 (±13)	17(±2)	30,0(±0,6)	2,8(±0,1)	24,3(±0,6)	2,6(±0,1)	22,4

Les tableaux 4.3 et 4.4 montrent que la vitesse de chauffe n'a pas un effet significatif sur la température initiale de l'oxydation directe ou de l'oxydation du résidu carboné. Toutefois, une augmentation de la vitesse de chauffe a tendance à augmenter légèrement le processus de dégradation thermique vers des températures plus élevées. La comparaison des résultats de tableaux 4.3 et 4.4 révèle que les vitesses d'émission et les quantités de CO et de CO₂ ne sont pas significativement affectées lors de l'oxydation du résidu carboné et de l'oxydation directe des grignons d'olives, aux regards des incertitudes.

Nous pouvons conclure que la rampe de température n'influe pas significativement sur la réactivité des grignons d'olives, sous air.

1.5. Bilan comparatif

La figure 4.6 trace les courbes de quantités cumulées de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et de composés organiques volatils lors de la pyrolyse (i), de l'oxydation du résidu carboné (ii) et de l'oxydation directe (iii) des grignons d'olives à $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La somme de quantités cumulées émises de chaque gaz lors de la pyrolyse et de l'oxydation du résidu carboné (i) + (ii) est également présentée en fonction de la température sur la figure 4.6.

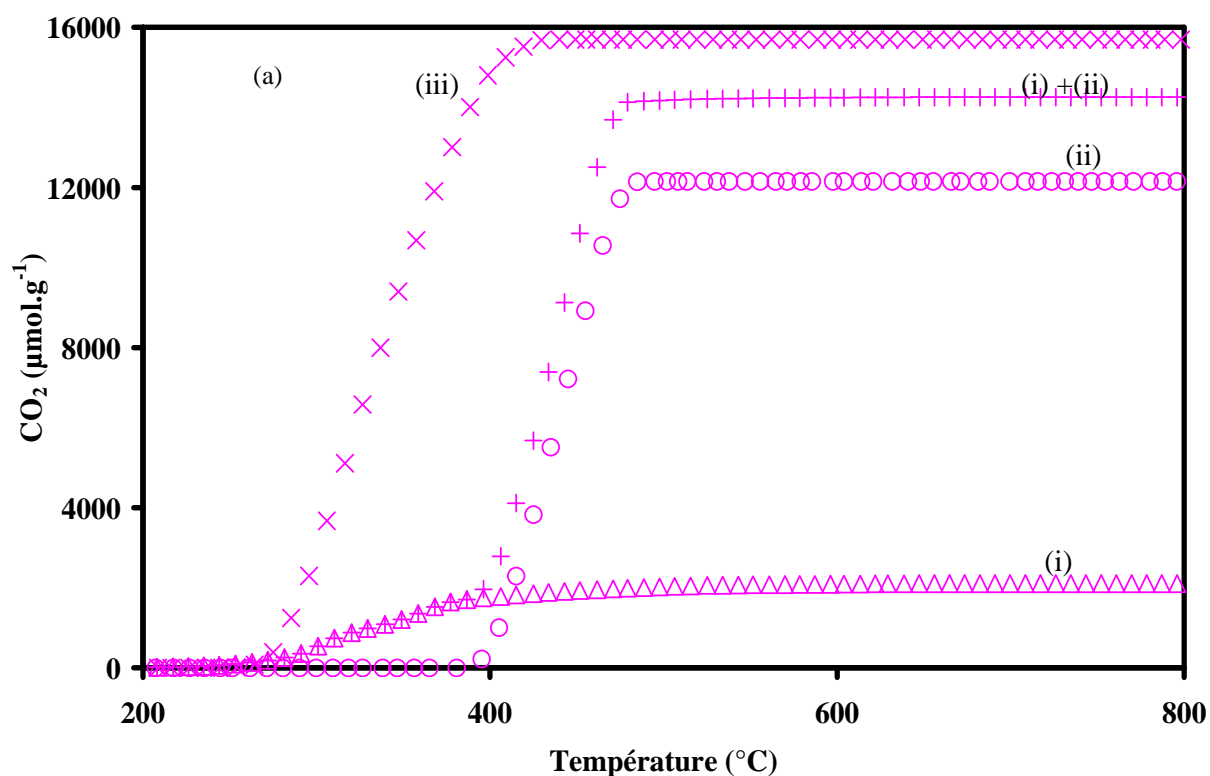


Figure 4.6.a. Les quantités cumulées de CO_2 lors de l'oxydation thermique sous $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

(i) Dévolatilisation sous azote, (ii) Oxydation du résidu carboné, (iii) Oxydation directe, la somme (i) + (ii).

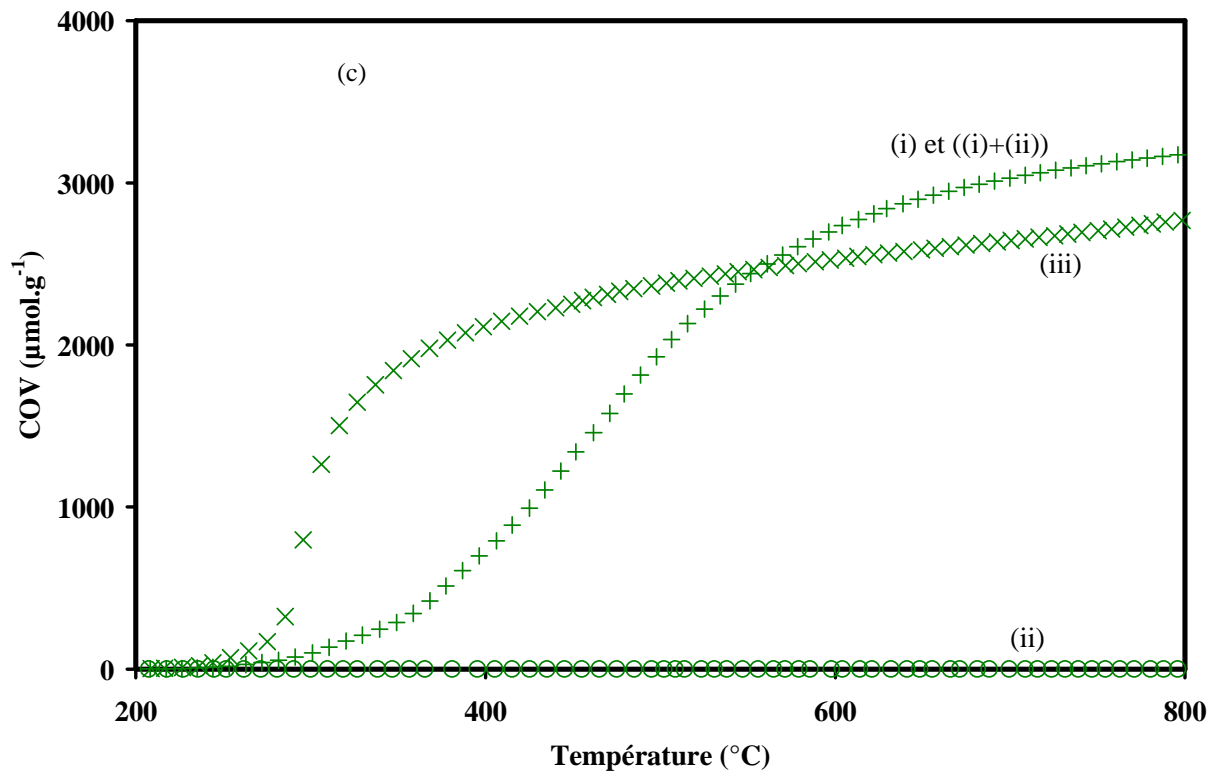
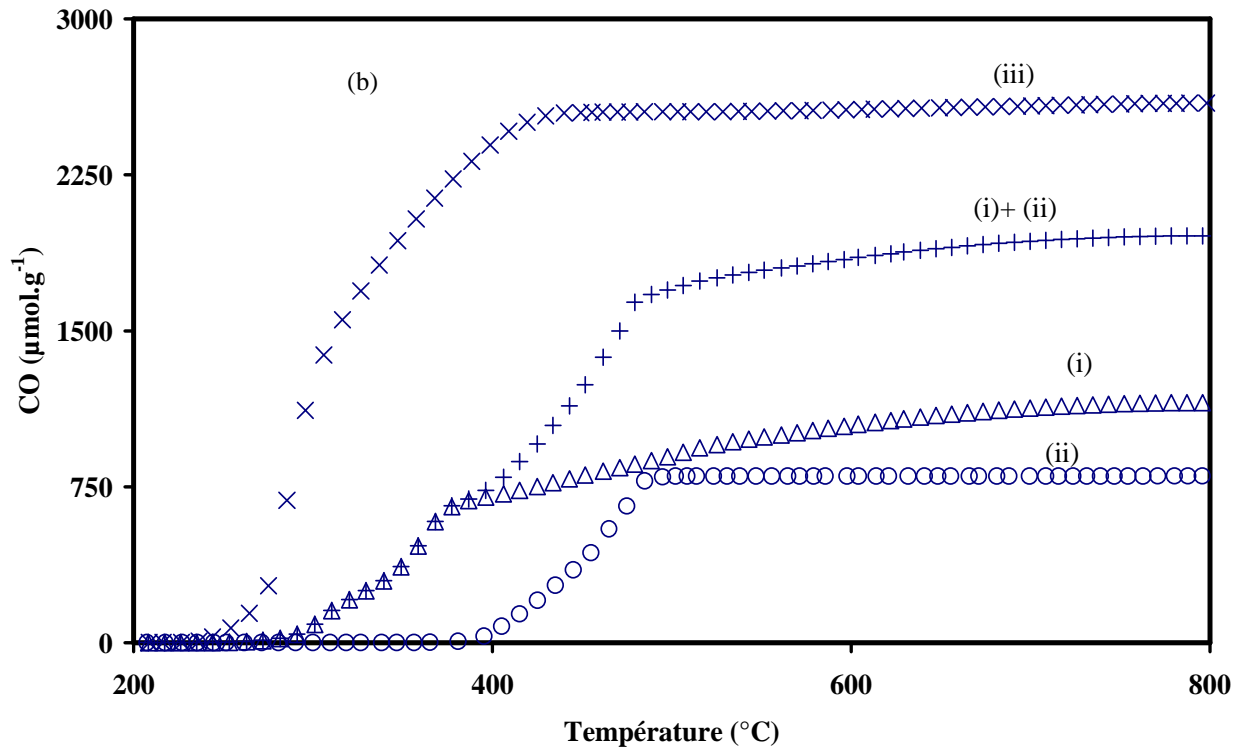


Figure 4.6. Les quantités cumulées de CO (fig.4.6.b) et de COV (fig.4.6.c) lors de l'oxydation thermique sous $20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$

(i) Dévolatilisation sous azote, (ii) Oxydation du résidu carboné, (iii) Oxydation directe, la somme (i) + (ii).

Il est clair que lors de l'oxydation directe des grignons d'olives, la quantité totale émise de CO_2 est légèrement plus élevée que la somme des quantités totales produites lors de la pyrolyse (i) et de l'oxydation du résidu carboné (ii). Le profil de CO_2 montre que la dégradation thermique des grignons d'olives s'effectue à des températures basses sous atmosphère oxydante. Ce comportement est observé à différentes rampes de température. Par conséquent, nous pouvons déduire qu'il y a un effet cumulatif de la dévolatilisation et de l'oxydation du résidu carboné pour les émissions de CO_2 .

Les comportements des émissions de CO et de COV sont très différents. Au cours de l'oxydation directe des grignons d'olives (iii), la quantité de CO est supérieure à la somme de celles émises lors de la pyrolyse (i) et d'oxydation du résidu carboné (ii). Cependant, la quantité de COV émise lors de l'oxydation directe des grignons d'olives (iii) est inférieure à la somme de celles produites lors de la dévolatilisation (i) et de l'oxydation du résidu carboné (ii). Ceci nous permet de supposer que les oxydes de carbone (CO_2 et CO) sont principalement émis à la suite de la rupture des liaisons C-O lors de la dévolatilisation et de la combustion du résidu carboné lors de l'oxydation du résidu carboné.

L'écart entre les quantités émises de COV lors de l'oxydation directe (iii) et la somme de la pyrolyse (i) et de l'oxydation du résidu carboné (ii) peut être attribué à une oxydation partielle de COV lors de l'oxydation directe. Ceci est confirmé par la diminution de la quantité émise des composés organiques volatils lors de l'oxydation directe comparativement à la pyrolyse. Néanmoins, les composés organiques volatils et le dioxyde de carbone ne sont pas complètement oxydés en CO_2 . Nous pouvons attribuer ce comportement à un mauvais mélange de gaz qui est du à la formation de nuages de matières volatiles. Ces derniers empêchent l'oxygène de se diffuser et de réagir facilement. Il peut être également attribué à la à un faible temps de séjour des composés organiques et de monoxyde de carbone dans la phase gazeuse lors de l'oxydation directe des grignons d'olives.

A la fin de cette étude de dégradation thermique des grignons d'olives dans un lit traversé, nous pouvons déduire que le mécanisme d'oxydation des grignons d'olives peut être la somme d'un procédé de pyrolyse et de celui d'oxydation du résidu carboné avec une conversion partielle de composés organiques volatils en oxydes de carbone (CO et CO_2). Nous pouvons encore réduire les émissions des imbrûlés par l'augmentation du temps de séjour du comburant dans le lit des grignons d'olives en diminuant son débit.

2. Etude de la combustion des échantillons imprégnés en isotherme

Afin de se rapprocher des conditions rencontrées dans une installation domestique (foyer, chaudière), une étude en isotherme s'avère nécessaire. Des essais ont alors été effectués pour imposer un choc thermique à 100 mg des grignons d'olives et à des mélanges de biomasses imprégnés aux margines en utilisant un four coulissant sur des isothermes à trois températures 500°C, 600°C et 700°C. Ce choix a été basé sur les températures de fin de l'oxydation de différents échantillons à partir de l'analyse thermogravimétrique et l'étude en lit traversé et à celles de la combustion dans des poêles domestiques.

Dans ce qui suit, nous comparons les effluents gazeux (oxydes de carbone et composés organiques volatils) émis par les mélanges biomasse/margines aux biomasses seules et aux margines sèches.

2.1. Analyse des émissions des oxydes de carbone et des composés volatils par les mélanges grignons d'olives /margines

Les analyses des oxydes de carbone (CO et CO₂) et des composés organiques volatils ont été réalisées pour mieux connaître le comportement des grignons d'olives imprégnés au cours de leur dégradation thermique à différentes températures.

La figure 4.8 trace les profils d'émission de dioxyde de carbone des grignons imprégnés (GOI 28 et GOI 40), des grignons d'olives et des margines à 500°C. Les profils de consommation d'oxygène de chaque échantillon mentionné ci-dessus sont présentés sur la figure 4.9.

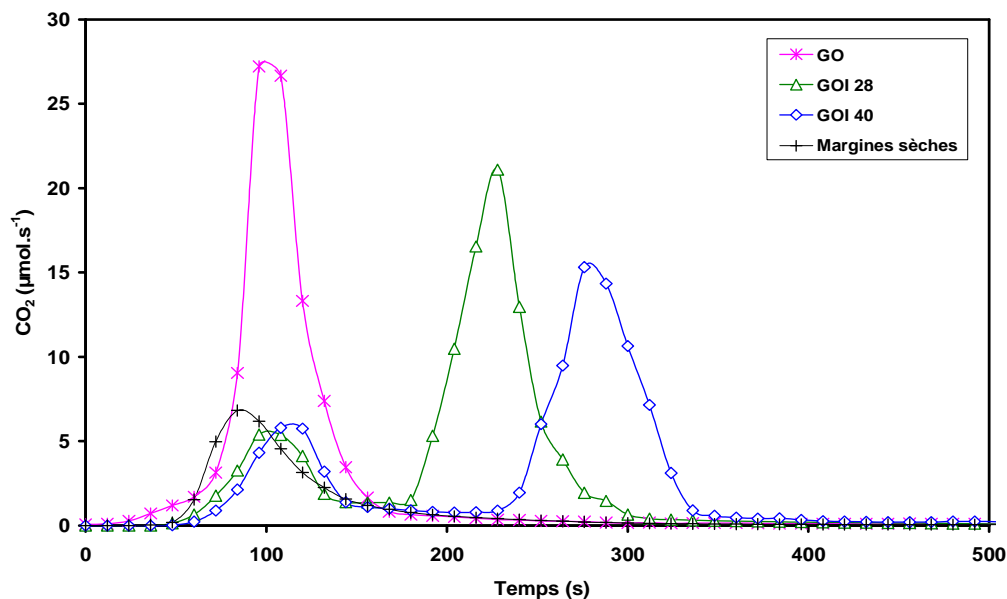


Figure 4.8. Profils des vitesses d'émission de dioxyde de carbone de GOI 28, de GOI 40, des grignons d'olives et des margines à 500°C.

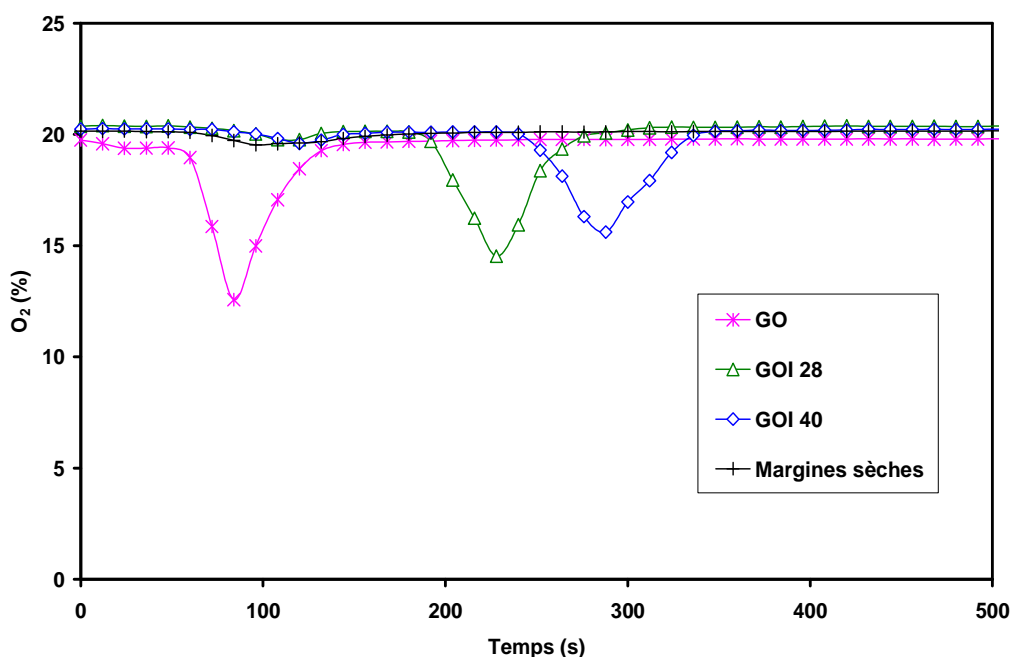


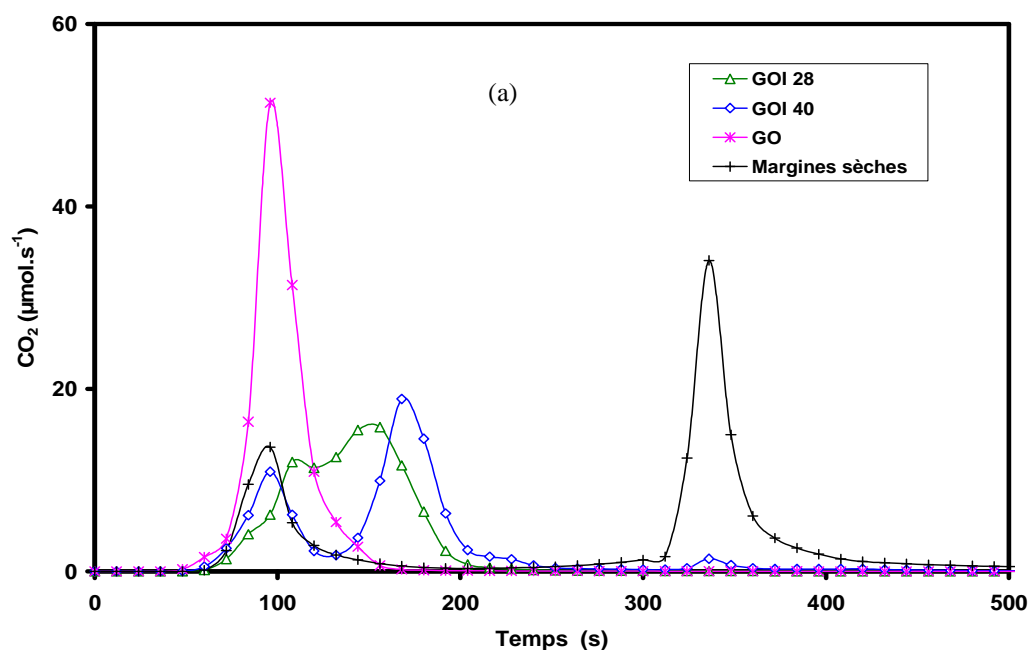
Figure 4.9. Consommation d'oxygène lors de l'oxydation de GOI 28, de GOI 40, des grignons d'olives et des margines à 500°C.

Au regard de figure 4.8, les grignons d'olives imprégnés ont eu le même profil d'émissions de CO_2 . Bien que l'oxydation des grignons d'olives bruts se déroule en une seule fois, celle de GOI 28 et GOI 40 s'effectue en deux étapes distinctes quelque soit la fraction des margines

sachant que les GOI 40 se décomposent plus lentement. La présence des margines retarde l'oxydation des mélanges GOI 28 et GOI 40 dans le temps.

Les minimums d'oxygène sont observés au même instant qu'aux émissions maximales de dioxyde de carbone des grignons d'olives imprégnés et des grignons d'olives bruts. Cependant, les margines ont montré une vitesse d'émission assez faible de dioxyde de carbone et une consommation négligeable d'oxygène ($0,08 \text{ Nm}^3.\text{Kg}^{-1}$). A 500°C , la combustion des échantillons les plus riches en margines n'est pas complète, puisque les composés contenus dans ces déchets n'ont pas encore atteint leur température d'oxydation. Des températures supérieures à 500°C sont nécessaire afin d'achever leur dégradation. Un résultat est en accord avec celui obtenu par thermogravimétrie.

La figure 4.10 montre une comparaison des vitesses d'émission de dioxyde de carbone pour les grignons d'olives imprégnés avec celles des grignons d'olives seuls et des margines à 600°C .



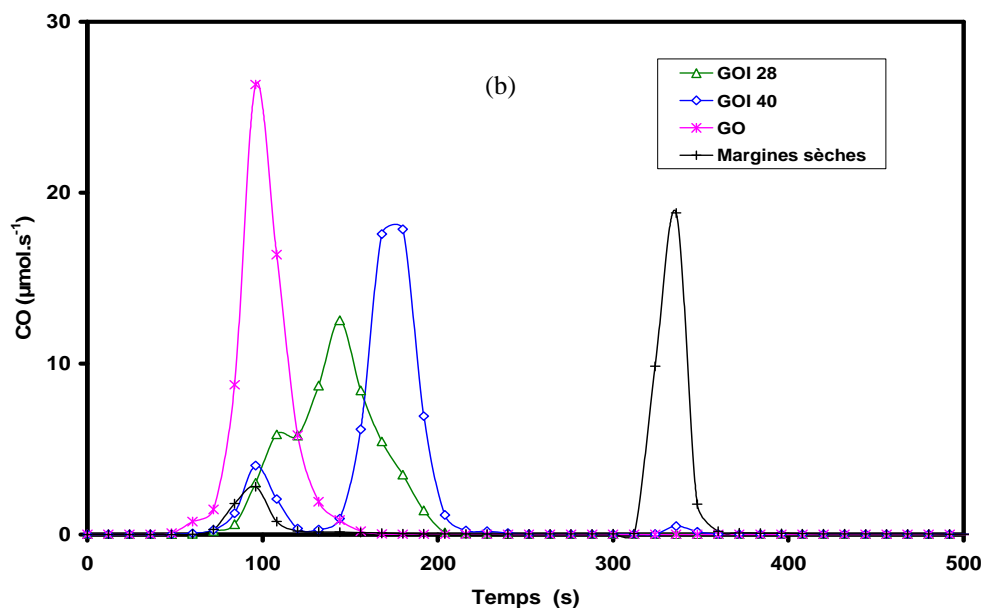


Figure 4.10. Profils des vitesses d'émission de dioxyde de carbone (fig 4.10.a) et de monoxyde de carbone (fig 4.10.b) de GOI 28, GOI 40, des grignons et des margines à 600°C.

La figure 4.10 montre des comportements différents des émissions de CO₂ et de CO. Si les grignons d'olives se décomposent en une seule étape, les grignons d'olives imprégnés s'oxydent plus lentement. Plusieurs étapes sont nécessaires pour obtenir une oxydation complète. Toutefois, d'après les courbes d'émission du dioxyde de carbone, l'oxydation démarre au même instant pour tous les échantillons. La dégradation thermique des grignons d'olives imprégnés GOI 28 se réalise en deux étapes très proches dans le temps, alors que celle des échantillons GOI 40 s'effectue par deux étapes bien distinctes. La première étape de l'oxydation de mélanges grignons d'olives/margines (GOI 28 et GOI 40) se déroule dans la même plage de température que celle des grignons d'olives bruts. Cela signifie que cette dégradation correspond à l'oxydation thermique de la fraction lignocellulosique issue de la biomasse imprégnée par les margines.

Les échantillons riches en margines (GOI 40 et margines) présentent une deuxième étape d'oxydation dont les délais après la première étape sont respectivement de 75s et 240s.

Les émissions de monoxyde de carbone et de COV donnent les mêmes profils que ceux de CO₂. Les margines contiennent des quantités importantes de lignine (51,3% dans les margines concentrées) qui augmentent le temps de réaction (Miranda *et al.*, 2008). Et par conséquent,

on peut conclure que la dégradation de mélange est retardée par la présence de teneurs en lignine importante dans les échantillons riches en margines.

La quantification des oxydes de carbone et des composés organiques volatils à 600°C est réalisée selon l'équation (2.15, chapitre 2). Les pourcentages massiques de carbone sous forme de CO, de CO₂ et des composés organiques volatils par rapport à celui contenu dans l'échantillon au départ sont calculés pour les mélanges grignons d'olives imprégnés. Le bilan carbone de ces mélanges et la durée de chaque réaction sont comparés avec ceux des grignons d'olives et des margines dans le tableau 4.6. Les résultats présentés indiquent les valeurs moyennes obtenues des deux essais.

Tableau 4.6. Pourcentages de carbone sous forme de CO, de CO₂ et des COV par rapport au carbone initial

Echantillon	Temps de réaction (s)	C _{COV} (%)	C _{CO2} (%)	C _{CO} (%)	C _{total} (%)
GOI 28	232	6,7 (±0,8)	34,5 (±0,2)	17,8 (±0,2)	59,0
GOI 40	294	6,9 (±0,2)	35,1 (±0,8)	20 (±3)	62,0
GO	253	9 (±2)	34 (±2)	16,5 (±0,8)	59,5
Margines Sèches	504	7,1 (±0,1)	49 (±2)	12 (±3)	68,1

Au regard du tableau 4.6, le bilan carbone montre que 60% du carbone initial a été émis sous forme de CO, de CO₂ et de COV pour les mélanges grignons d'olives/margines et les grignons d'olives bruts à 600°C. Nous pouvons constater que le reste de carbone peut être émis sous forme des goudrons et des produits de combustion incomplète. Bien que les margines se dégradent lentement, elles produisent plus de CO₂ que les grignons d'olives imprégnés.

Afin d'améliorer les bilans carbone des mélanges riches en margines lors de l'oxydation, des essais à 700°C ont été réalisés. La figure 4.11 montre les vitesses d'émission des oxydes de carbone à 700°C pour les deux mélanges grignons-margines imprégnés et les grignons d'olive seuls.

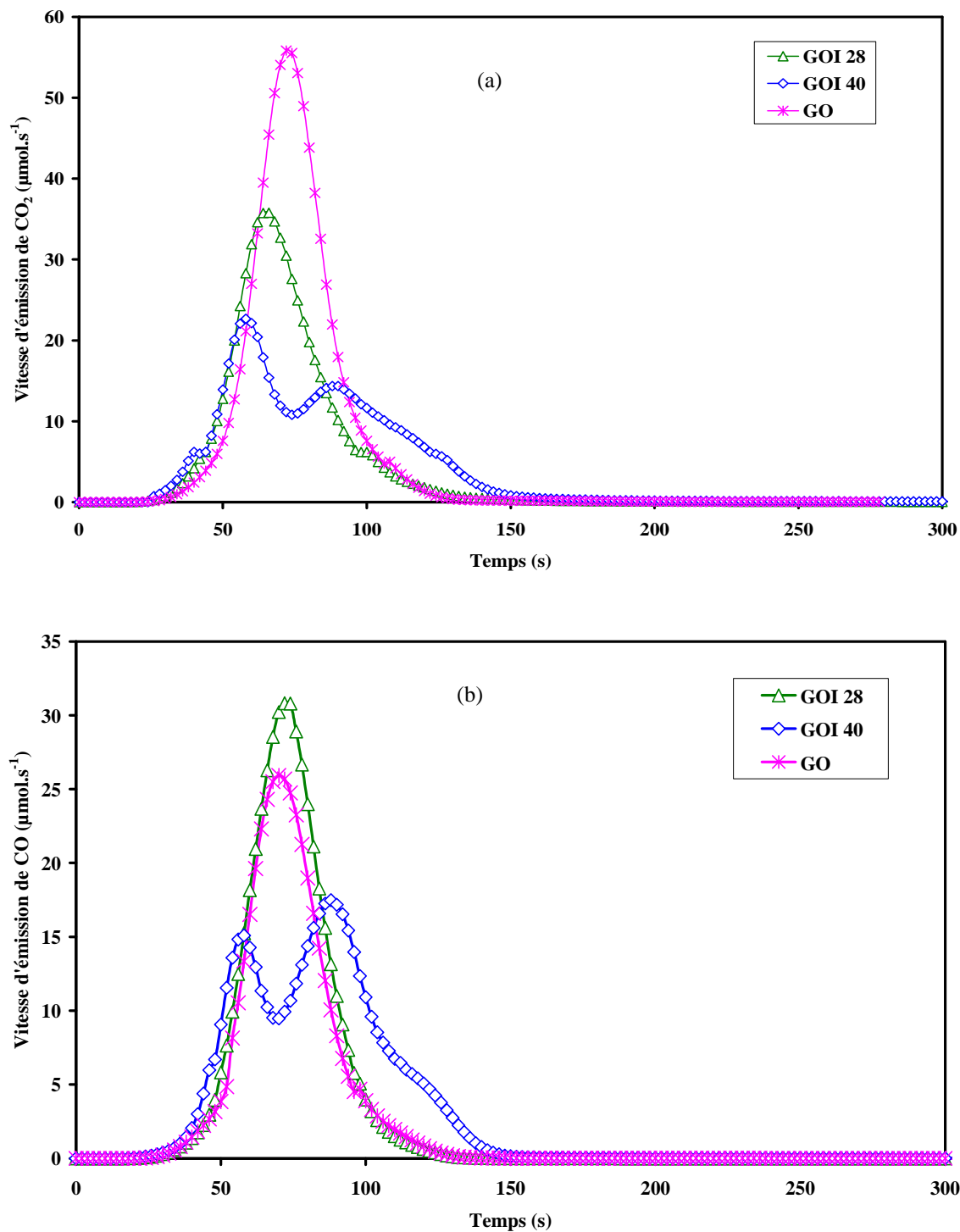


Figure 4.11. Vitesses d'émission de CO₂ (fig.4.11.a) et de CO (fig.4.11.b) lors de l'oxydation de GOI 28, de GOI 40 et des grignons d'olives à 700°C.

La comparaison des profils d'émissions des gaz de grignons d'olives imprégnés à 600°C (Fig. 4.10) et à 700°C (Fig 4.11) montre que l'oxydation des GOI 28 ne nécessite plus qu'une seule étape alors que celle de GOI 40 présente toujours deux étapes mais beaucoup plus rapprochées dans le temps. Ce phénomène est observé pour le CO₂ et le CO. D'après les figures 4.8 et 4.9,

nous pouvons constater qu'à 700°C, GOI 28 a eu un profil semblable à celui des grignons d'olives. L'oxydation complète des échantillons GOI 40 nécessite des températures supérieures à 700°C.

Pour bien comparer l'effet de la température, le tableau 4.7 résume l'influence de température sur les quantités émises de CO, de CO₂ et de COV et le rapport molaire CO/CO₂.

Tableau 4.7. Quantités cumulés et rapport molaire CO/CO₂ à différentes températures

Echantillon	T°C	Durée de réaction (s)	COV (mmol.g ⁻¹)	CO ₂ (mmol.g ⁻¹)	CO (mmol.g ⁻¹)	nCO/nCO ₂
GOI 28	500°C	331	2,9(±0,2)	13,3(±0,7)	7 (±1)	0,52
	600°C	232	2,5(±0,3)	12,9(±0,6)	6,7(±0,1)	0,52
	700°C	185	4,0(±0,2)	12,9(±0,2)	9,6 (±0,3)	0,74
GOI 40	500°C	422	2,6(±0,2)	12,8(±0,8)	5,6(±0,1)	0,43
	600°C	294	2,6(±0,1)	13,1(±0,2)	8(±1)	0,61
	700°C	218	3,5(±0,2)	12,4(±0,4)	9(±1)	0,72
GO	500°C	260	2,8 (±0,3)	13,2(±1)	6 (±1)	0,45
	600°C	253	4,2(±0,6)	15 (±1)	7,2 (±0,4)	0,48
	700°C	160	4,9(±0,2)	16 (±2)	8,7 (±0,5)	0,54
Margines sèches	500°C	677	2,3 (±0,1)	5,1 (±0,4)	0,7 (±0,1)	0,13
	600°C	504	2,5 (±0,2)	17,3(±0,7)	4 (±1)	0,23
	700°C	262	3,5 (±0,2)	18,2(±0,5)	4,6 (±0,5)	0,25

L'augmentation de la température de la réaction diminue significativement la durée de l'oxydation pour tous les mélanges. Cependant, l'influence de la température sur l'émission du dioxyde de carbone est négligeable à l'exception des margines. Le monoxyde de carbone et les COV sont légèrement plus sensibles à une augmentation de la température, l'augmentation du rapport molaire n_{CO}/n_{CO₂}, l'attestant. Les margines ont montré un comportement différent des mélanges grignons d'olives/ margines. En effet, à 500°C, elles présentent une oxydation incomplète (des quantités faibles de dioxyde de carbone) alors qu'à température élevée, elles ont produit plus de CO₂ et moins de CO. Les émissions de carbone sous forme de CO, CO₂ et COV pour les grignons d'olives obtenues à 500°C sont comparables à celles obtenues en montée en température. En effet, le carbone total émis sous

ces trois formes de gaz est de $20,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ en isotherme à 500°C et il est de $21,3 \text{ mmol.g}^{-1}$ en montée de température.

La dernière colonne du tableau 4.7 donne les rapports CO/CO_2 à différentes températures. Pour le mélange GOI 28, le rapport CO/CO_2 augmente juste de 600°C à 700°C alors que celui de GOI 40 augmente avec l'élévation de la température. Les valeurs de ce rapport sont assez élevées (0,43-0,74) pour les mélanges en comparaison avec celles des grignons d'olives (0,45-0,54) et celles de margines (0,24). Cette augmentation est due aux quantités assez élevées de CO émises par les mélanges imprégnés par rapport à celles de margines. Ce phénomène a été déjà observé lors de la combustion des déchets d'ameublement (des fibres de bois naturel et encollé, du bois stratifié et non stratifié) (Khalfi *et al.*, 2000). Dans ces fours de laboratoires, les débits imposés sont importants et déterminent des temps de séjour des gaz faibles (quelques secondes) ne permettant pas un bon mélange entre le comburant et les matières volatiles. La conséquence est la formation de produits de combustion incomplète. Ceci est attribué à l'émission de monoxyde de carbone (produit primaire) de l'oxydation du carbone présent dans les goudrons et dans le résidu carboné.

Pour une meilleure comparaison des résultats, la figure 4.12 présente le bilan carbone des grignons imprégnés, des grignons et des margines à différentes températures.

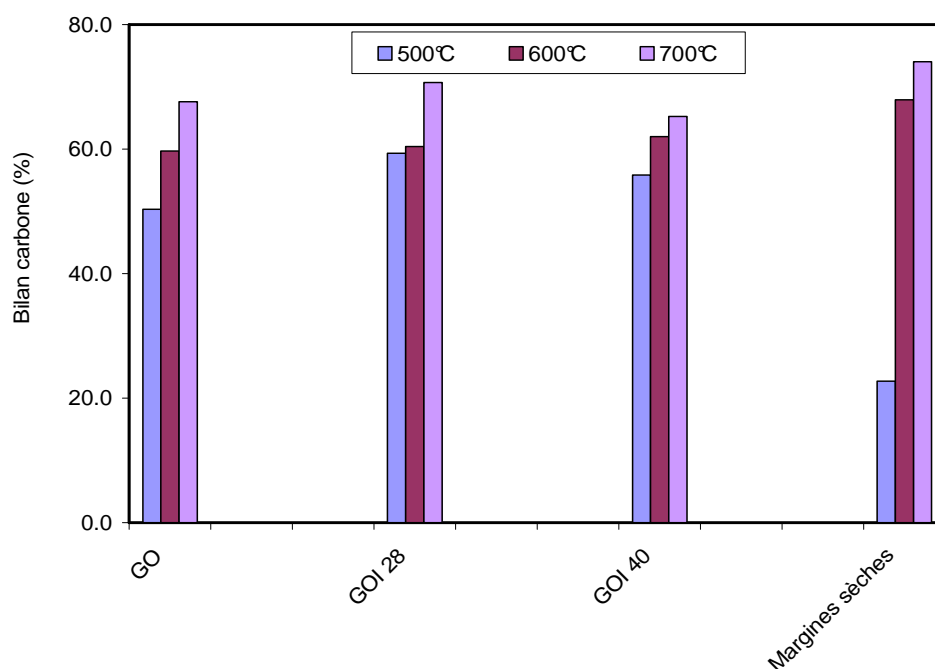


Figure 4.12. Bilan de carbone des GOI 28, GOI 40, des grignons d'olives et des margines à différentes températures.

L'évolution du bilan carbone en fonction de la température est sensiblement identique pour les mélanges grignons d'olives/margines et les grignons d'olives. Des températures supérieures à 600°C sont nécessaires pour améliorer ce bilan. Il faut toutefois rester très prudent car si le bilan carbone est meilleur pour une température égale ou supérieure à 600°C, la qualité de la combustion n'est pas forcément améliorée puisque les résultats du tableau 4.7 montrent que l'augmentation de la température favorise les émissions de CO et de COV.

D'après ces résultats, il est intéressant de préparer des grignons d'olives imprégnés par une proportion de margines inférieure à 28% afin d'améliorer leur oxydation à des températures plus basses que 700°C.

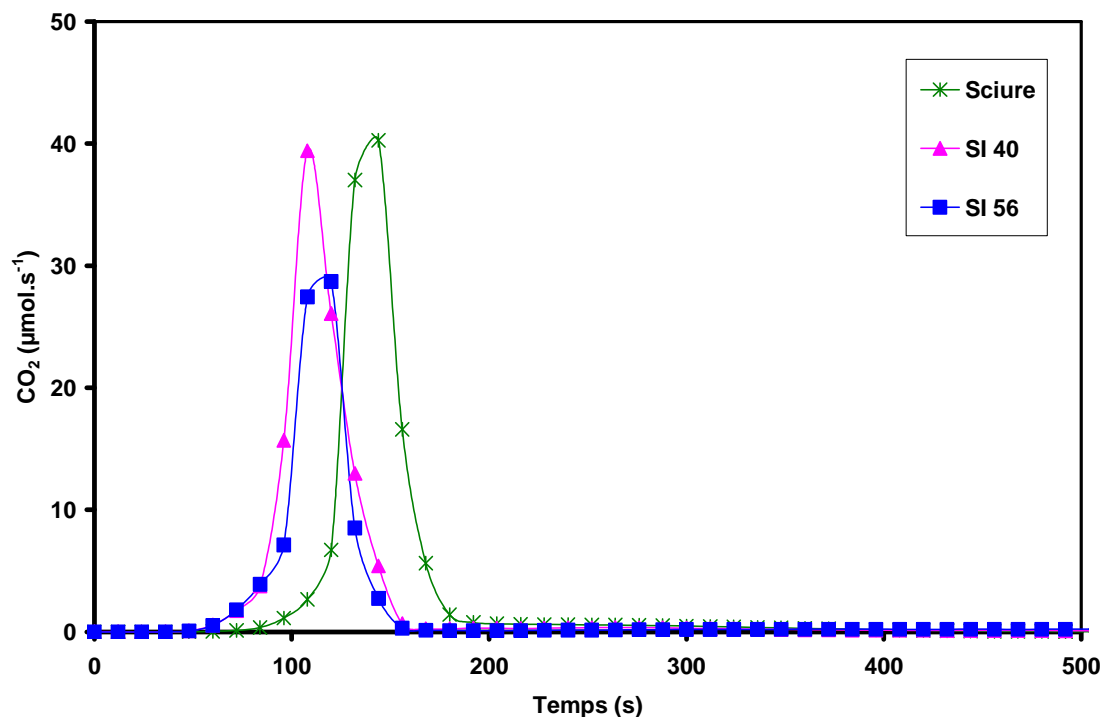
Des résultats satisfaisants ont été obtenus lors de la dégradation du premier mélange grignons d'olives/ margines. L'étude de mélange sciure/margines fait l'objet de la partie suivante.

2.2. Analyse des émissions des oxydes de carbone et des composés volatils par les mélanges sciures /margines

Deux mélanges de sciure/margines ont été préparés au CNAM de Paris, sciure imprégnée 40 (SI 40) et sciure imprégnée 56 (SI 56), afin d'évaluer leurs comportements thermiques en isotherme.

Pour ce faire, des essais de combustion des sciures imprégnées ont été également effectués afin d'analyser les émissions des oxydes de carbone et des composé organique volatils à 500°C, à 600°C et à 700°C.

La figure 4.13 compare les profils d'émission de dioxyde de carbone des sciures imprégnés à la sciure brute lors de l'oxydation à 500°C.



4.13. Emissions de dioxyde de carbone lors de la combustion des mélanges sciure/margines et de la sciure à 500°C.

L'oxydation des échantillons imprégnés et de la sciure brute s'effectue en une seule fois. Si la dégradation des sciures imprégnées démarre tôt, celle de la sciure se déclenche après quelques secondes. L'émission de dioxyde de carbone pour la sciure et le mélange SI 40 s'effectue à des vitesses comparables présentant le même ordre de grandeur (40 µmol.s⁻¹). Comparativement à celle de mélange SI 56, l'oxydation de celle-ci émettent le CO₂ avec des vitesses plus faibles (28 µmol.s⁻¹).

Pour mieux comprendre ce comportement, nous avons pu calculer la quantité d'oxygène consommée à 500°C. L'oxydation des sciures imprégnées 56 ont consommé 0,32 Nm³d'oxygène.kg⁻¹. Cette quantité est faible par rapport à celles de SI 40 (0,40 Nm³.kg⁻¹) et de la sciure brute (0,45 Nm³.kg⁻¹).

Comme obtenu précédemment les échantillons les plus riches en margines s'oxyde à des températures supérieures à 500°C.

Pour améliorer la combustion de sciure imprégnée (SI 56), des essais d'oxydation ont été menés à 600°C. La figure 4.14 trace l'évolution des émissions de dioxyde de carbone lors de la dégradation thermique des mélanges sciure/margines à 600°C.

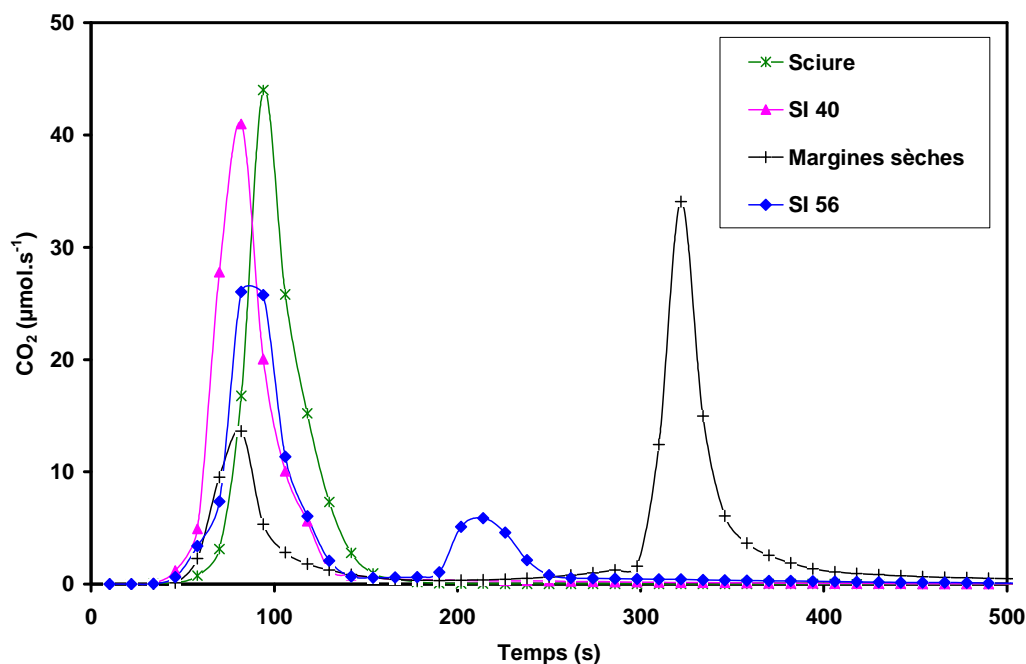


Figure 4.14. Emissions de dioxyde de carbone lors de la combustion des mélanges sciure/margines à 600°C.

Les courbes tracées sur la figure 4.14 montrent des similitudes avec les échantillons de grignons imprégnés. En dessous du teneur de 40% en margines, le mélange se comporte comme la biomasse seule (la sciure). Lorsque le pourcentage de margines augmentent le comportement tend vers celui des margines seules. La dégradation thermique de sciure imprégnée (SI 56) a un comportement comparable à celui de margines et elle se déroule sur deux étapes. La deuxième émission maximale de dioxyde de carbone de SI 56 est observée après 3 minutes de sa première émission. En effet, la première étape correspond à la dégradation des composés de la sciure puisque la première vitesse maximale d'émission de CO₂ est émise dans le même domaine de temps et par la suite dans la même plage de température. La deuxième émission est attribuée à la dégradation des composés phénoliques présents dans les margines. L'oxydation de ces composés démarre à basses températures et se termine à températures élevées. Par conséquent, la présence des composés aromatiques de margines engendre une augmentation de la durée de la réaction (Miranda *et al.*, 2008). Ce phénomène avait été mis en évidence également pour les mélanges grignons/margines.

La figure 4.15 présente le profil de monoxyde de carbone de mélanges sciure/margines, de la sciure et des margines.

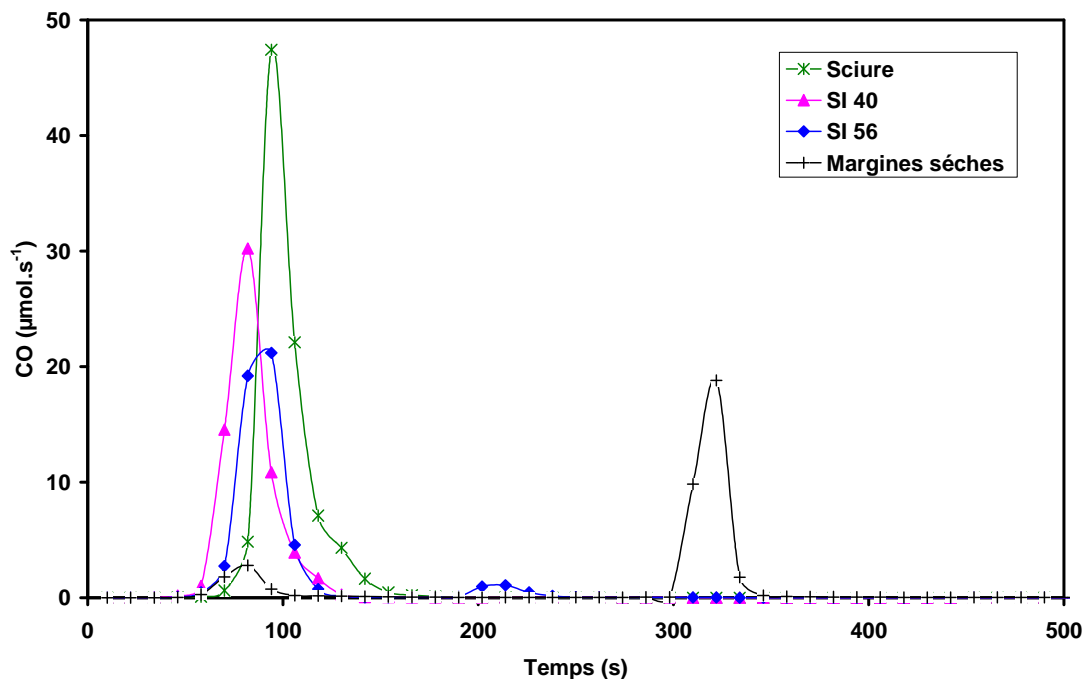


Figure 4.15 . Emissions de monoxyde de carbone lors de la combustion des mélanges sciure/margines à 600°C

Quant aux émissions de monoxyde de carbone, nous avons obtenu des profils semblables à ceux de dioxyde de carbone. Le monoxyde de carbone est émis deux fois pour les échantillons les plus riches en margines. Ceci est en accord avec les résultats précédents.

La figure 4.16 présente les profils d'émission de COV de mélanges de grignons d'olives imprégnés, des grignons d'olives et des margines en fonction de temps.

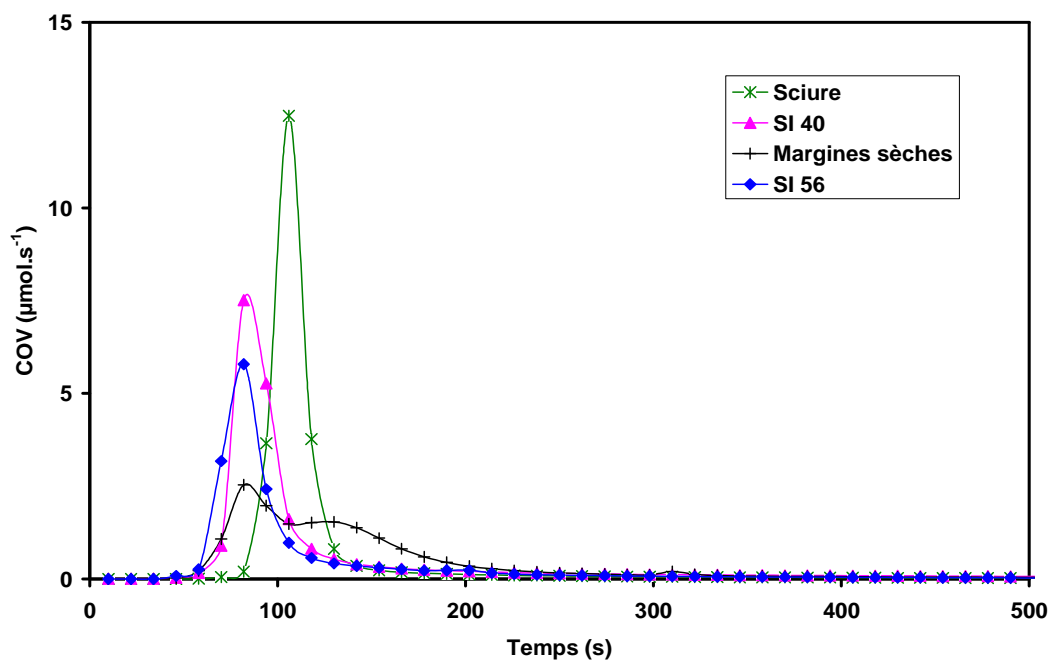


Figure 4.16. Emissions de composés organiques volatils lors de la combustion des mélanges sciure/margines à 600°C

D'après la figure 4.16, les émissions des composés organiques volatils des mélanges sciure/margines (SI 40 et SI 56) suivent le profil de la sciure. Néanmoins, elles démarrent avant celle de la sciure et se terminent au même temps. Les composés organiques volatils émis par les margines présentent une allure différente. Elles présentent un chevauchement de deux maximums de vitesse d'émission. Les COV sont produits une seule fois pour SI 56 et les margines, ce qui signifie que le deuxième pic de CO_2 et de CO de SI 56 est attribué à l'oxydation du résidu carboné issu de margines.

Pour des plus amples informations sur les émissions des oxydes de carbones et des composés organiques volatils à 600°C, le tableau 4.8 donne les pourcentages massiques de carbone sous forme de CO_2 , de CO et de COV par rapport à celui contenu dans l'échantillon du départ.

Tableau 4.8. Pourcentages de carbone sous forme de CO, de CO₂ et des COV par rapport au carbone initial

Echantillon	Temps de réaction (s)	C_{COV} (%)	C_{CO2} (%)	C_{CO} (%)	C_{total} (%)
SI 40	163	8,1 (±0,1)	36 (±3)	23 (±3)	67,1
SI 56	321	6,6(±0,9)	39(±1)	17,5 (±0.2)	63,1
Sciure	180	7,4 (±0.7)	37 (±1)	27,1 (±0,6)	71,5
Margines sèches	504	7,1 (±0,1)	49 (±2)	12 (±3)	68,1

Bien que les sciures imprégnées SI 56 et SI 40 n'aient pas le même comportement thermique, leurs dégradations ont transformés des quantités de carbone assez proches en dioxyde de carbone à 600°C. Il est intéressant de signaler que l'émission la plus faible de monoxyde de carbone est observée pour les échantillons les plus riches en margines malgré que ceux-ci nécessitent plus de temps pour se dégrader.

Il nous semble nécessaire maintenant de regarder comment se comportent les mélanges et la sciure brute aux trois températures d'étude. Cette comparaison est donnée dans le tableau 4.9

Le tableau 4.9 indique les quantités cumulées émises de différents gaz et le pourcentage massique de carbone sous forme de CO₂, de CO et de COV par rapport à celui contenu dans l'échantillon du départ. La durée de la réaction à différentes températures de chaque échantillon est aussi donnée par le tableau 4.9. Les principales conclusions sont similaires à celles des mélanges GOI. En effet, la sensibilité du dioxyde de carbone à l'augmentation de température est faible. Le dioxyde de carbone est majoritairement émis par tous les échantillons à différentes températures. Cependant, l'augmentation de la température a un léger effet sur les sciures imprégnés SI 56 et les margines. On voit une légère tendance d'augmentation de CO en élevant la température de la réaction pour les échantillons de sciures imprégnées et de la sciure. Par contre, on n'a pas enregistré une variation significative de quantités de composés organiques volatils émises pour les sciures imprégnées.

Tableau 4.9. Quantités cumulés et bilan de carbone à différentes températures

Echantillon	T°C	Durée de réaction (s)	COV (mmol.g ⁻¹)	CO ₂ (mmol.g ⁻¹)	CO (mmol.g ⁻¹)	Bilan de Carbone (%)
SI 40	500°C	226	2,9 (±0,1)	13 (±1)	8 (±1)	63,5(±0,3)
	600°C	163	3,0 (±0,1)	13 (±1)	8 (±1)	66,3(±0,2)
	700°C	161	3,2 (±0,1)	13 (±1)	10 (±1)	72,0(±1)
SI 56	500°C	365	2,7 (±0,1)	12 (±1)	7 (±1)	59(±2)
	600°C	321	2,4 (±0,3)	14 (±1)	6 (±1)	63,0(±2)
	700°C	244	3,1 (±0,1)	16 (±1)	7 (±1)	72,3(±0,4)
Sciure	500°C	353	2,5 (±0,2)	13,7 (±0,2)	8,6 (±0,2)	64(±1)
	600°C	180	2,9 (±0,3)	14,2 (±0,4)	10,5 (±0,2)	71(±2)
	700°C	170	3,2 (±0,2)	16,3 (±0,2)	11,2 (±0,2)	79(±1)
Margines sèches	500°C	677	2,3 (±0,1)	5,1 (±0,4)	0,7 (±0,1)	23(±1)
	600°C	504	2,5 (±0,2)	17,3 (±0,7)	4 (±1)	68(±1)
	700°C	262	3,5 (±0,2)	18,2(±0,5)	4,6 (±0,5)	75(±3)

Le bilan de carbone varie en fonction de la température de 59% à 72% pour les échantillons de sciures imprégnées. Le carbone initialement présent dans ces échantillons est principalement émis sous forme d'oxydes de carbone et de composés organiques volatils. Le reste du carbone est émis sous forme des goudrons ou d'autres composés imbrûlés non détectables par nos analyseurs. Le pourcentage de carbone le plus élevé est observé pour la sciure (79%).

L'autre paramètre, qui nous permet d'analyser l'oxydation de sciures imprégnées, est le rapport molaire de CO et de CO₂ (n_{CO}/n_{CO_2}). La figure 4.15 montre une comparaison des rapports n_{CO}/n_{CO_2} en fonction de température pour les sciures imprégnées, la sciure brute et les margines.

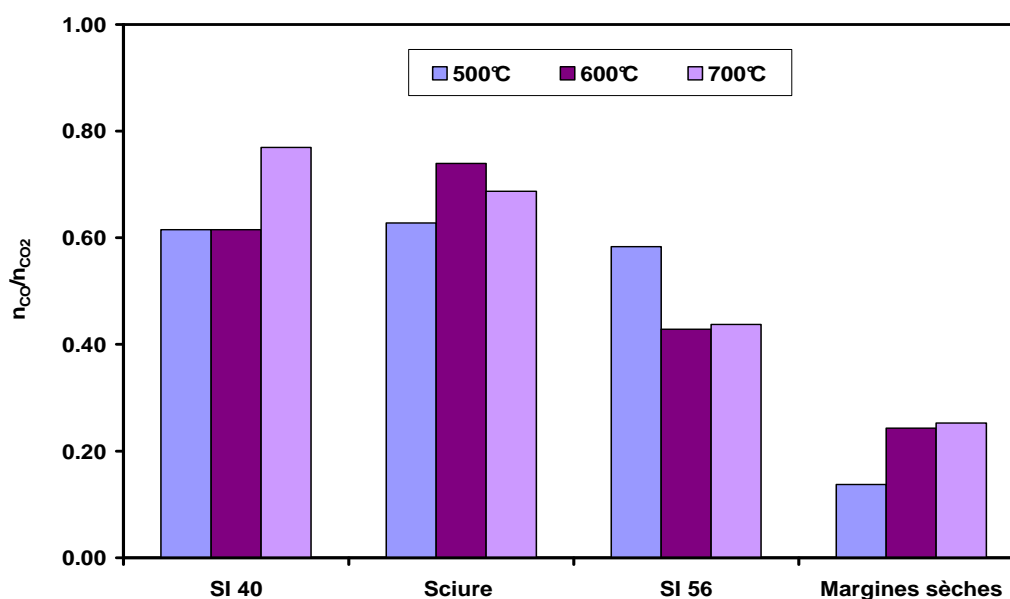


Figure 4.15. Les rapports de n_{CO}/n_{CO_2} de sciures imprégnées, de la sciure et des margines en fonction de température d'oxydation.

Pour la sciure brute, l'effet de la température sur le rapport molaire ne semble pas significatif. Pour l'échantillon SI 40, une température élevée de 700°C n'améliore pas la combustion puisque ce rapport est augmenté. En tenant compte du bilan de carbone et de rapport molaire de n_{CO}/n_{CO_2} , la sciure contenant la quantité la plus élevée des margines nécessite des températures plus élevées afin de compléter la réaction d'oxydation. Les rapports obtenus pour les échantillons contenant de la sciure sont proches de ceux obtenus pour d'autres biomasses ou déchets de biomasse traités en laboratoire dans des conditions similaires (Khalfi *et al.*, 2000). Les margines seules présentent pour chacune des trois températures des rapports faibles comparativement aux trois autres échantillons. Si ce rapport a tendance à augmenter quand la température s'élève, la combustion des margines est de loin la plus favorable produisant à 600°C et 700°C bien plus de CO_2 et bien moins de CO que les autres échantillons.

L'étude des émissions gazeuses de la dégradation des sciures imprégnées (SI 40 et SI 56) permet de conclure que :

- Le bilan de carbone augmente avec la température pour les deux échantillons imprégnés.

- Néanmoins, l'effet de la température n'est pas toujours positif vis-à-vis des quantités de monoxyde de carbone produites, celles-ci pouvant être plus élevées quand la température augmente.
- Les sciures imprégnées SI 56 se dégradent à des températures élevées avec un rapport molaire de CO/ CO₂ faible.
- La sciure imprégnée ayant une quantité de 40 % des margines sèches se comporte comme une sciure naturelle.
- L'émission de quantités importantes de CO est due essentiellement à un temps de séjour court des gaz dans le lit de sciure imprégnée. Il varie de 0,3 à 0,24s. Etant donné que le temps de séjour typique des gaz dans les chaudières est 2 secondes et pour s'approcher de ces conditions réelles, nous devons travailler avec un débit d'air de 7 à 8 NL.h⁻¹. Cependant, ce débit se situe en dessous de la gamme de nos analyseurs. L'utilisation d'un autre réacteur à plus grand diamètre pourrait améliorer également le mélange entre l'oxygène et les gaz et par la suite convertir les imbrûlés en dioxyde de carbone.

2.3. Influence de la biomasse imprégnée sur les émissions gazeuses

Pour comparer les comportements thermiques des échantillons de grignons d'olives imprégnés et des sciures imprégnées, des facteurs d'émission de chaque espèce gazeuse émis ont été calculés selon l'équation suivante (4.1) :

$$Y(g.m^{-3}) = \frac{Q_m \times M_m}{D \times \Delta t} \quad (4.1)$$

Où

Q_m : la quantité totale du gaz émis (mol)

M_m : la masse molaire du gaz (CO, CO₂ ou COV)

Δt : la durée de la combustion (s)

D : le débit d'air (Nm³.s⁻¹).

Le tableau 4.9 illustre les facteurs d'émissions de différents gaz analysés. Les résultats indiquent les valeurs moyennes obtenues sur deux essais et sont exprimées en g. Nm⁻³ sous 20% d'oxygène.

Tableau 4.9. Facteurs d'émissions de SI 40, SI 56, de sciure, de GOI 28, GOI 40, des grignons d'olives et des margines à 500°C, 600°C et 700°C.

Echantillon	Température (°C)	CO (g.Nm ⁻³)	CO ₂ (g.Nm ⁻³)	COV (g.Nm ⁻³)
GOI (28)	500°C	4 (±1)	12,1 (±0,2)	0,8 (±0,1)
	600°C	5,7 (±0,2)	17,2 (±0,7)	1,0 (±0,1)
	700°C	10,4 (±0,6)	21,7 (±0,5)	2,0 (±0,1)
GOI (40)	500°C	2,5 (±0,4)	8 (±2)	0,6 (±0,1)
	600°C	5,1 (±0,2)	13,8 (±0,7)	0,9 (±0,1)
	700°C	8 (±1)	17,4 (±0,6)	1,5 (±0,1)
GO	500°C	4,5 (±1)	15,8 (±0,9)	1,5 (±0,2)
	600°C	5,7 (±0,5)	18 (±2)	1,0 (±0,1)
	700°C	11 (±1)	31,0 (±0,8)	2,0 (±0,1)
Margines sèches	500°C	0,2 (±0,1)	2,2 (±0,1)	0,4 (±0,1)
	600°C	1,8 (±0,5)	11,1 (±0,5)	0,6 (±0,5)
	700°C	3,5 (±0,5)	21 (±2)	1,3 (±0,1)
SI (40)	500°C	6,8 (±0,2)	17 (±2)	1,7 (±0,5)
	600°C	11 (±2)	24 (±2)	1,5 (±0,1)
	700°C	11 (±3)	26 (±2)	1,8 (±0,2)
SI (56)	500°C	3,8 (±0,3)	8,8 (±0,3)	0,7 (±0,1)
	600°C	4,0 (±0,5)	13,1 (±0,5)	0,8 (±0,1)
	700°C	6 (±1)	19,7 (±0,2)	1,2 (±0,1)
Sciure	500°C	4,8 (±0,3)	12,0 (±0,7)	0,7 (±0,1)
	600°C	10 (±2)	24 (±2)	1,3 (±0,7)
	700°C	17,1 (±0,1)	39,2 (±0,1)	2,5 (±0,1)

Les résultats obtenus révèlent que les facteurs d'émission de dioxyde de carbone augmentent significativement avec l'augmentation de la température lors de la dégradation thermique de différents échantillons en comparaison avec ceux de monoxyde de carbone et des composés organiques volatils.

D'autre part, les grignons d'olives imprégnés 28 et la sciure imprégnée 40 ont eu des facteurs d'émission comparables à ceux de leurs biomasses brutes à 600°C. Toutefois, les SI 40 se décomposent avec des facteurs d'émission plus élevés que ceux de GOI 28.

Une fois de plus, il apparaît que la dégradation des sciures imprégnées 56, des grignons d'olives imprégnés 40 et des margines n'est pas complète à 500°C, en examinant leurs faibles facteurs d'émission. Ceci est en accord avec les résultats observés précédemment. Il convient de remarquer aussi que la combustion des grignons d'olives imprégnés GOI 40 et des sciures imprégnées SI 56 donne des facteurs d'émission assez proches à différentes températures,

bien qu'ils n'ont pas imprégnés par la même proportion des margines. Ceci prouve que la nature et la taille de particules des biomasses ont un effet sur la quantité de margines imprégnée et sur leur oxydation. La petite taille de particules de sciures ($0,5\text{mm} < d < 0,71\text{mm}$), comparativement aux grignons d'olives ($1 < d < 1,6\text{mm}$), favorise l'imprégnation de plus grande quantité des margines. D'autres éléments peuvent entrer en ligne de compte comme la porosité et la diffusivité.

A partir de 600°C , nous observons que les facteurs d'émission des margines deviennent comparables à ceux de GOI 40 et SI 56. La dégradation des margines s'améliore avec l'augmentation de la température.

Il est intéressant de signaler qu'à 700°C , seuls la sciure brute et des grignons d'olives ont des facteurs d'émission les plus élevés en CO , en CO_2 et en COV .

Dans le but d'expliquer les quantités élevées des imbrûlés, le tableau 4.10 donne les volumes d'air théorique et d'air consommé expérimentalement.

Tableau 4.10. Volumes d'air consommé et expérimentale pour chaque échantillon

Echantillon	Température ($^{\circ}\text{C}$)	$V_{\text{air exp}}$ ($\text{Nm}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$)	$V_{\text{air th}}$ ($\text{Nm}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$)
GOI (28)	500°C	1,86 ($\pm 0,01$)	4,52
	600°C	2,05 ($\pm 0,02$)	
	700°C	2,33 ($\pm 0,01$)	
GOI (40)	500°C	1,71 ($\pm 0,01$)	4,42
	600°C	2,30 ($\pm 0,04$)	
	700°C	2,20 ($\pm 0,01$)	
GO	500°C	1,9 ($\pm 0,01$)	5,0
	600°C	2,14 ($\pm 0,01$)	
	700°C	2,30 ($\pm 0,03$)	
SI (40)	500°C	1,90 ($\pm 0,01$)	4,13
	600°C	2,09 ($\pm 0,02$)	
	700°C	2,14 ($\pm 0,01$)	
SI (56)	500°C	1,53 ($\pm 0,01$)	4,0
	600°C	2,05 ($\pm 0,04$)	
	700°C	2,23 ($\pm 0,02$)	
Sciure	500°C	2,14 ($\pm 0,01$)	4,2
	600°C	2,4 ($\pm 0,01$)	
	700°C	2,3 ($\pm 0,01$)	
Margines sèches	500°C	0,38 ($\pm 0,01$)	-- ^a
	600°C	2,2 ($\pm 0,01$)	
	700°C	2,4 ($\pm 0,01$)	

^{a)} : non déterminé

Aux regards de ces résultats, il apparaît que la combustion de différents échantillons est en défaut d'air. L'augmentation de température augmente le débit d'air initial dans la zone isotherme ce qui crée un temps de séjour faible et un mauvais mélange des volatils et du carburant. Et par conséquent, nous aboutissons à des facteurs d'émission élevés en CO et COV. Ceci vient consolider nos conclusions précédentes concernant le débit d'air élevé.

Il semble nécessaire de changer le réacteur par un autre qui nous permet de travailler en excès d'air en tenant compte de température de l'isotherme et du débit d'air initial.

3. Conclusion

Les résultats expérimentaux concernant les produits de dégradation thermique des différents échantillons ont été analysés dans ce chapitre. Un intérêt particulier a été porté sur l'oxydation en isotherme des échantillons imprégnés par les margines.

Dans le but de comprendre le mécanisme réactionnel de la dégradation thermique des grignons d'olives sous air et sous gaz inerte, des expériences réalisées en lit traversé sur des quantités importantes (1g) en montée de température ont permis de conforter les résultats des analyses thermogravimétriques. Les résultats obtenus ont révélé que lors de la pyrolyse, les grignons d'olives émettent principalement des oxydes de carbone dans une plage de température de 200°C à 350°C alors qu'ils produisent des quantités élevées des composés organiques volatils à des températures au dessus de 400°C. En outre, l'oxydation des grignons d'olives s'effectue entre 250°C et 350°C avec des vitesses d'émission 20 fois plus élevées que celles lors de la pyrolyse. La vitesse de chauffe n'a pas un effet significatif sur le bilan de carbone que ce soit en atmosphère inerte ou oxydante. Les quantités cumulées de différent gaz ont montré que le mécanisme d'oxydation des grignons d'olives semble être la somme de deux processus thermiques, à savoir, la pyrolyse et l'oxydation du résidu carboné avec une conversion partielle des composés organiques volatils en oxydes de carbone. Le temps de séjour semble être l'étape limitante de l'oxydation des COV.

Afin de s'approcher des conditions d'utilisation dans des installations domestiques, des essais en isotherme entre 500°C et 700°C ont été effectués sur les deux mélanges, grignons d'olives/marges et sciure/marges dans un four coulissant. L'augmentation de température d'isotherme augmente le bilan de carbone des mélanges grignons/marges et sciure/marges, respectivement, de 55,8% à 70,7% et de 59% à 72% et diminue la durée de réaction. En outre, le rapport molaire n_{CO}/n_{CO_2} suit la hausse de la température pour les

grignons imprégnés (0,43-0,74) et la sciure imprégnée SI 40 (0,62-0,77) alors qu'il diminue pour la sciure imprégnée SI 56 de 0,58 à 0,44. La présence des margines dans les mélanges retarde leur oxydation à des températures élevées ($>600^{\circ}\text{C}$). Il faut donc noter que l'utilisation d'une température élevée, dans certains cas, ne favorise pas la transformation du carbone strictement en CO_2 mais permet une augmentation du monoxyde de carbone. L'utilisation d'un débit de comburant élevé nécessaire pour entrer dans la gamme de travail des analyseurs n'a pas permis un bon mélange entre les matières volatiles et l'oxygène de l'air. Les temps de réactions ont été extrêmement courts.

En comparant la sciure imprégnée aux grignons d'olives imprégnés ayant la même fraction massique des margines, la sciure imprégnée SI 40 se dégrade plus rapidement (226s-161s) comparativement aux grignons imprégnés GOI 40 (422s-218s). Néanmoins, ils émettent des quantités des oxydes de carbone et des composés organiques proches et comparables à celles d'une sciure. Bien que les grignons d'olives imprégnées GOI 28 ont montré un comportement comparable aux grignons à 700°C , la sciure imprégnée contenant 40% des margines semble être le meilleur biocombustible puisqu'il se comporte comme une sciure naturelle à toutes les températures étudiées.

Compte tenu des facteurs d'émissions élevés en monoxyde de carbone et composés organiques volatils lors de la dégradation thermique des grignons d'olives, de mélanges grignons/margines et sciures/margines, une augmentation de temps de séjour ou des techniques de post-traitement (l'oxydation catalytique, l'introduction d'air secondaire) pourraient être envisagées pour réduire ces émissions. Un autre procédé peut être une solution pertinente, la gazéification étagée, qui permet l'oxydation de ces imbrûlés en CO_2 et en eau et la production par la suite de gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), précurseurs d'autres applications (production d'électricité, cogénération etc.).

Il est intéressant pour les pays producteurs d'huile d'olives, en particulier la Tunisie, d'utiliser des grignons d'olives imprégnés avec des faibles proportions des margines en tenant compte des quantités de margines et de grignons d'olives produits annuellement.

Afin de diminuer les volumes transportés et donc les coûts et l'utilisation de ces nouveaux biocombustibles dans les chaudières ou poêles à bois, la production des granulés à partir des grignons d'olives imprégnées ou des sciures imprégnées s'avère nécessaire.

Le résultat à retenir de ce chapitre est que les grignons d'olives peuvent être utilisés comme combustible sous forme brute ou imprégnée dans des conditions expérimentales données.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier la valorisation des grignons d'olives par biosorption des métaux lourds et le devenir des métaux adsorbés ou/et absorbés à la suite d'une combustion de ces déchets contaminés.

Chapitre 5.
Biosorption des Métaux Lourds par les
Grignons d'Olives

Tables Des Matières

1. Etude de la biosorption.....	143
1.1. Effet de la taille de particule des grignons d'olives	143
1.2. Effet du temps de contact	144
1.3. Effet de la concentration initiale	146
1.4. Effet de la température	147
1.5. Cinétique de biosorption	148
1.6. Isothermes de d'adsorption	153
1.7. Détermination des paramètres thermodynamiques	159
2. Comportement des métaux lourds au cours d'une valorisation thermique des grignons d'olives contaminés.....	161
2.1. Mise au point du protocole de minéralisation des cendres.....	162
2.1.1. Contamination	162
2.1.2. Combustion	162
2.1.3. Méthodes de mise en solution	162
2.2. Analyse en Absorption Atomique: Détermination de la teneur en métaux.....	164
2.2.1. Dosage du cuivre	165
2.2.2. Dosage du nickel	167
2.3. Lixiviation	169
3. Conclusion.....	170

Ce chapitre est consacré à la deuxième voie de valorisation des grignons d'olives : biosorption du cuivre et du nickel par cette matrice organique.

Nous présentons dans ce qui suit la cinétique et les isothermes d'adsorption afin de comprendre les mécanismes de la biosorption de ces métaux par les grignons d'olives.

Dans ce chapitre, nous étudions également le devenir du nickel et du cuivre suite à un traitement thermique des grignons d'olives contaminés.

1. Etude de la biosorption

Différents essais de biosorption du nickel et du cuivre ont été menés en faisant varier plusieurs paramètres tels que la taille de particules, le temps de réaction, la concentration initiale et la température afin de déterminer la cinétique et les isothermes d'adsorption.

1.1. Effet de la taille de particule des grignons d'olives

Pour étudier l'effet de la granulométrie des grignons d'olives, différentes tailles ont été choisies ($d < 0,5\text{mm}$, $1 < d < 1,6\text{mm}$, $1,6 < d < 2\text{mm}$, $2 < d < 2,8\text{mm}$, $d > 2,8\text{mm}$). Tous les essais ont été effectués pour une concentration initiale en métal (Cu ou Ni) de $6,1 \text{ mg.L}^{-1}$ à pH de la solution ($\text{pH}=5,5$).

Nous avons pu déterminer le pourcentage de biosorption afin d'évaluer les performances de biosorption de ces différents échantillons vis-à-vis le cuivre et le nickel.

Ce pourcentage de biosorption (P_{ads}) est calculé selon l'équation (5.1)

$$P_{ads} (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad (5.1)$$

Où, C_0 : concentration initiale en mg.L^{-1}

C_e : concentration à l'équilibre en mg.L^{-1}

La figure 5.1 présente le pourcentage de biosorption en fonction de la granulométrie.

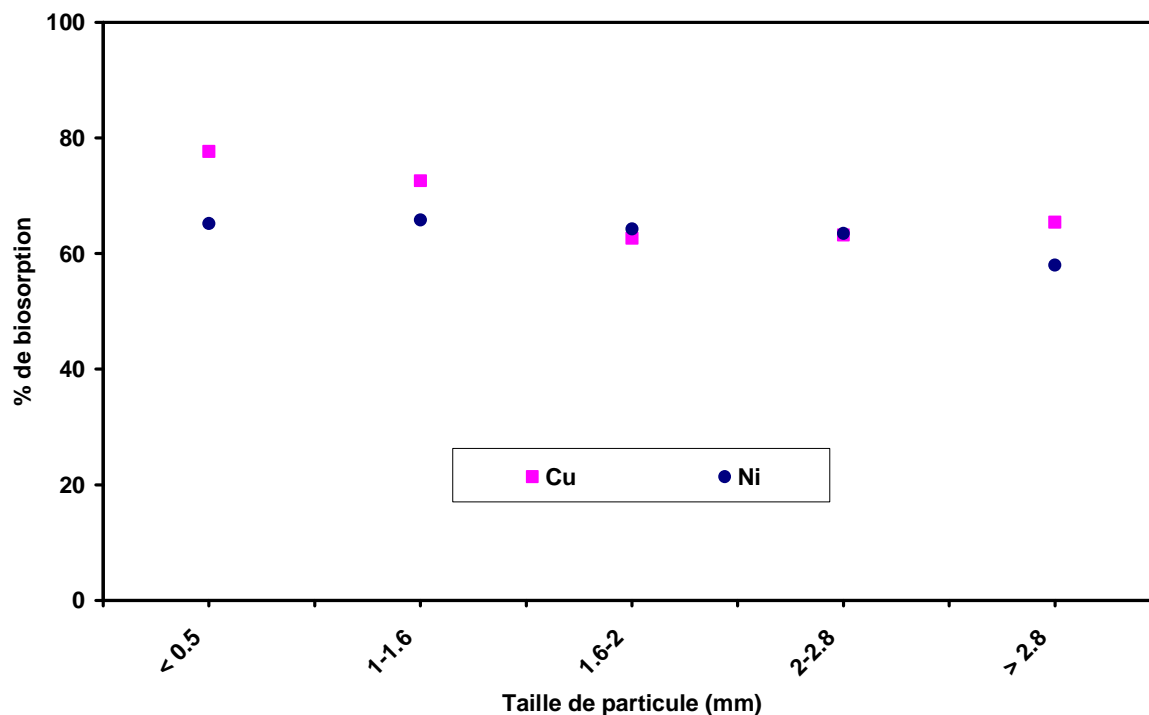


Figure 5.1. Le pourcentage de biosorption du métal en fonction de la taille de particule.

D'après la figure 5.1, le pourcentage de biosorption varie entre 60% et 78% respectivement pour le nickel et le cuivre. Les grignons d'olives ont une capacité de capture assez élevée de ces métaux.

Le pourcentage de biosorption du cuivre diminue très légèrement avec l'augmentation de la taille des particules : de 78% (pour $d < 0,5$ mm) jusqu'à 65,5% (pour $d > 2,8$ mm). Ce phénomène est observé par Blazquez *et al.* (2005) pour la capture de cadmium et par Hawari *et al.* (2009) pour le zinc.

Le pourcentage de biosorption de nickel, quant à lui, semble constant à différentes tailles de particules. Ainsi, l'influence de la taille de particule sur le pourcentage de capture dépend de la nature du métal.

Dans la suite, nous avons choisi de continuer l'étude de biosorption du nickel et du cuivre par des grignons d'olives ayant une granulométrie comprise entre 1 et 1,6 mm, puisque c'est la taille représentative d'un mélange de grignons (résidus, pulpes et noyaux) d'une part et d'autre part parce que ces particules ont montré un pouvoir de biosorption assez élevé.

1.2. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact a été étudié pour des solutions avec des concentrations initiales de 40 mg.L^{-1} pour le cuivre et 60 mg.L^{-1} pour le nickel à $20^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$.

La quantité capturée du cuivre ou du nickel par les grignons d'olives ($1 < d < 1,6$ mm) par unité de masse est déterminée par l'équation (5.2).

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m_0} \quad (5.2)$$

Où, q_e : quantité du métal capturée par unité de masse en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

C_0 : concentration initiale en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

C_e : concentration à l'équilibre en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

V : volume de la solution en L,

m_0 : masse des grignons d'olives en g

La figure 5.2 présente l'évolution de la quantité de biosorption du nickel par les grignons d'olives ($1 < d < 1,6$ mm) en fonction du temps de contact. Ceci a été varié de 10 à 180 minutes.

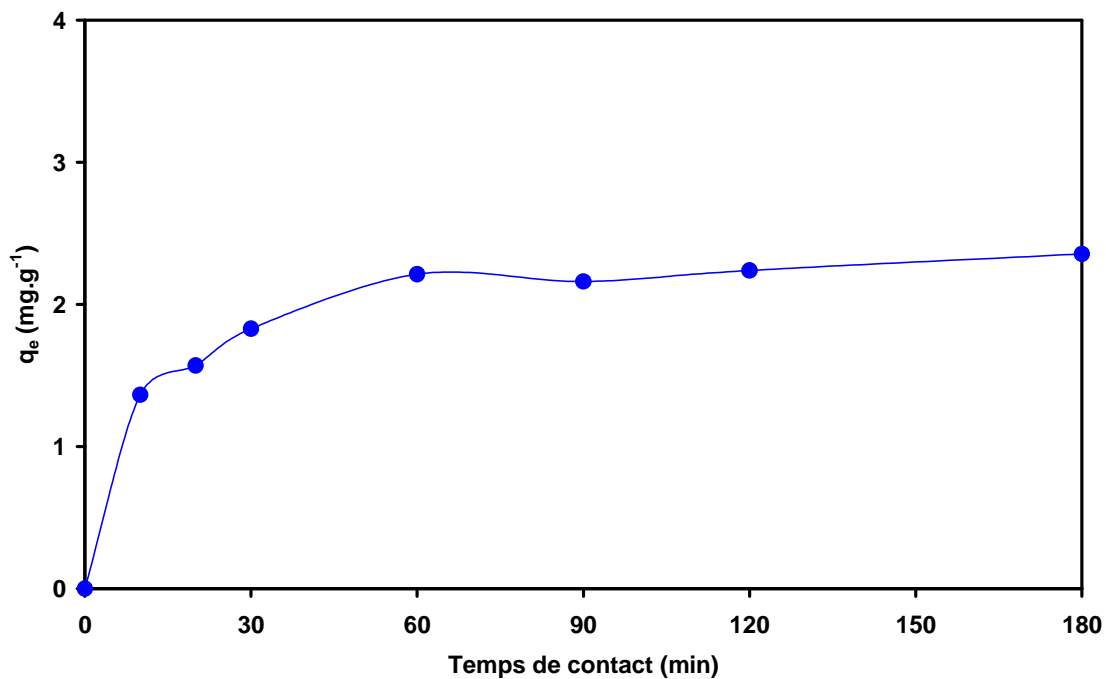


Figure 5.2. Effet du temps de contact sur la quantité absorbée du nickel par les grignons d'olives

Le processus de biosorption du nickel en fonction de temps s'effectue en deux étapes. Une première étape qui se caractérise par une rapide biosorption des métaux dans les premières 30 minutes suivie par une phase plus lente jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. L'étape rapide est probablement due à l'abondance et la disponibilité des sites actifs sur les grignons d'olives et, avec la progression d'occupation et la saturation de ces sites, la biosorption devient moins

efficace. Un profil similaire a été observé lors de l'étude de l'influence du temps de contact sur la biosorption du cuivre par les grignons d'olives.

Plusieurs études ont trouvé le même comportement de capture par les grignons d'olives ou les noyaux d'olives pour d'autres métaux tels que le chrome (Malkoc *et al.*, 2006), le plomb et le cadmium (Fiol *et al.* 2006), le zinc (Hawari *et al.* 2009), etc.

Il est intéressant de signaler qu'à partir de 120 min, la quantité du métal adsorbée est relativement constante pour les deux métaux étudiés. Ce qui nous permet de déduire que 120 min est le temps de contact optimal de biosorption du cuivre et du nickel par les grignons d'olives.

1.3. Effet de la concentration initiale

Dans ce paragraphe, nous allons décrire le comportement des grignons d'olives ayant une granulométrie entre 1 et 1,6 mm en fonction de la concentration du métal (cuivre ou nickel). Les différentes concentrations métalliques utilisées varient de 5 mg.L^{-1} à 200 mg.L^{-1} . Tous les essais ont été effectués sous 500 tours par minute pendant 120 minutes à température ambiante.

La figure 5.3 illustre le profil de la quantité de métal adsorbé q_e en fonction de la concentration d'équilibre pour le nickel et le cuivre.

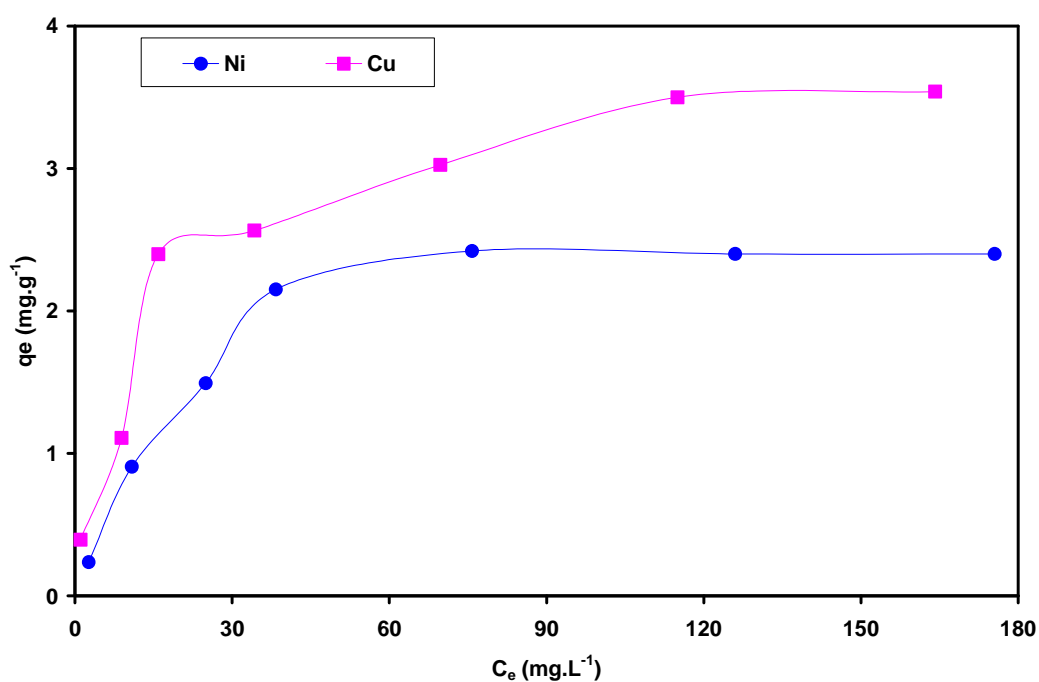


Figure 5.3. Evolution de la capacité de biosorption des grignons d'olives en fonction de concentration à l'équilibre.

Il est clair que la capacité de biosorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre en métal de $0,4 \text{ mg.g}^{-1}$ jusqu'à $3,6 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le cuivre. Le même profil a été observé pour le nickel, la capacité d'adsorption de celui-ci croît de $0,2 \text{ mg.g}^{-1}$ à $2,5 \text{ mg.g}^{-1}$.

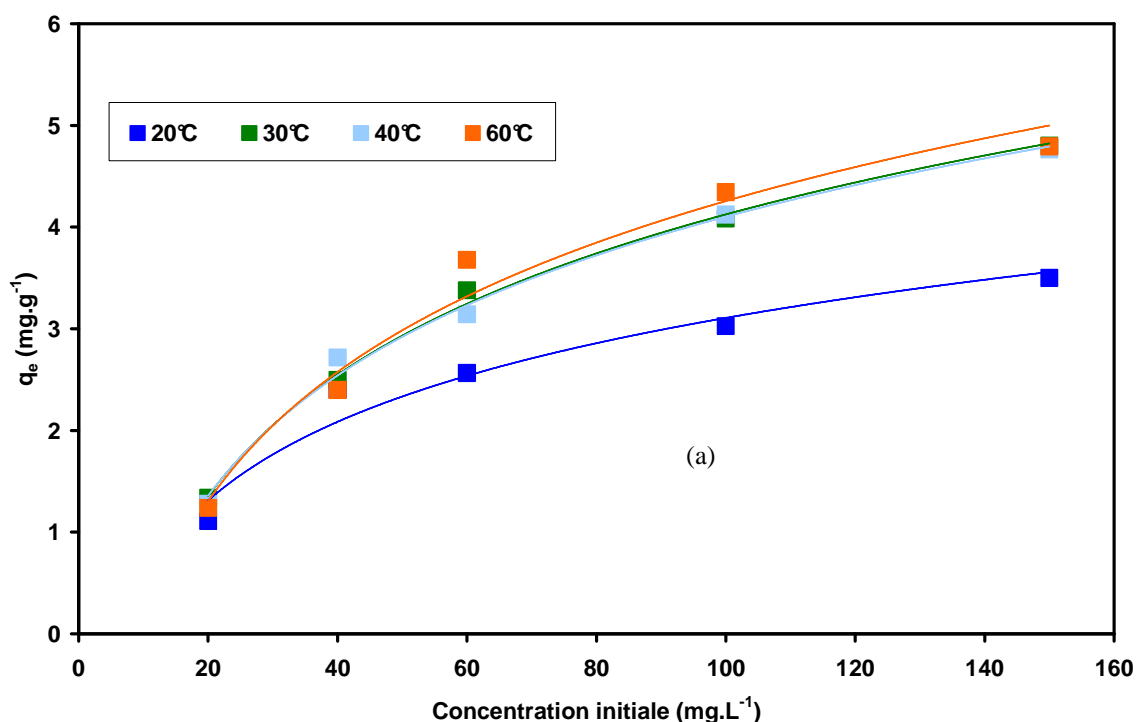
D'après ces valeurs, on remarque une plus grande affinité de biosorption du cuivre par rapport au nickel.

De tels profils ont été trouvés par Malkoc *et al.*, (2006) pour la biosorption du chrome par les grignons d'olives. Ces auteurs ont expliqué l'augmentation de la capacité de biosorption des grignons à la grande disponibilité des ions du Cr^{6+} dans la solution pour la biosorption. Elle peut être due aussi à une plus grande interaction entre les ions métalliques et l'absorbant : l'accroissement de la capacité d'absorption du cuivre et du nickel par l'abondance des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} en augmentant leurs concentrations initiales dans la solution aqueuse, ce qui augmente les interactions entre les sites actifs des grignons d'olives et ces métaux.

1.4. Effet de la température

Des essais de biosorption par des grignons d'olives ($1 < d < 1,6 \text{ mm}$) à différentes températures (20, 30, 40 et 60°C) ont été menés afin d'étudier l'effet de la température à différentes concentrations initiales en métal (20 mg.L^{-1} , 40 mg.L^{-1} , 60 mg.L^{-1} , 100 mg.L^{-1} et 150 mg.L^{-1}).

La figure 5.4 donne les capacités de biosorption de chaque métal à différentes températures en fonction des concentrations initiales.



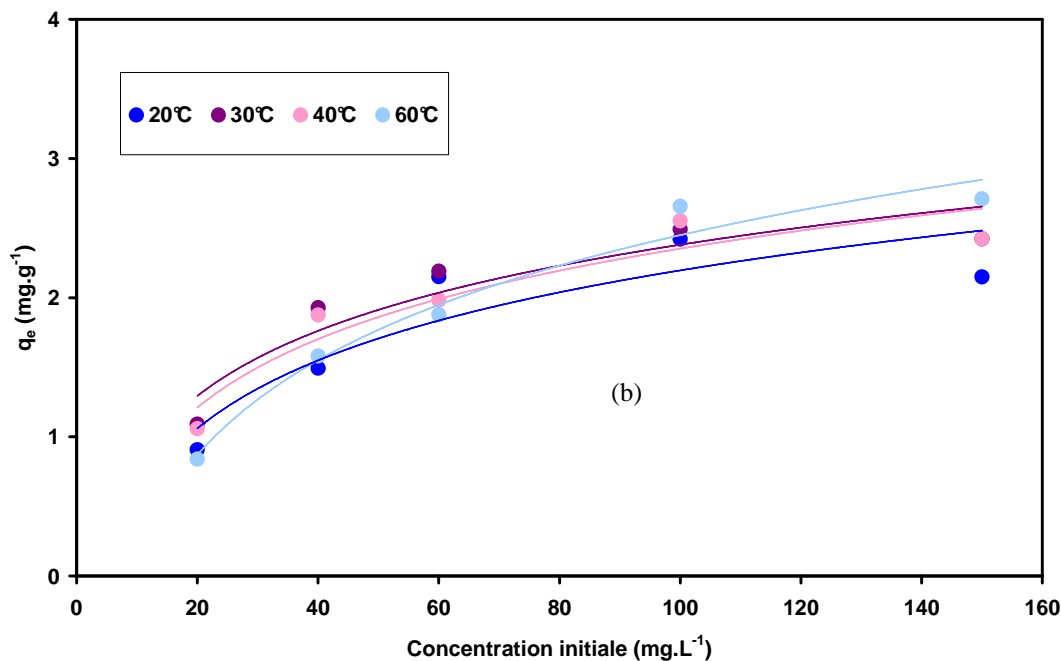


Figure 5.4. Capacités de biosorption du cuivre (fig.5.4.a) et du nickel (fig.5.4.b) à différentes températures

En examinant les profils de la capacité maximale de biosorption du cuivre à différentes températures, nous observons qu'elles augmentent juste de 20°C à 30°C. Les capacités maximales de biosorption pour le cuivre sont de même ordre de grandeurs à 30°C, 40°C et à 60°C.

Des résultats comparables ont été obtenus par Ajmal *et al.* (1998) sur la biosorption du cuivre. Ces recherches ont été menées à $\text{pH} = 6$ sur la biosorption du cuivre par les sciures de *Manga indica* à différentes températures (30°C, 40°C et 50 °C). L'augmentation de capacité de biosorption est principalement notée entre 30 et 40 °C, alors que les capacités obtenues à 50 °C sont pratiquement semblables à celles de 40 °C.

Quant au nickel, l'augmentation de température n'a pas d'effet significative sur la capacité de biosorption.

Il est intéressant de signaler que la biosorption du cuivre et du nickel peut s'effectuer à température ambiante. Ceci prouve la possibilité d'utiliser ces déchets lors de la biosorption de ces deux métaux sans l'application d'aucun traitement thermique.

1.5. Cinétique de biosorption

En tenant compte de la littérature, il a été choisi d'appliquer le modèle pseudo-second ordre à nos expériences à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C et 60°C) et à différents temps de contact afin de comprendre la cinétique de biosorption du cuivre et du nickel par les

grignons d'olives ($1 < d < 1,6$ mm). De nombreux auteurs ont également utilisé ce modèle pour déterminer la cinétique de sorption des ions de métaux divalents en utilisant différents absorbants (Ho *et al.*, 2004 ; Fiol *et al.*, 2006 ; Hawari *et al.*, 2009).

Des essais de biosorption du nickel ont été effectués par une concentration initiale en métal de 60 mg.L^{-1} alors que ceux du cuivre ont été menés par une concentration initiale de 40 mg.L^{-1} .

La détermination des paramètres cinétiques est effectuée en appliquant la forme linéarisée de l'équation de vitesse de notre modèle (l'équation (1.9)) aux données expérimentales.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.3)$$

Avec, q_t : quantité capturée sur l'adsorbant à tout instant t (mg d'ion / g de grignons d'olives),

q_e : quantité du métal capturée par unité de masse de grignons d'olives à l'équilibre (mg. g^{-1})

$k_{2,ads}$: constante de vitesse d'adsorption ($\text{g. mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Les courbes obtenues à différentes températures sont tracées sur les figures 5.5 et 5.6.

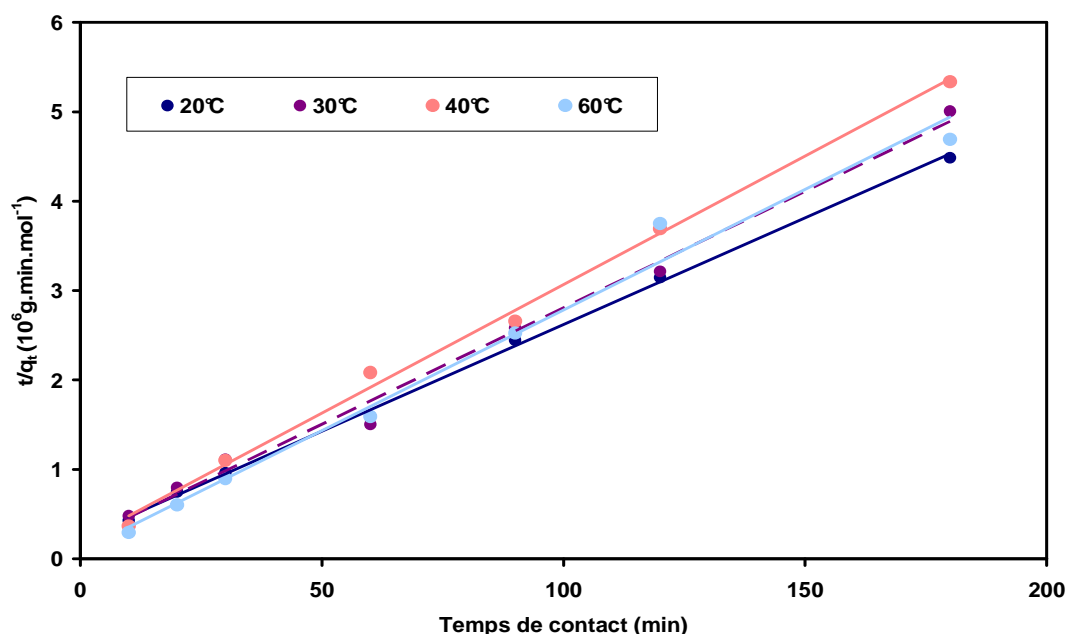


Figure 5.5. Courbes de t/q_t en fonction du temps de contact lors de la biosorption du cuivre par les grignons d'olives ($C_i = 40 \text{ mg.L}^{-1}$).

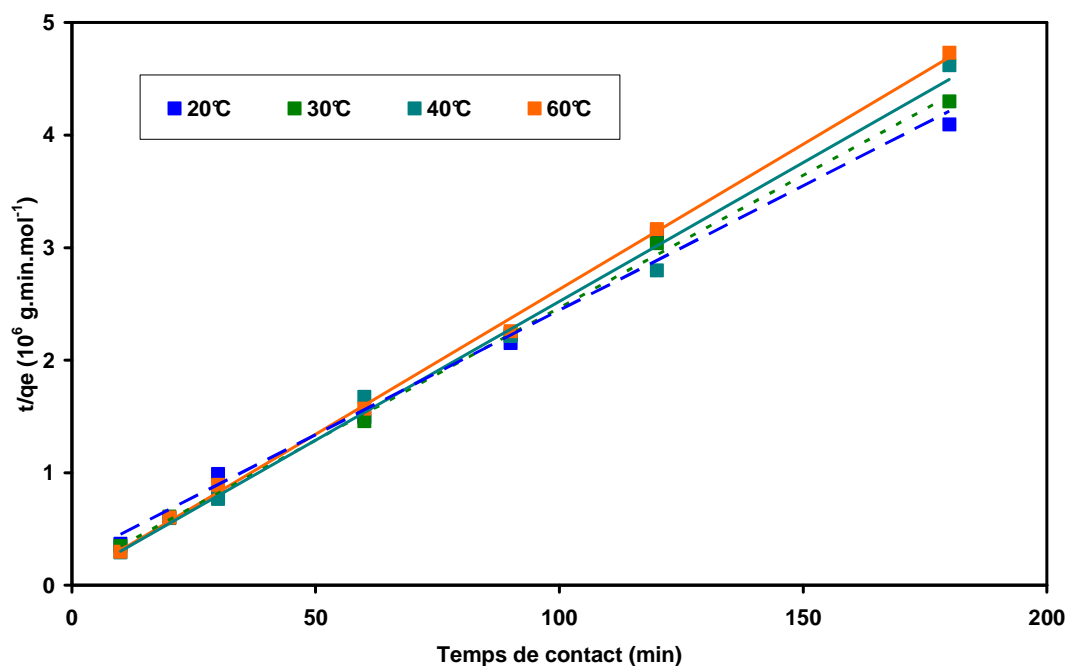


Figure 5.6. Courbes de t/q_t en fonction du temps de contact lors de la biosorption du nickel par les grignons d'olives à différentes températures ($C_i = 60 \text{ mg.L}^{-1}$).

Il est clair sur ces figures que les courbes obtenues sont linéaires. Ceci prouve que ce modèle décrit correctement la cinétique de biosorption des ions du cuivre et du nickel par les grignons d'olives. La détermination de q_e et de $k_{2,ads}$ se fait respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'équation de la droite.

Le tableau 5.1 donne les paramètres cinétiques et les coefficients de détermination R^2 à chaque température.

Tableau 5.1. Les paramètres cinétiques de la capture des métaux (Cu et Ni) par des grignons d'olives

Métal	Cu				Ni			
	q_e (mg. g^{-1})	$k_{2,ads}$ ($\text{g. mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$k_{2,ads} q_e^2$ ($\text{mg. g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	q_e (mg. g^{-1})	$k_{2,ads}$ ($\text{g. mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$k_{2,ads} q_e^2$ ($\text{mg. g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2
20	2,9	0,033	0,27	0,99	2,46	0,041	0,25	0,99
30	2,7	0,080	0,56	0,99	2,25	0,060	0,30	0,99
40	2,6	0,170	1,13	0,99	2,04	0,073	0,30	0,99
60	2,5	0,200	1,16	0,99	2,17	0,144	0,69	0,98

Le coefficient de détermination R^2 à différentes températures est de l'ordre de 0,99 ce qui confirme que le processus de biosorption de ces métaux suit bien le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

La vitesse de biosorption, $k_{2,ads}$, augmente avec l'augmentation de la température pour le cuivre et le nickel. Cependant, la capacité de biosorption a tendance de diminuer en augmentant la température.

Bien que la cinétique du cuivre ait été déterminée pour une concentration initiale (40 mg.L^{-1}) plus faible que celle du nickel, le cuivre présente des vitesses élevées de biosorption comparativement à celles du nickel. Des résultats similaires ont été trouvés par Fiol *et al.* (2006) lors de la biosorption du nickel et du cuivre par les noyaux d'olives avec des concentrations initiales identiques. Les grignons d'olives ont une meilleure affinité pour le cuivre que pour le nickel en augmentant la température.

Pour déterminer le type de mécanisme de biosorption de ces deux métaux, nous avons déterminé l'énergie d'activation en appliquant l'équation d'Arrhenius (équation 1.10). La forme linéaire de cette équation nous permet de tracer une courbe selon l'équation suivante :

$$\ln k_{2,ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

(5.4)

Où, $k_{2,ads}$: vitesse de biosorption ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

E_a : énergie d'activation (J.mol^{-1}),

A : facteur pré-exponentiel (s^{-1}),

R : constante universel des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

La figure 5.7 illustre les courbes de $\ln k$ en fonction de $(1/T)$ du cuivre et du nickel.

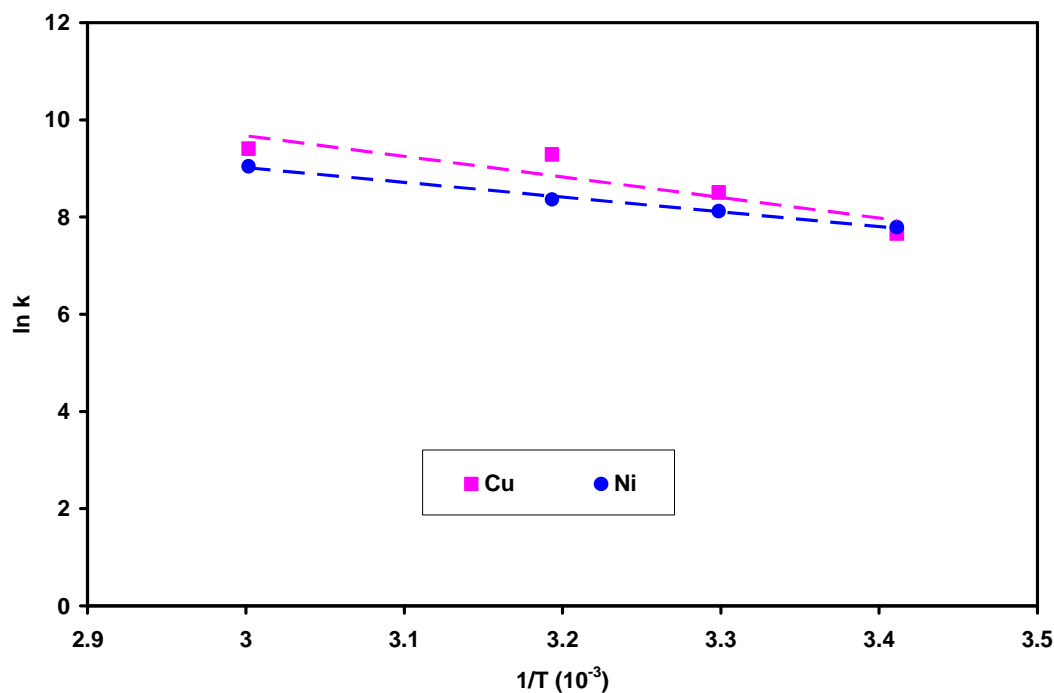


Figure 5.7. Courbes de $\ln k$ en fonction de $(1/T)$

Les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels sont déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation de droite (5.4).

Les valeurs de l'énergie d'activation du cuivre et du nickel obtenues sont respectivement 36 kJ.mol^{-1} ($C_0=40 \text{ mg.L}^{-1}$) et 26 kJ.mol^{-1} ($C_0=60 \text{ mg.L}^{-1}$). Ayoob *et al.* (2008) ont montré que les énergies d'activation associées à la physisorption varient entre 8 et 25 kJ.mol^{-1} , celles inférieures à 21 kJ.mol^{-1} correspondent à un processus de physisorption contrôlé par la diffusion aqueuse. Les énergies comprises entre 20 et 40 kJ.mol^{-1} sont attribuées à un phénomène d'adsorption par diffusion dans les pores alors qu'à des valeurs supérieures à 84 kJ.mol^{-1} , la biosorption est un mécanisme d'échange d'ions.

Nuhoglu et Malkoc (2009) ont obtenu une énergie d'activation de l'ordre de $8,25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour une concentration initiale en nickel de 200 mg.L^{-1} . Ils ont montré que la biosorption du nickel par les grignons d'olives lavés à l'eau ($0,15 < d < 0,25 \text{ mm}$) est une physisorption cinétiquement contrôlée par la diffusion. Dans notre cas, la biosorption du nickel et du cuivre est également physique, elle est caractérisée par une diffusion de ces métaux dans les pores d'après le classement d'Ayoob *et al.* (2008).

Nous pouvons déduire que la biosorption du cuivre et du nickel s'effectue avec l'établissement de liaisons de faible énergie caractéristique de la physico-sorption.

1.6. Isothermes d'adsorption

Les expériences d'isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale du cuivre et du nickel (20 mg.L^{-1} , 40 mg.L^{-1} , 60 mg.L^{-1} , 100 mg.L^{-1} et 150 mg.L^{-1}) en contact avec une masse fixée ($0,5\text{g}$) de grignons d'olives ($1 < d < 1,6\text{mm}$) pendant 120 minutes à différentes températures. La figure 5.8 trace des isothermes types de cuivre à différentes températures.

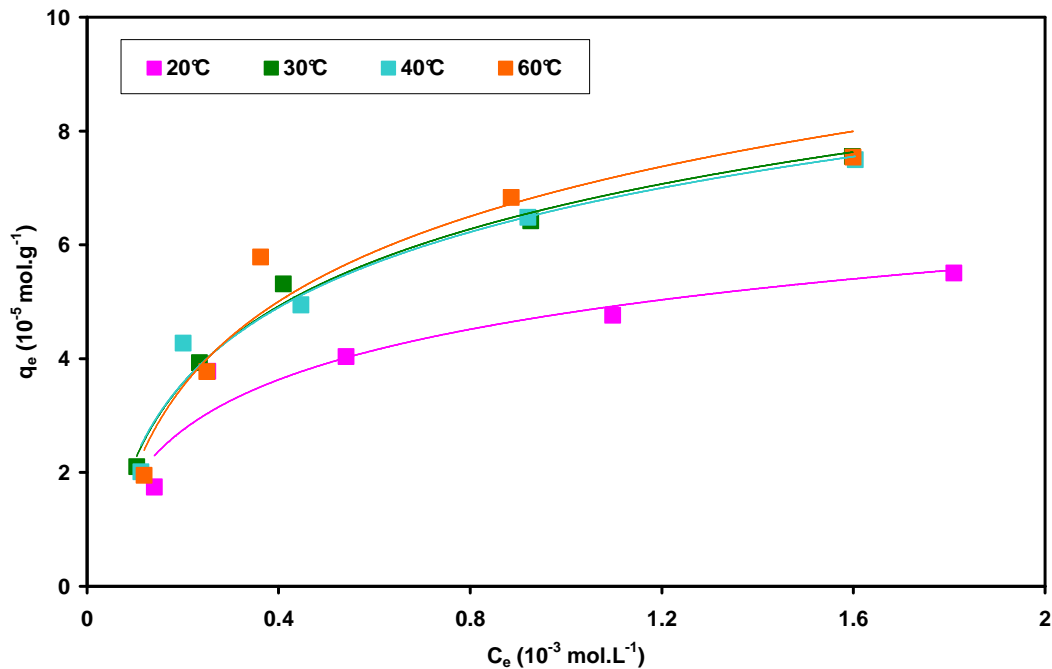


Figure 5.8. Isothermes d'adsorption du cuivre à différentes températures

Deux modèles d'adsorption sont décrits dans la littérature par Langmuir et Freundlich. Ils permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant (le grignon d'olives) et l'élément adsorbé (le métal).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b \times q_{\max}} \quad (5.5)$$

Où

q_e : quantité du métal adsorbé à l'équilibre (mol.g^{-1} ou mg.g^{-1}),

q_{\max} : quantité maximale d'adsorption (mg.g^{-1} ou mol.g^{-1}),

C_e : concentration d'équilibre du métal dans la solution (mol.L^{-1}) et

b : constante de Langmuir (L.mg^{-1} ou L.mol^{-1})

La représentation de cette équation à différentes températures pour le cuivre et le nickel est présente sur les figures 5.9 et 5.10.

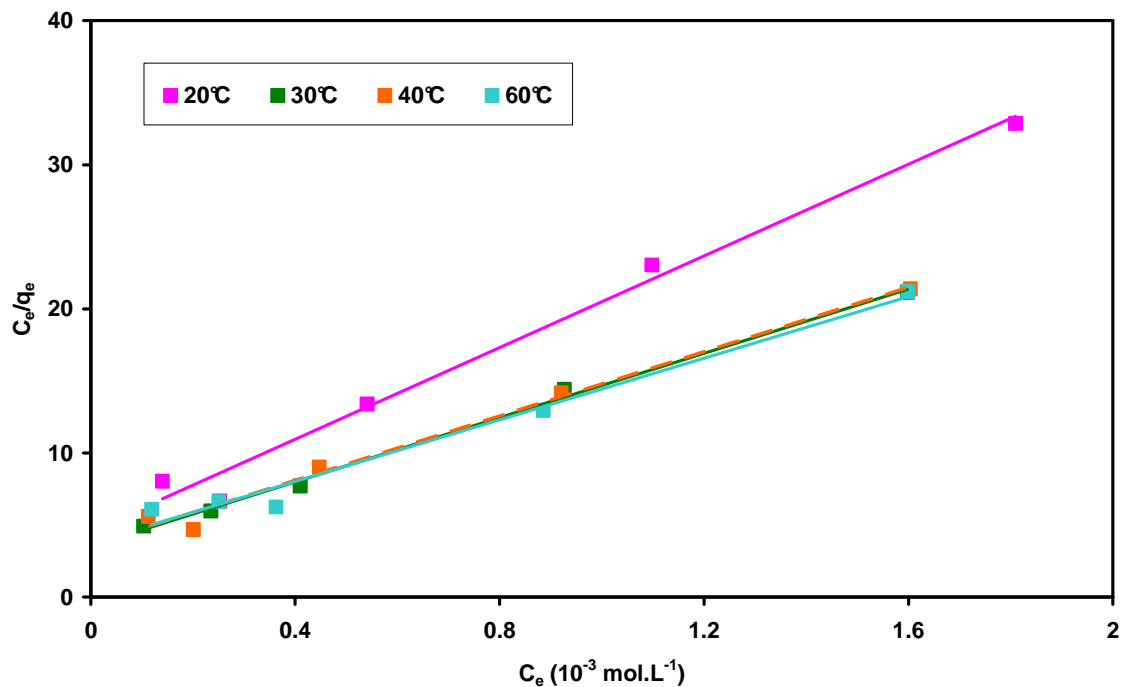


Figure 5.9. Les courbes de C_e/q_e en fonction de C_e du cuivre à 20°C, 30°C, 40°C et 60°C

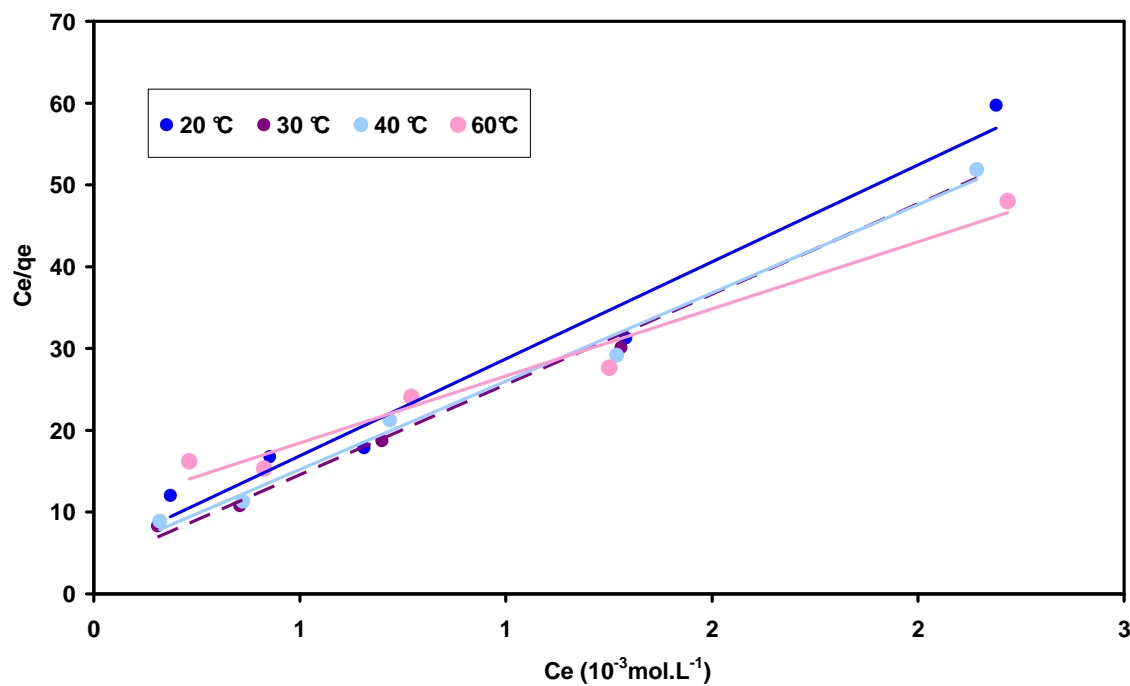


Figure 5.10. Les courbes de C_e/q_e en fonction de C_e du nickel à 20°C, à 30°C, à 40°C et à 60°C

Les valeurs de capacité maximale (q_{max}) et de constante de Langmuir sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de ces droites.

Les paramètres de Langmuir relatifs aux différents métaux à différentes températures, ainsi que les coefficients de détermination (R^2), sont reportés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2. Paramètres de Langmuir (q_{max} et b) et les coefficients de détermination (R^2)

T (°C)	Cu				Ni			
	q_{max} (10^{-5} x mol.g ⁻¹)	q_{max} (mg. g ⁻¹)	b (L.mol ⁻¹)	R^2 (%)	q_{max} (10^{-5} x mol.g ⁻¹)	q_{max} (mg. g ⁻¹)	b (L.mol ⁻¹)	R^2 (%)
20°C	6,3	4,0	3456	99	4,1	2,4	4991	99
30°C	9,0	6,0	3152	99	4,5	2,7	6268	99
40°C	9,0	5,7	3062	98	4,6	2,7	4902	99
60°C	9,4	6,0	2854	99	5,8	3,4	2105	98

Au regard des isothermes linéarisées et des coefficients de détermination (>98%), les isothermes d'adsorption du cuivre et du nickel sont correctement décrites par le modèle de Langmuir. Ces résultats indiquent que l'adsorption se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une biosorption localisée sur des sites de même énergie sans interaction entre les molécules adsorbées (Tiwari *et al.*, 2004).

La comparaison des capacités d'adsorption maximales montre que le cuivre a la plus grande valeur de q_{max} que le nickel à chaque température. Cette capacité augmente légèrement avec l'augmentation de la température de 20°C à 30°C alors qu'elle est constante à 30°C, 40° et à 60°C. La constante de Langmuir b diminue avec l'élévation de température pour la biosorption du cuivre. Cependant, la biosorption du nickel présente des capacités d'adsorption assez proche à différentes températures et des constantes de Langmuir qui fluctuent avec un maximum à 30°C. Plus la valeur de b est grande et plus la liaison entre le métal et le site de surface est forte.

Les grignons d'olives ont une affinité plus grande vis-à-vis du cuivre. Des résultats similaires ont été obtenus par Fiol *et al.* (2006). Ces auteurs ont classé l'affinité des noyaux d'olives aux métaux à 20°C en fonction de la constante de Langmuir comme suit : Cu>Ni>Pb>Cd.

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante adimensionnelle, facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L , qui est défini par l'équation (5.6):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (5.6)$$

Où, b : constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$ ou $L.mol^{-1}$)

C_0 : concentration initiale ($mg.L^{-1}$)

La figure 5.11 présente les valeurs R_L en fonction de la concentration initiale en métal.

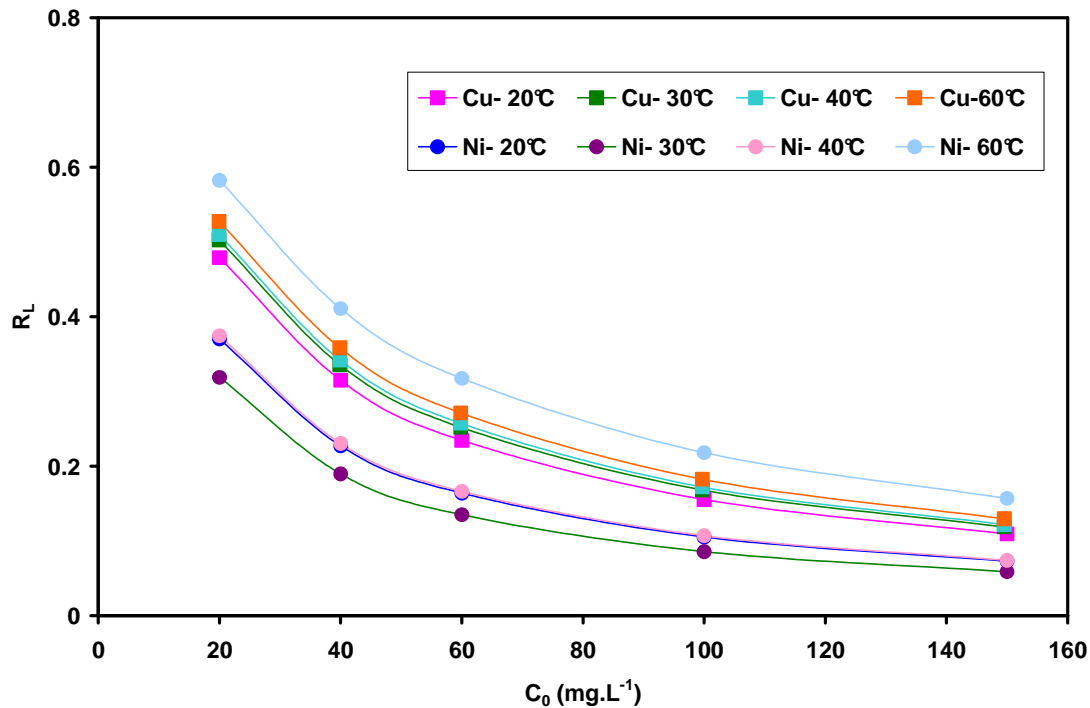


Figure 5.11. L'évolution de R_L du chaque métal en fonction de la concentration initiale en métal à différentes températures.

Nous avons obtenu des valeurs de R_L qui sont comprises entre 0 et 1. La biosorption est favorable pour le cuivre et le nickel à différentes températures.

Concernant l'isotherme de Freundlich, sa forme linéaire, quant à elle, est donnée par l'équation (5.7) :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \times \ln C_e \quad (5.7)$$

Où, q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$),

C_e : concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$),

K_F : constante de Freundlich,

n_F : facteur relatif à l'intensité d'adsorption.

La représentation graphique de la variation de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ conduit à des droites de régression à partir desquelles les valeurs théoriques n_F et K_F sont calculées. Ces droites linéaires sont tracées respectivement pour le cuivre à différentes températures sur les figures 5.12.

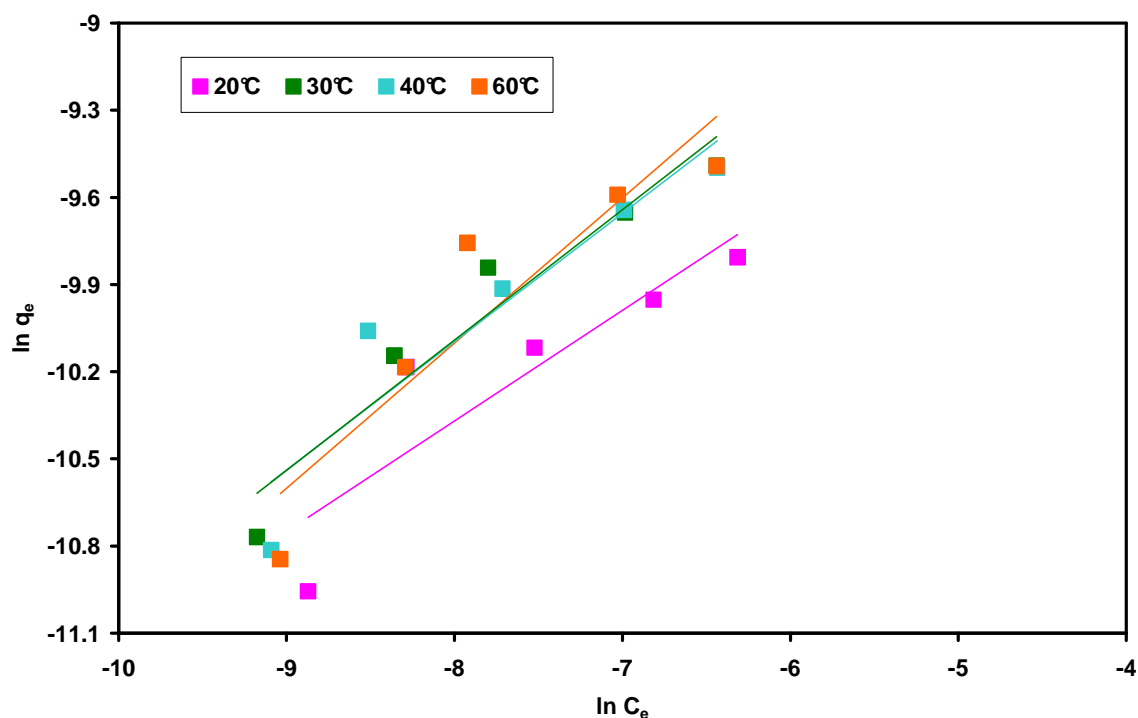


Figure 5.12. Les courbes de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ du cuivre à différentes températures

Des résultats comparables ont été observés par Al-Anber et Matouq (2008) pour l'adsorption du cadmium.

Les valeurs obtenues de K_F et de $1/n_F$ ainsi que les coefficients de détermination sont représentés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3. Les constantes des isothermes de Freundlich pour le cuivre et le nickel à différentes températures.

T (°C)	Cu			Ni		
	$K_F (10^{-3})$	$1/n_F$	R^2 (%)	$K_F (10^{-3})$	$1/n_F$	R^2 (%)
20	0,66	0,4	79	0,44	0,4	79
30	1,5	0,45	93	0,3	0,3	82
40	1,4	0,45	87	0,35	0,32	85
60	2,22	0,50	86	1,2	0,50	90

D'après les résultats du tableau 5.3, les valeurs de $1/n_F$ sont inférieures à l'unité pour toutes les températures 20°C, 30°C, 40°C et 60°C. Ces valeurs montrent que les grignons d'olives ont une bonne affinité d'adsorption du nickel et du cuivre.

D'autre part, les valeurs de K_F augmentent de manière générale en fonction de température pour le cuivre et le nickel. En effet, cette constante traduit le pouvoir adsorbant d'une matrice absorbante vis-à-vis à un métal. La comparaison des valeurs de K_F montre que le cuivre a une plus grande capacité d'adsorption.

Les valeurs des coefficients de régression obtenus à partir du modèle de Langmuir sont meilleures que celles de Freundlich. Cela révèle que la surface des grignons d'olives est homogène et que chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbât. Par conséquent, une seule couche des ions du cuivre ou du nickel peut être adsorbée à la surface des grignons d'olives. Il est possible de classer les capacités d'adsorption maximales de la monocouche dans l'ordre suivant : Cuivre > Nickel.

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus, les grignons d'olives ont une affinité de biosorption du cuivre et du nickel avec des capacités d'adsorption différentes. Pour déterminer les performances de biosorption des grignons d'olives, il est intéressant de comparer ces capacités d'adsorption à celles d'autres adsorbants. Le tableau 5.4 donne les capacités d'adsorption maximales obtenues par d'autres adsorbants du cuivre et du nickel dans la littérature selon le modèle de Langmuir, tout en tenant compte des conditions expérimentales utilisées.

Tableau 5.4. Capacités d'adsorption maximales de différents adsorbants du nickel et du cuivre

Echantillon	$q_{\max\text{Cu}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{\max\text{Ni}}$ (mg.g ⁻¹)	Références
Grignons d'olives (1<d<1,6mm)	4 (T= 20°C)	2,4	Présente étude
Bois du bouleau <i>Betula</i> sp.	4,9 (pH=5,5 ; T°=22±1)	-- ^a	Grimm <i>et al.</i> , (2008)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	2,4 (T=35°C) 2,59 (T=50°C)	-- ^a -- ^a	Cojocar <i>et al.</i> , (2009)
Lignine	-- ^a	5,99 (pH=5,5;T=22°C)	Guo <i>et al.</i> , (2008)
Grignons d'olives (0,15<d<0,25mm)	-- ^a	10,64 (T=25°C)	Nuhoglu et Malkoc (2009)
Noyaux d'olives (0,75<d<1,5mm)	2,02	2,13	Fiol <i>et al.</i> , (2006)
Charbon actif des grignons d'olives	35,3 (T=23-25°C)	-- ^a	Baccar <i>et al.</i> , (2008)
Nanotubes de carbone	-- ^a	18,08 (pH=6)	Kandah et Meunier (2007)

--^a) Non déterminé

Cette comparaison montre que les grignons d'olives, à l'état brut, possède un potentiel acceptable d'élimination du cuivre et du nickel. En effet, les grignons d'olives et le bois du bouleau ont une affinité assez proche envers le cuivre, alors que, par rapport aux levures *Saccharomyces cerevisiae* et les noyaux d'olives, les grignons d'olives possèdent une meilleure capacité d'adsorption du cuivre. Cependant, vis à vis du charbon actif des grignons d'olives, leur capacité semble être assez basse.

Bien que les grignons d'olives et les noyaux d'olives aient montré des capacités comparables d'adsorption du nickel, ils présentent une très basse affinité devant les nanotubes de carbone. Pour pouvoir concurrencer les adsorbants les plus performants, un broyage supplémentaire, des prétraitements chimiques ou thermiques peuvent être envisagés.

1.7. Détermination des paramètres thermodynamiques

A part les paramètres cinétiques et les paramètres obtenus de modèles d'isothermes d'adsorption, la détermination des paramètres thermodynamiques semble nécessaire afin de

bien comprendre le mécanisme de la biosorption. En effet, dans le domaine de l'ingénierie environnementale, l'énergie libre et l'entropie sont des facteurs nécessaires afin de déterminer le sens du processus réactionnel. L'énergie libre standard ΔG^0 est un critère fondamental de la spontanéité.

La relation la plus utile entre l'énergie libre standard, ΔG^0 , et la constante de Langmuir, b , est donnée par l'équation (5.6):

$$\Delta G^0 = -RT \ln b \quad (5.6)$$

Sachant que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$,

ΔG^0 : énergie libre standard en kJ.mol^{-1}

ΔH^0 : enthalpie standard exprimée en kJ.mol^{-1} ,

ΔS^0 : entropie standard exprimée en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

On peut linéariser l'équation (5.6) :

$$\ln b = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (5.7)$$

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 sont obtenus à partir de la courbe de Van't Hoff : $\ln(b)$ en fonction ($1/T$).

Le tableau 5.5 présente les paramètres thermodynamiques obtenus pour l'adsorption du cuivre et du nickel par les grignons d'olives ($1 < d < 1,6\text{mm}$) à différentes températures (20°C , 30°C , 40°C et 60°C) et à différentes concentrations initiales en métal (20 mg.L^{-1} , 40 mg.L^{-1} , 60 mg.L^{-1} , 100 mg.L^{-1} et 150 mg.L^{-1}).

Tableau 5.5. Les paramètres thermodynamiques de la sorption des métaux (Cu et Ni) par les grignons d'olives.

Métal	Cu			Ni		
T °(C)	ΔG^0 (kJ.mol^{-1})	ΔH^0 (kJ.mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	ΔG^0 (kJ.mol^{-1})	ΔH^0 (kJ.mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
20	-20	-3,7	55,0	-21	-19,3	7,5
30	-21			-22		
40	-21			-23		
60	-22			-22		

Les résultats présentés dans le tableau 5.5 indiquent que les énergies libres standard sont négatives. Le processus d'adsorption du cuivre et du nickel par les grignons d'olives est une réaction spontanée quelle que soit la température.

La gamme de la variation de l'énergie libre d'une physisorption est de 0 à (-20) kJ.mol⁻¹ alors que celle d'une chimisorption est comprise entre (-80) et (-398) kJ.mol⁻¹ (Elouear *et al.* 2008). Les valeurs obtenues dans notre étude indiquent donc un mécanisme de physisorption pour les deux métaux. Un tel résultat est obtenu précédemment.

Les valeurs positives de l'entropie indiquent une augmentation du désordre à l'interface solide/solution avec quelques changements structuraux dans l'adsorbat et l'adsorbant.

Les valeurs négatives de l'enthalpie standard montrent bien que l'adsorption de ces métaux se fait sous un régime exothermique. Dans la nature, le phénomène d'adsorption sont généralement exothermique (Scacchi *et al.* 1996).

Certains auteurs ont observé le même comportement de biosorption du cadmium par les grignons d'olives (0,1 mm) et du zinc par les écorces de *Terminalia bellirica* (Al-Anber et Matouq, 2008 ; Fiset *et al.* 2000).

En revanche, Nugolhu et Malkoc (2009) ont trouvé que la capacité d'adsorption du nickel par les grignons d'olives (0,15<d<0,25mm) augmente avec l'augmentation de température.

En tenant compte de résultats des travaux Nugolhu et Malkoc (2009), nous pouvons déduire que la taille de particule des grignons d'olives peut influencer le processus de biosorption du nickel en termes d'exothermicité ou d'endothermicité.

L'exothermicité du processus d'adsorption de ces métaux est un résultat très intéressant à l'échelle industrielle dans la dépollution des eaux usées riche en cuivre ou nickel.

2. Comportement des métaux lourds au cours d'une valorisation thermique des grignons d'olives contaminés

A la fin d'une biosorption des métaux par les grignons d'olives, nous obtenons des grignons d'olives très riches en métaux. Bien que la méthode chimique de régénération de ceux-ci soit la plus répandue, elle donne des effluents acides concentrés en métaux. Dans ce paragraphe, nous proposons une nouvelle méthode de concentration du cuivre et du nickel dans les cendres. Il s'agit d'une valorisation énergétique des grignons d'olives contaminés en suivant le devenir de ces métaux. Pour atteindre notre objectif, nombreux essais de mise en solution des cendres obtenus après la combustion complète des échantillons contaminées (riches en cuivre ou en nickel) ont été effectués afin de doser les métaux retenus.

2.1. Mise au point du protocole de minéralisation des cendres

Dans ce paragraphe, nous décrivons les méthodes de mise en solution testées.

2.1.1. Contamination

La première étude a été effectuée avec des concentrations élevées du métal (nickel ou cuivre) 250 mg.L⁻¹ de nickel et 300 mg.L⁻¹ de cuivre.

La deuxième série d'essais a été conduite pour une concentration initiale de 40m g.L⁻¹ en nickel ou en cuivre.

La contamination des grignons d'olives a été faite selon le protocole expérimental des essais présenté au chapitre 2.

2.1.2. Combustion

Une prise de masse d'un gramme des grignons d'olives contaminés (1<d<1,6mm) par le nickel et le cuivre est brûlé dans un four à moufle durant 15 minutes, à 850°C. Les cendres obtenues contiennent encore des résidus noirs.

La combustion est alors reconduite à 850°C pendant 45 minutes. Nous avons obtenu des cendres à différentes couleurs. Celles issues des grignons contaminés par le nickel sont plus claires que ceux-ci riches en cuivre. Ceci est du aux propriétés chimiques du métal.

2.1.3. Méthodes de mise en solution

Dans le but de mesurer les quantités de métaux présents dans les cendres de grignons d'olives après combustion, il est nécessaire de trouver un protocole de mise en solution de celles-ci. La solution obtenue permettra de doser les métaux restant dans les cendres, et d'en déduire les quantités s'échappant à l'atmosphère lors de la combustion. Plusieurs protocoles ont été testés, ce qui nous a permis de dégager des conditions de minéralisation les plus adaptées. Tous les protocoles testés sont expliqués dans l'annexe 2.

➤ Minéralisation à HNO₃/HCl/HF

Dans un premier protocole, on a ajouté aux cendres l'acide nitrique concentré à 52,7%, l'acide chlorhydrique concentré à 37% et l'acide fluorhydrique. L'acide nitrique est un acide oxydant permettant l'attaque de la matière organique et la dissolution d'espèces présentes dans la matrice. L'acide fluorhydrique attaque notamment les éléments silicatés.

Les bombes de minéralisation sont ensuite mises dans un appareil de micro-ondes fermé selon le programme donné dans l'annexe 2. Pour neutraliser l'acide fluorhydrique après

minéralisation, nous avons utilisé de l'acide orthoborique et nous avons répété l'opération de minéralisation dans l'appareil de micro-ondes, selon le même protocole.

Le protocole ne semble pas adapté aux cendres, puisqu'il reste encore de nombreux résidus solides dans les solutions après minéralisation. La figure 5.14 illustre le minéralisât de cendres de grignons d'olives contaminés par le nickel.



Figure 5.14. Minéralisât de cendres de grignons contaminés par le nickel

➤ **Minéralisation à $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$**

Dans ce protocole, nous avons ajouté aux HNO_3/HCl l'eau oxygénée qui est aussi un oxydant puissant qui attaque la matière organique tout en gardant la même méthode de minéralisation.

Les résultats sont bons pour des prises d'échantillon faibles alors qu'avec de masse de 50 mg, nous trouverons encore des résidus dans les minéralisâts.

➤ **Minéralisation à $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$**

D'après les travaux de thèse d'Anne Khauffman (1994), l'utilisation de l'acide sulfurique avec l'acide nitrique ont amélioré la minéralisation des résidus de broyage automobile légers. Dans notre cas, nous avons ajouté l'acide sulfurique concentré à 95% aux HNO_3 , HCl et H_2O_2 . La minéralisation a été effectuée selon le même protocole que les précédentes avec une augmentation de 10°C de la température finale.

Cette méthode n'a pas pu mettre toutes les cendres en solution. Ils restent encore des résidus déposés au fond. La figure 5.15 présente une solution des cendres riches en nickel après minéralisation.

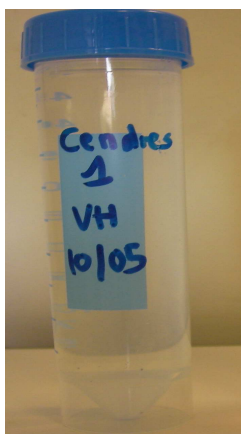


Figure 5.15. Minéralisât de cendres de grignons contaminés par le nickel

➤ **Protocole de minéralisation retenu**

Puisque nous observons une amélioration avec le protocole précédent, nous avons décidé d'optimiser les volumes d'acides utilisés et d'utiliser une concentration initiale de l'ordre de 40 mg.L^{-1} . Les quantités d'acides additionnées aux cendres et le programme utilisé sont présentées dans les tableaux 5.6 et 5.7.

Tableau 5.6. Volumes des réactifs utilisés

Réactif	HNO_3	H_2SO_4	HCl	H_2O_2
Volume de réactif (mL)	4	2,4	2,4	1,2

Tableau 5.7. Programme de la minéralisation dans un appareil micro-ondes fermé

Etape	1	2	3	4
Temps (min)	7	2	7	20
Température (°C)	120	120	210	210

Après une heure de refroidissement des bombes, toutes les cendres ont été mises en solution. L'augmentation du volume ajouté d'acide sulfurique a bien amélioré la mise en solution de cette matrice solide.

2.2. Analyse en Absorption Atomique: Détermination de la teneur en métaux

Les dosages sont réalisés par absorption atomique. Chaque solution est dosée une première fois par un étalonnage externe et une seconde fois par la méthode des ajouts dosés.

Les résultats des dosages seront donnés pour les filtrats de contamination dans un premier temps, puis pour les grignons d'olive minéralisés et enfin pour les solutions de cendres minéralisées.

2.2.1. Dosage du cuivre

- **Le dosage du cuivre dans le filtrat**

Le dosage du cuivre dans le filtrat par la méthode des ajouts dosés est présenté dans l'annexe 3.

La concentration moyenne de trois essais est :

$$C_{aj} = 0,73 \text{ mg.L}^{-1}$$

Puisque le filtrat a été dilué 20 fois pour le dosage, la concentration en cuivre dans la solution est de :

$$C_{Cu \text{ solution}} = 14,6 \text{ mg.L}^{-1}$$

La masse du cuivre dans le filtrat de 100 mL est :

$$m_{Cu} = 14,6 * 0,100 = 1,46 \text{ mg}$$

La masse de cuivre dans la solution initiale dans 100 mL est :

$$m_{Cu} = 40 * 0,100 = 4 \text{ mg}$$

Les grignons d'olives ont adsorbé/ absorbé **2,54 mg** du cuivre. Ce qui donne un pourcentage d'adsorption des grignons d'olives de l'ordre de 64%.

- **Le dosage de cuivre dans les grignons d'olives**

La même méthode des ajouts dosés a été appliquée pour déterminer la teneur du cuivre dans les grignons d'olives. Elle est donnée dans l'annexe 3.

Nous avons obtenu comme concentration moyenne d'ajout :

$$C_{aj} = 1,3 \text{ mg.L}^{-1}$$

Or, la solution de minéralisation de grignons a été diluée 10 fois pour le dosage ; ainsi, la concentration en cuivre dans la solution est de :

$$C_{Cu \text{ solution}} = 13 \text{ mg.L}^{-1}$$

C'est-à-dire une masse du cuivre présente dans la solution de minéralisation de 50 mL :

$$m_{Cu} = 13 * 0,050 = 0,65 \text{ mg}$$

Il y a donc **0,65 mg** de cuivre présent dans la solution de minéralisation,

On en déduit ainsi la teneur en cuivre dans les grignons:

$$T_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} / m_{\text{grignons minéralisés}} = 0,65 \text{ mg} / 0,2533 \text{ g} = 2,56 \text{ mg Cu} / \text{g de grignons.}$$

Au regard de résultats obtenus pour le filtrat et les grignons d'olives minéralisés, nous trouvons une faible différence de 0,02 mg du cuivre. Ceci peut être dû à des pertes lors de l'étape de filtration. D'autre part, cette teneur du cuivre piégée dans les grignons est très proche à la capacité d'adsorption déterminée à partir du modèle cinétique (2,9 mg.g⁻¹).

- **Le dosage du cuivre dans les cendres**

Nous avons également procédé par la même méthode pour doser le cuivre dans les cendres. Les détails de cette méthode sont donnés dans l'annexe 3.

D'après la courbe des ajouts dosés, nous pouvons en déduire la concentration de l'échantillon:

$$C_{\text{aj}} = 2,15 \text{ mg.L}^{-1}$$

Or, les solutions de minéralisation des cendres de grignons ont été diluées 10 fois pour le dosage ; ainsi, la concentration en cuivre dans la solution est de :

$$C_{\text{Cu solution}} = 21,5 \text{ mg.L}^{-1}$$

La masse de cuivre présente dans la solution de minéralisation de 50 mL :

$$m_{\text{Cu}} = 21,5 * 0,050 = 1,075 \text{ mg}$$

Il y a donc 1,075 mg de cuivre présent dans la solution de minéralisation

On en déduit ainsi la teneur en cuivre dans les cendres:

$$T_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} / m_{\text{cendres minéralisées}} = 1,075 \text{ mg} / 0,0105 \text{ g} = 102,4 \text{ mg Cu} / \text{g de cendres.}$$

Les cendres contiennent ainsi 102,4 mg de cuivre par gramme.

- **Proportion de cuivre présente dans les cendres rapportée à la quantité initiale présente dans les grignons**

En faisant le calcul par rapport aux grignons d'olives sachant que la teneur en cendres est de l'ordre de 2,4%, la masse de cendres dans un 1 gramme des grignons d'olives est :

$$m_{\text{cendre}} = 2,4 / 100 = 0,024 \text{ g cendres/g des grignons}$$

Nous pouvons en déduire la teneur du cuivre dans les grignons d'olives :

$$T_{\text{Cu}} = T_{\text{Cu dans les cendres}} * m_{\text{cendres dans les grignons}}$$

$$T_{\text{Cu}} = 102,4 * 0,024 = 2,46 \text{ mg Cu} / \text{g des grignons d'olives}$$

La quantité du cuivre retrouvée dans les grignons à partir de dosage des cendres (2,46 mg) est assez proche à celle capturée par les grignons (2,56 mg). D'après ces résultats, 96% adsorbés ou absorbés du cuivre sont restés dans les cendres. Ces travaux sont en accord avec les

résultats trouvés par Kauffmann (1994) et ceux de Reddy (1997). Ce dernier auteur a récupéré 83% des oxydes de cuivre (CuO) dans les cendres.

Nous pouvons déduire que le cuivre est peu ou pas volatilisé à 850°C.

Plusieurs applications peuvent être proposées afin d'exploiter le cuivre concentré dans les cendres. Reddy (1997) suggère l'utilisation du cuivre comme matière première ou matière secondaire dans les industries de production du cuivre.

2.2.2. Dosage du nickel

Les dosages de filtrat, de grignons d'olives et de cendres sont donnés dans l'annexe 3.

- **Le dosage du nickel dans le filtrat**

La concentration moyenne de deux essais est :

$$C_{aj} = 6,14 \text{ mg.L}^{-1}$$

Or, le filtrat a été dilué 4 fois pour le dosage ; ainsi, la concentration en nickel dans la solution est de :

$$C_{Ni \text{ solution}} = 24,56 \text{ mg.L}^{-1}$$

La masse de nickel dans le filtrat de 100 mL est :

$$m_{Ni} = 24,56 * 0,100 = 2,456 \text{ mg}$$

La masse du nickel dans la solution initiale de 100 mL est :

$$m_{Ni} = 39,9 * 0,100 = 3,99 \text{ mg}$$

Les grignons d'olives ont adsorbé/ absorbé 1,6 mg du nickel par gramme de cette biomasse avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre de 39%.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec toutes les observations et calculs réalisés précédemment, à savoir que les grignons d'olive ont une plus forte capacité à adsorber le cuivre que le nickel.

- **Le dosage du nickel dans les grignons d'olives**

Nous avons dosé les grignons d'olives minéralisés sans diluer les minéralisât, nous avons obtenu une concentration de :

$$C_{Ni \text{ solution}} = 8,341 \text{ mg.L}^{-1}$$

La masse du nickel dans la solution de minéralisation de 50 mL est de :

$$m_{Ni} = 8,341 * 0,050 = 0,42 \text{ mg}$$

Il y a donc 0,42 mg du nickel présent dans la solution de minéralisation,

La teneur en nickel dans les grignons est donc:

$$T_{Ni} = m_{Ni} / m_{\text{grignons minéralisés}} = 0,42 \text{ mg} / 0,252 \text{ g} = 1,7 \text{ mg Ni} / \text{g de grignons.}$$

En comparant la masse obtenue à la suite du dosage des grignons minéralisés à celle calculée du dosage de filtrat, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas des pertes. Le nickel absorbé/adsorbé est retrouvé dans les grignons d'olives. Cependant, cette valeur est assez faible par rapport à la quantité maximale déterminée par le modèle cinétique de second-ordre ($q_e=2,5 \text{ mg.g}^{-1}$) pour une concentration initiale 60 mg.L^{-1} .

- **Le dosage du nickel dans les cendres**

En tenant compte de la courbe des ajouts dosés, nous pouvons déterminer la concentration de l'échantillon:

$$C_{aj} = 5,7 \text{ mg.L}^{-1}$$

Or, les solutions de minéralisation des cendres de grignons ont été diluées 2 fois pour le dosage ; ainsi, la concentration en nickel dans la solution est de :

$$C_{Ni \text{ solution}} = 11,4 \text{ mg.L}^{-1}$$

La masse du nickel dans la solution de minéralisation de 50 mL est:

$$m_{Ni} = 11,4 * 0,050 = 0,57 \text{ mg}$$

La teneur en nickel dans les cendres est:

$$T_{Ni} = m_{Ni} / m_{\text{cendres minéralisées}} = 0,57 \text{ mg} / 0,0108 \text{ g} = 52,8 \text{ mg Ni} / \text{g de cendres.}$$

- **Proportion de nickel présente dans les cendres rapportée à la quantité initiale présente dans les grignons**

En faisant le calcul par rapport aux grignons d'olives nous obtenons pour une teneur en cendres est de l'ordre de 3,09% une masse de cendres dans un 1 gramme des grignons d'olives de :

$$m_{\text{cendre}} = 3,09 / 100 = 0,0309 \text{ g cendres/g des grignons}$$

La teneur du nickel dans les grignons d'olives est :

$$T_{Ni} = T_{Ni \text{ dans les cendres}} * m_{\text{cendres dans les grignons}}$$

$$T_{Ni} = 52,8 * 0,0309 = 1,63 \text{ mg Cu} / \text{g des grignons d'olives}$$

D'après ces résultats, le nickel capturé dans les grignons se retrouve totalement dans les cendres. Il a montré un bon comportement vis-à-vis du traitement thermique. Il est intéressant de refaire l'étude avec des concentrations plus élevées afin de confirmer ces résultats. Le nickel n'est pas volatilisé à 850°C .

Le risque majeur de la pollution des ces cendres réside dans l'entraînement par l'eau d'éléments polluants contenus dans ces déchets, l'évaluation du comportement environnemental de ces déchets doit passer par l'étude de leurs interaction avec l'eau.

Le devenir des métaux piégés dans les cendres en contact avec l'eau fait l'objet du paragraphe suivant.

2.3. Lixiviation

La lixiviation est l'extraction par voie liquide d'éléments ou de molécules organiques ou inorganiques contenues ou fixées sur une matrice solide mettant en œuvre des mécanismes chimiques ou biologiques (Académie des sciences, 1998).

En effet, la lixiviation est actuellement l'outil le plus répandu pour apprécier l'impact des déchets sur l'environnement à travers l'eau et juger de leur ecocompatibilité dans les conditions des scénarios prévus (Baranger *et al*, 2002).

Des nombreux essais de lixiviation existent. Ces tests présentent chacun un domaine d'application bien défini et un choix plus ou moins arbitraire des paramètres de lixiviation (durée de lixiviation, lixiviant utilisé, pH, agitation, rapport L/S etc.)

Les conditions expérimentales des essais de lixiviation, qui ont été effectués dans notre étude, sont données dans l'annexe 4.

Pour pouvoir calculer le bilan d'éléments adsorbés, volatilisés et trouvés dans les lixiviats, nous avons dosé les filtrats issus de la contamination des grignons d'olives, les grignons d'olives contaminés, les cendres et les lixiviats.

Le tableau 5.8 présente les quantités du nickel et du cuivre contenus dans les cendres avant lixiviation, les grignons, les lixiviats, les blancs et dans les filtrats ainsi que les pourcentages en métal par rapport à la quantité initiale contenue dans les grignons d'olives.

Tableau 5.8. Quantités et pourcentages du cuivre et du nickel

	Cu				
	Blanc	Filtrat	Grignons minéralisés	Cendres	Lixiviat
Quantité en Cu (mg.g ⁻¹)	0	1,7	2,5	93	0,11
% du Cu/ au Cu dans les grignons	- ^a	- ^a	- ^a	96,4	4,4
	Ni				
	Blanc	Filtrat	Grignons minéralisés	Cendres	Lixiviat
Quantité en Ni (mg.g ⁻¹)	0	2,4	2,4	76	<0,1
% du Ni/ au Ni dans les grignons	- ^a	- ^a	- ^a	98%	<4,2

-^a : non déterminé

En examinant ce tableau, il est intéressant de signaler que nous avons retrouvé des quantités en cuivre assez proches des résultats obtenus ci-dessus pour 1 gramme des grignons d'olives. Cependant, nous enregistrons une élévation de quantité du nickel dans les grignons d'olives minéralisés et par la suite dans les cendres. Ceci peut être due à une mauvaise filtration des grignons d'olives. En tenant compte des pourcentages du nickel et du cuivre adsorbés par les grignons d'olives, une autre fois de plus, ces métaux sont peu volatilisés lors de la combustion de ces déchets contaminés.

D'autre part, les lixiviats obtenus ont montré de traces du cuivre et du nickel, respectivement, 4,5% et inférieur à 4,2% du métal par rapport à la quantité initiale contenue dans les grignons. Nous pouvons en déduire dans les conditions de notre étude, le nickel et le cuivre ont pu passer en très faible quantité dans l'eau. Ils ne sont donc pas facilement solubilisés et transférables vers le milieu naturel. La majeure partie reste dans les cendres. Ils doivent donc exister sous des formes chimiques non solubles.

Les quantités initiales présentes dans les grignons d'olives se retrouvent à plus de 100% entre les cendres et les lixiviats. Ces écarts sont certainement imputables aux incertitudes.

Nous proposons effectuer d'autres essais de lixiviation avec plus de quantités de cendres (>1g) afin d'avoir plus du lixiviat pour des analyses complémentaires et confirmer les résultats obtenus. Il serait aussi intéressant d'envisager par la suite la caractérisation des formes chimiques du cuivre et du nickel.

3. Conclusion

La biosorption du cuivre et du nickel présents en solution aqueuse a été étudiée dans ce chapitre tout en variant plusieurs paramètres. La dernière partie de celui-ci a été dédiée au comportement thermique des grignons d'olives contaminés afin de connaître la part de ces deux métaux susceptibles de rester piégés dans les cendres de combustion.

Les résultats expérimentaux ont montré que les grignons d'olives ont une affinité d'adsorption pour le cuivre et le nickel. La cinétique de biosorption de ces métaux suit le modèle de pseudo-second ordre. Nous avons pu déterminer les énergies d'activation du processus de capture du cuivre et du nickel, respectivement, 36 kJ.mol⁻¹ et 26 kJ.mol⁻¹. Des mécanismes de physisorption contrôlent la biosorption du cuivre et du nickel. Pour aboutir à une meilleure compréhension du mécanisme de biosorption, des modèles de calcul d'adsorption de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués aux données expérimentales. Les isothermes d'adsorption du cuivre et du nickel sont plus correctement décrites par le modèle de Langmuir que par celui de Freundlich. Par conséquent, une seule couche des ions du cuivre

ou du nickel peut être adsorbée ou/et absorbée à la surface des grignons d'olives. En tenant compte des capacités maximales d'adsorption, q_{\max} , les grignons d'olives ont plus d'affinité pour le cuivre (4 mg.g^{-1}) que pour le nickel ($2,5 \text{ mg.g}^{-1}$) à 20°C . La détermination des paramètres thermodynamiques confirment les résultats expérimentaux et révèlent que le mécanisme d'adsorption du nickel et du cuivre est bien un processus spontané et exothermique.

Les grignons d'olives ont une capacité acceptable à dépolluer des effluents industriels riches en nickel et en cuivre en comparaison avec d'autres biomasses. Pour améliorer les performances de biosorption des grignons d'olives, des prétraitements chimiques ou thermiques ou un broyage supplémentaire de la matrice solide peuvent être envisagés. Nous suggérons, également, l'utilisation de plusieurs lits des grignons d'olives afin d'augmenter le pourcentage d'adsorption de ces métaux.

L'étude de piégeage des métaux dans les cendres a révélé que le nickel et le cuivre se volatilisent peu ou ne se volatilisent pas. Ces métaux sont très faiblement solubles par lixiviation. Il s'agit d'un point important car le transfert vers l'atmosphère et l'environnement est alors inexistant ou minime. Les procédés de combustion de grignons contaminés par ces deux métaux peuvent être envisagés sans que des techniques de piégeage de ces éléments soient nécessaires. La combustion des grignons d'olives contaminés semble donc être une solution pertinente pour l'environnement et permettre l'élimination des métaux issus de la décontamination des effluents industriels. Les métaux retrouvés dans les cendres peuvent être réutilisés dans la production du métal lui-même ou dans d'autres applications.

Des analyses par diffraction des rayons X s'avèrent nécessaires afin de déterminer sous quelles formes se trouvent ces deux éléments dans les cendres. Ceci nous permet de donner des informations utiles sur les différentes voies de réutilisation du cuivre et du nickel.

L'utilisation des grignons d'olives comme biosorbant à faible coût serait intéressant pour les stations d'épuration de l'industrie productrice des métaux. Pour valider ces résultats, des essais en continu doivent être effectués avant l'application directe à l'échelle industrielle afin d'optimiser les conditions de fonctionnement.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était la valorisation des sous-produits oléicoles (grignons d'olives et margines) par deux voies : thermique et physicochimique. Le premier volet, consiste en la valorisation énergétique de ces sous-produits oléicoles. Comme les margines sont très riches en eau, nous présentons une nouvelle alternative qui consiste à utiliser celles-ci en mélange avec une matrice solide pour constituer un combustible de biomasse. La sciure et les grignons d'olives ont été choisis comme matrice d'adsorption à moindre coût. Dans un deuxième volet, on s'intéressa à la valorisation matière des grignons d'olives, en particulier, le piégeage des métaux dans les cendres à partir de ces déchets oléicoles contaminés.

La valorisation énergétique a été effectuée pour des grignons d'olives imprégnés (GOI 28 et GOI 40), et des sciures imprégnées (SI 40 et SI 56). Elle a porté sur la détermination des domaines de dégradation de ces échantillons et les produits de combustion : le dioxyde de carbone (CO_2), le monoxyde de carbone (CO) et les composés organiques volatils (COV). Nous avons tout d'abord évalué par analyse thermogravimétrique sous atmosphères inerte et oxydante le comportement de deux mélanges (grignons/margines et sciure/margines) au cours de leur dégradation thermique. Les émissions de dégradation de différents échantillons ont été analysées en isotherme sur des quantités plus importantes dans un réacteur à lit traversé. Les résultats obtenus sur ces mélanges sont systématiquement comparés à ceux de biomasse brute (sciure ou grignons d'olives) et de margines dans les mêmes conditions expérimentales. Quant à la valorisation physico-chimique des grignons d'olives, deux métaux ont été testés, le cuivre et le nickel. Ces éléments métalliques ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Le devenir des métaux lourds après combustion des grignons contaminés dans un four à moufle a été examiné.

L'analyse thermogravimétrique révèle que la pyrolyse des mélanges (grignons/margines et sciure/margines) démarre à basse température par rapport à une sciure brute. Sous air, les mélanges ont montré des comportements différents. L'oxydation des échantillons les plus riches en margines s'effectue à des températures élevées alors que celle des grignons d'olives imprégnés (GOI 28) et de sciure imprégnée (SI 40) suit le profil d'une biomasse brute. La cinétique de dégradation de différent échantillon a été également déterminée. Les résultats montrent que les margines contenues dans ces mélanges ont pour effet de diminuer l'énergie d'activation. Le modèle cinétique utilisé n'a pas pu déterminer les paramètres cinétiques à température élevée de ces échantillons. L'application d'autres lois cinétiques semble nécessaire.

L'analyse des produits de la combustion en montée de température des grignons d'olives a montré que le mécanisme d'oxydation des grignons d'olives semble être la somme de deux processus thermiques, à savoir, la pyrolyse et l'oxydation du résidu carboné avec une conversion partielle des composés organiques volatils en oxydes de carbone.

Quant à l'oxydation en isotherme des mélanges grignons d'olives/margines et sciure/margines, elle s'effectue à température élevée (>600°C), à l'exception de sciure imprégnée (SI 40), celle-ci se comporte comme une sciure brute. Une augmentation de la température de combustion a tendance à améliorer le bilan carbone. Toutefois, l'émission du monoxyde de carbone et des composés organiques volatils augmente avec l'augmentation de la température pour l'ensemble des échantillons excepté pour la sciure imprégnée SI 56. En effet, le rapport CO/CO₂ diminue avec la température malgré que sa combustion dure longtemps. Le temps de séjour semble être l'étape limitante de l'oxydation des imbrûlés. Il est nécessaire de travailler avec un débit d'air faible afin d'améliorer l'oxydation des ces échantillons.

L'imprégnation des grignons d'olives et de sciure par les margines peut être une technique prometteuse dans la mesure où elle permet une meilleure valorisation énergétique des margines. Ce résultat peut résoudre les problèmes environnementaux causés par ces déchets.

Les perspectives de ce volet du travail devraient se focaliser donc sur la production des granulés à partir de ce nouveau combustible afin de l'utiliser dans les poêles et les chaudières à bois. L'analyse de spéciation des composés organiques volatils pourraient être envisagés afin de déterminer les familles chimiques auxquelles ils appartiennent.

Le cas des aérosols est également à envisager. Compte tenu de leur impact sanitaire sur les systèmes respiratoires et cardio-vasculaires, les aérosols seront visés lors de la révision des protocoles internationaux de Göteborg et d'Aarhus qui devraient prévoir des limitations d'émissions à l'horizon 2015. Il semble intéressant de valider l'ensemble des résultats à plus grande échelle.

Comme mentionné ci-dessus les grignons d'olives peuvent être utilisés comme combustible, ils ont également montré des capacités d'adsorbance acceptable du cuivre et du nickel à l'état brut sans aucun traitement. L'étude cinétique a permis d'identifier la physico-sorption du mécanisme d'adsorption de ces deux métaux. Le calcul des isothermes d'adsorption ont montré qu'une seule couche des ions du cuivre ou du nickel peut être adsorbée à la surface des grignons d'olives. En outre, ceux-ci ont une plus grande affinité

pour le cuivre que pour le nickel. Le principal résultat à retenir de ce volet de thèse est que le cuivre et le nickel sont peu volatilisés lors de la combustion des grignons d'olives contaminés. Ce résultat ouvre des perspectives intéressantes sur la poursuite des recherches dans cette voie. Il faudrait travailler avec des concentrations plus élevées en métal afin de confirmer ces résultats.

A l'échelle industrielle, le système d'extraction à deux phases (huile d'olive et mélange grignons/margines) produit 11,7 fois de moins de margines comparativement à celui à trois phases (huile d'olive, grignons et margines) (voir annexe 5). Cette technique constitue une solution efficace de diminution de quantités énormes des margines dans les pays producteurs d'huile d'olive. En plus, l'imprégnation d'un kilogramme des grignons d'olives par des margines issues de système à deux phases donne un mélange grignons/margines ayant 55% de margines sèches. En faisant le calcul pour la totalité des grignons d'olives produite par ce système, nous obtenons un mélange ayant une proportion de margines sèches de l'ordre de 3,76%. En tenant compte des résultats obtenus par thermogravimétrie, la présence de cette faible fraction de margines dans ce mélange n'a pas un effet significatif sur le comportement thermiques des grignons d'olives. Par conséquent, le mélange obtenu peut être utilisé pour des fins thermiques telles que le chauffage, la cuisson dans les zones rurales etc. Cependant, dans le cas de la Tunisie, cette technique d'extraction à deux phases n'est pas encore très répandue. Etant donné que la quantité des margines produits annuellement est deux fois celle de grignons d'olives, nous pouvons préparer des mélanges grignons/margines ayant un pourcentage de margines inférieur ou égal à 28%, le reste des grignons d'olives peuvent être utilisés comme adsorbant des métaux.

Références Bibliographiques

A

- Abu-Qudais (1996). Fluidized-bed combustion for energy production from olive cake. *Energy* **21**, 173–181.
- Abu-El-Sha’r, W.Y., Gharaibeh, S.H., 1999. Manufacturing and environmental applications of granular activated carbon from processed solid residue of olive mill products (JEFT). *Toxicological and Environmental Chemistry* **68**, 43–52.
- AFNOR T95J6 (1992). Essai de Lixiviation des résidus solides.
- Académie des sciences, contamination des sols par les éléments en traces les risques et leur gestion. Rapport n°42, Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1998, 440p.
- Ajmal M., Khan A.H., Ahmad S., Ahmad A., (1998). Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research* **32**, 3085-3091.
- Al-Anber Z.H., Matouq M.A.D., (2008). Batch adsorption of cadmium ions from aqueous solution by means of olive cake. *Journal of Hazardous Materials* **151**, 194–201.
- Al-Widyan M. I., Tashtoush G., Hamasha A. M. (2006). Combustion and emissions of pulverised olive cake in tube furnace. *Energy Conversion and Management* **47**, 1588-1596.
- Atimtay A.T., Topal H., (2004). Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed. *Fuel* **83**, 859–867.
- Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B., Bhat V.T., (2008). Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules. *Chemical Engineering Journal* **140**, 6-14.

B

- Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A., (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 1522-1529.
 - Badger G.M., Spotswood T.M. (1960). The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. Part IX. The pyrolysis of toluene, ethylbenzene, propylbenzene, and butylbenzene. *Journal of the Chemical Society*, 4420 – 4427.
 - Baranger Ph., Azraouel M., Freyssinet Ph., Lanini S., Piantone P., (2002). Weathering of MSW bottom ash heap: a modelling approach. *Waste Management* **22**, 173-179.
-

- Braun R.L, Burnham A.K., (1987). Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. *Energy Fuels* **1**, 153-161.
- Bridgeman T.G, Darvell LI, Jones J.M, Williams P.T, Fahmi R., Bridgwater T, Barraclough A.V., Shield I., Yates N., Thain S.C., Donnison I.S., (2007). Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel* **86**, 60-72.
- Blanco-López M.C., Blanco C.G., Martinez-Alonso A., Tascou J.M.D. (2002) Composition of gases released during olive stones pyrolysis. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **65**, 313-322.
- Blazquez G., Hernainz F., Calero M., Ruiz-Nunez L.F. (2005) Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters, *Process Biochemistry* **40**, 2649–2654.

C

- Canetti M., Bertini F., De Chirico A., Audisio G., (2006). Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin. *Polymer degradation and stability* **91**, 494-498.
- Cliffe K.R., S. Patumsawad S. (2001) Co-combustion of waste production with coal in fluidised bed. *Waste Management* **21**, 49-53.
- Cojocarua C., Diaconu M., Cretescua I., Savić J., Vasić V., (2009). Biosorption of copper (II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **335**, 181-188.
- Couhert Carole. Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse. Thèse de Docteur en Sciences des Métiers de l'Ingénieur- Ecole des mines de Paris (2007).

D

- De Jong W., Pirone A., Wojtowicz M.A., (2003). Pyrolysis of *Miscanthus Giganteus* and wood pellets: TG-FTIR analysis and reaction kinetics. *Fuel* **82**, 1139–1147.
 - Décret n° 2000-2339 du 10 octobre 2000, fixant la liste des déchets dangereux. JORT n° 86 du 27 octobre 2000.
 - Demirbas A., (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **72**, 243-251.
-

- Dominguez J.C., Oliet M., Alonso M.V., Gilarranz M.A., Rodriguez F., (2008). Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus*. *Industrial crops and products* **27**, 150-156.

E

- Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Montiel A., (2008). The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. *Fuel* **87**, 2582-2589.

F

- Fagbemi L., Khezami R. Capart R., (2001). Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. *Applied Energy* **69**, 293-306.

- Febrianto J., Kosasih A.N., Sunarso J., Ju Y. (2009) Indraswati N., Ismadji S. (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studie. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 616–645

- Fedeli, E. et Camurati, F., (1981). *In* : Séminaire International sur la Valorisation des Sous Produits de l'olivier. PNUDFAO. Monastir, Tunisie, Décembre 1981, 111-113.

- Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., (2006) Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and purification technology* **50**, 132-140.

- Fiset J.F., Blais J.F., Ben Cheikh R., D. Tyagi R. D. (2000). Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. *Revue des sciences de l'eau, Revue des Sciences de l'Eau* **13 (3)**, 325-349.

G

- Garcia-Ibañes P., Sáchez M., Cabanillas A. (2006) Thermogravimetric analysis of olive-oil residue in air atmosphere. *Fuel Processing Technology* **87**, 103-107.

- Grimm A., Zanzi R., Bjornbom E., Cukierman A.L., (2008). Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. *Bioresource Technology* **99**, 2559-2565.

- Grønli M.G., Varhegyi G., Di Blasi C., (2002). Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **41**, 4201-4208.

- Guo X.Y., Zhang A.Z., Shan X.Q., (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Material* **151**, 134-142.

H

- Hawari A., Rawajfih Z., Nsour N., (2009). Equilibrium and thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by olive oil mill solid residues. *Journal of Hazardous Materials* **168**, 1284 – 1289.

- Hamdi M., (1996). Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewaters. *Process Biochemistry* **31**, 105-111.

- Hammad M., Badarneh D., Tahboub K. (1999). Evaluating variable organic waste to produce methane. *Energy Conversion and Management* **40**, 1463-1475.

- Ho Y.S., Chiu W.T., Hsu C.S., Huang C.T. (2004). Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy* **73**, 55-61.

- Hornof V., Kokta B.V., Valade J.L., Fassen J.L., (1977). Effect of lignin content on thermal degradation of wood pulp. *Thermochimica Acta* **19**, 63-71.

J

- Jauhainen J., Conesa J. A., Font R., Martín-Gullón I. (2004) Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of analytical and applied pyrolysis* **72**, 9-15.

- Jauhainen J. Martín-Gullón I., Conesa Juan A., Font R., (2005) Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **74**, 512-517.

- Jeguirim M., Trouvé G., 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* **100**, 4026–4031.

K

- Kandah M.I., Meurier J.L., (2007). Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* **146**, 283-288.

- Karaosmanoglu, F., Cift, B.D., Ergudenler, A.I., 2001. Determination of reaction kinetics of straw and stalk of rapeseed using thermogravimetric analysis. *Energy Sources* **23**, 767–774.

-
- Kauffmann Anne. Etude physico-chimique du devenir de certains métaux lourds lors de la valorisation énergétique de résidus de broyage de l'industrie automobile. Thèse de Docteur en Sciences pour l'Ingénieur- Université de Haute Alsace (1994) 94MUL0334.
 - Kern R.D., Wu C.H., Skinner G.B., Rao V.S., Kiefer J.H., Towers J.A., Mizerka L.J., (1985). Collaborative shock tube studies of benzene pyrolysis. Twentieth Symposium (International) on Combustion 20, 789-797.
 - Khalfi Az-eddine. Etude du comportement dans diverses conditions de combustion, de déchets de bois, représentatifs de la filière ameublement. Thèse de Docteur en Sciences pour l'Ingénieur- Université de Haute Alsace (2000) 00MUL0610.
 - Khalfi A., Trouvé G., Delobel R., L. Delfosse (2000). Correlation of CO and PAH emissions during laboratory-scale incineration of wood waste furnitures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **56**, 243-262.
 - Kumar A., Wang L., Dzenis Y.A., Jones D.D., Hanna M.A. 2008. Thermogravimetric characterization of corn Stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy* 32, 460-467.
 - Kapellakis I.E., Tsagarakis K.P., Crowther J.C., (2008). Olive oil history, production and by-product management. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* **7**, 1-26.
 - Kademi A., Ismaili-Alaoui M., Houde A. (2003) Des arômes synthétiques...au naturel. Centre de Recherche et de Développement sur les aliments Saint Hyacinthe, Québec.
 - Kastanaki E. and Vamvuka D. (2006) A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal-biomass char blends. *Fuel* **85**, 1186-1193.
 - Karray B. (2002). La filière huile d'olive en Tunisie : Performances et stratégie d'adaptation. Thèse de L'université Montpellier I, 413 p.
 - Kumar A., Wang L., Dzenis Y.A., Jones D.D., Hanna M.A. (2008) Thermogravimetric characterization of corn Stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass Bioenergy*. **32**, 460-7.

L

- Lapuerta, M., Hernandez J.J., Rodriguez J., (2004). Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass Bioenergy* **27**, 385-391.
-

- Loi n° 2005-106 du 19 décembre 2005 portant loi de finances pour l'année 2006. JORT n° 101 du 20 décembre 2005.

M

- Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M., (2006). Adsorption of chromium (VI) on pomace-An olive oil industry waste: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* **138**, 142–151.

- Mansaray K.G., Ghaly A.E. (1999). Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy* **17**, 19-31.

- Martinez-Garcia G., Bachmann R.Th., Williams C.J., Andrea B., Edyvean R.G.J., (2006) Olive oil waste as a biosorbent for heavy metals. *International Biodeterioration and Biodegradation*, **58** 231-238.

- Masghouni, M. et Elhassayri M., (2000) Energy applications of olive-oil industry by-products : - I. The exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy* **18**, 257-262.

- Mellouli, H.J., Hartmann, R., Gabriels, D., Cornelis, W.M. (1998). The use of olive mill effluents (“marginés”) as soil conditioner mulch to reduce evaporation losses. *Soil and Tillage Research* **49**, 85-91.

- Mekki H., Ammar E., Anderson M., Ben Zina M., (2003). Recyclage des déchets de la trituration des olives dans les briques de construction. *Les Annales de Chimie-Science des Matériaux* **28** (1), 109–127.

- Mekki H., Anderson M., Ben Zina M., Ammar E., (2008). Valorization of olive mill wastewater by its incorporation in building bricks. *Journal of Hazardous Materials* **158**, 308–315.

- Mansaray K.G., Ghaly A.E., (1999). Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy* **17**, 19-31.

- Milosavljevic I, Suuberg E. M., (1995). Cellulose thermal decomposition kinetics: global mass loss kinetics. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34**, 1081–1091.

- Miranda M.T., Cabanillas A., Rojas S., Montero I., Ruiz A. (2007). Combined combustion of various phases of olive wastes in a conventional combustor. *Fuel* **86**, 367-372.

- Miranda T., Esteban A., Rojas S., Montero I., Ruiz A., (2008). Combustion Analysis of Different Olive Residues. *International Journal of Molecular Sciences* **9**, 512-525.

- Morisot A., Tournier J.P., (1986). Répercussions agronomiques de l'épandage d'effluents et déchets de moulins à huile d'olive. *Agronomie* **6**, 235-241.
- MRHA. Ministère de l'Agriculture, des Ressources Hydrauliques et de la Pêche. (2009) Direction Générale de la Production Végétale.
- Muller-Hagerdorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L., Muller, U., (2002). Investigation of thermal degradation of three wood species as initial steps in combustion of biomass. *Proceedings of the Combustion Institute* **29**, 399–406.
- Munir S., Daood S.S., Nimmo W., Cunliffe A.M., Gibbs B.M., (2009). Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology* **100**, 1413–1418.

N

- Nefzaoui A. (1984) Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier. *In* : Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Étude FAO production et santé animales **43**, Rome.
- NT. 106.02. Norme Tunisienne NT. 106.02 (1989) Protection de l'environnement- Rejets d'effluents dans le milieu hydrique. JORT n° 59 du 1^{er} septembre 1989.
- Nuhoglu Y., Malkoc E., (2009). Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. *Bioresource Technology* **100**, 2375-2380.

O

- Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L., (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model. *Fuel* **78**, 349–58.

P

- Pagnanelli F., Toro L., Veglio F., (2002) Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Waste Management* **22**, 901-907.
- Paraskeva P., Diamadopoulos E., (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **81**, 1475–1485.

R

- Ramajo-Escalera B., Espina A., García J.R., Sosa-Arno J.H., Nebra S.A., (2006). Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochimica Acta* **448**, 111-116.
- Reddy B.R., Mirghaffari N., Gaballah I. (1997) Removal and recycling of copper from aqueous solutions using treated Indian barks. *Resources, Conservation and recycling* **21**, 227-245.
- Riffaldi R., Levi-Minzi R., Saviozzi A., Vanni G., Scagnozzi A. (1993). Effect of the disposal of sludge from olive oil processing on some soil characteristics: Laboratory experiments. *Water Air Soil Pollution* **69**, 257–264.

S

- Sabbah I., Marsook T., Basheer S. (2004) The effect of pre-treatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process Biochemistry*. **39**, 1947–1951.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., (1996). *Cinétique et catalyse*. 1^{ère} édition, Tec et doc, Paris.
- Saviozzi A., Riffaldi R., Levi-Minzi R., Scagnozzi A., Vanni G. (1993) Decomposition of vegetation-water sludge in soil. *Bioresource Technology*. **44**, 223–228.
- Senneca O., (2007). Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology* **88**, 87-97.
- Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., Fang M.X., (2009). Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel* **88**, 1024-30.
- Smith Richard D., (1979). A direct mass spectrometric study of the mechanism of toluene pyrolysis at high temperatures. *The Journal of Physical Chemistry* **83**, 1553–1563.
- Stasinakis A.S., Elia I., A.V. Petalas, Halvadakis C.P., (2008). Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* **160**, 408–413.

T

- Tiwari D.P., Singh D.K., Saksena D.N., (1995). Hg (II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash. *Journal of Environmental Engineering* **121**, 479–481.
-

- Thunman H, Leckner B., (2005). Influence of size and density of fuel on combustion in a packed bed. *Proceedings of the Combustion Institute* **30**, 2939-2946.
- Topal H., Atimtay A.T., Durmaz A. (2003) Olive cake in a circulating fluidized bed. *Fuel* **82**, 1049-1056.
- Trigui A., (2008). Etude en vue de l'Elaboration d'un Plan d'Action pour l'utilisation énergétique des sous produits de l'oliveraie en Tunisie. Consultation auprès du PNUD-Tunisie/ANME (33/2008), Projet 00058135. p121.

V

- Vamvuka D., Karakas E., Kastaraki E., Gammelis P., (2003). Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel* **82**, 1949-1960.
- Van de Steene L., Girard P., Fôret C. (2003) Le point sur la gazéification de la biomasse. *Bois Energie* **1**, 25-28.
- Veglio F., Beolchini F. (1997) Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy* **44**, 301-316.
- Veglio F., Beolchini F., Prisciandaro M. (2003) Sorption of copper by olive mill residues. *Water Research* **37**, 4895–4903.
- Vitolo S., Petarca L., Bresci B. (1999) Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Thechnology* **67**, 129-137.

W

- Werther J., Ogada T., (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* **25**, 55–116.
- Williams P.T., Besler S., (1993). The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. *Fuel* **72**, 151-9.

Y

- Yacoub, Y., (1997). Valorisation des sous produits. *L'investisseur agricole* **19**, 17-18.
 - Yao F., Wu Q., Lei Y., Guo W., Xu Y., (2008). Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* **93**, 90-98.
-

- Yorulmaz S.Y., Atimtay A.T., (2009). Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology* **90**, 939-946.

Annexes

Annexe 1

Composition des grignons d'olives

A.1.1. Cellulose

La cellulose est un homopolymère composé de très nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1-4). Le motif de répétition est le dimère cellobiose (Frassoldati *et al.*, 2006).

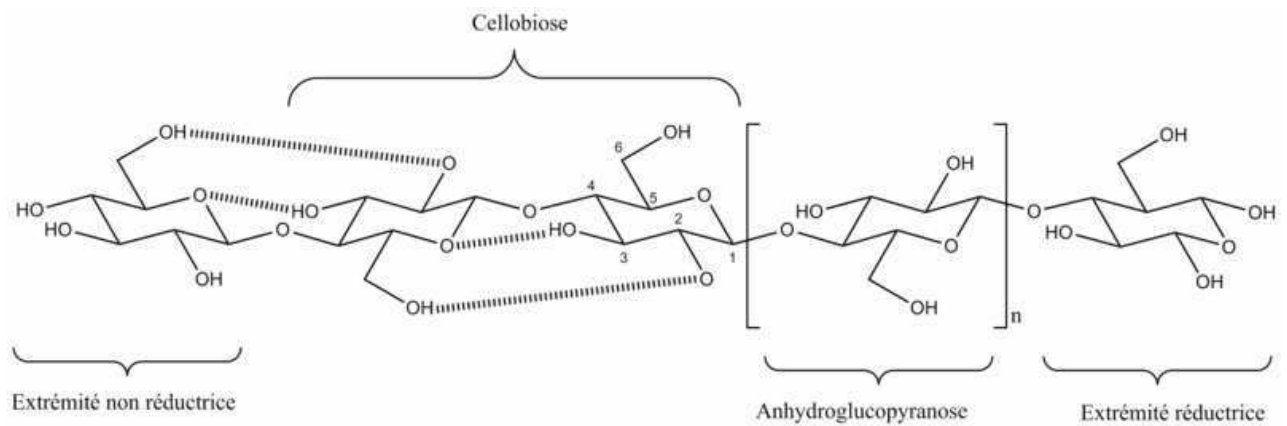


Figure A.1.1. Cellulose

A.1.2. Hémicellulose

La structure chimique d'hémicellulose est considérée comme un polymère d'xylose $n(C_5H_8O_4)$. L'hémicellulose est une matrice de différents polysaccharides. Il contient des acides mannuroniques et galacturoniques. Les monomères typiques sont le glucose, l'xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose, et l'arabinose.

L'hémicellulose est faite majoritairement de D-pentoses, parfois de petites quantités d'oses levogyres (L). Les hémicelluloses incluent les polysides suivants : xylane, glucuronoxylane, arabinoxylane, glucomannane, et xyloglucane.

Par rapport à la cellulose, l'hémicellulose ne contient pas que des glucoses anhydres (Frassoldati *et al.*, 2006).

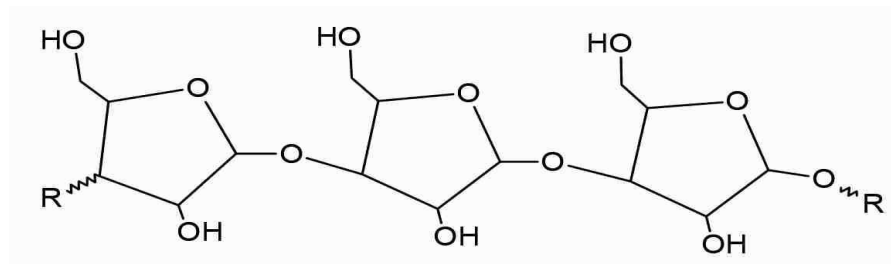


Figure 1.A.2. α -D-xylose

A.1.3. La lignine

La lignine est un mélange de différentes structures du carbone. Elle a la plus haute teneur en énergie des trois composants en bois. Environ 60% de la masse de lignine correspond au carbone et 30% à de l'oxygène. La lignine est une structure amorphe et hautement réticulée sans ordre clairement défini des unités répétées (Frassoldati et *al.*, 2006). Elle résulte de la polymérisation de trois alcools phénoliques (Figure 1.6) et présente une masse moléculaire élevée. La structure de la lignine est complexe et encore mal connue à ce jour, en raison de la difficulté à l'isoler des autres composés de grignons d'olives sans la dégrader. C'est le composé le plus stable thermiquement.

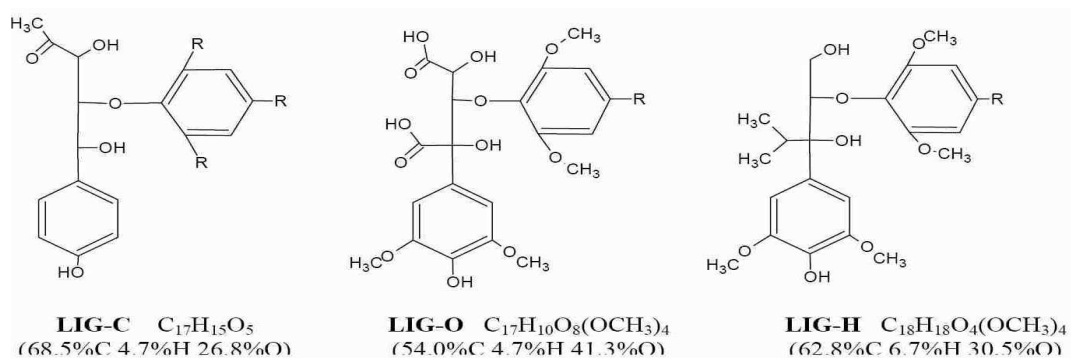


Figure A.1.3. Structures de trois alcools phénoliques

Annexe 2

Protocoles de minéralisation des cendres

A.2.1. Minéralisation avec HNO₃/HCl et HF

Les attaques acides sont réalisées sur une masse de cendres du cuivre et du nickel de l'ordre de 50 mg. Les quantités des acides sont représentées dans le tableau A.2.1

Tableau A.2.1. Volumes des réactifs utilisés

Réactifs	HNO₃	HF	HCl
Volume de réactif (mL)	3	1	6

Le programme de minéralisation de la micro-onde est donné par le tableau A.2.2.

Tableau A.2.2. Programme de la minéralisation dans une micro-onde fermée

Étape	1	2	3	4
Temps (min)	7	2	7	20
Température (°C)	120	120	200	200

A.2.2. Minéralisation avec HNO₃/HCl et H₂O₂

Les quantités des acides sont représentées dans le tableau A.2.3. Les prises d'échantillon varient entre 15 et 50mg.

Tableau A.2.3. Volumes des réactifs utilisés

Réactif	HNO₃	HCl	H₂O₂
Volume de réactif (mL)	6	3	1

Le même programme a été appliqué pour ces mélanges d'acides.

A.2.3. Minéralisation avec HNO₃/HCl/H₂SO₄/H₂O₂

Dans ce protocole, nous avons ajouté l'acide sulfurique et diminués la masse (<15mg), les volumes d'acides sont devenus comme suit :

Tableau A.2.3. Volumes des réactifs utilisés

Réactif	HNO₃	H₂SO₄	HCl	H₂O₂
Volume de réactif (mL)	5	1	3	1

Un nouveau programme de minéralisation de micro-ondes a été essayé. Il est donné par le tableau A.2.4.

Tableau A.2.4. Programme de la minéralisation dans une micro-onde fermé

Étape	1	2	3	4
Temps (min)	7	2	7	20
Température (°C)	120	120	210	210

Annexe 3

Méthode des ajouts dosés

A.3.1. Dosage du cuivre dans le filtrat

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 5 Filtrat		12/07/2010
Conditions d'analyse : Absorption atomique λ : 324,8 nm 100% Fente : 0.5 Gamme : 0,03 - 10 mg/L Solution optimisation : 1,5 mg/L Signal : 0.1 Composition Flamme : Air acétylène Nature Flamme : Oxydante : Débit : Bille 1.5		
Volume échantillon (mL)	2.50	
Volume total (mL)	50.0	
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)	1000	
Volume de l'ajout (μ L)	50	
Ajout	0	1
V (L)	<i>0.05</i>	<i>0.05</i>
Vaj (L)	<i>0</i>	<i>0.00005</i>
Caj (mg/L)	<i>0</i>	<i>1</i>
Signal	0.065	0.154
		0.246
		0.334
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="text-align: center;"> <p><u>Droite ajouts dosés</u></p> </div> <div style="text-align: right;"> <p>$R^2 = 0.9999$</p> </div> </div>		
y = 0.0899 x + 0.0649		
Concentration dilution de la solution	0.722 mg/L	
Concentration de la solution dosée	14.438 mg/L	

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 6 Filtrat **12/07/2010***Conditions d'analyse : Absorption atomique* λ : 324,8 nm 100% Fente : 0.5

Gamme : 0,03 - 10 mg/L

Solution optimisation : 1,5 mg/L

Signal : 0.1

Composition Flamme : Air acétylène

Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Volume échantillon (mL)

2.50

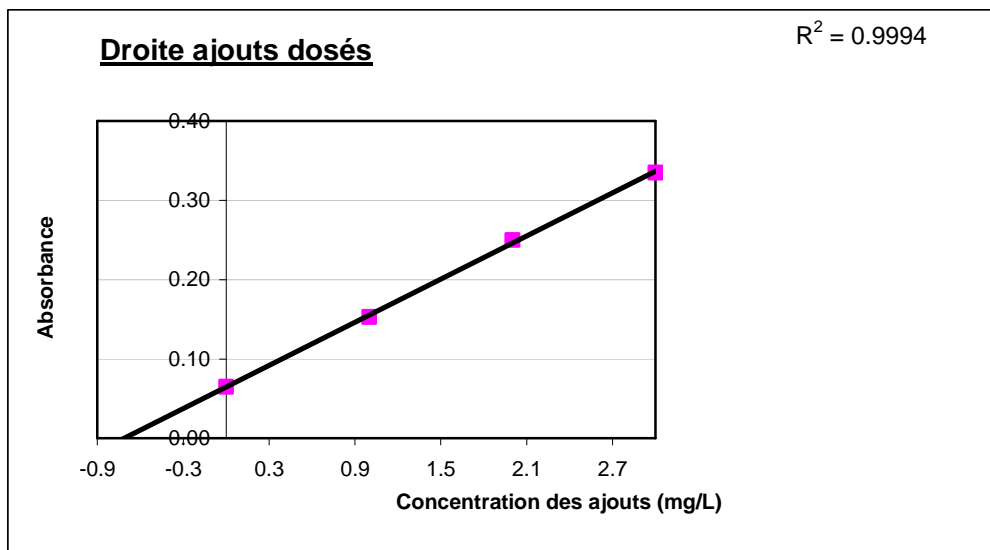
Volume total (mL)

50.0

Concentration initiale de l'ajout (mg/L)

1000Volume de l'ajout (μ L)**50**

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.05	0.05	0.05	0.05
Vaj (L)	0	0.00005	0.0001	0.00015
Caj (mg/L)	0	1	2	3
Signal	0.065	0.153	0.25	0.335



$$y = 0.0907 x + 0.0647$$

Concentration dilution de la solution

0.713 mg/L

Concentration de la solution dosée

14.267 mg/L

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 9 Filtrat **16/09/2010**

Conditions d'analyse : Absorption atomique

λ : 324,8 nm 100% Fente : 0.5

Gamme : 0,03 - 10 mg/L

Solution optimisation : 1,5 mg/L

Signal : 0.1

Composition Flamme : Air acétylène

Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Volume échantillon (mL)

2.50

Volume total (mL)

50.0

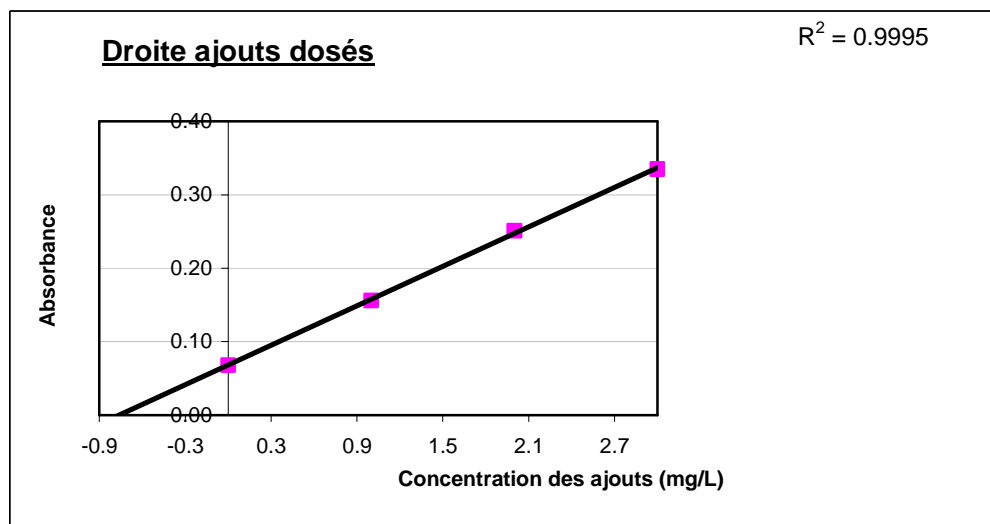
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)

1000

Volume de l'ajout (μ L)

50

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.05	0.05	0.05	0.05
Vaj (L)	0	0.00005	0.0001	0.00015
Caj (mg/L)	0	1	2	3
Signal	0.068	0.156	0.251	0.335



$$y = 0.0896 x + 0.0681$$

Concentration dilution de la solution

0.760 mg/L

Concentration de la solution dosée

15.201 mg/L

A.3.2. Dosage du cuivre dans les grignons d'olives

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 6 grignons		15/07/2010		
<i>Conditions d'analyse : Absorption atomique</i>				
λ : 324,8 nm	100%	Fente : 0.5		
Gamme : 0,03 - 10 mg/L				
Solution optimisation : 1,5 mg/L		Signal : 0.1		
Composition Flamme : Air acétylène				
Nature Flamme : Oxydante :		Débit : Bille 1.5		
Masse initiale minéralisée mg	254.5			
VOLUME Minéralisation mL	50			
VOLUME échantillon (mL)	1.00			
VOLUME total (mL)	10.0			
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)	1000			
VOLUME de l'ajout (μ L)	20			
Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00002	0.00004	0.00006
Caj (mg/L)	0	2	4	6
Signal	0.095	0.254	0.412	0.567
<p><u>Droite ajouts dosés</u></p> <p style="text-align: right;">$R^2 = 1$</p>				
y = 0.0787 x + 0.0959				
Concentration dilution de la solution		1.219 mg/L		
Concentration de la solution dosée		12.186 mg/L		

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 9 grignons **19/09/2010**

Conditions d'analyse : Absorption atomique

λ : 324,8 nm 100% Fente : 0.5

Gamme : 0,03 - 10 mg/L

Solution optimisation : 1,5 mg/L

Signal : 0.1

Composition Flamme : Air acétylène

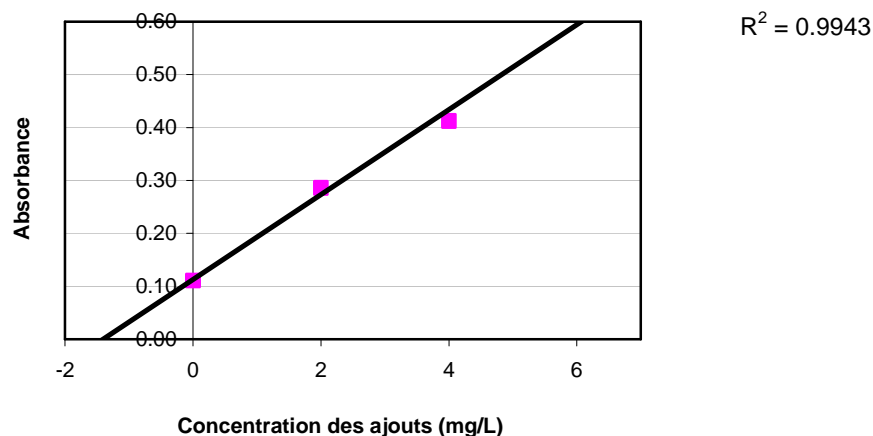
Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Masse initiale minéralisée mg	252.1
VOLUME Minéralisation mL	50
VOLUME échantillon (mL)	1.00
VOLUME total (mL)	10.0
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)	1000
VOLUME de l'ajout (μ L)	20

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00002	0.00004	0.00006
Caj (mg/L)	0	2	4	6
Signal	0.111	0.286	0.412	0.604

Droite ajouts dosés



$$y = 0.08025 x + 0.1125$$

Concentration dilution de la solution

1.402 mg/L

Concentration de la solution dosée

14.019 mg/L

A.3.3. Dosage du cuivre dans les cendres

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 5 cendres		15/07/2010		
<i>Conditions d'analyse : Absorption atomique</i>				
λ : 324,8 nm	100%	Fente : 0.5		
Gamme : 0,03 - 10 mg/L				
Solution optimisation : 1,5 mg/L		Signal : 0.1		
Composition Flamme : Air acétylène				
Nature Flamme : Oxydante :		Débit : Bille 1.5		
Masse initiale minéralisée mg		11		
Volume Minéralisation mL		50		
Volume échantillon (mL)		1.00		
Volume total (mL)		10.0		
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)		1000		
Volume de l'ajout (μ L)		20		
Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00002	0.00004	0.00006
Caj (mg/L)	0	2	4	6
Signal	0.169	0.325	0.475	0.618
<p>Droite ajouts dosés</p> <p>$R^2 = 0.9996$</p>				
y = 0.07485 x + 0.1722				
Concentration dilution de la solution		2.301 mg/L		
Concentration de la solution dosée		23.006 mg/L		

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 7 cendres (2) **19/09/2010***Conditions d'analyse : Absorption atomique* λ : 324,8 nm 100% Fente : 0.5

Gamme : 0,03 - 10 mg/L

Solution optimisation : 1,5 mg/L

Signal : 0.1

Composition Flamme : Air acétylène

Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Masse initiale minéralisée mg

9.9

Volume Minéralisation mL

50

Volume échantillon (mL)

1.00

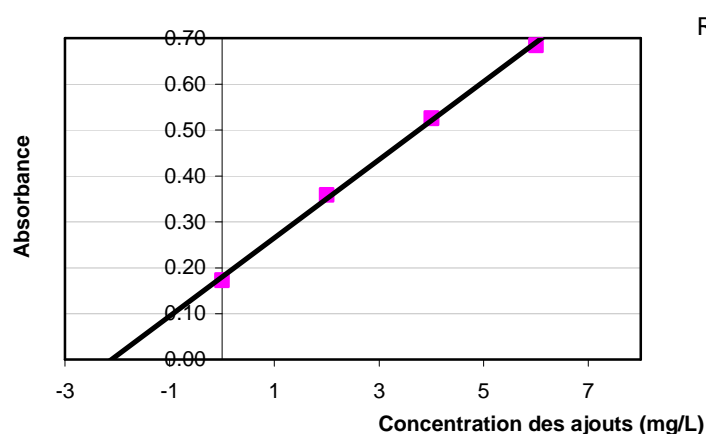
Volume total (mL)

10.0

Concentration initiale de l'ajout (mg/L)

1000Volume de l'ajout (μ L)**20**

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00002	0.00004	0.00006
Caj (mg/L)	0	2	4	6
Signal	0.173	0.359	0.526	0.685

Droite ajouts dosés $R^2 = 0.9987$

$$y = 0.08515 x + 0.1803$$

Concentration dilution de la solution

2.117 mg/L

Concentration de la solution dosée

21.174 mg/L

DOSAGE Ajout Dosé: Cu 9 cendres **19/09/2010***Conditions d'analyse : Absorption atomique* λ : 324,8 nm 100% Fente : 0.5

Gamme : 0,03 - 10 mg/L

Solution optimisation : 1,5 mg/L

Signal : 0.1

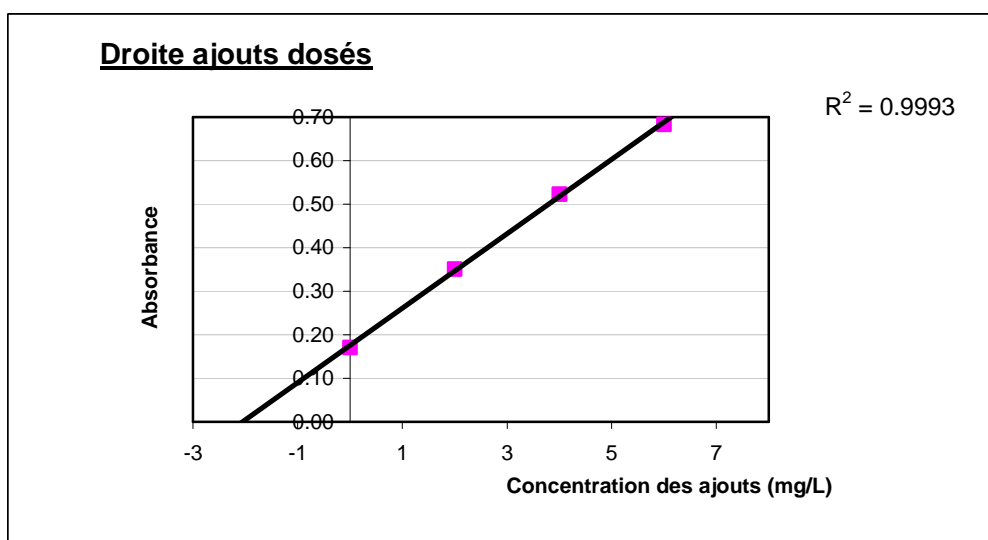
Composition Flamme : Air acétylène

Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Masse initiale minéralisée mg	10.6
Volume Minéralisation mL	50
Volume échantillon (mL)	1.00
Volume total (mL)	10.0
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)	1000
Volume de l'ajout (μ L)	20

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00002	0.00004	0.00006
Caj (mg/L)	0	2	4	6
Signal	0.171	0.351	0.523	0.683



$$y = 0.0854 x + 0.1758$$

Concentration dilution de la solution	2.059 mg/L
Concentration de la solution dosée	20.585 mg/L

A.3.4. Dosage du nickel dans le filtrat

DOSAGE Ajout Dosé: Ni 5 filtrat		13/07/2010		
<i>Conditions d'analyse : Absorption atomique</i> λ : 352,4 nm 100% Fente : 0.5 Gamme : 1 - 100 mg/L Solution optimisation : 20 mg/L Signal : 0.27 Composition Flamme : Air acétylène Nature Flamme : Oxydante : Débit : Bille 1.5				
Volume échantillon (mL)		2.50		
Volume total (mL)		10.0		
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)		1000		
Volume de l'ajout (μ L)		60		
Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00006	0.00012	0.00018
Caj (mg/L)	0	6	12	18
Signal	0.083	0.173	0.255	0.333
<div style="text-align: center;"> <p>Droite ajouts dosés $R^2 = 0.9989$</p> </div>				
y = 0.0138667 x + 0.0862				
Concentration dilution de la solution		6.216 mg/L		
Concentration de la solution dosée		24.865 mg/L		

DOSAGE Ajout Dosé: Ni 6 filtrat **13/07/2010**

Conditions d'analyse : Absorption atomique

λ : 352,4 nm 100% Fente : 0.5

Gamme : 1 - 100 mg/L

Solution optimisation : 20 mg/L

Signal : 0.27

Composition Flamme : Air acétylène

Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Volume échantillon (mL)

2.50

Volume total (mL)

10.0

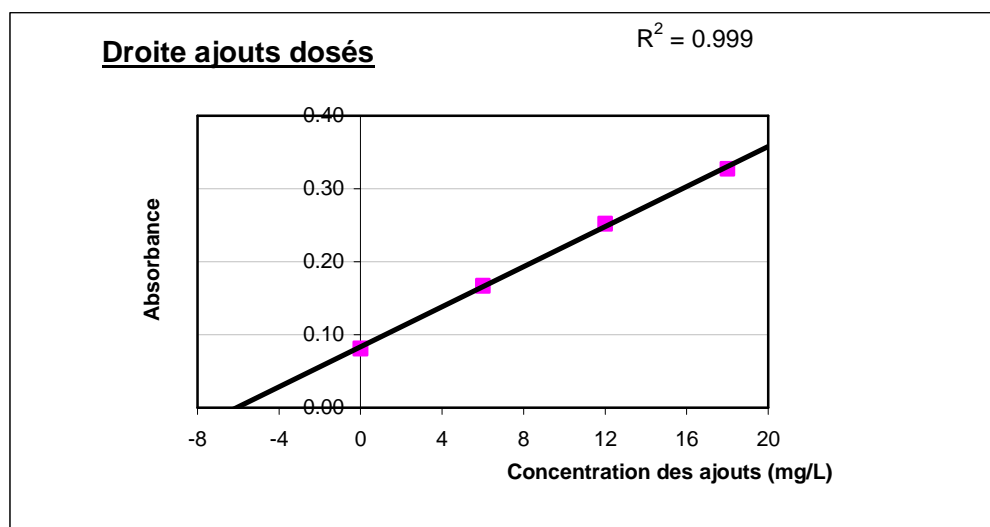
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)

1000

Volume de l'ajout (μ L)

60

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00006	0.00012	0.00018
Caj (mg/L)	0	6	12	18
Signal	0.081	0.167	0.252	0.327



$$y = 0.0137167 x + 0.0833$$

Concentration dilution de la solution

6.073 mg/L

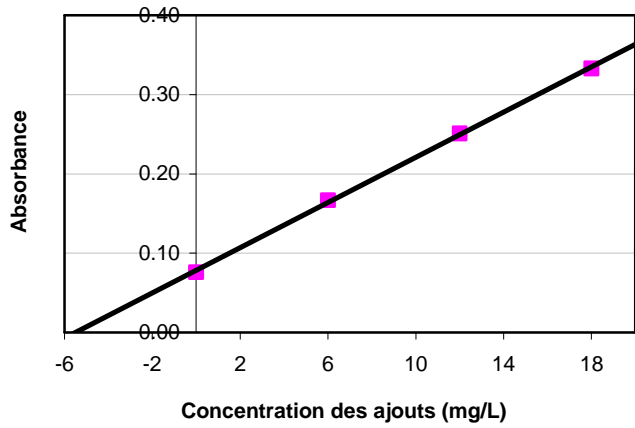
Concentration de la solution dosée

24.292 mg/L

A.3.5. Dosage du nickel dans les grignons d'olives

DOSAGE Ajout Dosé: Ni 6 Grignons		15/07/2010		
<i>Conditions d'analyse : Absorption atomique</i> λ : 352,4 nm 100% Fente : 0.5 Gamme : 1 - 100 mg/L Solution optimisation : 20 mg/L Signal : 0.22 Composition Flamme : Air acétylène Nature Flamme : Oxydante : Débit : Bille 1.5				
Masse initiale minéralisée mg		252.1		
Volume Minéralisation mL		50		
Volume échantillon (mL)		10.00		
Volume total (mL)		10.0		
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)		1000		
Volume de l'ajout (μ L)		60		
Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00006	0.00012	0.00018
Caj (mg/L)	0	6	12	18
Signal	0.114	0.201	0.284	0.364
<div style="text-align: center;"> <p><u>Droite ajouts dosés</u></p> <p>$R^2 = 0.9996$</p> </div>				
$y = 0.0138833 x + 0.1158$				
Concentration dilution de la solution		8.341 mg/L		
Concentration de la solution dosée		8.341 mg/L		

A.3.6. Dosage du nickel dans les cendres

DOSAGE Ajout Dosé: Ni 5 cendres		15/07/2010		
<i>Conditions d'analyse : Absorption atomique</i>				
λ : 352,4 nm	100%	Fente : 0.5		
Gamme : 1 - 100 mg/L		Signal : 0.32		
Solution optimisation : 20 mg/L		Débit : Bille 1.5		
Composition Flamme : Air acétylène				
Nature Flamme : Oxydante :				
Masse initiale minéralisée mg		11.4		
VOLUME Minéralisation mL		50		
VOLUME échantillon (mL)		5.00		
VOLUME total (mL)		10.0		
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)		1000		
VOLUME de l'ajout (μ L)		60		
Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00006	0.00012	0.00018
Caj (mg/L)	0	6	12	18
Signal	0.076	0.167	0.251	0.333
<p><u>Droite ajouts dosés</u></p>  <p style="text-align: right;">$R^2 = 0.9994$</p>				
y = 0.01425 x + 0.0785				
Concentration dilution de la solution		5.509 mg/L		
Concentration de la solution dosée		11.018 mg/L		

DOSAGE Ajout Dosé: Ni 5 cendres (3) **21/07/2010**
Minéralisée le 13/07/10

Conditions d'analyse : Absorption atomique

λ : 352,4 nm 100% Fente : 0.5

Gamme : 1 - 100 mg/L

Solution optimisation : 20 mg/L

Signal : 0.32

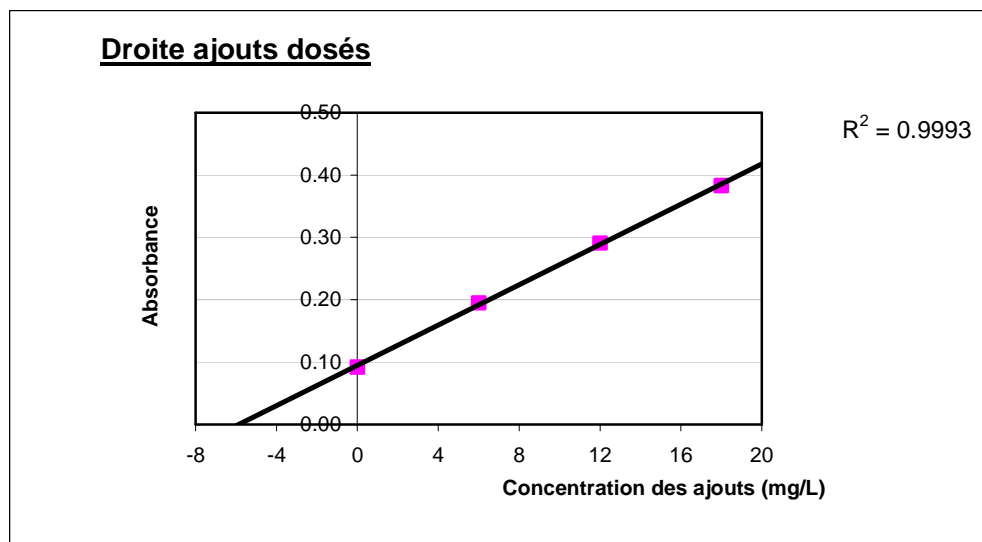
Composition Flamme : Air acétylène

Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Masse initiale minéralisée mg	10.3
Volume Minéralisation mL	50
Volume échantillon (mL)	5.00
Volume total (mL)	10.0
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)	1000
Volume de l'ajout (μ L)	60

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.01	0.01	0.01	0.01
Vaj (L)	0	0.00006	0.00012	0.00018
Caj (mg/L)	0	6	12	18
Signal	0.092	0.195	0.291	0.383



$$y = 0.01615 x + 0.0949$$

Concentration dilution de la solution

5.876 mg/L

Concentration de la solution dosée

11.752 mg/L

Annexe 4

Protocole de lixiviation

La lixiviation est une extraction liquide-solide d'un échantillon de déchets par une solution aqueuse.

En se basant sur la norme française AFNOR T95J- Essai de lixiviation des résidus solides, nous avons mené des essais de lixiviation de deux types de cendres riches en cuivre et en nickel avec un rapport liquide-solide 10L/1kg.

- ***Préparation des cendres***

A l'échelle laboratoire, nous avons pu préparer 1g de chaque cendre. Pour cela, nous avons contaminés 42,5 g des grignons d'olives ($1 < d < 1,6\text{mm}$) par la même concentration initiale de 40 mg.L^{-1} du cuivre ou du nickel.

Un agitateur digital a été utilisé pour mettre chaque préparation en agitation pendant 2 heures à $20^{\circ}\text{C} (\pm 2)$ à 500 tours par minute dans un bidon de 10 L.

La figure A.5.1 présente l'appareil utilisé.



Figure A-5-1. Agitateur digital

Après filtration sur des frités de porosité n°2, les grignons ont été mis en étuve à 102° (± 3) jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Chaque type de grignons est ensuite brûlé dans un four à moufle à 850°C pendant une heure afin d'obtenir des cendres.

- **Protocole de lixiviation**

Les flacons fermés sont placés sur une table d'agitation à 120 tours/min pendant 24 heures dont 4 heures de repos pendant la nuit.

Chaque flacon contient 1g de cendres dans 10ml d'eau déminéralisée, un troisième flacon constitue le blanc, qui est rempli juste par l'eau déminéralisée. La figure suivante présente l'essai de lixiviation.



Figure A-5-2. Table de lixiviation

Il est intéressant de signaler que les flacons sont bien nettoyés et séchés avant leur utilisation afin d'éviter la contamination externe.

Une fois le temps prévu d'agitation est écoulé, les solutions ont été filtrées par un filtre à membrane de 0,45 μ m en utilisant un dispositif de filtration sous vide. Nous avons obtenus deux types de lixiviats et de cendres. La figure A-5-3 illustre la différence de deux cendres.



Figure A-5-3. Différents types de cendres

Les cendres issues des grignons d'olives contaminés par le cuivre ont une couleur plus sombre que celles riches en nickel. Ceci confirme que les métaux ne sont pas totalement volatilisés lors de la combustion des grignons d'olives dans le four à moufle à 850°C.

Annexe 5

Comparaison de deux systèmes d'extraction d'huile d'olive en continue

Depuis 1991, il existe des procédés industriels d'extraction en continue à deux phases qui limitent la production de margines en obtenant des grignons beaucoup plus humides que l'on peut déshydrater et utiliser par la suite. Ce procédé ne nécessite pas ou peu d'injection d'eau. Il se répand de plus en plus.

Ci-dessous une comparaison des résultats obtenus entre l'extraction à deux ou trois phases. L'étude a été réalisée avec différentes variétés d'olive dont la composition est la suivante: humidité (48 - 51 %), huile (19 - 23 %). Les résultats sont des moyennes.

Tableau A.5.1. Comparaison de deux systèmes d'extraction d'huile d'olive en continue

	Extraction à deux phases	Extraction à trois phases
Capacité d'extraction de l'huile	86%	85%
Grignons		
Quantité (kg/100kg d'olives)	72,5	50,7
Humidité (%)	57,5	52,7
Huile (%)	3,16	3,18
Huile (% matière sèche)	7,44	6,68
Huile (kg/100kg d'olives)	2,28	1,60
Grignons sec (kg/100kg d'olives)	30,7	23,9
Margines		
Quantité (litres/100kg d'olives)	8,30	97,2
Huile (g/litre)	13,4	12,6
Huile (kg/100kg d'olives)	0,14	1,20
Résidus sec (kg/100kg d'olives)	1,20	8,3
Huile dans les sous-produits (kg/100kg d'olives)	2,42	2,80
Proportion des margines sèches pour 1kg des grignons d'olives	55%	89,24%
Proportion des margines sèches pour la totalité des grignons d'olives sèches	3,76%	25,77%
Etude réalisée par Amirante P., Di Renzo G.C., Di Giovacchino L., Bianchi B., Catalano P., 1993, <i>Olivae</i> n°48, 43.		

Résumé :

En Tunisie, l'extraction d'huile d'olives génère d'énormes quantités de sous-produits oléicoles : les grignons d'olives et les margines. De ce fait, la valorisation de ces sous-produits par deux voies (thermique et physicochimique) a été réalisée. Le premier volet concerne une nouvelle alternative qui consiste à utiliser les margines en mélange avec une matrice solide pour constituer un combustible de biomasse. La sciure et les grignons d'olives (GO) ont été choisis comme matrice d'absorption à moindre coût. Lors des essais de combustion, le bilan de carbone augmente avec l'augmentation de température, accompagné d'une augmentation du monoxyde de carbone et des composés organiques volatils. Toutefois, il a été mis en évidence la nécessité de travailler avec un temps de séjour plus élevé pour minimiser l'émission des imbrûlés. Ce procédé d'imprégnation est une technique prometteuse de réduction des impacts environnementaux de margines. Le mélange GO/marges ayant un taux d'imprégnation \leq à 28% a montré un comportement similaire à ceux des grignons d'olives sous inerte et sous air. L'utilisation de ce mélange GO/marges semble être une solution pour la Tunisie puisque la ressource est présente et permettra d'augmenter les rendements des exploitations. Quant à la valorisation physico-chimique des grignons d'olives, elle a été dédiée à l'étude de l'adsorption du nickel et du cuivre. L'étude de piégeage des ces métaux dans les cendres a révélé que le nickel et le cuivre se volatilisent peu ou ne se volatilisent pas. Ces métaux sont très faiblement solubles par lixiviation des cendres. En conséquence, le transfert vers l'atmosphère et l'environnement est alors inexistant ou minimal.

Mots clés :

Grignons d'olives, margines, combustion, pyrolyse, imprégnation, émissions, cinétique, absorption, métaux.

Summary :

In Tunisia, oil extraction industry generates high amount of two by-products: an aqueous effluent (Olive Mill WasteWater) and a solid residue (Olive Mill Solid Waste). Two recovery pathways (thermal and physicochemical) were performed to reduce these wastes. Firstly, a combined process which includes impregnation on low-cost renewable absorbents and an energetic recovery via combustion was studied. Olive Mill Solid Waste (OMSW) and sawdust were chosen as absorbent of OMWW. During combustion tests, carbon balance increases with temperature increasing followed by an increase of CO and VOC emissions. Nevertheless, it was necessary to increase the residence time of gas in order to reduce the unburned compounds in the exhaust. This process may be a promising issue to reduce OMWW environmental impact. The mixture of OMSW/ OMWW with mass ratio of OMWW close to 28%wt shows a similar behaviour to original OMSW under inert and oxidative atmospheres. It seems that the use of this mixture of OMSW/OMWW may be a solution for Tunisia since the resource is abundant and may increase farm yields. The physico-chemical way of OMSW recovery focused on the removal of nickel and copper from wastewaters. The trapping of these metals in the ash reveals that nickel and copper are low volatilized. More over, these metals are not soluble during leaching. Consequently, their transfer to the atmosphere and the environment is minimal.

Keys words:

Olive Mill WasteWater, Olive Mill Solid Waste, combustion, pyrolysis, impregnation, emissions, kinetic, adsorption, metal.