

QUALITES DES BIOCHARS ET HUILES ISSUES DE LA PYROLYSE

Qualités physicochimiques
et valorisations potentielles :
Projet QUALICHAR
(APR GRAINE)

RAPPORT FINAL

Jun
2024

REMERCIEMENTS

Jean-Christophe LEGER (La Carbonerie)

CITATION DE CE RAPPORT

Nicolas THEVENIN, Fiona EHRHARDT, Lionel RUIDAVETS, Christiane MINKOSSE (RITTMO), Yann LE BRECH, Eya GOMHRI, Camille RUBIO, Marilynne FARHAT, Mohamed HECHMI AISSAOUI, Anthony DUFOUR, Guillaïn MAUVIEL, Nicolas MITRE, Chaly KOENIG, Yann NIEDERGANG, Steve PONTVIANNE, Emilien GIROT, Christian BLANCHARD (LRGP/CNRS), Roger GADIOU, Marine GUILMONT (IS2M/CNRS), Fabienne MULLER (ADEME). 2024. QUALICHAR - Qualités physicochimiques et valorisations potentielles des biochars et huiles issues de la pyrolyse. 146 pages.

Cet ouvrage est disponible en ligne <https://bibliothèque.ademe.fr/>

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Ce document est diffusé par l'ADEME

ADEME

20, avenue du Grésillé

BP 90 406 | 49004 Angers Cedex 01

Numéro de contrat : 1906C0021

Étude réalisée par Nicolas THEVENIN, Fiona EHRHARDT, Lionel RUIDAVETS, Christiane MINKOSSE (RITTMO), Yann LE BRECH, Eya GOMHRI, Camille RUBIO, Marilynne FARHAT, Mohamed HECHMI AISSAOUI, Anthony DUFOUR, Guillaïn MAUVIEL, Nicolas MITRE, Chaly KOENIG, Yann NIEDERGANG, Steve PONTVIANNE, Emilien GIROT, Christian BLANCHARD (LRGP/CNRS), Roger GADIOU, Marine GUILMONT (IS2M/CNRS) pour ce projet financé par l'ADEME.

Projet de recherche coordonné par : ADEME

Appel à projet de recherche : GRAINE 2018

Coordination technique - ADEME : MULLER Fabienne, coordinatrice scientifique et technique

Service : Valorisation des déchets

SOMMAIRE

RÉSUMÉ	6
ABSTRACT	7
1. CONTEXTE DU PROJET	8
2. LA PRODUCTION DE BIOCHARS : ETAT DES LIEUX	9
2.1. La biomasse	9
2.2. Genèse de la production de biochar : le charbon de bois	9
2.3. Définition du biochar et utilisations.....	10
2.4. Les procédés de conversion thermochimique.....	10
2.4.1. La pyrolyse lente	11
2.4.2. La pyrolyse rapide.....	12
2.4.3. La pyrolyse Flash.....	12
2.4.4. La pyrolyse sous vide.....	12
2.4.5. La torréfaction	12
2.4.6. La carbonisation hydrothermale.....	12
2.5. Conversion de la biomasse en biochar	12
2.6. Les procédés de pyrolyse	13
2.7. Exemples de technologies existantes.....	14
2.7.1. Liste des systèmes classiques.....	14
2.7.2. Procédé SYNTHANE©	18
2.7.3. LRCB Développement.....	19
2.7.4. DEMIO	20
2.7.5. Haffner Energy.....	23
2.7.6. Pyrobio	24
2.7.7. Projet pilote de Seine Valenton	25
2.8. Coûts de production du biochar en fonction des technologies	26
2.9. Stockage du biochar	26
3. IDENTIFICATION DES GRANDES TYPOLOGIES DE BIOMASSES	27
3.1. Sélection des biomasses ligneuses	27
3.2. Critères de sélection des biomasses agricoles et de transformation.....	28
3.3. Panel des biomasses sélectionnées	29
3.4. Caractérisation des biomasses.....	30
3.4.1. Analyses des éléments majeurs.....	30
3.4.2. Analyses par ICP-OES	32
3.4.3. Analyses par spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	32
3.4.4. Analyses physicochimiques par thermogravimétrie.....	34
3.4.5. Analyses des constituants de la matière organique.....	34
3.4.6. Analyse infra-rouge	35
3.4.7. Analyses agronomiques des biomasses.....	35
3.5. Fiches d'identité des biomasses.....	36
4. PRODUCTION ET ETUDE DES BIOCHARS	38
4.1. Montage expérimental pour la pyrolyse des biomasses	38
4.2. Rendements en biochar des pyrolyses lentes et rapides pour les biomasses sélectionnées	39

4.3.	Caractérisation des biochars.....	41
4.3.1.	Analyse thermogravimétrique des biochars.....	41
4.3.2.	Analyses élémentaires des biochars.....	45
4.3.3.	Analyse XRF des biochars.....	49
4.3.4.	Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie des rayons X.....	54
4.3.4.1.	Pyrolyse rapide.....	55
4.3.4.2.	Pyrolyse lente.....	57
4.3.5.	Analyse texturale : adsorption N ₂ et CO ₂	57
4.3.5.1.	Analyses d'adsorption de diazote (N ₂).....	58
4.3.5.2.	Analyses d'adsorption du dioxyde de carbone (CO ₂).....	58
4.3.6.	Analyse structurale par spectroscopie Raman.....	60
4.3.7.	Désorption programmée en température avec analyse par spectrométrie de masse (TPD-MS).....	62
4.3.7.1.	Pyrolyse rapide.....	62
4.3.7.2.	Pyrolyse lente.....	64
4.3.8.	Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des biochars.....	65
4.3.8.1.	Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone ¹³ C.....	65
4.3.8.2.	Relaxométrie RMN ¹ H.....	65
4.3.9.	Friabilité des biochars.....	68
4.3.10.	Analyses des biochars par infra-rouge.....	68
4.3.10.1.	Pyrolyse rapide.....	69
4.3.10.2.	Pyrolyse lente.....	70
4.3.11.	Diffraction des rayons X.....	71
4.3.11.1.	Pyrolyse rapide.....	71
4.3.11.2.	Pyrolyse lente.....	72
4.3.12.	Évaluation agronomique des biochars.....	74
4.3.12.1.	Généralités sur les essais.....	74
4.3.12.2.	Caractérisation agronomique.....	75
4.3.12.3.	Incubations longues durées dans le sol.....	76
4.3.12.4.	Effet des biochars sur la dynamique de l'azote.....	81
4.3.12.5.	Effet des biochars sur la dynamique du phosphore.....	92
4.3.12.6.	Impact des biochars sur la biodisponibilité du phosphore.....	98
4.3.13.	Analyse globale par analyse statistique multivariée.....	104
5.	PRODUCTION ET ETUDE DES HUILES ET DES GAZ DE PYROLYSE ...	107
5.1.	Bilans matières global des pyrolyses.....	107
5.2.	Composition des biohuiles de pyrolyse.....	108
5.2.1.	Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse.....	108
5.2.2.	Résonance Magnétique Nucléaire du proton ¹ H.....	110
5.3.	Composition des gaz permanents.....	111
5.4.	Production d'huiles et gaz par pyrolyse rapide en lit fluidisé à l'échelle pilote.....	112
5.4.1.	Production des biohuiles en lit fluidisé.....	112
5.4.2.	Analyse des biochars produits en lit fluidisé.....	113
5.4.3.	Analyse des biohuiles produites en lit fluidisé.....	115
5.4.4.	Analyse des gaz produits en lit fluidisé.....	121
6.	SYNTHESE ET CONCLUSIONS.....	122
6.1.	Les produits de pyrolyse.....	122
6.2.	Structure des biochars.....	122
6.3.	Usage agronomique des biochars.....	123
6.4.	Valorisation des biohuiles.....	124

6.5.	Fiches synthétiques et conclusion générale	124
6.5.1.	Bois de Chêne	125
6.5.2.	Bois de Douglas.....	126
6.5.3.	Bois de Hêtre.....	127
6.5.4.	Bois de Sapin	128
6.5.5.	Bois d'Epicéa	129
6.5.6.	Rafles de Maïs.....	130
6.5.7.	Digestat phase solide	131
6.5.8.	Fientes de volaille.....	132
6.5.9.	Fumier bovin	133
6.6.	Conclusion générale	134
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	135
	INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES.....	140
	SIGLES ET ACRONYMES	144

RÉSUMÉ

Le développement de la filière biomasse-énergie associé à la volonté de préserver la fertilité à long terme des sols, de compenser les émissions anthropiques de GES par la séquestration du carbone dans les sols (initiative 4/1000) et de substituer des matériaux organiques non renouvelables dans des supports de cultures, entraînent un engouement des gestionnaires de biomasses vers le développement de la technologie de pyrolyse. Ce processus de conversion de la biomasse par action de la chaleur sous atmosphère inerte, conduit à la formation de trois produits : du biochar (résidu solide), du "syngaz" et des "biohuiles". Pour alimenter les futurs porteurs de projet, les travaux menés dans QUALICHAR visent à dresser une base de données comportant des informations techniques et méthodologiques sur la qualité agroenvironnementale des biochars et sur la caractérisation des biohuiles produites par pyrolyse de grands gisements de biomasses (*lignocellulosiques* - bois et résidus de culture, et *non-lignocellulosiques* - effluents élevage, digestat).

Les rendements obtenus pour les différents produits de la pyrolyse sont fonctions de la température, du régime pyrolytique et du type de biomasse pyrolysée. Le rendement en biochar diminue avec la température et la vitesse de pyrolyse. En termes de composition chimique, les analyses montrent l'importance du paramètre température sur la composition et la structure du carbone pour les biochars. Le rapport atomique H/C et le taux de carbone fixe sont principalement fonctions de la température de traitement. De même, le régime pyrolytique ne montre que très peu d'effets sur la structure des biochars, la forte variabilité observée entre biochars issus de biomasses *ligno-* et *non-lignocellulosiques* étant plutôt liée à la biomasse initiale et sa matière inorganique.

Les caractéristiques d'un biochar étant déterminées par de nombreux paramètres, le choix d'un procédé doit être réfléchi en cohérence avec l'objectif agronomique visé. En effet, tous les biochars n'ont pas les mêmes effets dans les sols et il est difficile, à ce stade, de déterminer de manière systématique des stratégies de gestion des biochars dans les agrosystèmes. Dans les conditions expérimentales de l'étude, les biochars n'ont pas montré d'effet sur la physicochimie du sol. L'apport d'azote (N) par les biochars reste très limité étant donné le procédé de fabrication. Le phosphore (P) apporté par les biochars de biomasses *non-lignocellulosiques* à 500°C est partiellement soluble dans les sols et présentent l'avantage d'un effet de libération sur le long terme. Concernant les pertes azotées gazeuses, un potentiel d'atténuation des émissions immédiates de N₂O et, dans une moindre mesure, de la volatilisation ammoniacale, a été montré pour des biochars produits à partir de *biomasses ligno-cellulosiques*. La dynamique de minéralisation de l'azote est elle aussi variable, avec globalement une tendance à l'immobilisation de l'azote dans le sol pour les biochars issus d'effluents agricoles et produits à haute température, et une minéralisation favorisée pour les biochars issus de bois, ou produits à basse température.

Ainsi, de manière générale, il est conseillé de prendre en considération les fortes implications agronomiques quant au choix et au raisonnement de l'apport de biochar dans un sol agricole, considérant sa persistance dans le sol et les effets associés à une fertilisation azotée dans un système cultural à plus long terme. De plus, les conditions pédoclimatiques et les pratiques de fertilisation (période application, dose, etc.) peuvent causer une forte variabilité de l'effet pour un même type de biochar. Enfin, au regard des fortes tensions sur certains gisements de biomasses (forestières par exemple) ou de conflit d'usage (effluents d'élevage déjà employés sous forme brute, digérée ou compostée en tant que fertilisants), les auteurs indiquent qu'il serait préférable de déployer le procédé de pyrolyse sur des matières moins nobles, telles que des déchets de bois B ou des lots contaminés.

ABSTRACT

The development of the energy-biomass-sector associated with the need to preserve the long-term fertility of soils, to provide anthropogenic CO₂ emissions through carbon sequestration in soils (4/1000 initiative), as well as the substitution of non-renewable organic materials in growing media, is leading to an increasing interest of biomass managers towards the development of pyrolysis technology. This process of biomass conversion by heat under inert atmosphere leads to the formation of three by-products: biochar (solid residue), "syngas" and "biooils". To inform future project leaders and to help determining the potential added value of pyrolysing biomass, QUALICHAR aims to draw up a technical and methodological database of the agro-environmental quality of biochars and potential bio-oils valorization resulting from pyrolysis produced from for a large panel of biomasses (*lignocellulosics* – wood and crop residus and *non-lignocellulosics* – livestock effluents and digestates).

The yields obtained for the different pyrolysis by-products depend on the temperature, the pyrolytic regime and the type of pyrolyzed biomass. Biochar yield decreases with temperature and pyrolysis rate. In terms of chemical composition, the analyzes show the importance of the temperature parameter on the composition and structure of carbon for biochars. The H/C atomic ratio and the fixed carbon rate are mainly functions of the treatment temperature. Likewise, the pyrolytic regime shows very little effect on the biochars structure, the strong variability observed between biochars derived from *ligno*- and *non-lignocellulosic* biomass being rather linked to the initial biomass and its inorganic material.

The characteristics of a biochar being determined by several parameters, the choice of the type of biomass and of the pyrolysis parameters must be consistent with the targeted agronomic objectives. Indeed, not all biochars have the same effects in soils and it is difficult, at this stage, to systematically determine management strategies for biochars in agrosystems.

Under the experimental conditions of the study, biochars did not show any effect on soil physicochemistry. The supply of nitrogen (N) by biochars remains very limited due to the process itself. Phosphorus (P) provided by non-lignocellulosic biomass biochars at 500°C, is partially soluble in soils and presents the advantage of long-term release effect. Regarding gaseous nitrogen losses, a potential for mitigation of immediate N₂O emissions and, to a lesser extent, ammoniacal volatilization, has been shown for biochars produced from *lignocellulosic biomasses*. Biochars from agricultural effluents and produced at high temperatures generally tend to immobilize nitrogen in soils while, mineralisation is favored for biochars from wood, or low temperature products.

Thus, in general, it is advisable to consider the strong agronomic implications regarding the choice and the management of biochar added to an agricultural soil, considering its persistence in the soil and the effects associated with nitrogen fertilization in a longer-term farming system. In addition, pedoclimatic conditions and fertilization practices (application period, dose, etc.) can cause high variability in the effect for the same type of biochar. Finally, given the strong tensions that could weigh on certain biomass deposits (for example forestry) or conflicts of use (livestock effluents are already used in its raw, digested or composted form as fertilizers), the authors indicate that it would be preferable to deploy the pyrolysis process on less noble materials, such as B wood waste or contaminated batches.

1. Contexte du projet

Le développement de la filière biomasse-énergie associé à la volonté de vouloir préserver la fertilité à long terme des sols (initiative 4/1000), et à la substitution de matériaux organiques non renouvelables (tourbe) dans des supports de cultures ou toitures végétalisées entraîne un engouement des gestionnaires de biomasses (agriculteurs, industriels de la fertilisation, de l'énergie, ou du BTP) vers le développement de technologie de pyrolyse. Ainsi, pour fournir les informations aux futurs porteurs de projet, le projet QUALICHAR vise à dresser une base de données techniques et méthodologiques de la qualité agroenvironnementale des biochars et le potentiel de valorisation des biohuiles produites par pyrolyse lente et rapide pour chaque grand gisement de biomasses, permettant aux industriels, collectivités, et agriculteurs de déterminer le potentiel de valorisation de leur gisement de biomasse par une technologie de pyrolyse. Pour cela, le projet QUALICHAR s'articule autour de cinq parties présentées dans la Figure 1.

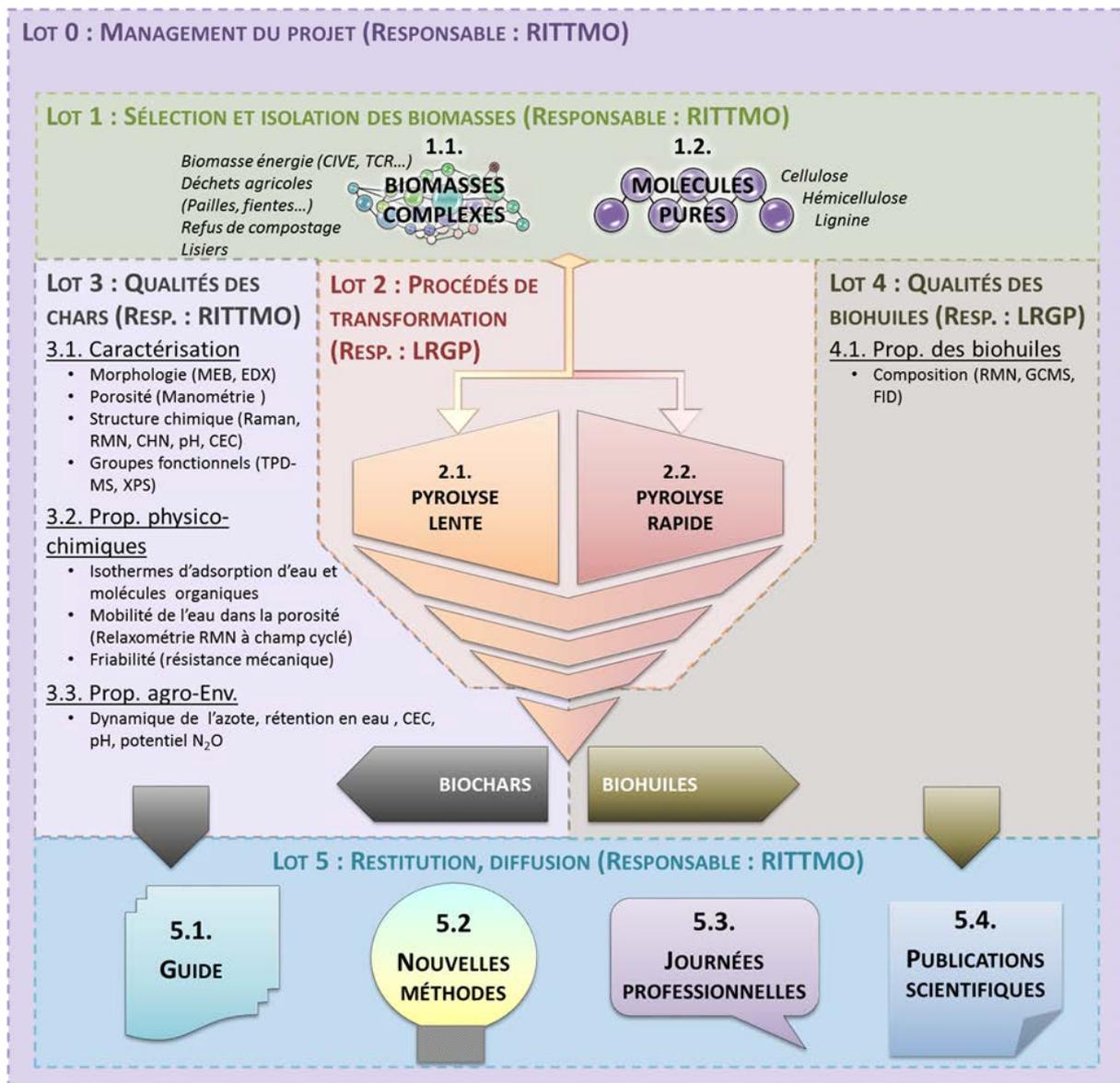


Figure 1: Présentation des cinq axes de travail du projet QUALICHAR

2. La production de biochars : état des lieux

2.1. La biomasse

Dans le domaine des bioénergies, la **biomasse** désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale qui sont transformées en énergie. Les plantes transforment l'énergie solaire en matière organique par la transformation du CO₂ atmosphérique en sucres (*photosynthèse*). La matière lignocellulosique est principalement constituée de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N), de soufre (S) et de matières inorganiques (Si, K, Na, Ca, Mg, ...). Les constituants de la biomasse restent un stock de matière carbonée qui peut être valorisée par transformations biochimiques ou par transformations thermochimiques en énergie (chaleur, électricité), carburants (biohuiles, biogaz) ou molécules chimiques à forte valeur ajoutée (phénols).

2.2. Genèse de la production de biochar : le charbon de bois

Le charbon de bois est le type de « biocharbon » le plus répandu et le plus connu. Il est produit et commercialisé depuis plusieurs milliers d'années (Garcia-Nunez et al., 2017; K. Weber and Quicker, 2018). Il est décrit comme le premier matériau produit par l'humanité par carbonisation du bois. Le processus traditionnel de production de charbon de bois (fosse à charbon) est relativement lent (plusieurs semaines). Le charbon de bois a constitué, de l'Antiquité jusqu'au 18^{ème} siècle, le produit principal de la carbonisation. Les sous-produits (huiles et gaz) étaient alors fortement négligés.

C'est à partir du 19^{ème} siècle que l'industrie de distillation du bois est apparue et que la carbonisation a été couplée avec la production de liquides pyrolygneux obtenus par condensation des fumées de carbonisation. Ces jus ont constitué une source importante et variée de produits chimiques (*i.e. acide acétique, méthano*). Le développement de la pétrochimie a considérablement réduit la rentabilité des procédés de distillation du bois et amorcé son déclin. Un intérêt pour les procédés de pyrolyse rapide est apparu à la suite des chocs pétroliers des années 1970. Ces procédés (*i.e. pyrolyse rapide en lit fluidisé*) avaient pour objectif de convertir la biomasse lignocellulosique en carburant liquide (*biohuiles de pyrolyse rapide*) ou en gaz de synthèse (*gazéification*). Le résidu charbon étant considéré comme un sous-produit.

La stabilisation et la diminution des cours de pétrole ont fortement contrarié l'émergence de ces procédés à l'échelle industrielle. Actuellement, la combinaison de différents facteurs (prix et raréfaction des ressources fossiles, crises politiques) entraîne un engouement nouveau pour la production de charbon à partir de différentes matières organiques (bois, résidus agricoles, déchets urbains/industriels) par pyrolyse (Figure 2).

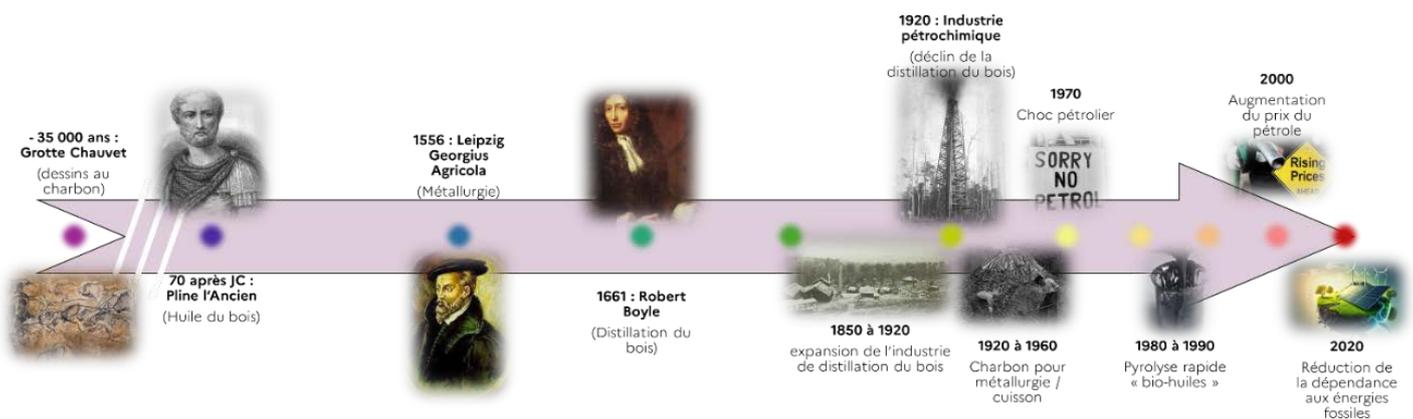


Figure 2 : Historique de la carbonisation du bois

Actuellement, le charbon de bois est utilisé pour le chauffage domestique au niveau mondial par environ 2,4 milliards de personnes (environ 30 % de la population mondiale). On estime la production mondiale à 52 Mt en 2015 pour 260 Mt de bois utilisé. La production de charbon de bois représenterait 1 à 2,4 Gt CO₂ équivalent (2-7 % des émissions anthropiques mondiales).

2.3. Définition du biochar et utilisations

Le biochar est un résidu solide obtenu par pyrolyse de biomasse. La production de ce résidu solide doit suivre la définition suivante :

Le « Biochar » est un matériau carboné poreux produit par pyrolyse de la biomasse et appliqué de telle manière que le carbone contenu reste stocké (puits de C) à long terme ou remplace le carbone fossile dans la fabrication industrielle (EBC, 2022).

Le « Biochar » est produit par pyrolyse à des températures comprises entre 350°C et 1000°C sous atmosphère pauvre en oxygène. La pyrolyse (carbonisation) est un processus essentiellement chimique (aromatisation sp^2) avec perte des atomes d'hydrogène et des hétéroatomes (O, N, S). Par conséquent les biochars sont constitués majoritairement de carbone (> 80 % masse). Une quantité très élevée de carbone pourrait être atteinte (plus de 95 % en poids de C sur base sèche) dans le biochar (température proche de 1 000°C) avec une matière première ligneuse faiblement chargée en matière inorganique. Le biochar est un matériau versatile avec de nombreuses applications (électrochimie, construction, agriculture, purification, séquestration, ...).

2.4. Les procédés de conversion thermochimique

Les constituants de la biomasse forment un stock de matière carbonée qui peut être valorisée par transformations biochimiques ou par transformations thermochimiques en énergie (chaleur, électricité), carburants (biohuiles, biogaz) ou encore en molécules chimiques à forte valeur ajoutée. La Figure 3 montre les quatre principaux processus thermochimiques pour convertir la biomasse (bois, plantes herbacées, algues, déchets organiques, ...) en énergie, carburants ou produits chimiques.

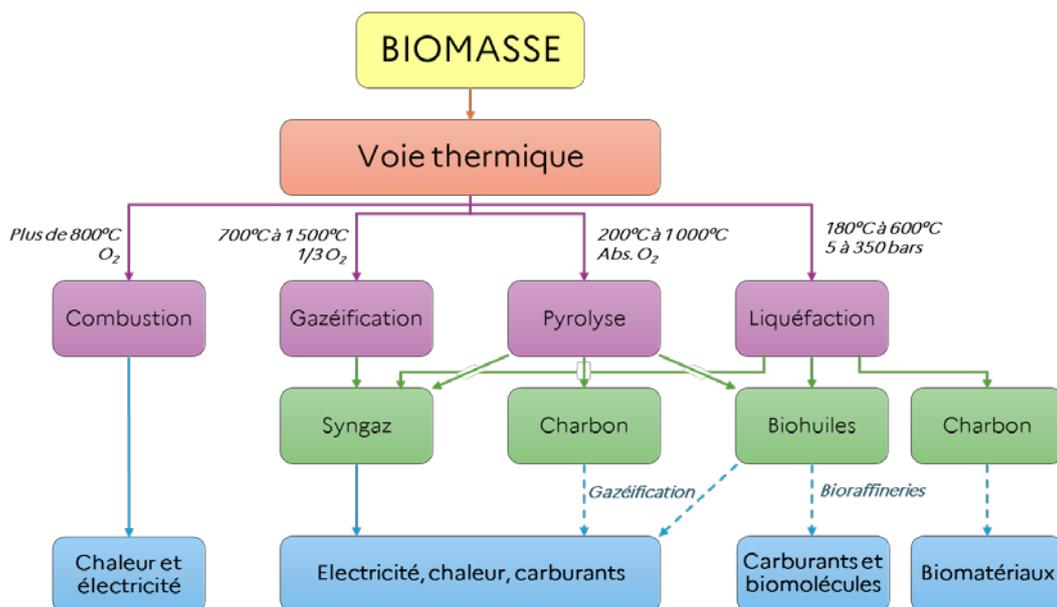


Figure 3 : Principaux procédés thermochimiques de conversion de la biomasse

Le procédé de combustion est le procédé le plus simple de conversion de la biomasse en chaleur et/ou en électricité. Ce procédé consiste à chauffer la biomasse sous atmosphère oxydante (O_2) afin de produire de la chaleur. Les produits majoritairement formés sont des gaz (CO_2 , CO) et du charbon. La *gazéification* peut être opérée en présence d'air, d'oxygène ou de vapeur d'eau suivant différentes technologies : lits fixes, lits fluidisés et lits entraînés. Elle consiste principalement à produire un gaz de synthèse appelé « syngaz » ($H_2 + CO$). Ce gaz peut être utilisé en combustion afin de produire de l'électricité et de la chaleur, mais aussi dans la production de carburants liquides (comme la synthèse Fischer Tropsch), de CH_4 (par méthanation) ou d'hydrogène. Le procédé de gazéification produit également des vapeurs condensables (goudrons, principalement des composés aromatiques, eau) et d'autres gaz (CH_4 , CO_2 , C_2^+). Le procédé de *liquéfaction* (*i.e. conversion hydrothermale*) qui se déroule sous pression (20-350 bars) en phase liquide, transforme la biomasse en trois produits distincts : charbon (phase solide ou hydrochar), biohuiles (phase liquide) et une phase gazeuse.

La **pyrolyse** est un processus de conversion de la biomasse par action de la chaleur sous atmosphère inerte. Il conduit à la formation de trois produits : charbon ou biochar (résidu solide), gaz (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , ...) et un liquide composé d'un mélange d'eau et de plusieurs centaines de composés organiques oxygénés (biohuiles). Sous l'effet de la chaleur, la biomasse se décompose selon différents mécanismes chimiques en produits appelés produits primaires de pyrolyse. En effet, différentes liaisons chimiques au sein des macromolécules sont rompues, ce qui entraîne la libération de composés volatils et des réactions de réarrangement au sein de la matrice du résidu (charbon). Ces composés peuvent subir ultérieurement des réactions dites secondaires (voir même tertiaires) si le temps de séjour des vapeurs (goudrons et gaz) à une température supérieure à 500°C à l'intérieur du réacteur est suffisamment long (environ 1 sec).

En fonction des conditions opératoires appliquées, des rendements variables peuvent être obtenus. La température du réacteur, la densité du flux thermique fourni par le réacteur à la biomasse et le temps de séjour (résidu solide et phase volatile) sont les principaux paramètres influençant les rendements et la composition des produits. Une densité de flux thermique élevée ($> 10 \text{ kW/m}^2$), comme celle utilisée dans les processus de **pyrolyse rapide**, favorise la formation de **biohuiles**. Pour un **flux thermique plus faible** ($< 10 \text{ kW/m}^2$) la production de **solide carboné est favorisée** (Figure 4).

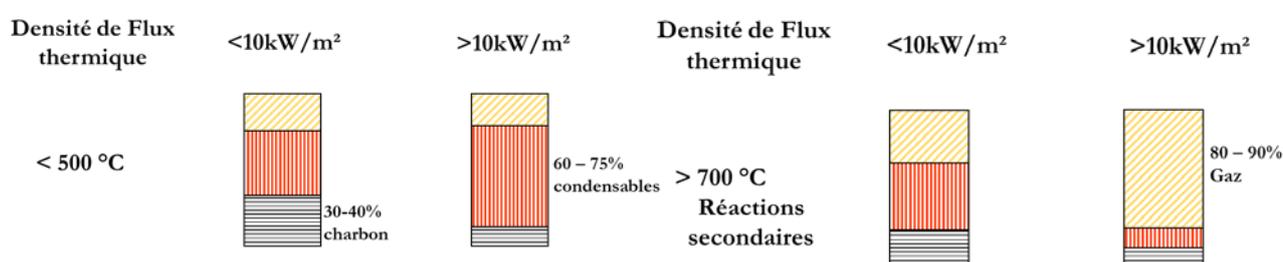


Figure 4 : Influence de la température et de la densité de flux de chaleur sur le rendement massique des produits de pyrolyse (Deglise and Donnot, 2020)

La **pyrolyse lente** (températures comprises entre 300 et 500°C) demande de faibles densités de flux thermique ($< 10 \text{ kW/m}^2$), tandis que la **pyrolyse rapide ou flash** nécessite des densités de flux thermique élevées ($> 10 \text{ kW/m}^2$). Les frontières (seuil de densité de puissance, température, etc.) entre ces deux types de pyrolyse ne sont pas formellement établies et il existe un gradient de régime progressif de pyrolyse, de lent à intermédiaire puis rapide.

2.4.1. La pyrolyse lente

Il s'agit de la méthode traditionnelle de production de biochar. Ce procédé fonctionne à des températures comprises entre 300 et 500°C avec un temps de séjour solide pouvant aller jusqu'à plusieurs heures. Ce processus maximise la production de biochar par rapport aux autres produits (biohuile et syngaz). On l'appelle aussi « carbonisation » en raison de la grande quantité de solides carbonés potentiellement produite.

La répartition moyenne des produits (charbon, condensats, gaz, eau) est présentée dans la Figure 5.

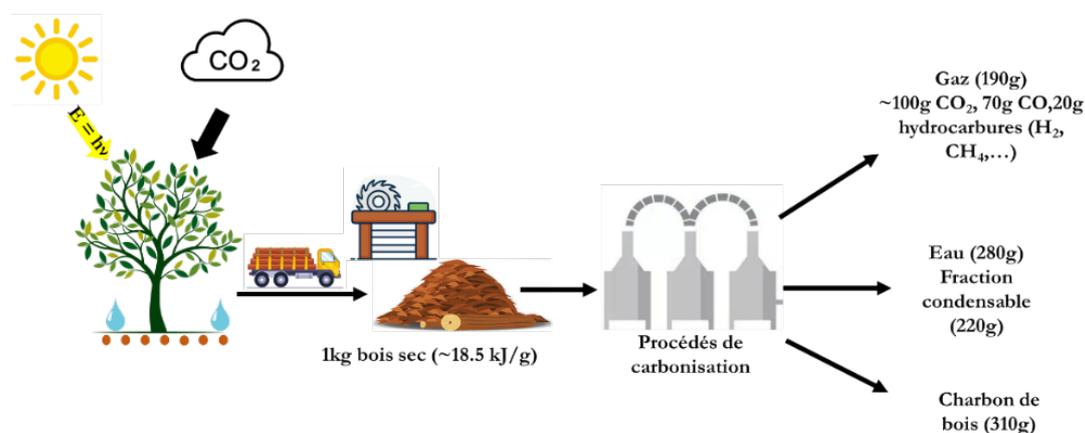


Figure 5 : Bilan massique de la carbonisation du bois (Schenkel et al., 2005)

2.4.2. La pyrolyse rapide

La pyrolyse rapide s'effectue généralement pour des températures comprises entre 500 et 1000 °C, avec des temps de séjour de vapeurs (condensables + gaz) faibles (<2s) et pour des vitesses de chauffe « apparente » comprises entre 20 et 200°C/min. La taille des particules est généralement réduite afin de favoriser le transfert de chaleur. En effet, l'utilisation de petites particules permet à la fois un transfert et une conversion thermique rapides dans le réacteur.

Un certain nombre de technologies de pyrolyse rapide existent : les systèmes à lit fluidisé, les réacteurs ablatifs et les systèmes utilisant des réacteurs centrifuges à pyrolyse. La pyrolyse rapide à basse température (300-500°C) peut également être opérée en lit fluidisé pour atteindre un rendement plus élevé en biochar.

2.4.3. La pyrolyse Flash

La pyrolyse flash est utilisée pour produire des biohuiles et une faible quantité de biochar. Ce processus est décrit comme une pyrolyse très rapide (>1 000°C/s) se déroulant à très haute température (>900°C) avec un temps de séjour des vapeurs très court (<1s). Les espèces volatiles émises lors de la pyrolyse flash doivent être refroidies rapidement pour éviter les réactions secondaires. Les biohuiles produites peuvent représenter jusqu'à 75 % de la biomasse sèche injectée. Le procédé peut être utilisé comme « Flash Carbonisation » qui présente les avantages d'un rendement élevé en biochar (28-32 %).

2.4.4. La pyrolyse sous vide

La pyrolyse sous vide fonctionne dans un régime de pression inférieure à la pression atmosphérique (pour éviter les réactions secondaires). En raison de l'inhibition des réactions secondaires, la réaction de pyrolyse sous vide produit des rendements élevés en biohuile. Pour la pyrolyse de particules de bois de taille millimétrique à centimétrique, il a été démontré que la pression joue un rôle sur les transferts de matières et le temps de séjour intra-particulaire des produits en phase gazeuse (vapeur). La pyrolyse sous vide n'affecte pas les réactions en phase solide, mais elle pourrait influencer la vitesse à laquelle les produits primaires sont éliminés, soit par évaporation, soit par éjection thermique.

2.4.5. La torréfaction

La torréfaction utilise la température la plus basse : 200-300°C sous gaz inerte. Ce procédé augmente la production de solide par rapport aux autres procédés de pyrolyse, avec une proportion relative s'élevant entre 40 à 90 % massique par rapport aux autres produits. Le processus de torréfaction convertit la biomasse lignocellulosique en une substance solide (matériau torréfié) de meilleure qualité en termes de pouvoir calorifique, de broyabilité, de densité de carbone et de contenu énergétique. Les produits solides obtenus contiennent des ratios O/C (Oxygène/Carbone) plus élevés et un caractère aromatique plus faible par rapport aux biochars produits à des températures plus élevées (>500°C). Le produit torréfié a une teneur élevée en oxygène et davantage de fonctionnalités que le biochar. Ainsi, les propriétés physico-chimiques du produit torréfié se situent entre la biomasse et le biochar.

2.4.6. La carbonisation hydrothermale

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir traiter des biomasses contenant une quantité d'eau importante (>20 % massique). La carbonisation hydrothermale (HTC) est également appelée torréfaction humide. Ce processus est réalisé dans de l'eau liquide, à des pressions supérieures à la pression de vapeur (2 – 10 MPa) et à une température comprise entre 180 et 250°C. Les produits sont des gaz (principalement du CO₂), une fraction liquide aqueuse (sucres, acides organiques) et des hydrocarbures. Le produit solide, l'*hydro-char*, est décrit comme un matériau fortement hydrophobe à faible porosité.

2.5. Conversion de la biomasse en biochar

Sous l'effet de la chaleur, les constituants de la biomasse se dégradent selon plusieurs mécanismes chimiques. La biomasse lignocellulosique est principalement constituée de matière organique (cellulose, hémicelluloses, lignine, etc.) et de matière inorganique (minéraux). Les constituants organiques se dégradent par action de la chaleur (pyrolyse) pour former (en fonction des conditions) un résidu solide, des condensables (eau et huiles) et des gaz. **La composition et la structure du résidu solide** (charbon ou *biochar*, selon les conditions et applications) **dépend principalement de la température de production.**

Les composés principaux (cellulose, hémicelluloses, lignine) de la biomasse se dégradent à des températures relativement basses (300-450°C). Ainsi, le taux de matière volatile diminue fortement pour des températures comprises entre 300 et 500°C. La matière minérale (part inorganique) restant principalement dans le résidu solide. Cependant, selon la température de production, certains minéraux tel que le potassium (K) peuvent toutefois être volatilisés. De plus, en régime de pyrolyse rapide, certains minéraux peuvent être entraînés par les matières volatiles. La proportion relative de carbone fixe (carbone non-volatil) augmente au cours de la pyrolyse (Figure 6).

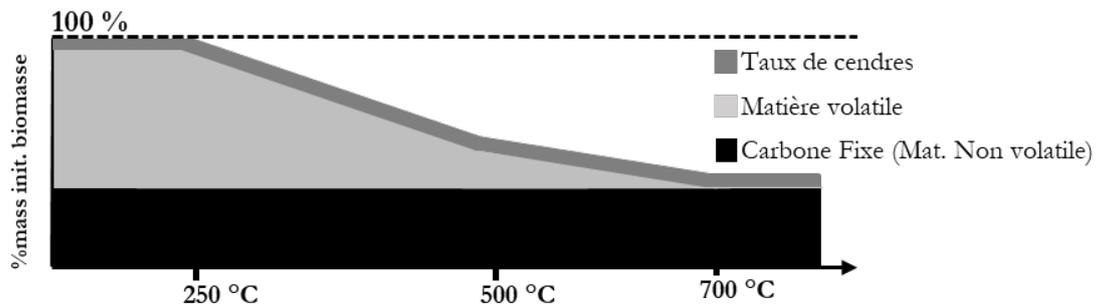


Figure 6 : Évolution de la structure de la biomasse en fonction de la température (Keiluweit et al., 2010)

2.6. Les procédés de pyrolyse

Pour la production de biochar (ou charbon de bois), on peut distinguer trois principes de fabrication selon le mode d'apport de l'énergie (Figure 7) :

- **Les procédés de pyrolyse (carbonisation) par combustion partielle** : La combustion d'une partie de la charge permet de fournir l'énergie nécessaire. Il s'agit du mode de production le plus courant et le plus traditionnel.
- **Les procédés de pyrolyse par chauffage externe** : L'apport d'énergie est assuré par un chauffage externe.
- **Les procédés de pyrolyse par contact des gaz chauds** : L'apport de chaleur est assuré par la combustion des gaz de pyrolyse ou par l'injection des gaz de pyrolyse directement.

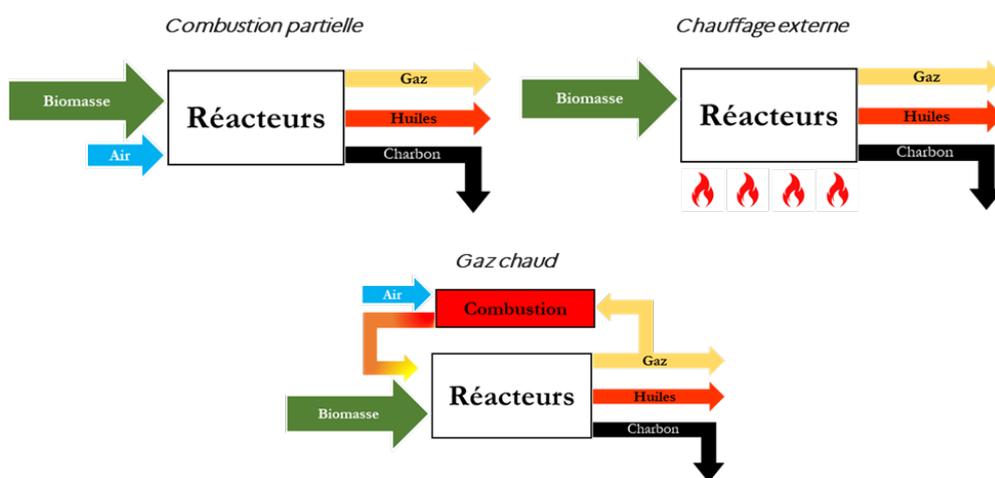


Figure 7 : Principes de production de biochars (Schenkel et al., 2005)

La Figure 8 présente les principaux procédés utilisés pour produire du biochar à l'échelle industrielle (kg/h à tonnes/jours). Les procédés « *Kiln* » sont des procédés artisanaux (meules de terre, terre cuite, acier) ou semi-artisanaux permettant de produire du charbon de bois à faibles coûts pour un investissement très faible. Ces procédés ne permettent cependant pas une maîtrise très avancée des conditions de pyrolyse et sont le plus souvent limités en capacité de production.

Les procédés « *Retort* » sont des procédés plus importants en termes de capacité de production et taille d'installation. Il s'agit de procédés industriels (*i.e.* lit circulant type Lambiotte) qui ont l'avantage de

pouvoir valoriser tous les produits (biochar, biohuile et gaz) avec une capacité importante (environ 60 kT bois/an). Ces systèmes nécessitent un chauffage extérieur ou une réutilisation des gaz produits. Ils ont l'inconvénient de présenter un fort investissement et des coûts opérationnels élevés. Ce type de procédé est fixe et ne peut pas être déplacé, d'où une nécessaire gestion de la ressource biomasse pour assurer la pérennité de l'installation.

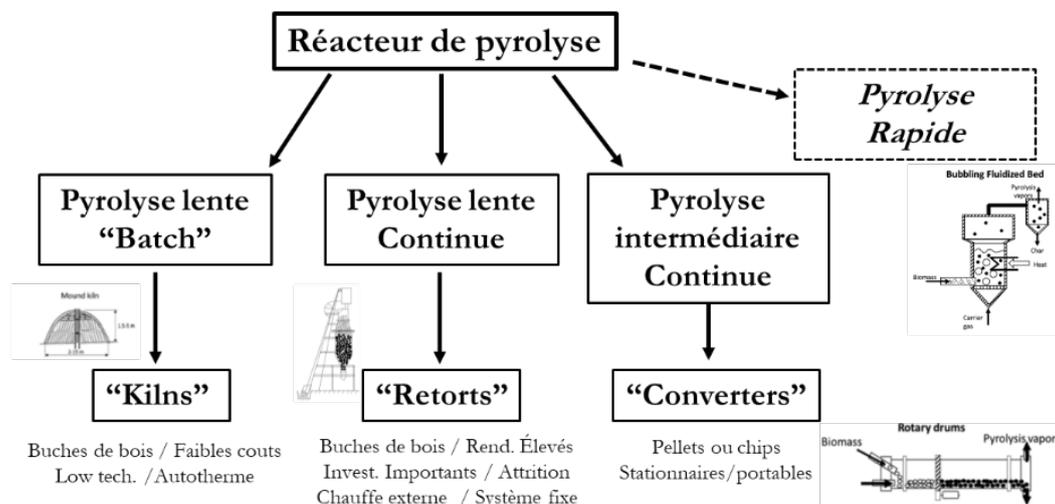


Figure 8 : Principaux procédés de pyrolyse pour la production de biochars (Garcia-Nunez et al., 2017)

Les systèmes de production « *converters* » sont des systèmes plus hétérogènes en termes de capacité de production (kg/h à tonnes/jours). Les réacteurs à vis (réacteurs « Auger ») ou les réacteurs à four tournant (*Rotary drum*) sont les plus développés à l'échelle pilote/industrielle. Les réacteurs Auger permettent de faire des pyrolyses lentes et rapides avec une bonne maîtrise des temps de séjours des solides. Ils permettent aussi la valorisation des co-produits (condensation des biohuiles, réutilisation des gaz de pyrolyse). Ils ont l'inconvénients de présenter des limitations par rapport au transfert de chaleur, ce qui limite leur efficacité pour des tailles élevées. Les réacteurs à pyrolyse rapide (i.e. lits fluidisés) ne sont pas très utilisés pour la production de biochar car leur utilisation est plutôt dédiée à la production de biohuiles. En effet, le rendement de biochar en pyrolyse rapide est plus faible qu'en pyrolyse lente. Cependant, ils peuvent présenter certains avantages : procédés continus, bonne maîtrise des transferts de chaleur (i.e. *fluidisation*), valorisation de tous les produits de pyrolyse.

2.7. Exemples de technologies existantes

2.7.1. Liste des systèmes classiques

D'après les travaux de Paul Iwunze (Iwunze, 2021), les différents systèmes classiques de pyrolyse sont :

- Réacteur à lit fluidisé
- Réacteur de pyrolyse à cône rotatif
- Réacteur de pyrolyse ablatif
- Réacteur de pyrolyse à vis
- Pyrolyse à vide
- Pyrolyse à plasma
- Pyrolyse à four tournant
- Pyrolyse en sel fondu
- Pyrolyse à flux forcé
- Pyrolyse par micro-onde
- Hydro-pyrolyse
- Pyrolyse mobile

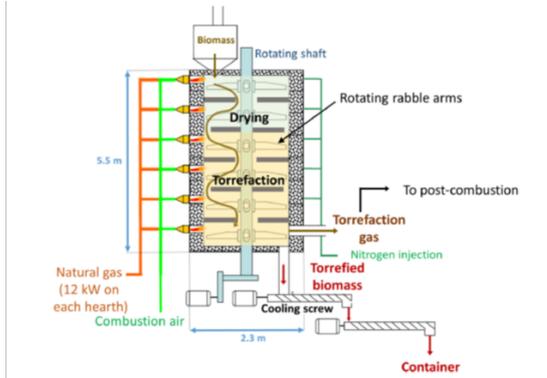
Hormis la production de charbon de bois, la majorité des technologies développées associent une gazéification à la pyrolyse pour la production d'énergie. L'auteur décrit chaque technologie dans son recueil et en présente les avantages (Tableau 1).

Tableau 1: Description des technologies courantes de pyrolyse

Techno.	Description	Avantages	Inconvénients	Installations
Lit fluidisé bouillonnant	Transfert de chaleur élevé avec du sable Temps de séjour de la biomasse contrôlé par des gaz de fluidisation Rendement biohuileux : 70-75 %	Bio-huile de haute qualité Conception et fonctionnement simple Contrôle précis de la température	Petites particules de biomasse (2-3 mm) Sources de chaleur externes	Dynamotive (Canada), Metso, VTT (Finlande), Unicamp, Alten* (Italie), THEE (Etats-Unis)
À lit fluidisé circulant	Mélange du lit avec la matière Le lit est transporté en même temps que la matière, et recirculé à l'aide d'un cyclone.	Technologie mature Bon contrôle de la température Accepte de grandes tailles de particules	Peu susceptible de convenir à grande échelle Hydrodynamique complexe, le char est plus fin	Ensyn
À lit fluidisé avec giclage	Lit fluidisé de forme conique	Transfert de masse et de chaleur élevé	Conception complexe Mise à l'échelle difficile	Ikerlan IK4
Cône Rotatif	Sable préchauffé en cône rotatif	Système compact Pas besoin de gaz de fluidisation Usure moindre à long terme	Processus complexe Taille de particules limitée	BTG (Pays-Bas)
Ablatif	Transfert de chaleur par contact direct de particules de biomasse avec la paroi du réacteur, avec une pression appliquée par la force mécanique ou centrifuge ; Formation de film liquide avec des produits de pyrolyse, puis évaporation Rendement biohuileux = 60-75%	Grande taille de particules Pas besoin de fluidiser le gaz Température modérée	Processus complexe, coûteux, limité par la puissance thermique délivrée (consommation d'énergie), Vitesse de réaction complexe Mise à l'échelle difficile	Aston (Angleterre) Pytec (Allemagne) CNRS Nancy (France) NREL (Etats-Unis)*
Sous vide	Biomasse déplacée par gravité et par traînée rotative à travers la pyrolyse multicellulaire (200-400°C) Décomposition thermique de la biomasse induite par la dépression Bio-rendement = 35-40% (450°C, 15kPa)	Grande taille de particules Pas besoin de fluidiser le gaz Aucune particule dans la biohuile Température de fonctionnement faible Condensation moins difficile du produit liquide	Processus lent Temps de séjour du solide très long Equipement très volumineux Faible taux de transfert de chaleur et de masse Génère plus d'eau, moins d'huile Coût élevé Mise à l'échelle difficile	Pyrovac, Université de Laval (Canada)
À vis	Sable chaud et biomasse mélangés et déplacés par une vis sans fin	Technologie compacte et mobile Réduction des coûts de transport/stockage Pas besoin de gaz de fluidisation Température de fonctionnement plus basse	Pièces mobiles dans la zone chaude, Le transfert de chaleur à grande échelle ne convient pas Faible transfert de chaleur	Pyroformer™, WGT (Angleterre), Biogreen (France), Bioliq (Allemagne), Thide (Japon), ABRI Tech (Canada)
À plasma	Décomposition à température très élevée générée par une torche à plasma	Facile à contrôler Haute densité d'énergie Transfert de chaleur élevé Haute température	Consommation électrique élevée Coûts d'exploitation élevés Petite taille de particules requise	
Four tournant	La rotation lente d'un four incliné	Capacité à être extrêmement polyvalent pour le traitement des systèmes hautement hétérogènes Un bon mélange de matière hétérogène Très bon chauffage de la matière première Flexibilité du temps de séjour		Waste Gen Pit-Pyroflam

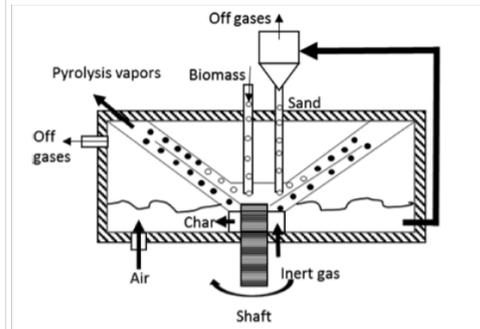
Techno.	Description	Avantages	Inconvénients	Installations
		Ne nécessite pas de prétraitement important Entretien simple et fiabilité élevée		

*abandonné



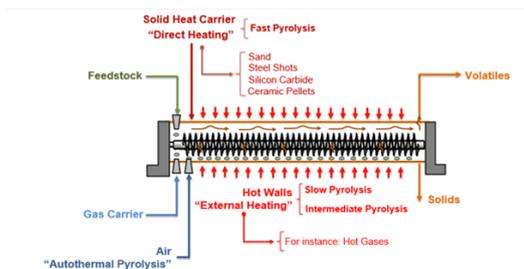
Four Herreshoff (HMF)

Lacombe. E., 2024



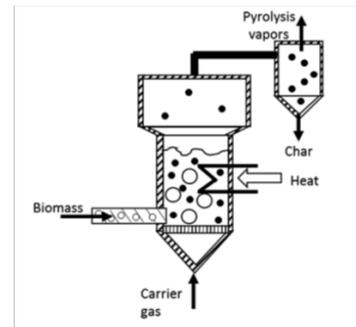
Cône rotatif

Garcia-nunez. J. A., 2017



Pyrolyseur à vis ("Auger reactor")

Campuzano. F., 2019



Lit fluidisé

Garcia-nunez. J. A., 2017

Figure 9 : Les réacteurs classiques de pyrolyse

Les principaux fournisseurs de technologie de production de biochars (principalement en Europe) sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principaux fournisseurs de technologies de production de biochars

Producteur de techno.	Technologie	Zone géographique	Capacité prod. BC	Température
Pyreg	Réacteur Auger	Dorth (Allemagne)	300 – 3600 t/an	500 - 750°C
Abritech Inc.	Réacteur Auger	Namur (Canada)	0,15 – 1 t/jr	
Pyroformer (EBRI Aston University)	Réacteur Auger	Birmingham (Royaume-Uni)	5 kg/h	400 – 500°C
Biogreen (ETIA)	Réacteur Auger	Compiègne (France)	1,25 t/h	400 – 800°C
Bioliq	Réacteur Auger	Karlsruhe (Allemagne)	15 kg/h	500°C

Producteur de techno.	Technologie	Zone géographique	Capacité prod. BC	Température
John Cockerill	Four multi-étage	Seraing (Belgique)	8 t/h	
Beston	Four rotatif	Chine*	1 – 10 t/h	

*Pas de fournisseur européen identifié

La Figure 9 et le Tableau 2 présentent les principaux producteurs de charbons/biochars en France. Les technologies utilisées sont assez variées (four tournant, réacteur Auger, lit fixe continu, four batch). En termes de quantité de production, les fours batch présentent la plus grande quantité mais sont plutôt dédiés à la production de charbons de bois (environ 100kt/an d'après les informations recueillies). La production de biochar est plutôt effectuée à l'aide de pyrolyseurs « intermédiaires » (réacteur Auger ou four tournant).

Tableau 3 : Liste des principaux producteurs de charbons de bois et de biochar en France (Mars-2024)

Producteur de biochar	Technologie	Zone géographique	Caractéristiques	Intrants / applications
Terra Fertilis	Vis chauffée EP n°20305048.9-1101	Caen (Normandie)	400 – 600°C, matériaux poreux (> 420m ² /g)	Amendements de sols
Demio	Four tournant	Avranches (Normandie)	240 kg/h de biochar, 1200 t/an biohuiles	Bois, connexes de scieries
ETIA technologies	Réacteur Auger	Compiègne (Oise)	400 – 800°C, 1,25 t/h	
Bordet	Lit fixe continu SIFIC	Leuglay (Côte d'Or)	Carbone fixe > 90%	Bois durs, charbons de bois barbecue, charbon actif, biochar
Charwood (Energy+)	Gazéifieur Spanner	Saint-Nolff (Morbihan)		Bois ou déchets
Gazotech	Gazogènes ANKUR, pilote Ariane	Nantes (Loire-Atlantique)	20 - 670 kg/h	Marc de raisin, écorces
Carbonex (Groupe Soler)	Techno. Four Carbonex, WO 2009/147346	Lacatau (Gironde), Gyé-sur-Seine (Aube)	50 000 t/an de carbone renouvelable	Charbon de bois barbecue, biochar
Carbo France	Fours batch	Montiers-sur-Saulx (Meuse)	30 000 t/an charbon de bois	Connexes de transf. bois et bois de trituration, charbon de bois barbecue
Soccem	Fours batch CML	St Ulphace (Sarthe)	1 300 t/an	Feuillus et résineux
Rousseau	Fours batch	Dussac (Dordogne)		Charbon de bois

Producteur de biochar	Technologie	Zone géographique	Caractéristiques	Intrants / applications
Haffner Energy	Gazéifieur Hynoca	Strasbourg (Alsace)	500°C	

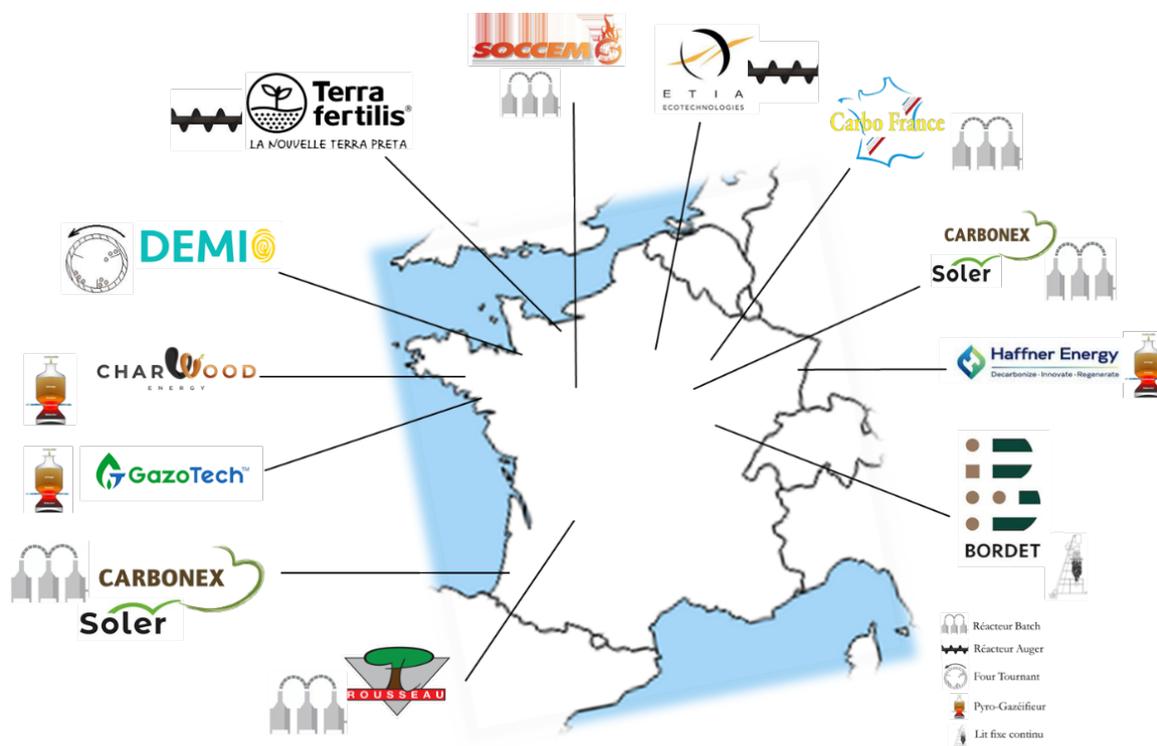


Figure 10 : Cartographie des producteurs de charbons de bois et de biochars en France (Mars-2024)

Les principaux fournisseurs de technologies proposés en France en 2024 sont présentés ci-dessous (non exhaustif).

2.7.2. Procédé SYNTHANE©

Le procédé SYNTHANE® a été mis en œuvre par la société ETIA en lien avec GRTgaz. Il s'agit d'une technologie qui combine les procédés de pyrolyse à haute température, d'épuration des gaz et de méthanation. La première phase de test, lancée en 2022, a permis d'analyser le gaz produit à partir de divers résidus solides tels que de la biomasse forestière, des plastiques non recyclables et des combustibles solides issus d'ordures ménagères. La nouveauté du procédé SYNTHANE® réside dans le couplage de deux technologies complémentaires : la pyrolyse et la méthanation, pour produire un gaz renouvelable et bas carbone de qualité injectable dans les réseaux de gaz en France.

Le couplage et l'instrumentation de l'installation de tests sont aujourd'hui finalisés. Le système est composé d'une installation de pyrolyse haute température « Biogreen® » ("Procédé Biogreen," 2024) éprouvée depuis plusieurs années par la société ETIA, qui permet de chauffer en continu les intrants en absence d'oxygène pour en décomposer les molécules gazeuses. Cette installation est complétée par un dispositif d'épuration et une unité de méthanation catalytique pour maximiser la quantité de méthane injectable (Figure 11).

Le procédé de pyrolyse Biogreen® est composé d'un convoyeur à vis chauffé électriquement (Spirajoule®), qui est conçu pour un traitement thermique avancé à des températures allant jusqu'à 800°C (Figure 12). Le temps de séjour d'un matériau à l'intérieur du réacteur est régulé par la vitesse de la rotation de la vis. La configuration de l'équipement, garantit une qualité uniforme du produit obtenu provenant du traitement. Le rendement énergétique est de 85 %.

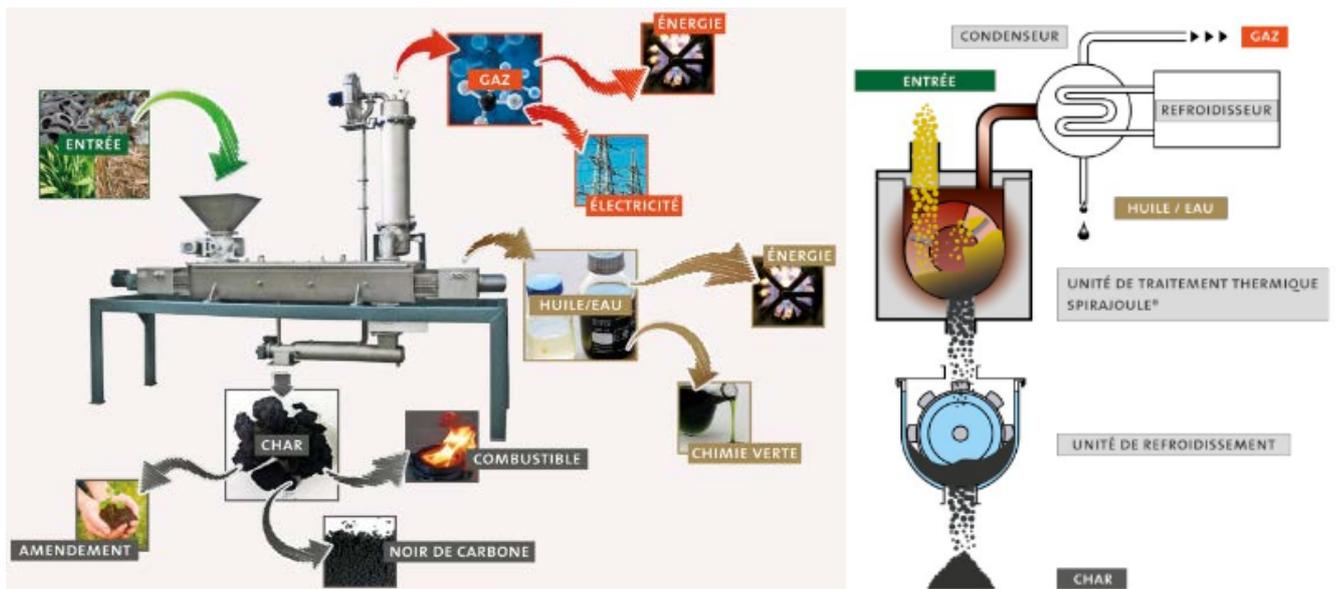


Figure 11 : Schéma de fonctionnement du pyrolyseur Biogreen®



Figure 12 : Schéma de fonctionnement de la vis chauffée Spirajoule®

2.7.3. LRCB Développement

LRCB Développement est une marque de la société COGEBIO spécialisée dans la production de charbon de bois. Au début des années 1990, les contraintes environnementales ont poussé les producteurs de charbon de bois à rechercher des modes de production plus respectueux de l'environnement. Christian Bedrossian, dirigeant d'une chaudronnerie, et Louis Rousseau, expert en génie thermique, ont été à l'origine du concept de carbonisation propre CML. C'est ainsi que la première unité a été implantée dans l'Ain en 1993. Le développement de cette technologie a été effectué en collaboration avec un producteur de charbon de bois et le CIRAD (Centre de Coopération Internationale de Recherche Agronomique pour le Développement).

L'unité de carbonisation CML est un ensemble homogène comprenant 12 fours de production couplés à un système de dépollution par incinération.

Le charbon de bois est fabriqué dans des fours cylindriques équipés d'un couvercle en partie supérieure et d'une trappe de vidange en fond de four. Le réglage de l'admission d'air se fait par clapets manuels situés sur le fond et la périphérie inférieure du four. Un système informatique développé par le CIRAD, permet d'une part le suivi en continu de la carbonisation, et d'autre part la gestion de la production.

Le remplissage s'effectue par le haut du four à l'aide d'un chariot élévateur équipé d'un godet. La vidange se fait à froid par la trappe inférieure. Le système de dépollution comprend un incinérateur et des carneaux. Les fumées, captées en partie supérieure du corps des fours, sont amenées au foyer de l'incinérateur par l'intermédiaire de gaines métalliques (une par four) puis des carneaux. Cette contrainte environnementale peut se transformer en opportunité puisque l'on peut utiliser la chaleur ainsi produite, soit directement pour du séchage, soit en la transformant pour produire de l'électricité.

Sous chaque four, une goulotte de défournement permet d'acheminer le charbon de bois directement dans des étouffoirs. Les étouffoirs se déplacent au fond d'une fosse située entre les 2 lignes de fours grâce à un chariot sur rail. Ils sont sortis de la fosse à l'aide d'un lève container implanté en extrémité de fosse. L'installation est prévue avec un ensemble de charpentes et passerelles permettant l'accès à tous les niveaux de l'installation.

La technologie CML permet de carboniser tous les bois, feuillus comme résineux. Les performances en carbonisation (rendement et productivité) sont directement liées à la qualité et aux caractéristiques de la matière première (dimensions, taux d'humidité, propreté, ...). Avec du bois dont le taux d'humidité n'excède pas 20 %, le cycle de production complet, chargement, carbonisation, refroidissement, déchargement est de 24 heures par four.

A titre indicatif, avec du chêne ou du hêtre dont le taux d'humidité est compris entre 20 et 25 %, la production journalière pour 12 fours est de 8 tonnes de charbon de bois commercialisable. En fonction de l'organisation mise en place, avec une unité de carbonisation CML, il est possible de produire plus de 2500 tonnes de charbon de bois par an à partir de 15 000 tonnes de bois.



Figure 13 : Unité de carbonisation en Chine constituée de 12 fours CML (Douard, 2012)

2.7.4. DEMIO

DEMIO est une start-up industrielle innovante spécialisée dans la production de biochar et d'huile de pyrolyse. En 2023, DEMIO atteint une coopération stratégique avec BESTON et devient l'agent exclusif du Beston Group en France, qui est un fournisseur et fabricant de solutions globales pour le traitement des déchets solides.

Grâce à des unités de pyrolyse, DEMIO valorise des résidus de bois et de biomasse du territoire pour les transformer en énergie et en amendement organique. Cette unité spécifique carbonise jusqu'à 1 tonne de connexes de scierie PEFC par heure, et produit 240 kg de biochar. Avec un séparateur d'huile électrostatique, le système génère 200 litres d'huile de pyrolyse de haute qualité. La fraction gazeuse est brûlée en autoconsommation pour une unité industrielle autonome à 90 %. L'installation peut produire 1400 tonnes de biochar et 1200 tonnes d'huile par an.

Les intrants sont du bois, des connexes de scierie standardisées avec un fournisseur spécialisé (bois A PEFC). La technologie a concrètement la capacité de traiter d'autres intrants sur des marchés moins tendus.



Figure 14 : L'unité de pyrolyse DEMIO

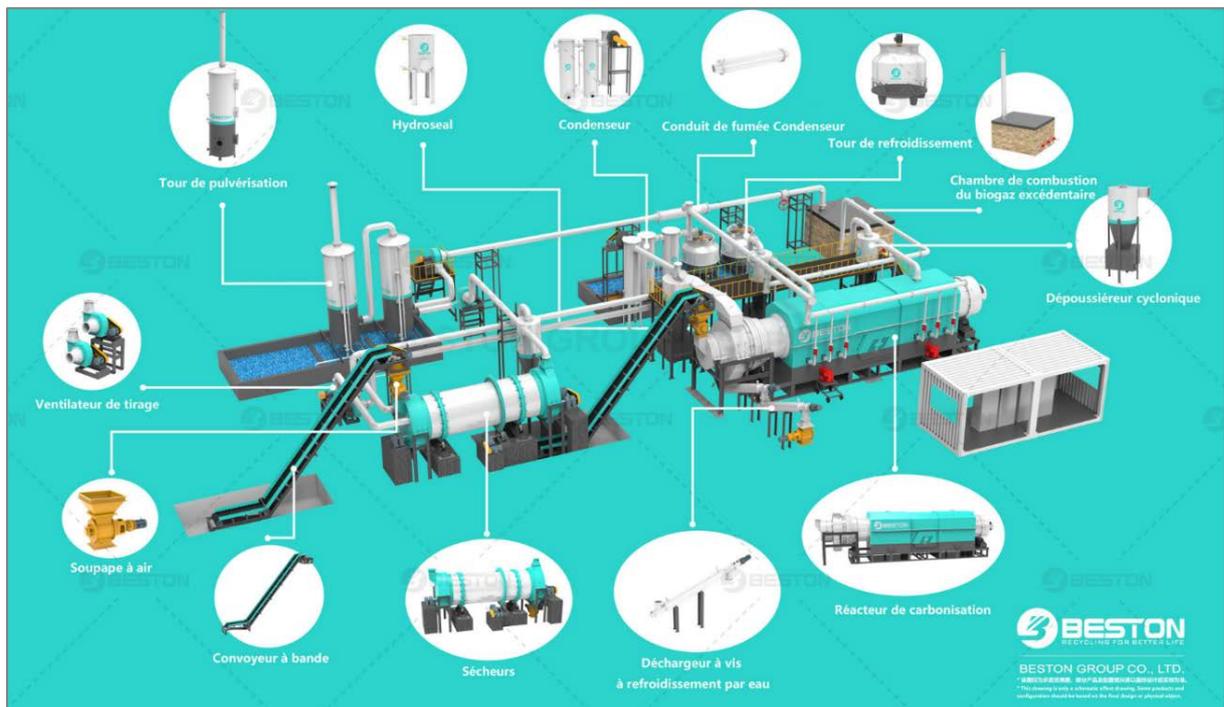


Figure 15 : Plaquette commerciale de l'unité de pyrolyse DEMIO

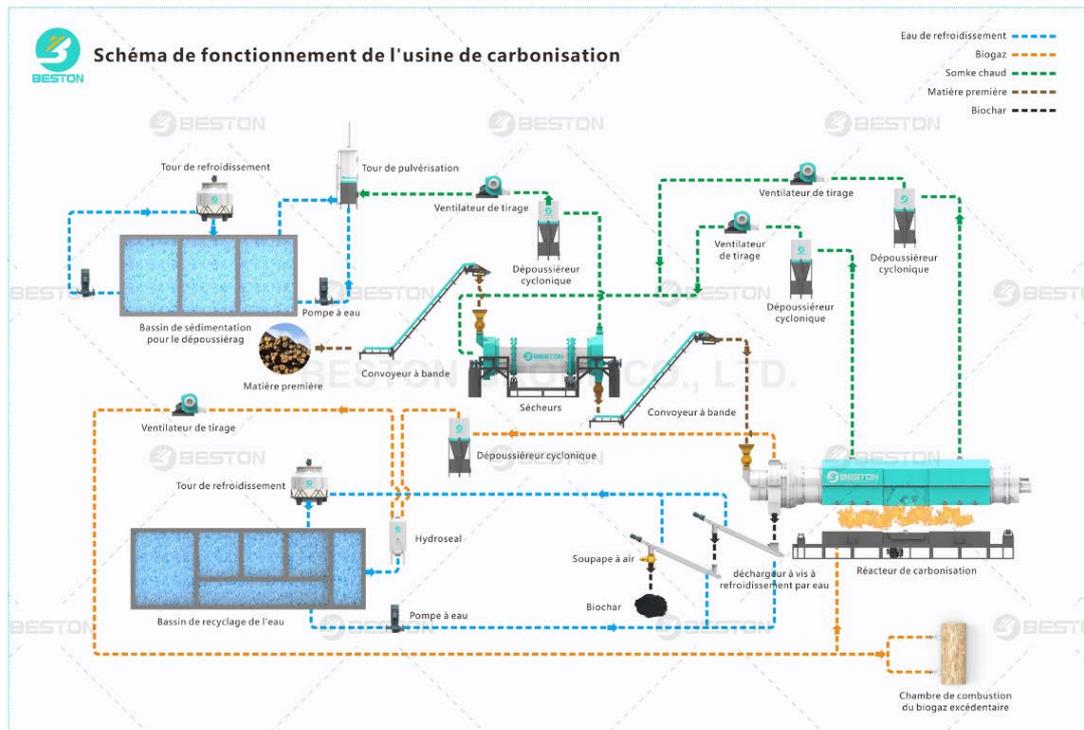


Figure 16 : Schéma de l'unité de pyrolyse DEMIO

Tableau 4 : Gamme de réacteurs DEMIO

	BST-J12	BST-J18	BST-J40	BST-05 Pro	BST-10	BST-30	BST-50
Type	Batch	Batch	Batch	Continu	Continu	Continu	Continu
Capacité (m ³ /batch ou h)	12	18	40	0,3 à 0,5	2 à 4	7 à 9	10 à 15
Taille réacteur Dxl (mm)	1 900 x 4 500	1 900 x 6 600	2 800 x 7 100	830 x 5 500	1 300 x 14 051	1 700 x 14 180	2 000 x 14 260
Emprise au sol LxlxH (m)	9 x 6 x 6	12 x 6 x 7	15 x 18 x 7	10 x 8 x 3,9	29 x 15 x 5	30 x 15 x 8	35 x 18 x 9
Masse (T)	18	22	34	15	35	35	49
Conso E (kW/h)	11,0	13,5	25,0	31,0	34,7	61,5	116,0
Exigence matière	nc	nc	nc	<20 mm, >85% MS	<20 mm, >85% MS	<20 mm, >85% MS	<20 mm, >85% MS
Structure	Rotation horizontale	Rotation horizontale	Rotation horizontale	Four simple double cartouche	Double fournaise double cartouche	Double fournaise double cartouche	Double fournaise double cartouche
Rotation max (rpm)	2	2	2	9	9	9	9
Contrôle	Manuel	Manuel	Manuel	Automatique	Automatique	Automatique	Automatique
Matériau réacteur	Q245R	Q245R	Q245R	Q245R	Q245 + 310S	Q245 + 310S	Q245 + 310S
Pression	Micropression négative	Micropression négative	Micropression négative	Micropression négative	Micropression négative	Micropression négative	Micropression négative
Matériau de chauffage	Tous	Tous	Tous	Tous	Tous	Tous	Tous
Méthode chauffage	Direct	Direct	Direct	Direct	Direct	Direct	Direct
Nuisance sonore (dB)	<80	<80	<80	<80	<80	<80	<80
Condenseur	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau	Eau
Méthode rotation	Engrenage externe	Engrenage externe	Engrenage externe	Engrenage externe	Engrenage externe	Engrenage externe	Engrenage externe

2.7.5. Haffner Energy

Le procédé Hynoca (*Hydrogen NO Carbon*), développé par la société Haffner Energy, est un procédé industriel de production d'hydrogène par thermolyse de biomasse (procédé proche de la pyrogazéification).

Le principe de base de la technologie (Figure 17) consiste à chauffer de la biomasse (végétaux, fumiers, ou d'autres déchets organiques) à une température de 500°C (thermolyse), ce qui permet de dissocier un flux gazeux et un flux solide (gazéification de la biomasse). Le procédé produit du *biochar* (flux solide) dont le rendement atteint 20 % de la masse totale. Le flux gazeux quant à lui est conduit dans un second réacteur et à nouveau chauffé à une température supérieure à 1 000°C (vapocraquage) pour produire un *syngaz* (gaz de synthèse) particulièrement riche sur le plan énergétique. Le gaz obtenu, composé de molécules élémentaires, va être purifié pour obtenir finalement de l'*hydrogène*, utilisable pour la mobilité ou l'industrie.

Hynoca permet ainsi de produire soit de l'hydrogène, soit de l'hypergaz, un gaz précurseur de l'hydrogène qui remplace avantageusement le gaz naturel. Les process mis en œuvre sont autonomes, ne demandent pas de raccordement électrique puissant, et peuvent tourner sans présence humaine permanente pour produire entre 360 kg/j et 30 t/j d'hydrogène, soit quasiment l'équivalent d'un électrolyseur de 200 MW. Ce gaz serait non seulement renouvelable, mais en plus respectueux de l'environnement : le biochar captant 16 kg de CO_{2eq} par kg d'hydrogène produit, l'ensemble capterait finalement 12 kg de carbone par kg d'hydrogène produit (données issues d'une ACV).

Le module Hynoca (environ 16 m de long) est constitué de trois conteneurs et d'une unité de purification, ce qui permet d'avoir un produit standardisé et d'offrir une implantation flexible des installations, pouvant potentiellement trouver place dans un environnement urbain. Chaque module produit entre 15 et 30 kg/h d'hydrogène vert, soit l'équivalent d'un électrolyseur de 1,2 à 2,4 MWh avec un facteur de charge de 5 000 heures par an. Ils sont en outre capables de produire en continu (soit plus de 8 000 heures par an), et à un prix très compétitif, entre 1,5 et 3 euros par kilo d'hydrogène - équivalent à celui de l'hydrogène "gris" produit par vaporeformage (le méthane est chauffé entre 700 et 1.100°C avec de la

vapeur, processus rejetant 12kg CO₂ dans l'atmosphère par kg d'hydrogène produit, quand la thermolyse de la biomasse se fait à 500°C) par des acteurs comme Air Liquide, et utilisé aujourd'hui par l'industrie.

Dans le cadre du projet R-Hynoca, il est prévu de coupler le procédé à une station de recharge localisée à Strasbourg. L'installation permettra de produire de l'hydrogène vert, neutre en carbone, à partir de la biomasse locale (solution Haffner). Il sera valorisé en tant que carburant propre pour alimenter des modes de transport à hydrogène, et en tant que ressource pour l'industrie.

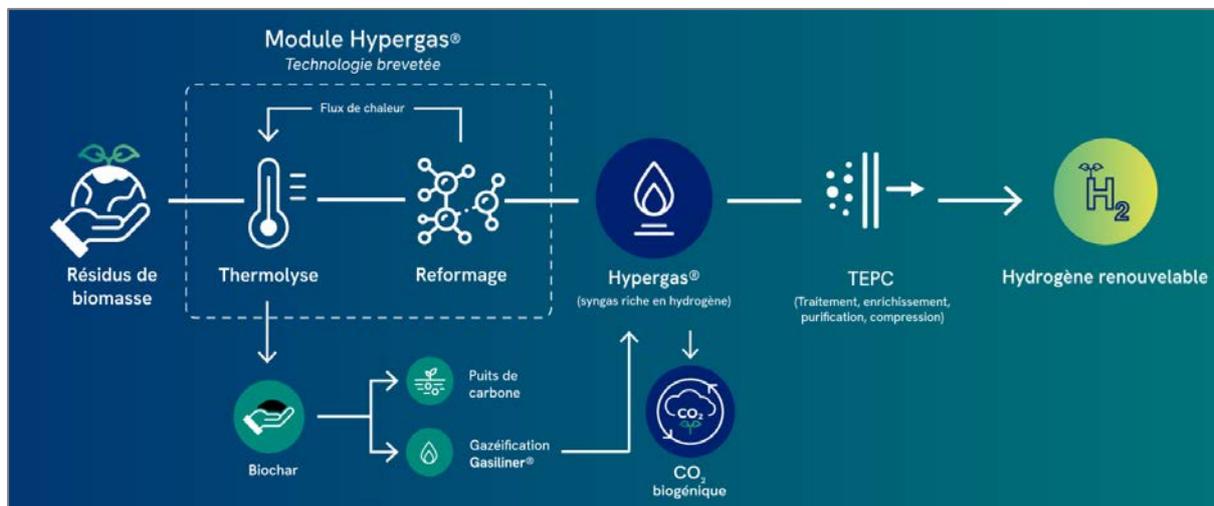


Figure 17 : Processus simplifié de production d'hydrogène renouvelable par HAFFNER Energy

2.7.6. Pyrobio

Pyrobio est un procédé de traitement thermique et de valorisation énergétique des biodéchets et de boues organiques par pyrogazéification rapide. Il a été développé grâce aux financements de deux projets : Pyrobio Energy+, dans le cadre du pôle de compétitivité IAR à partir de 2006 et dans le cadre du projet européen LIFE+ PYROBIO en 2010 et 2011.

Finaxo, le porteur de la technologie, a reçu l'autorisation de tester un prototype de 250 kg/h de capacité en grandeur nature sur le site de la station d'épuration de la ville de Fismes dans la Marne. Cette option « produit » a été étudiée dans le cadre du projet LIFE+ PYROBIO qui visait particulièrement la valorisation énergétique des boues des stations d'épuration urbaines et industrielles.

Le procédé Pyrobio est une technologie de pyro-gazéification rapide de la biomasse. Il s'inscrit dans la catégorie des procédés de pyrolyse rapide avec maximisation de la fraction gaz produite et craquage. Ce type de régime de fonctionnement est atteint par utilisation d'un procédé original d'apport thermique direct dans la charge à pyrolyser par des billes d'acier chauffées. Elle permet un transfert rapide de la température et l'optimisation du potentiel énergétique. Autre avantage, la biomasse est complètement minéralisée et disponible sous forme pulvérulente ou granulée.

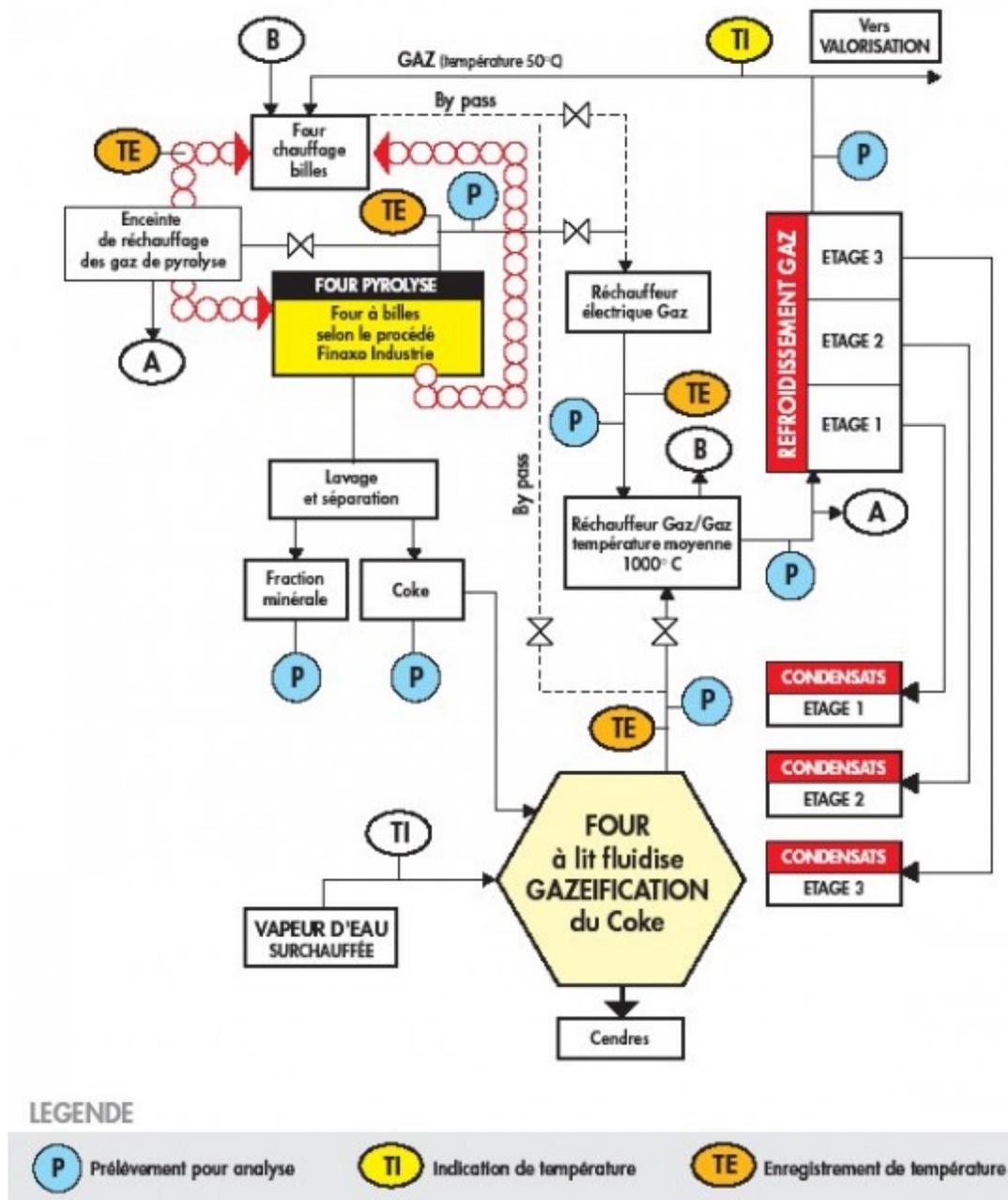


Figure 18 : Schéma du procédé PyroBio

2.7.7. Projet pilote de Seine Valenton

L'usine SIAAP Seine Valenton, dans le Val-de-Marne (94) a été conçue et est exploitée par le groupement John Cockerill – Sources. L'unité pilote permet notamment l'évaluation d'un procédé complexe de méthanisation et d'un réacteur de pyrolyse à haute température. Le digestat déshydraté et séché est traité dans un réacteur de pyrolyse à haute température, proche de 900°C. Depuis le haut du réacteur, le digestat est progressivement ramené vers le bas, par raclage mécanique. En cours de démarrage, les essais de fonctionnement sont prévus jusqu'à fin 2024.

Le traitement haute température est réalisé pour la production de chaleur, la valorisation des résidus solides n'a pas été envisagée.

2.8. Coûts de production du biochar en fonction des technologies

Les coûts de production des biochars peut être classés selon le type de pyrolyse (Tableau 5, d'après Qin et al., 2022)

Tableau 5 : Coûts moyens de production par type de pyrolyse (Qin et al., 2022)

Pyrolyse	Température	Temps de résidence	Rendements (% massique)	Coûts moyens de production (\$/tonne)
Lente	500 - 700°C	heures / jours	15 - 50	50-400
Rapide	500 – 1000°C	Secondes / heures	15 – 30	550
Micro-ondes	200 - 600°C	environ 30 minutes	25 – 35	650
Carbonisation hydrothermale	180 – 300°C	5 min – 12h	30 – 75	30 – 90
Carbonisation Flash	300 – 600°C	environ 30 minutes	30 – 50	-
Gazéification	700 – 900°C	10 – 20 secondes	5 – 10	380

2.9. Stockage du biochar

Tout matériau combustible en vrac est associé à un risque d'auto-échauffement et de combustion spontanée pendant son stockage et son transport. Le biochar pouvant continuer de réagir en présence d'oxygène notamment. Les réactions exothermiques résultantes peuvent entraîner une augmentation de la température et un emballement thermique pouvant conduire à une auto-inflammation (Kathrin Weber and Quicker, 2018). Des tests de propagation de flamme ont montré que les biochars (température de production entre 350 et 800 °C, matières premières variant du fumier au bois) présentent un risque d'inflammation (Classification ONU (United Nations, 2019).

L'auto-échauffement résulte, dans une certaine mesure, de la réactivité du matériau. Cette dernière dépend de la taille des particules, de la teneur en eau, de la température ambiante, de la disponibilité en oxygène et de la façon dont le matériel est stocké (mode de conditionnement). Une classification du potentiel d'auto-inflammation est très complexe, cependant plusieurs propriétés du biochar produit peuvent plus ou moins être responsables de sa réactivité lors du stockage. Le biochar est sujet à des inflammations spontanées en fonction de l'augmentation de la taille du stock et de la température ambiante (Dzonzi-Undi et al., 2014).

Une étude réalisée par l'Université d'Edinbourg (Dzonzi-Undi et al., 2014) a montré que pour des températures inférieures à 11°C, l'auto-échauffement est limité sur les échantillons de biochar étudiés, même pour des volumes de stockage élevés. Lorsque la température augmente jusqu'à 40°C, chaque plage de température est associée à un volume critique spécifique et ces volumes critiques diminuent avec l'augmentation de température. L'étude indique en outre qu'à toute température supérieure à 40°C, l'inflammation spontanée est inévitable. Par conséquent, il est recommandé que les températures de stockage des accumulations de biochar soient inférieures à 40°C, tout en observant que les accumulations stockées à une température supérieure à 11°C ont des volumes critiques spécifiques pour un écart de température. De plus, la mise en place de surveillance des gaz, de la température, inertage, limitation de la hauteur des tas et limitation de la durée de stockage sont fortement recommandées pour tout stockage et transport du biochar.

La teneur en matière volatile semble être un paramètre important à considérer. Les biochars avec une forte teneur en matière volatile semble être plus réactifs (Kathrin Weber and Quicker, 2018). Les fonctions de surface pouvant continuer à réagir et entraîner la formation de sites réactifs favorisant l'oxydation du biochar ou auto-échauffement par réactions exothermiques. L'inflammabilité semble être favorisée à court terme par chimisorption de l'oxygène sur radicaux libres carbonés. Après mise à l'air, cet effet semble diminuer de façon exponentielle en 20 minutes (extinction des radicaux libres).

Les vitesses de chauffage élevées, les temps de séjour courts et les impuretés des matières premières favorisent la formation de carbone sans radicaux pendant la pyrolyse. Les réactions exothermiques se déroulant pendant le stockage peuvent, dans une moindre mesure, entraîner une modification lente des propriétés de biochar (diminution de sa teneur en carbone fixe).

Une teneur en humidité faible permet de limiter la prolifération de micro-organismes qui peut contribuer à un auto-échauffement du biochar. Les biochars à forte porosité sont décrits comme plus réactifs (meilleure diffusion de l'oxygène) lors d'un stockage à atmosphère ambiante (Kathrin Weber and Quicker, 2018).

3. Identification des grandes typologies de biomasses

Les procédés de pyrolyse sont susceptibles d'être une réponse, parmi d'autres, aux enjeux de préservation des ressources fossiles, et dès lors que les intrants sont des biomasses (propres ou déchets), de contribuer à l'atteinte des objectifs en matière d'énergies renouvelables (chaleur, électricité, gaz dans les réseaux) (ATEE, 2022).

L'ambition du projet QUALICHAR est de s'intéresser à un large panel de types de biomasse d'origine végétale ou animale. En effet, le développement des technologies de séchage a permis d'élargir le spectre des biomasses habituellement étudiées pour des technologies telles que la pyrolyse, qui nécessite un taux d'humidité faible.

Le choix des biomasses étudiées dans le cadre de ce projet est lié aux enjeux environnementaux vis-à-vis de la génération de combustibles gazeux et liquides se substituant respectivement au gaz naturel et aux combustibles liquides issus du pétrole, et ainsi de la réduction de l'utilisation de ressources fossiles.

Les types de biomasses sélectionnés se distribuent dans deux grandes familles :

- Les biomasses dites lignocellulosiques, comprenant les produits issus du bois ainsi que les résidus de culture ;
- Les biomasses dites non-lignocellulosiques, qui intègrent les effluents d'élevage bruts ou transformés (digestats).

Par ailleurs, deux critères majeurs ont permis d'affiner la sélection des biomasses :

- La faisabilité du traitement par pyrolyse pour la production énergétique ;
- La production de biochars valorisables, notamment par un retour au sol.

3.1. Sélection des biomasses ligneuses

Le traitement par pyrolyse du bois est une réalité depuis très longtemps, notamment pour la production énergétique, c'est pourquoi le choix de biomasses ligneuses apparaît comme une évidence. Les essences testées dans ces travaux ont été principalement sélectionnées d'après les travaux de l'ADEME « Disponibilités forestières pour l'énergie et les matériaux à l'horizon 2035 » (Colin et al., 2016).

Les résultats de ces travaux montrent que les capacités de la forêt française permettent une augmentation importante de la récolte à l'horizon 2035, jusqu'à +20 Mm³/an hors menu bois (MB), tout en restant dans le cadre d'une gestion durable. Cette évolution de la récolte pourrait satisfaire une augmentation de la demande essentiellement pour le bois industrie et le bois-énergie potentiel (BIBE-P). Les graphiques de la Figure 19 illustrent la part des différentes catégories d'usages dans la disponibilité totale aérienne, pour la moyenne des essences feuillues et résineuses.

Ces résultats mettent en évidence la part très élevée des essences de feuillus pour un usage de bois-énergie avec un usage d'approximativement 50 % de la biomasse aérienne. La part valorisable des résineux pour un usage bois-énergie est estimée à 10 % de la biomasse aérienne.

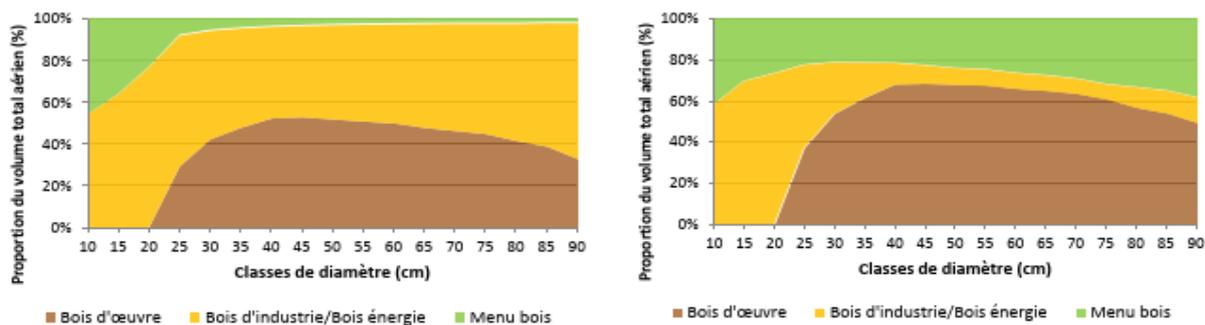


Figure 19 : Distribution moyenne des types d'usage des bois dans le volume total aérien pour les essences feuillues (gauche) et résineuses (droite)

Avec 785 Mm³ de bois sur pied, les chênes restent le premier groupe d'essences feuillues de la forêt française en 2035, devant le **hêtre** et ses 323 Mm³. La ressource résineuse est globalement plus mûre que la ressource feuillue. Les **sapins-épicéas** restent de loin le premier groupe d'essences résineuses en termes de stock résineux en France, avec 431 Mm³ en 2035 soit 45 % du total résineux. Les essences dont le capital sur pied progresse le plus vite sont le **douglas**, les autres **pins** dont le pin laricio et le pin noir (+43 %), et les autres résineux blancs (+25 %). Comme chez les feuillus, la part des essences résineuses traditionnelles se réduit progressivement au profit de nouvelles essences : **sapin pectiné**, **épicéa commun**, **pin maritime** et pin sylvestre représentent 70 % du stock résineux en 2035 avec le scénario de sylviculture constante.

A noter cependant que ces résultats représentent une moyenne nationale et que dans le cadre de futurs projets il faudra tenir compte des disparités régionales.

3.2. Critères de sélection des biomasses agricoles et de transformation

Le développement industriel de l'élevage s'est accompagné d'une production massive de déjections animales pouvant avoir un impact négatif sur les écosystèmes (apport de métaux lourds, dissémination de pathogènes ou de gènes de résistance aux antibiotiques, molécules phytopharmaceutiques, eutrophisation des écosystèmes aquatiques, etc.).

Les méthodes d'élimination traditionnelles, y compris le compostage et la digestion anaérobie, sont parfois difficiles à mettre en œuvre sur un territoire et ne permettent pas toujours de valoriser les flux localement, en raison notamment d'exportations d'effluents (en lien avec les zones vulnérables définies par la Directive nitrates). D'autres filières de traitement pour ces substrats sont envisageables mais sont cependant soumis à des contextes réglementaires et environnementaux spécifiques. La conversion du fumier animal en bioénergie par pyrolyse pourrait être l'une des méthodes alternatives pour la gestion de ce type de substrats. Cette technique permet à la fois l'hygiénisation et la transformation de certains lots en un produit valorisable par un retour au sol, tout en favorisant l'immobilisation des métaux lourds (Su et al., 2022).

Dans le cadre du projet QUALICHAR, le choix des effluents animaux bruts s'est porté essentiellement sur les produits les plus secs, prenant en considération la consommation énergétique nécessaire au séchage qui impacte les gains potentiels liés à la pyrolyse. Par conséquent, les effluents retenus sont :

- **Les fientes de volailles.** La production nationale de déjections issues de l'aviiculture est estimée à environ 2,5 millions de tonnes de fumiers par an, auxquels s'ajoutent 0,6 million de tonnes de fientes pures par an, et 2,5 millions de tonnes de lisier par an, soit au total 5,6 MT/an (Aubert et al., 2013)
- **Les fumiers bovins.** Les quantités de fumiers bovins produites en France sont estimées à environ 87 millions de tonnes de fumier brut par an (de très compact à mou).

En complément, les digestats de méthanisation ont également été étudiés dans le cadre de ce projet. En effet, le fort développement de la méthanisation en France et son intégration dans la gestion territoriale des biomasses agricoles et des biodéchets, en fait un substrat en progression constante en termes de quantités disponibles. Toutefois, l'utilisation de ces matières peut être confrontée aux mêmes problématiques réglementaires que les effluents bruts. Au 30 juin 2023, étaient dénombrés 1 636 unités de méthanisation, dont 590 en injection, 1 046 en cogénération. Ce nombre tend à augmenter puisqu'au 31 décembre 2023, les unités à injection étaient au nombre de 652 et GrDF prévoit le raccordement de 580 projets dans un futur proche ("GRDF - Projet Méthanisation | La dynamique du marché," 2024).

Dans le cadre de ce projet, seules les phases solides de digestats ont pu être évaluées par pyrolyse. Des essais de carbonisation hydrothermale sur digestat bruts ont été effectués, mais les résultats obtenus étaient bien trop différents des biochars de pyrolyse pour être intégrés de façon cohérente dans le présent rapport.

A ce jour, le gisement total en termes de digestats n'est pas précisément connu. La recherche d'information se poursuit, notamment auprès des acteurs du secteur tels que les Agriculteurs Méthaniseurs de France (AMF), Engie ou encore Total Energie, afin de récolter ces informations.

Pour finir cette sélection, nous avons décidé d'intégrer aux lots de biomasses étudiées, un résidu de culture solide : **les rafles de maïs**. Aujourd'hui, il n'existe pas encore de filière bien construite de valorisation des rafles de maïs. Elles sont majoritairement introduites en combustion, davantage dans un but d'élimination que dans un but de valorisation réelle. L'intégration des rafles de maïs dans l'étude permettra de fournir les informations nécessaires pour une valorisation alternative dans le cadre de la pyrolyse, en évaluant son potentiel en termes de production énergétique, valorisation des huiles de pyrolyse et du biochar.

Les biomasses retenues pour un traitement par pyrolyse dans le cadre de ce projet sont les suivantes :

- Pour les biomasses ligneuses : **Chêne, Hêtre** (feuillus) ; **Douglas, Sapin, Épicéa** (résineux).
- Pour les biomasses agricoles et de transformation : **Fientes de volaille, fumier bovin** (effluents animaux bruts), **digestat solide, rafles de maïs** (résidus de culture).

3.3. Panel des biomasses sélectionnées

Dans le cadre de ce projet, différents gisements de biomasses valorisables par traitement thermique selon la technologie de la pyrolyse ont été identifiés en France. Les différentes biomasses sélectionnées sont résumées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Typologie et origine des biomasses sélectionnées pour le projet QUALICHAR

Typologie	Biomasse	Collecteur	Origine	Dénomination dans le rapport
Biomasse ligneuse	Chêne	LRGP	Bourgogne	Chêne
Biomasse ligneuse	Douglas	LRGP	Bourgogne	Douglas
Biomasse ligneuse	Hêtre	LRGP	Lorraine	Hêtre
Biomasse ligneuse	Sapin pectine	LRGP	Lorraine	Sapin
Biomasse ligneuse	Epicéa	LRGP	Lorraine	Epicéa
Effluent d'élevage et déchets de cuisine et de table (DCT)	Digestat solide séchés	RITTMO	Méthanisation territoriale Grand Est	Digestat
Effluent d'élevage	Fientes de volaille	RITTMO	Elevage Bretagne	Fientes
Effluent d'élevage	Fumier bovin	RITTMO	Ferme Haut-Rhin	Fumier
Résidus de culture	Rafles de maïs	RITTMO	Alsace	Rafles

3.4. Caractérisation des biomasses

Ces différentes biomasses ont été caractérisées par les méthodes suivantes :

- Analyses élémentaires (C, H, O, N, S, minéraux) ;
- Analyses physicochimiques (humidité, fraction matière volatile, fraction carbone fixe, teneur en cendres et composition, PCI, PCS) ;
- Analyses agronomiques (MO, N-NO₃, K₂O, P₂O₅, CaO, MgO, Na₂O) ;
- Teneurs en ETM et composition de la MO.

Les biomasses ont été broyées à l'aide de deux broyeurs mécaniques, suivant deux étapes distinctes :

- Broyage à l'aide d'un broyeur à couteaux SM 300 RETSCH équipé d'une grille de 4 mm (particules récupérées entre 2 mm et 100 µm) ;
- Broyage à l'aide d'un broyeur à billes de type *pulverisette* pour obtenir de la poudre fine (<100 µm).

3.4.1. Analyses des éléments majeurs

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur les biomasses collectées sont présentés Tableau 7. Les pourcentages massiques de Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre et Oxygène ont été déterminés directement par analyse élémentaire (exprimés sur masse sèche). Les teneurs massiques en Oxygène ont également été calculées par différence, en tenant compte de la teneur en cendres (*daf = dry ash free*).

Les teneurs en CHNS des différentes biomasses sont cohérentes avec les valeurs observées dans la littérature :

- **Les biomasses lignocellulosiques** présentent des teneurs en azote (%N) et soufre (%S) très faibles comparées aux biomasses non-lignocellulosiques ;
- **Les effluents d'élevage** présentent une teneur en azote supérieure aux biomasses ligneuses. De plus, les teneurs en CHNS et O (%O *daf*, calculé sur masse sèche sans cendres) sont plus faibles pour ces biomasses car leur taux de cendres est plus important (Tableau 7).

Le bilan massique (somme de %C, %H, %N, %S et %O) calculé à partir des valeurs déterminées par analyses directes est compris entre 98 et 100 % pour les biomasses très pauvres en matières minérales, tandis que pour les biomasses riches en minéraux (rafles, fientes, fumiers, digestat), les bilans massiques sont plus hétérogènes et compris entre 90 et 110 %. En effet, la présence de matières inorganiques perturbe l'analyse élémentaire de l'oxygène par voie directe. Les ratios H/C et O/C indiqués sur le diagramme de Van Krevelen (Figure 20) permettent de classer les biomasses.

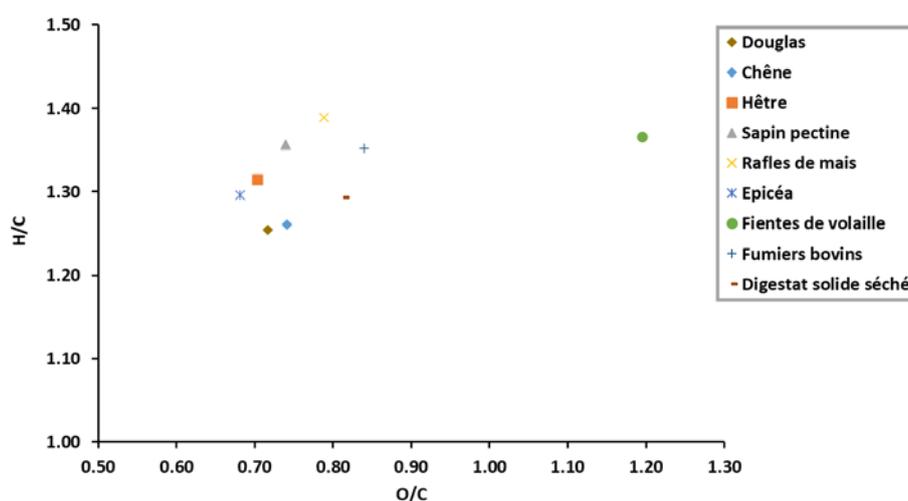


Figure 20 : Diagramme de Van Krevelen pour les biomasses étudiées

Les biomasses possèdent un rapport H/C moyen de 1,3 pour une répartition assez large en O/C (0,57 à 0,77). Les fientes de volailles présentent un rapport O/C de 1,20. Cette dispersion en O/C s'explique par des teneurs en minéraux importantes pour les biomasses non-lignocellulosiques (voir taux cendres Tableau 10).

Tableau 7 : Composition en éléments majeurs pour les biomasses sélectionnées en comparaison avec des bases de données publiques ("Phyllis2", 2024)

		% massique des éléments C,H,N,S et O des biomasses (masses sèches)						
Biomasse	Source	C (% MS)	N (% MS)	H (% MS)	S (% MS)	O (% MS)	Total* (% MS)	O daf (% MS)
Douglas	Analyse	48,4	0,0	5,1	0,1	46,3	100,6	45,7
	<i>BDD</i>	<i>52,0</i>	<i>0,1</i>	<i>6,3</i>	<i>0,0</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>41,6</i>
Chêne	Analyse	47,4	0,0	5,0	0,3	46,8	100,2	46,6
	<i>BDD</i>	<i>50,2</i>	<i>0,3</i>	<i>5,9</i>	<i>0,1</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>43,7</i>
Hêtre	Analyse	47,1	0,1	5,2	0,2	44,2	97,4	46,8
	<i>BDD</i>	<i>49,1</i>	<i>0,3</i>	<i>5,9</i>	<i>0,1</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>44,7</i>
Sapin pectine	Analyse	47,6	0,0	5,4	0,0	46,9	100,0	46,9
	<i>BDD</i>	<i>50,4</i>	<i>0,0</i>	<i>6,1</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>43,4</i>
Rafles de maïs	Analyse	40,0	0,9	4,6	0,6	42,0	91,2	50,8
	<i>BDD</i>	<i>47,2</i>	<i>0,6</i>	<i>6,1</i>	<i>0,1</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>46,4</i>
Epicéa	Analyse	48,6	0,1	5,3	0,0	44,2	99,0	45,1
	<i>BDD</i>	<i>49,2</i>	<i>0,1</i>	<i>5,9</i>	<i>0,0</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>44,7</i>
Fientes	Analyse	33,3	6,6	3,8	0,6	53,1	110,2	42,9
	<i>BDD</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Fumier bovin	Analyse	38,0	3,2	4,3	0,5	42,6	102,4	40,2
	<i>BDD</i>	<i>42,2</i>	<i>3,0</i>	<i>5,9</i>	<i>0,7</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>40,0</i>
Digestat solide	Analyse	39,6	3,1	4,3	0,6	42,9	103,2	39,7
	<i>BDD</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>

*Total = %C + %N + %H + %S + %O + %cendres (section 3.4.4); nd : non déterminé

3.4.2. Analyses par ICP-OES

Les teneurs en minéraux des biomasses ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (*Inductively coupled plasma optical emission* - ICP-OES). Les résultats des teneurs en éléments majoritaires (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, exprimés en % massique sur base sèche) pour chaque biomasse sont présentés dans le Tableau 8. La notation n.d (non déterminé) indique que les quantifications se situent sous la limite de détection (<ld) de l'appareil ICP-OES (précisées en annexe 1.2).

Tableau 8 : Composition en minéraux pour les biomasses sélectionnées (détermination par ICP-OES)

Élément (% MS)	Douglas	Chêne	Hêtre	Sapin pectine	Epicéa	Rafles de maïs
Si	nd	nd	nd	nd	nd	5,20
Al	nd	nd	nd	nd	nd	0,64
Fe	nd	nd	nd	nd	nd	0,39
Mn	nd	nd	nd	nd	0,02	0,00
Mg	nd	nd	0,02	nd	0,01	0,13
Ca	0,04	0,14	0,11	0,03	0,07	0,50
Na	nd	nd	nd	nd	nd	0,14
K	nd	0,07	0,11	0,02	0,09	0,89
Ti	nd	nd	nd	nd	nd	0,09
P	nd	nd	nd	nd	nd	0,15
% Total*	0,04	0,21	0,25	0,05	0,19	8,14
%Total XRF **	0,72	0,73	0,65	0,11	0,91	3,06

*Somme des minéraux analysés par ICP, **Déterminé par fluorescence des rayons-X, nd : non déterminé

Les biomasses non-lignocellulosiques (digestat, fientes et fumiers) non pas pu être analysées par ICP-OES, en raison du risque infectieux lors du protocole de préparation. La détermination des teneurs en ETM et en éléments fertilisants a été confiée à un laboratoire d'analyses et les valeurs sont présentées dans le Tableau 12.

3.4.3. Analyses par spectrométrie de fluorescence des rayons X

La composition et les teneurs en minéraux pour les biomasses sélectionnées ont été déterminées par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). Les teneurs sont exprimées en pourcentages massiques sur masse sèche (Tableau 9). Les biomasses lignocellulosiques provenant des forêts (chêne, douglas, épicéa, hêtre et Sapin) présentent des teneurs en minéraux faibles, tandis que les biomasses non-lignocellulosiques (digestat, fientes et fumiers) présentent une teneur en minéraux importante (respectivement 12,70 % ; 12,83 % ; 13,86 %). Les rafles quant à elles présentent une teneur totale en minéraux (sous leur forme oxyde) intermédiaire (3 % massique).

Tableau 9 : Composition en matières inorganiques des biomasses déterminée par XRF

Oxydes (% MS)	Douglas	Chêne	Hêtre	Sapin pectine	Epicéa	Rafles de maïs	Fientes de volailles	Fumier Bovin	Digestat solide
MgO	0,07	0,05	0,08	0,01	0,04	0,08	0,88	0,95	0,84
Al ₂ O ₃	0,06	0,03	0,03	0,01	0,06	0,19	0,39	0,43	0,26
SiO ₂	0,15	0,07	0,03	0,02	0,11	1,31	4,83	5,24	1,34
P ₂ O ₅	0,03	0,04	0,03	0,01	0,04	0,14	1,25	1,35	2,94
SO ₃	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,10	0,13	0,03	0,01	0,24	0,78	2,84	3,08	1,36
CaO	0,20	0,36	0,03	0,03	0,20	0,18	1,01	1,10	3,01
MnO ₂	0,11	0,04	0,03	0,00	0,09	0,00	0,05	0,01	0,05
Fe ₂ O ₃	0,00	0,02	0,03	0,00	0,02	0,11	0,12	0,13	0,54
ZrO ₂	0,00	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
ZnO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01
Na ₂ O	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,05	0,60	0,66	1,39
Cl	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,20	0,83	0,91	0,92
TiO ₂	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Br	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
SrO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Rb ₂ O	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
CuO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	0,72	0,73	0,65	0,11	0,91	3,06	12,83	13,86	12,70

3.4.4. Analyses physicochimiques par thermogravimétrie

L'analyse par thermogravimétrie permet de déterminer les taux d'humidité, de matière volatile et de carbone fixe des différentes biomasses analysées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Teneurs en humidité, matières volatiles, carbone fixe et en cendres pour les biomasses sélectionnées

Biomasse	Humidité (% MB)	Mat. Vol. (% MB)	Carb. Fix. (% MB)	Cendres (% MB)	PCI (kJ/g)
Chêne	6,4	79,8	13,1	0,7	16,3
Douglas	5,8	81,3	12,2	0,7	16,8
Hêtre	7,4	79,3	12,7	0,6	16,8
Sapin pectine	5,7	79,5	14,7	0,1	16,9
Rafles de maïs	7,4	73,9	15,8	2,8	14,0
Epicéa	8,1	77,2	13,9	0,8	17,4
Fientes de Volailles	12,1	63,3	13,3	11,3	9,3
Fumiers Bovins	9,8	63,2	14,5	12,5	12,8
Digestat solide	10,8	58,4	19,5	11,3	13,3

L'ensemble des biomasses analysées présentent un taux d'humidité faible, compris entre 5,7 % et 12,1 %. Les biomasses lignocellulosiques présentent un taux de matières volatiles élevées (75 %), à l'exception des rafles (73,9 %). Cette différence s'explique par la teneur en minéraux présents au sein des rafles (2,8 %). Les biomasses non-lignocellulosiques (fientes, fumiers et digestat) présentent des taux de cendres très importants (environ 12 %) et des taux de matières volatiles plus faibles que les biomasses lignocellulosiques (<65 %).

Le Pouvoir Calorifique Inférieur, ou PCI, est la quantité de chaleur maximale fournie par une unité de masse de combustible sec lorsque l'eau formée par la combustion demeure à l'état de vapeur. Autrement dit, le PCI se déduit du PCS par soustraction de l'énergie utile à la vaporisation de l'eau produite au cours de la combustion (Équation 1). Cette dernière a pour origine l'hydrogène contenu dans le bois (Deglise and Donnot, 2020).

$$\text{Équation 1 : } PCI \left(\frac{kJ}{g} \right) = 34,03 \times X_C + 121,64 \times X_H - 12,54 \times X_O$$

3.4.5. Analyses des constituants de la matière organique

La procédure expérimentale employée pour déterminer les teneurs en extractibles, cellulose, hémicelluloses et lignine est détaillée en annexe 1.5. Le Tableau 11 présente les résultats obtenus pour l'ensemble des biomasses lignocellulosiques.

Les biomasses lignocellulosiques analysées montrent des taux d'extractibles relativement élevés (entre 4,2 et 7,6 % massique sur base sèche). Les teneurs en cellulose sont comprises entre 40 et 52 % massique. Le protocole de détermination des teneurs en extractibles, cellulose, hémicelluloses et lignine a été appliqué aux biomasses non-lignocellulosiques, cependant la méthode n'a pas permis de mesurer des teneurs en composants pertinents. En effet, la méthode de dosage (procédure NREL/TP-510-42618, Sluiter et al., 2012) est apparue comme non adaptée à la composition des biomasses non-lignocellulosiques.

Tableau 11 : Analyse globale des biomasses lignocellulosiques

Biomasse	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicellulose (% MS)	Lignine (% MS)
Chêne	4,2	48,7	22,9	24,2
Douglas	4,2	41,0	35,4	19,4
Hêtre	2,9	43,3	33,9	19,9
Epicéa	5,8	52,4	21,7	20,1
Sapin pectine	7,6	49,1	21,3	22,0
Rafles de maïs	7,2	24,1	29,1	39,5

3.4.6. Analyse infra-rouge

Les spectres infra-rouge (IR) obtenus ont permis d'identifier les différents types de liaisons présentes dans les molécules organiques. Une analyse en composantes principales (ACP) a été appliquée aux données d'analyse IR dans la gamme spectrale des empreintes digitales de 900 à 1900 cm^{-1} . Les spectres IR sont présentés en annexe 1.6. L'analyse multivariée montre sur les deux composantes principales (93% de la variance) que les spectres IR des biomasses lignocellulosiques sont similaires et non-discriminants entre les origines/provenance (Figure 21). Concernant les biomasses non-lignocellulosiques (digestat, fumier et fientes), l'ACP montre une distinction nette des fonctions chimiques analysées par IR.

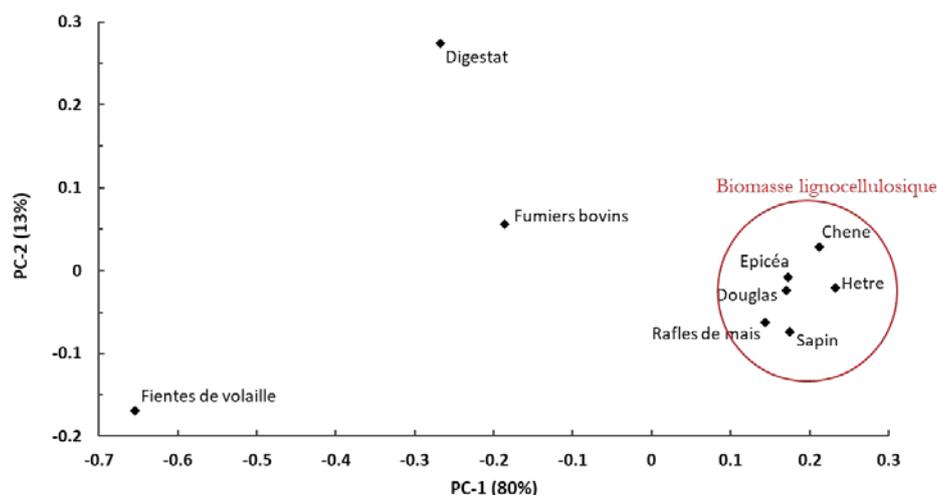


Figure 21 : ACP des spectres IR des biomasses

3.4.7. Analyses agronomiques des biomasses

Les analyses sur les paramètres agronomiques et les éléments traces métalliques (ETM) ont été réalisées par le laboratoire d'analyses et de recherches de Laon (LDAR). Les teneurs en éléments fertilisants sont présentées dans le Tableau 12.

A l'exception du digestat liquide et du digestat brut, toutes les biomasses présentent des teneurs en MS assez élevées (90 %), notamment pour les effluents d'élevage car elles ont été préalablement séchées pour la réalisation des traitements par pyrolyse. Concernant les biomasses ligneuses, on observe **peu de différences entre les essences d'arbres, quel que soit le paramètre**. Ces biomasses présentent des teneurs en C relativement élevées (entre 39,9 et 48,4 % MB pour le sapin et le douglas respectivement) et contiennent peu d'ETM. Concernant les autres biomasses solides, elles présentent des teneurs en C également assez élevées, bien qu'inférieures à celles des bois, et comprises entre 27,4 % MB (refus de criblage) et 43,6 % MB (digestat solide).

En revanche et contrairement aux biomasses ligneuses, ces autres biomasses présentent des teneurs en ETM assez variables, qui pourraient s'avérer problématiques dans le cas d'une valorisation des biochars par un retour au sol.

En effet, le digestat liquide analysé présente des teneurs en Cr VI de 5,6 mg/kg MS, qui s'avèrent supérieures aux seuils fixés par le Règlement Européen 2019/1009 et par le futur arrêté « innocuité » du décret dît *Socle Commun* (2 mg/kg MS) et ce, bien que les teneurs en Cr total soient bien largement inférieures au seuil de 120 mg/kg MS. Particulièrement concernant le Cr IV, cela n'empêche pas le retour au sol de ces digestats, considérant que les textes du Socle Commun précisent que « *l'analyse du chrome VI est obligatoire mais que le respect de la teneur maximale est facultatif si la teneur maximale en chrome total est respectée* ».

Tableau 12 : Caractérisation agronomique et teneurs en ETM des biomasses sélectionnées.

		Chêne	Douglas	Hêtre	Sapin	Epicéa	Rafles	Fumier	Digestat	Fientes	Digestat
Caractérisation agronomique	MS	97,4	96,6	98	93,5	94,6	89,6	91,3	92,4	86,4	5,9
	MO	97,1	96,5	97,6	93,4	94,2	87,6	75,9	80,1	73	3,8
	C total	46,15	48,44	46,34	39,59	47,3	42,4	39,01	43,55	35,32	2,1
	C orga	48,5	48,3	48,8	46,7	47,1	43,8	37,9	40	36,5	1,88
	N total	0,19	0,33	0,21	0,17	0,3	0,44	2	2,4	3,6	0,79
	N orga	0,19	0,33	0,21	0,17	0,3	0,41	1,91	2,1	3,2	0,25
	N-NH ₄	<0,1	<0,1	<0,09	<0,09	<0,1	<0,09	<0,09	0,27	0,39	0,54
	N-Urée	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,07	<0,1	<0,1	0,01	<0,1
	N-NO ₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,07	0	<0,1
	K ₂ O	<0,16	<0,151	<0,151	<0,166	<0,168	0,59	3,5	1,6	2,7	0,39
	P ₂ O ₅	<0,101	<0,095	<0,095	<0,104	<0,106	<0,100	1,1	2	3,1	0,16
	CaO	<0,201	<0,189	<0,190	<0,208	<0,212	<0,2	1	3,1	2,4	0,25
	MgO	<0,05	<0,047	<0,048	<0,052	<0,053	<0,05	0,57	0,34	0,93	0,017
	SO ₃	<0,1006	<0,0947	<0,095	<0,1042	<0,1059	0,11	0,71	0,99	1,2	/
Na ₂ O	<0,003	<0,0028	<0,0029	<0,0031	<0,0032	0,0052	0,49	0,94	0,35	/	
Teneurs en ETM	As	<1,34	<1,24	<1,22	<1,39	<1,37	<1,34	<1,42	<1,41	<1,27	/
	Cd	<0,13	<0,12	<0,12	<0,14	<0,14	<0,13	0,15	<0,14	0,24	/
	Cr	<1,34	<1,24	<1,22	<1,39	<1,37	<1,34	2,74	4,44	5,09	/
	Cr VI	<0,33	<0,51	<0,34	<0,58	<0,52	<0,49	1,86	<0,36	<0,27	/
	Cu	<10,27	<10,35	48,97	<10,69	<10,58	<11,16	33,97	27,06	56,71	/
	Hg	<0,13	<0,12	<0,12	<0,14	<0,14	<0,13	<0,14	<0,14	<0,13	/
	Ni	<1,34	<1,24	<1,22	<1,39	<1,37	<1,34	1,75	<1,41	7,29	/
	Pb	<3,18	<3,1	<3,06	<3,53	<3,49	<3,46	<3,51	<3,57	<3,12	/
	Se	<0,51	<0,49	<0,49	<0,56	<0,56	<0,56	<0,57	<0,56	0,57	/
	Zn	<6,16	<6,21	<6,12	<7,49	<7,4	10,61	153,4	60,62	324,06	/

3.5. Fiches d'identité des biomasses

Le Tableau 13 synthétise les informations relatives aux gisements potentiels et à leur disponibilité, ainsi que les caractéristiques les plus pertinentes pour le traitement thermique de ces biomasses.

Concernant la disponibilité potentielle des biomasses, nous avons tenu compte des voies de valorisation potentielles connues, ainsi que du gisement captable, c'est-à-dire le gisement qu'il serait possible de détourner pour le traitement par pyrolyse. Cette disponibilité est notée ainsi :

- **+** : gisement facilement mobilisable et accessible
- **0** : gisement mobilisable et accessible en fonction des contextes locaux
- **-** : gisement difficilement mobilisable.

Les biomasses ligneuses de feuillus ont été notées avec une disponibilité « bonne » car le potentiel en termes de développement et de production est assez élevé, notamment pour un usage en tant que bois énergie. Les résineux sont quant à eux notés à disponibilité moyenne car le potentiel pour un usage bois énergie est nettement plus faible (Colin et al., 2016). Les rafles ont également été notées avec une bonne disponibilité car ces substrats sont facilement mobilisables. Les effluents d'élevage et les digestats sont quant à eux classés avec une faible disponibilité, car la pyrolyse de ces substrats entre en compétition directe avec les usages actuels par les agriculteurs en tant que fertilisants des sols.

Tableau 13 : Caractéristiques des biomasses sélectionnées

	Chêne	Douglas	Hêtre	Sapin	Epicéa	Rafles	Fumier	Digestat	Fientes	Digestat brut
Gisement accessible (Mm ³ ou MT/an)	785	2,5	323	408	431	nd	87	nd	5,6	nd
Disponibilité estimée	+	0	+	0	0	+	-	-	-	-
PCS (MJ/kg)	17,0	17,1	16,3	16,6	16,8	14,2	13,9	14,5	14,1	nd
PCI (MJ/kg)	15,9	16,1	15,3	15,5	15,7	13,3	13,1	13,7	nd	nd
MS (% MB)	97,4	96,6	98	93,5	94,6	89,6	91,3	92,4	86,4	5,9
C total (% MB)	46,15	48,44	46,34	39,59	47,3	42,4	39,01	43,55	35,32	2,1
% Carb. Fix.	13,0	14,0	13,7	15,6	15,1	17,1	16,1	21,9	15,1	nd
% Cendres	0,7	0,7	0,6	0,1	0,9	3,1	13,9	12,7	12,8	nd
% H	5,0	5,1	5,2	5,4	5,3	4,6	4,3	4,3	3,8	nd

nd : non déterminé

4. Production et étude des biochars

4.1. Montage expérimental pour la pyrolyse des biomasses

Un réacteur de pyrolyse a été développé au LRGP (Université de Lorraine – CNRS UMR 7274) afin de réaliser deux types de pyrolyse : lente et rapide. Ce four « à cuillère » (Figure 22) permet de réaliser sous un débit de gaz inerte (*i.e.* N_2 , 650 ml/min) des pyrolyses lentes en rampes contrôlées (Figure 24) et des pyrolyses rapides par introduction de la cuillère dans le four préchauffé à la température ciblée (Figure 23).

Concernant les pyrolyses rapides, le four est préchauffé à la température de travail (500°C ou 800°C) sous débit contrôlé de gaz inerte (azote). La cuillère (en quartz), contenant la masse d'échantillon de biomasse à pyrolyser (environ 6 g), est introduite à l'intérieur du four. Un thermocouple situé au sein du lit de biomasse permet de suivre et d'enregistrer la température de la biomasse au cours de la pyrolyse. L'échantillon est laissé à la température cible pendant 10 minutes. Les profils et gradients de température pour la pyrolyse rapide ont été mesurés et sont présentés dans la Figure 23. La cuillère et l'échantillon sont retirés du four vers la zone froide pour le refroidissement sous atmosphère inerte. Dans le cas d'une pyrolyse lente, la cuillère est insérée dans le réacteur à température ambiante puis chauffée avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Un système de collecte des biohuiles et des gaz de pyrolyse est placé sur le dispositif (Figure 22). Les produits condensables sont collectés par quatre condenseurs et un bulleur. Le premier condenseur est plongé dans un bain d'eau à température ambiante, le deuxième est plongé dans un bain d'eau glacée à 0°C, le troisième et le quatrième dans des bains de propanol-azote liquide à -40 °C contenant des billes. Enfin, un bulleur, plongé dans un bain d'eau glacée et contenant le solvant avec lequel les biohuiles sont prélevées (méthanol), est ajouté au système de condenseurs pour piéger les vapeurs condensables restantes. Une poche à gaz est connectée au bulleur afin de récupérer les gaz non condensables pour analyses par micro-GC. Les biohuiles sont collectées dans des flacons avec un solvant approprié (méthanol, chloroforme deutéré) pour analyses.

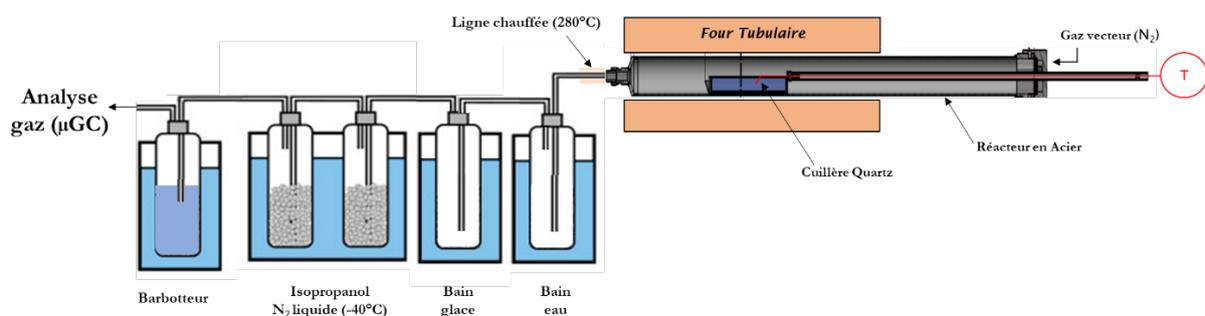


Figure 22 : Montage expérimental pour la pyrolyse rapide et lente des biomasses sélectionnées

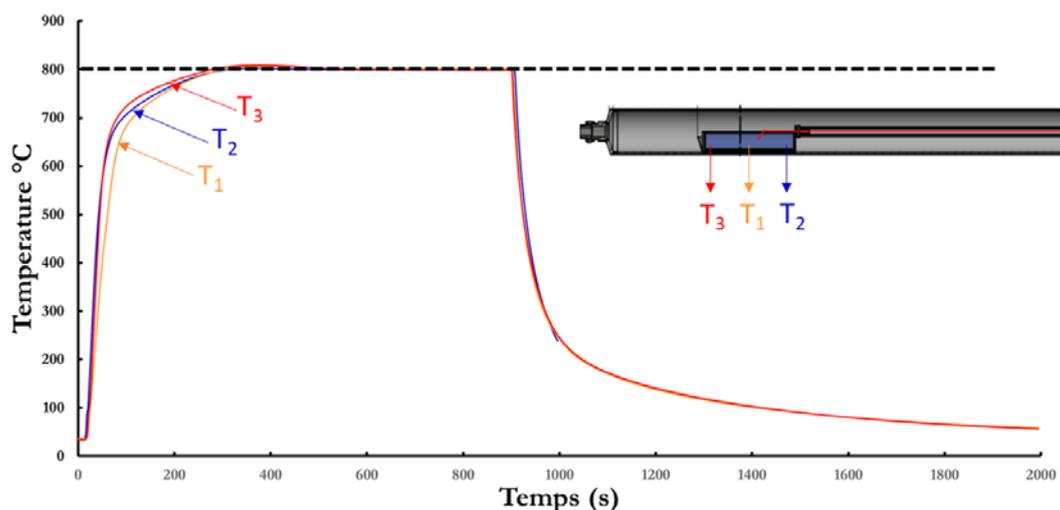


Figure 23 : Profils des températures pour une pyrolyse rapide à 800°C (10 min)

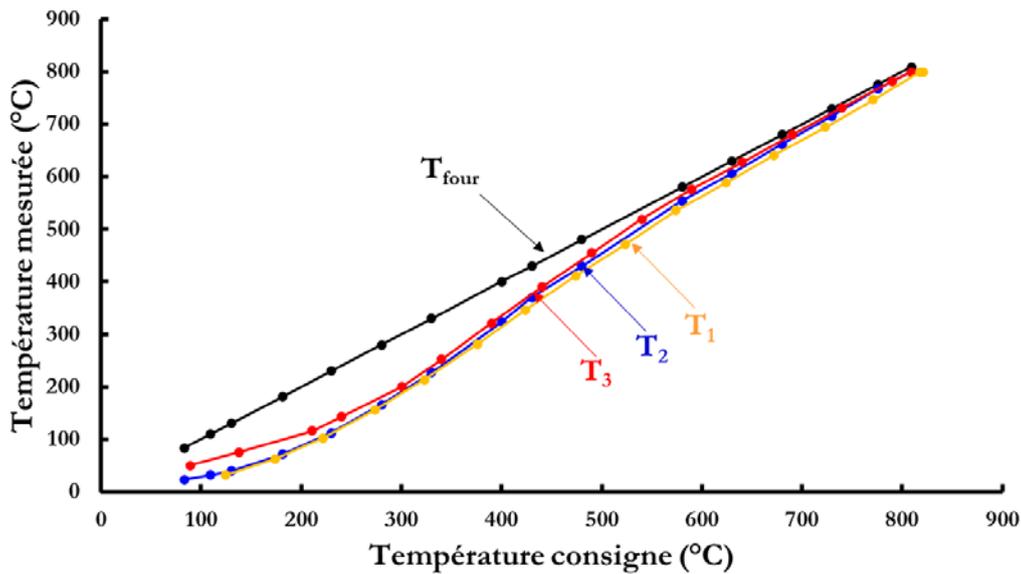


Figure 24 : Profils des températures pour une pyrolyse lente à 800°C

4.2. Rendements en biochar des pyrolyses lentes et rapides pour les biomasses sélectionnées

Les différents rendements sur masse sèche en charbons (biochars) obtenus sont présentés dans le Tableau 14. Les pyrolyses rapides ont été effectuées à deux températures cibles (500°C et 800°C) avec une granulométrie comprise entre 2 mm et 100 µm. Concernant les pyrolyses lentes, les rendements sont calculés sur masse sèche de biomasse initiale suivant l'Équation 2.

$$\text{Équation 2 : } Y_m (\%) = \left(\frac{m_{\text{biochar sec}}}{m_{\text{biomasse sèche}}} \right) \times 100$$

Concernant les pyrolyses rapides, les rendements en biochars obtenus avec les biomasses pauvres en inorganiques (douglas, chêne, hêtre, sapin et épicéa) sont similaires (21,9 – 26 % massique à 500°C et 13,5 – 16,5 % massique à 800°C), tandis que les rendements en biochar obtenus pour les rafles sont plus élevés, atteignant respectivement 25,9 et 20,7 % massique à 500°C et 800°C respectivement.

Concernant les pyrolyses lentes (10°C/min), les rendements en biochar sont plus élevés à 500°C par rapport à ceux mesurés à 800°C. Cette observation est conforme à la cinétique de pyrolyse, où pour des températures dites de « moyenne carbonisation » une faible diminution du rendement en biochar est obtenue entre 500 et 800°C (K. Weber and Quicker, 2018).

Indépendamment du régime pyrolytique (lent ou rapide), les rendements en biochars sont plus importants pour les biochars non lignocellulosiques que pour les biochars lignocellulosiques. Ceci est dû à la teneur initiale en minéraux. La Figure 25 présente l'évolution des rendements (sec et *daf*) en fonction de la température. La présence de minéraux au sein de la biomasse initiale a une influence sur le rendement en biochar sec ainsi que sur son évolution en fonction de la température. Pour une même masse initiale, la part de matière « pyrolysable » et donc volatilisable est moins importante pour les biomasses à fortes teneurs en minéraux, ces derniers restants majoritairement dans le biochar final.

Tableau 14 : Rendements en biochars pour les pyrolyses rapides et lentes de biomasses lignocellulosiques et non lignocellulosiques

Biomasse	Température (°C)	Pyrolyse Rapide		Pyrolyse lente	
		Biochar (y _m %)	Ecart-type	Biochar (y _m %)	Ecart-type
Chêne	500	26,0	0,7	29,4	nd
	800	16,0	0,5	23,3	nd
Douglas	500	24,6	0,1	27,0	nd
	800	14,5	0,2	21,7	nd
Hêtre	500	23,5	0,1	25,9	nd
	800	15,3	0,1	21,3	nd
Sapin	500	21,9	0,8	23,5	0,6
	800	13,5	0,8	20,1	0,8
Epicéa	500	26,0	0,2	29,1	0,5
	800	16,5	0,6	24,8	nd
Rafles	500	25,9	0,1	30,0	nd
	800	20,7	0,7	26,0	nd
Digestat	500	40,9	0,1	43,4	nd
	800	34,1	0,7	37,5	nd
Fumier	500	39,4	0,5	42,0	nd
	800	33,6	0,9	36,6	nd
Fientes	500	38,1	0,5	38,8	0,4
	800	30,9	0,6	34,3	0,8

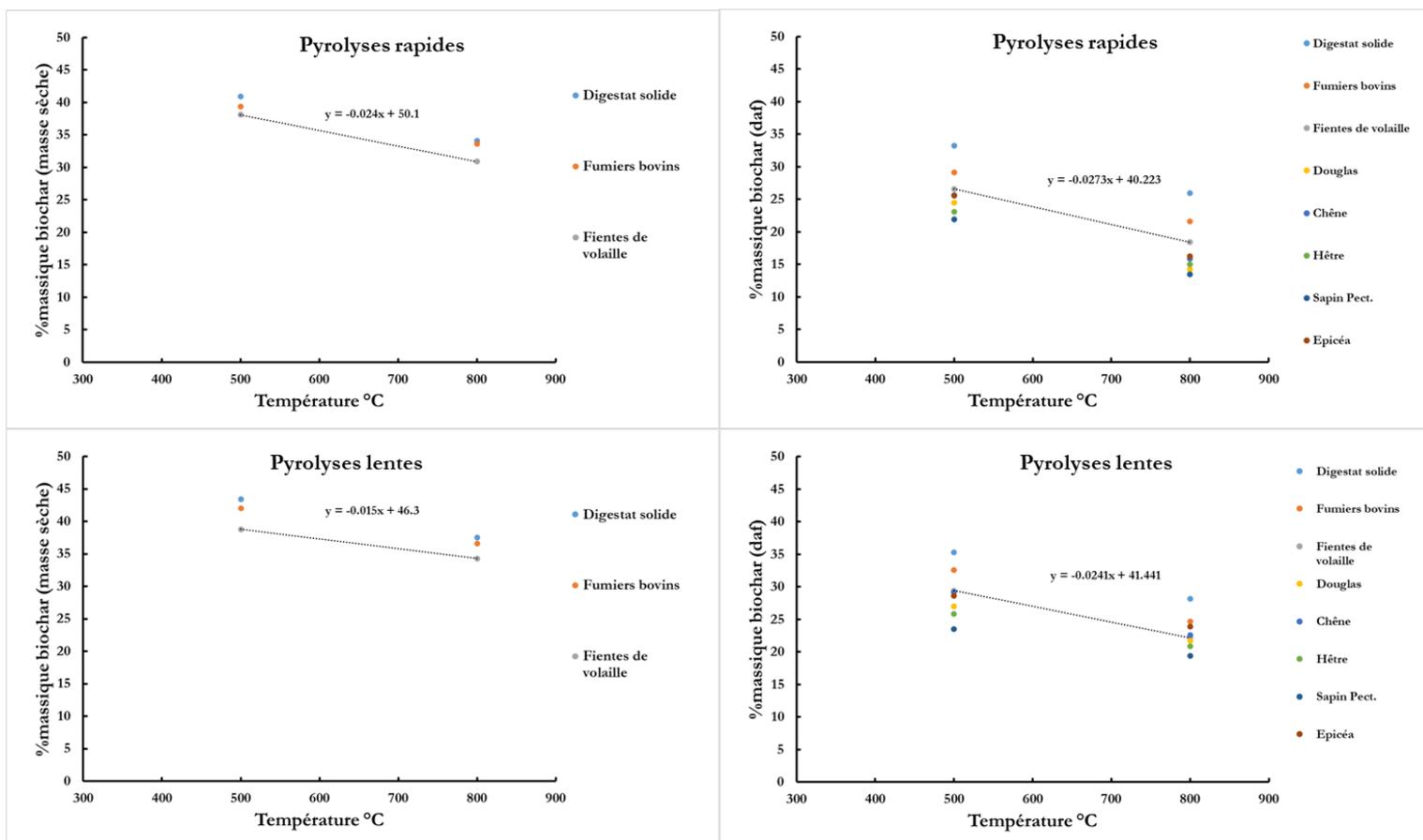


Figure 25 : Rendements en biochar en fonction des températures de pyrolyse pour les différentes biomasses

Les rendements en biochar exprimés sur masse sèche organique (*daf*, *dry ash free*) ont été calculés à l'aide des teneurs en cendres déterminées au paragraphe 4.3.1. On note que les rendements en biochar des biomasses riches en minéraux restent plus élevés que les biomasses sans minéraux.

4.3. Caractérisation des biochars

4.3.1. Analyse thermogravimétrique des biochars

L'ensemble des biochars produits par pyrolyse (lente/rapide ; 500/800°C) ont été analysés par thermogravimétrie (méthode détaillée en annexe 1.4).

Les résultats obtenus pour les biochars produits par **pyrolyse rapide** sont présentés dans le Tableau 15.

Les biochars issus de *biomasses lignocellulosiques* produits par pyrolyse rapide présentent des teneurs en matières volatiles et en carbone fixe cohérentes avec la littérature (K. Weber and Quicker, 2018).

En effet, pour la température de 500°C, les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe (sur masse humide), sont respectivement comprises entre 17,9-24,2 % et 73-80 % (pour des teneurs en humidité similaires et relativement faibles : 2,2-4,7 %). A 800°C, les valeurs montrent une augmentation du taux de carbone fixe et une diminution du taux de matières volatiles, due à l'augmentation de la sévérité du traitement thermique. Les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe (masse humide), sont respectivement comprises entre 4 et 8 % et entre 76 et 95 % (pour des teneurs en humidité similaires et relativement faibles : 1,2-4,7 %).

Tableau 15 : Résultats des analyses par ATG des biochars produits par pyrolyse rapide

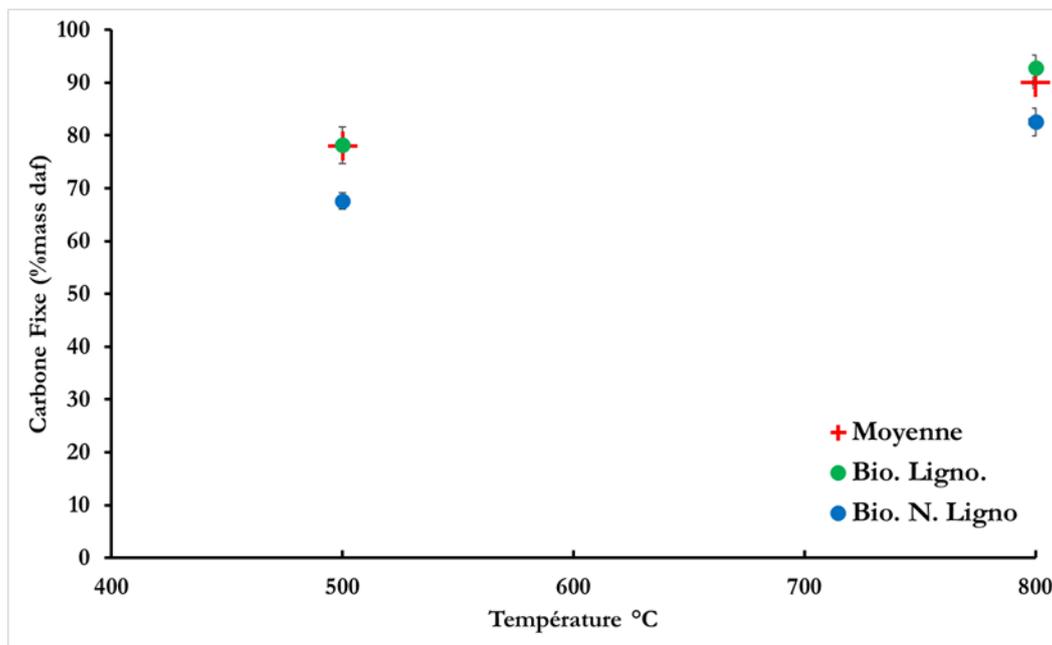
Biomasse	Température °C	Biochars - Pyrolyse Rapide					
		Humidité (% MB)	Mat. Vol (% MB)	Carb. Fix. (% MB)	Cendres ATG (% MB)	Cendres Cal. (% MB)	Total*
Chêne	500	2,3	17,9	78,5	1,4	0,7	99,4
	800	3,5	7,0	88,5	1,0	1,4	100,4
Douglas	500	2,2	19,6	77,8	0,4	0,1	99,7
	800	1,2	4,0	93,3	1,7	0,5	99,0
Hêtre	500	3,1	18,4	77,2	1,7	2,5	101,2
	800	2,7	7,6	85,3	1,8	2,7	98,4
Sapin	500	3,7	22,9	73,5	0,0	0,4	100,5
	800	1,8	5,7	92,7	0,0	0,5	100,7
Epicéa	500	3,9	22,9	71,7	1,7	1,8	100,3
	800	3,3	7,2	87,8	1,6	1,3	99,7
Rafles	500	4,7	22,6	67,9	5,5	6,6	100,9
	800	4,7	8,4	76,2	7,3	10,9	103,0
Digestat	500	4,8	24,2	52,3	18,7	25,7	107,0
	800	2,0	10,9	63,2	23,9	23,3	99,4
Fientes	500	2,6	22,2	49,2	26,0	27,7	101,7
	800	1,8	13,1	49,3	35,7	36,3	100,5
Fumiers	500	2,4	23,2	44,1	30,2	32,7	102,4
	800	2,1	9,4	47,5	40,4	39,1	98,1

*Somme humidité + matière volatile + fixe carbone + cendres calcination

Les biochars de *biomasses non-lignocellulosiques* produits par pyrolyse rapide présentent des teneurs en matière volatiles et en carbone fixe différentes des biomasses lignocellulosiques.

En effet, pour la température de 500°C, les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe (sur masse humide) sont respectivement comprises entre 22-24 % et entre 44-53 % (pour des teneurs en humidité similaires et relativement faibles : 2,4-4,8 %). A 800°C, les valeurs montrent une augmentation du taux de carbone fixe et une diminution du taux de matières volatiles due à l'augmentation de la sévérité du traitement thermique. Les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe (masse humide), sont respectivement comprises entre 9-13 % et entre 50-63 % (pour des teneurs en humidité similaires et relativement faibles : 1,8-2,1 %).

Une comparaison des résultats obtenus avec les données tirées de la littérature concernant le taux de carbone fixe pour des biochars obtenus en pyrolyse rapide est proposée en Figure 26. Les valeurs mesurées (exprimées en % masse sèche et sans cendres, daf) pour les biochars issus de biomasses lignocellulosiques sont cohérentes avec les valeurs moyennes observées (K. Weber and Quicker, 2018). Concernant les biochars issus de biomasses non-lignocellulosiques, les taux de carbone fixe sont légèrement inférieurs. Ces biomasses (digestat, fientes, fumier) présentent par conséquent un taux de matières volatiles plus important après un traitement par pyrolyse rapide à 500 et à 800°C.



(daf = masse sèche et sans cendre)

Figure 26 : Taux de Carbone Fixe pour les biochars produits par pyrolyse rapide comparés aux valeurs moyennes de la littérature (K. Weber and Quicker, 2018)

Les résultats des analyses thermogravimétriques pour les biochars produits par **pyrolyse lente** sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Résultats des analyses par ATG des biochars produits par pyrolyse lente

Biomasse	Température °C	Humidité (% MB)	Mat. Vol (% MB)	Carb. Fix. (% MB)	Cendres ATG (% MB)	Cendres Cal. (% MB)	Total*
Chêne	500	2,2	27,3	70,0	0,7	nd	99,5
	800	1,6	6,6	89,2	3,0	nd	97,4
Douglas	500	2,7	26,1	71,2	0,1	nd	100,0
	800	3,7	13,5	83,3	0,0	nd	100,5
Hêtre	500	3,2	32,7	63,7	0,3	nd	99,6
	800	4,0	9,3	84,8	1,9	nd	98,1
Sapin	500	2,7	26,3	71,7	0,0	nd	100,7
	800	1,5	5,3	90,0	3,5	nd	96,8
Epicéa	500	2,9	23,5	71,9	1,7	nd	98,3
	800	1,5	5,3	90,0	3,5	nd	96,8
Rafles	500	3,6	20,3	66,4	9,6	16,8	107,1
	800	4,6	7,6	76,7	10,3	15,3	104,2
Digestat	500	4,6	23,7	53,3	18,6	24,6	106,2
	800	2,2	16,3	57,2	24,8	29,3	105,0
Fientes	500	4,1	21,9	51,4	22,5	38,6	116,0
	800	2,2	11,0	54,1	32,6	41,1	108,4
Fumiers	500	2,7	23,5	49,6	24,2	30,6	106,4
	800	2,0	13,1	49,6	35,3	43,2	107,9

*Somme humidité + matière volatile + fixe carbone + cendres calcination, nd : non déterminé

Concernant les pyrolyses lentes, les biochars issus de *biomasses lignocellulosiques* présentent des teneurs en matières volatiles et en carbone fixe cohérentes avec la littérature (K. Weber and Quicker, 2018).

En effet, pour la température de 500°C, les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe (exprimées sur la masse de biochar analysée) sont respectivement comprises entre 65 et 72 % (pour des teneurs en humidité similaires et relativement faibles : 2,2-3,6 %). A 800°C, les valeurs montrent une augmentation du taux de carbone fixe et une diminution du taux de matières volatiles due à l'augmentation de la sévérité du traitement thermique.

Les biochars de *biomasses non-lignocellulosiques* produits par pyrolyse lente présentent des teneurs en matière volatiles et en carbone fixe différentes des biomasses lignocellulosiques.

En effet, pour la température de 500°C, les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe (exprimées sur la masse de biochar analysée) sont respectivement comprises entre 21 et 24 % et entre 49 et 53 % (pour des teneurs en humidité similaires et relativement faibles, 2,7-4,6 %). A 800°C, les teneurs en matières volatiles et en carbone fixe (exprimées sur la masse de biochar analysée), sont respectivement comprises entre 11 et 16 % et entre 49 et 57 % (pour des teneurs en humidité similaires et relativement faibles, 1,8-2,1 %).

Une comparaison des résultats obtenus avec les données tirées de la littérature concernant le taux de carbone fixe de biochars obtenus en pyrolyse lente est proposée en Figure 27. On observe globalement des valeurs (*exprimées en % masse sèche et sans cendres, daf*) légèrement inférieures aux valeurs moyennes de la littérature (K. Weber and Quicker, 2018).

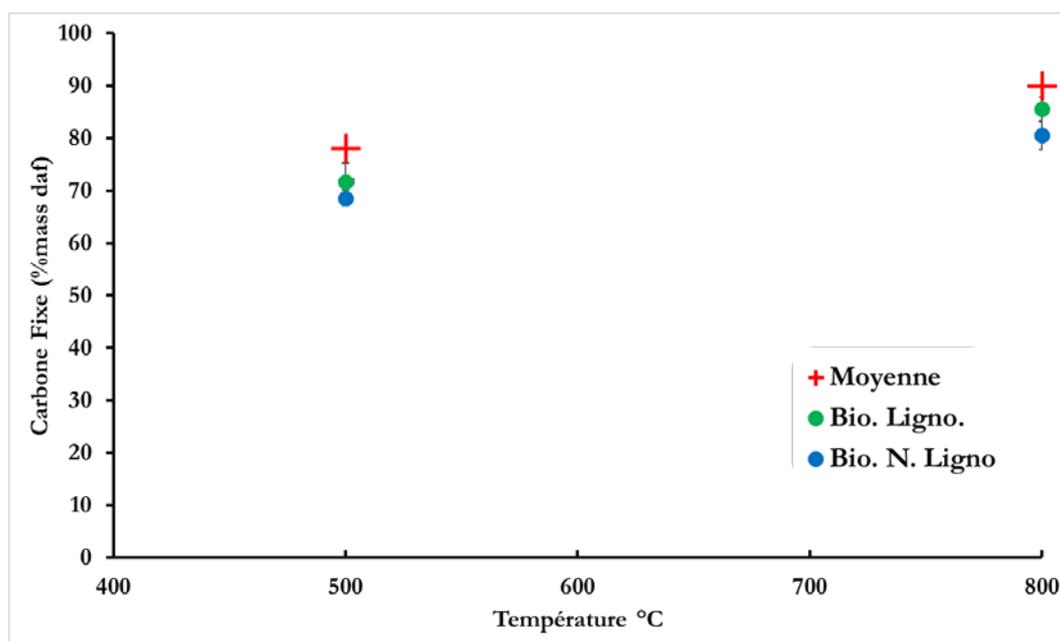


Figure 27 : Taux de Carbone Fixe pour les biochars produits par pyrolyse lente comparés aux valeurs moyennes de la littérature (K. Weber and Quicker, 2018)

4.3.2. Analyses élémentaires des biochars

Les biochars produits par pyrolyse lente et rapide ont été caractérisés par analyse élémentaire afin de déterminer leurs teneurs en CHNS (exprimées en % MS, matière sèche). Les teneurs en oxygène ont été mesurées par voie directe (%O dir.) et par différence (%O diff). Les résultats pour les biochars produits par pyrolyse rapide sont présentés dans le Tableau 17.

Les valeurs obtenues pour les biochars produits à partir de *biomasses lignocellulosiques* (chêne, douglas, sapin, hêtre, épicéa, rafles) montrent des taux de carbone atteignant 80 à 85 % à 500°C et 83 à 95 % à 800°C. Les teneurs en hydrogène sont de l'ordre de 2 à 4 % à 500°C et de 0,5 à 1 % à 800°C. Les teneurs en carbone des biochars produits à partir de *biomasses non-lignocellulosiques* (digestat solide, fumier, fientes) sont comprises entre 50 et 60 % à 500°C et entre 57 et 70 % à 800°C.

Les valeurs obtenues par analyse élémentaire pour les biochars produits par pyrolyse rapide sont reportées sur un diagramme de Van Krevelen (Haghighi Mood et al., 2022; Kathrin Weber and Quicker, 2018; Xiao et al., 2016) (Figure 28), qui montre les rapports atomiques H/C et O/C en fonction de la température de production (500°C et 800°C).

Les rapports atomiques H/C sont de bons indicateurs de l'aromaticité et de la température du traitement thermique du biochar. En général, les valeurs des rapports atomiques H/C obtenues pour l'ensemble des biomasses correspondent aux valeurs théoriques attendues (Xiao et al., 2016) (environ 0,45 à 500°C et environ 0,15 à 800°C). La différence observée sur les valeurs des rapports atomiques O/C a pour origine l'incertitude sur la teneur en oxygène des biochars résultant de l'utilisation de la mesure du %O directe.

Tableau 17: Teneurs en CHNS-O dans les biochars obtenus en pyrolyse rapide

Biomasse	Température (°C)	C (% MS)	H (% MS)	N (% MS)	S (% MS)	O dir. (% MS)	Total	O diff* (% MS)
Chêne	500	82,1	2,9	0,2	0,2	16,6	102,7	13,9
	800	92,3	1,0	0,6	0,1	8,5	103,9	4,5
Douglas	500	83,2	3,3	0,1	0,2	17,1	104,0	13,1
	800	94,5	0,8	0,0	0,3	6,3	102,4	3,9
Hêtre	500	87,2	3,1	0,2	0,3	15,2	108,6	6,6
	800	93,8	0,8	0,4	0,1	10,3	108,1	2,1
Sapin	500	86,2	3,2	0,1	0,1	17,0	107,1	9,9
	800	95,6	0,9	0,2	0,2	6,5	103,8	2,6
Epicéa	500	83,3	2,3	0,0	0,1	17,0	104,6	12,4
	800	91,7	0,8	0,4	0,1	9,8	104,1	5,7
Rafles	500	80,3	2,3	0,5	0,1	13,6	107,7	5,9
	800	87,7	0,5	0,8	0,1	11,3	107,0	4,3
Digestat	500	60,5	2,0	5,9	0,7	17,4	113,5	3,9
	800	72,0	0,8	4,9	0,7	10,0	113,4	-3,4
Fientes	500	51,8	1,9	6,4	0,9	15,9	105,3	10,6
	800	55,4	0,6	5,8	1,0	12,0	111,8	0,2
Fumiers	500	52,0	1,8	5,8	0,5	18,7	112,3	6,4
	800	58,3	0,8	4,5	0,5	12,2	116,2	-4,0

*%O diff: calculé par différence, Total = %C +%H +%N +%S +%cendres

Les résultats des analyses élémentaires (CHNS-O, % MS) obtenus pour les biochars produits par pyrolyse lente sont présentés dans le Tableau 18. Les valeurs obtenues par analyse élémentaire pour les biochars produits par pyrolyse lente sont reportées sur un diagramme de Van Krevelen (Figure 29), qui montre les rapports atomiques H/C et O/C en fonction de la température de production (500°C et 800°C).

Le bilan massique (Total) a été calculé en sommant les pourcentages massiques obtenus pour les atomes C, H, N, S, O ainsi que le taux de cendres déterminé par ATG. Ces bilans, supérieurs à 100 %, montrent la difficulté d'obtenir un bilan matière sur les compositions atomiques des biochars. Le bilan massique augmente très largement pour les biochars ayant des taux de minéraux importants. Cette difficulté à obtenir des bilans massiques proches de 100 % s'explique en partie par une nécessité d'adapter les méthodes d'analyses élémentaires aux biochars et à la difficulté de distinguer l'oxygène organique de l'oxygène minéral.

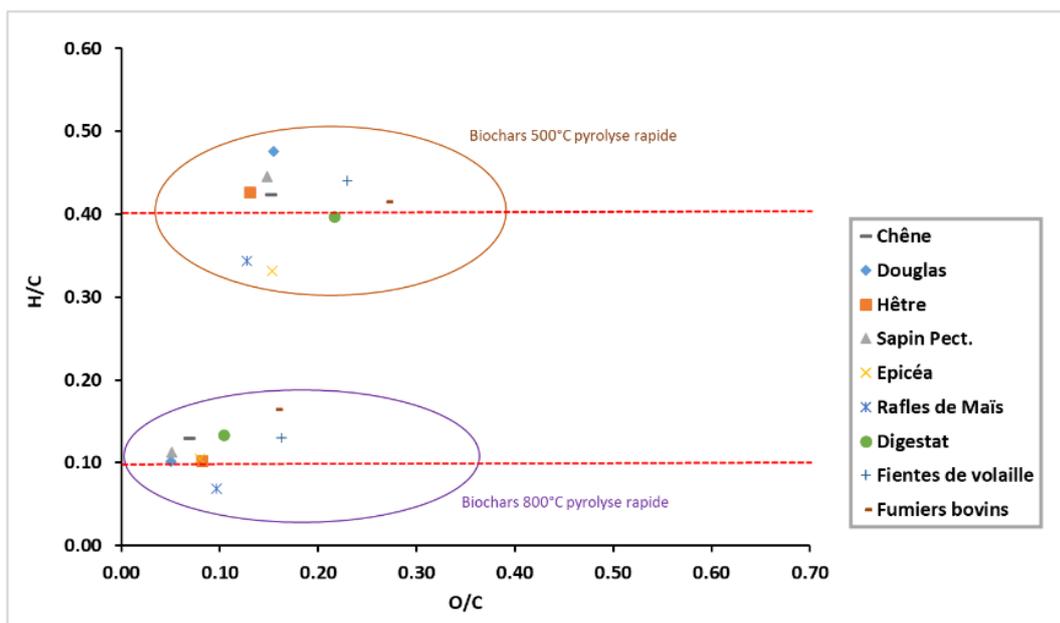


Figure 28 : Diagramme de Van Krevelen pour les biochars produits par pyrolyse rapide

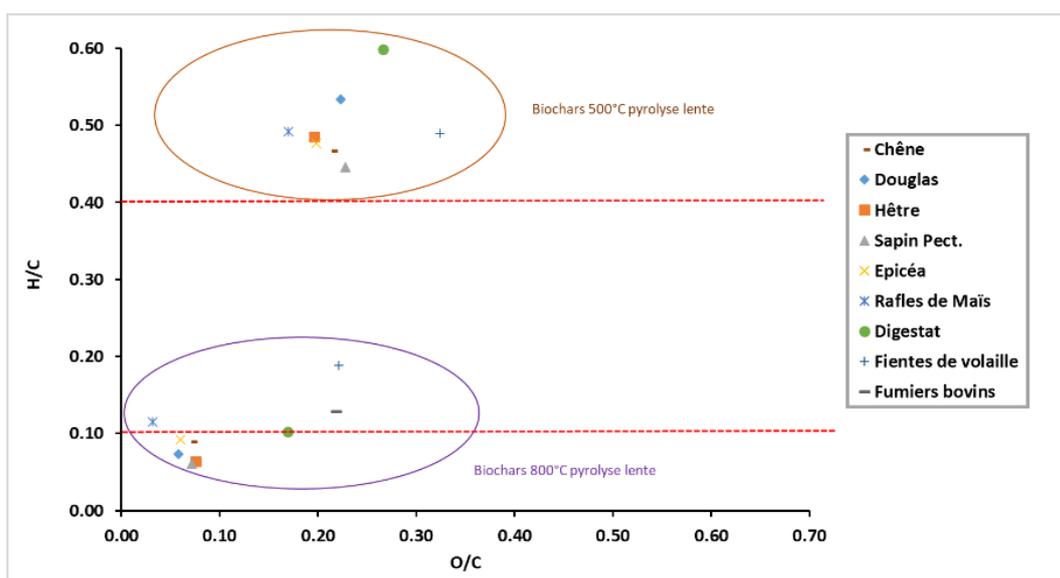


Figure 29 : Diagramme de Van Krevelen pour les biochars produits par pyrolyse lente

Tableau 18 : Teneurs en CHNS-O dans les biochars obtenus en pyrolyse lente

Biomasse	Température (°C)	C (% MS)	%H	%N	C (% MS)	% O dir.	Total	C (% MS)
Chêne	500	82,2	3,2	0,0	0,3	17,6	104,0	14,3
	800	94,1	0,7	0,0	0,2	6,7	104,7	5,0
Douglas	500	83,2	3,7	0,0	0,0	18,6	105,6	13,1
	800	97,9	0,6	0,0	0,0	5,7	104,2	1,5
Hêtre	500	84,1	3,4	0,0	0,1	16,5	104,4	12,4
	800	93,8	0,5	0,0	0,1	7,1	103,4	5,6
Sapin	500	80,7	3,0	0,0	0,0	18,4	102,1	16,3
	800	98,8	0,5	0,0	0,0	7,1	109,9	0,7
Epicéa	500	83,0	3,3	0,0	0,1	16,4	104,5	13,6
	800	91,5	0,7	0,0	0,1	5,5	101,3	7,7
Rafles	500	85,4	3,5	0,6	0,1	14,5	113,7	-7,0
	800	93,9	0,9	0,7	0,1	3,0	108,9	-11,6
Digestat	500	60,1	3,0	4,9	0,6	16,0	103,2	5,6
	800	70,2	0,6	6,0	0,7	11,9	114,2	3,5
Fientes	500	52,5	2,1	5,4	0,8	17,0	100,2	-1,0
	800	57,4	0,9	7,7	1,2	12,7	112,5	-9,2
Fumiers	500	53,7	2,8	5,8	0,4	16,0	102,9	5,9
	800	56,0	0,6	5,5	0,5	12,2	110,1	-6,7

*%O diff: calculé par différence, Total = %C +%H + %N + %S + %cendres

4.3.3. Analyse XRF des biochars

Les pourcentages massiques obtenus par spectrométrie de fluorescence X des minéraux présents dans les biochars produits sont présentés dans les Tableau 19 à Tableau 22.

Les quantifications (exprimées g_{élément}/kg biochar) des principaux minéraux (P, Mg, Si, K, Ca, Na) présents dans les biochars de digestat, fumiers, fientes et de rafles pour les pyrolyses rapides et lentes sont présentées respectivement dans les Figure 30 et Figure 31. Les teneurs en minéraux sont globalement plus importantes pour les biochars produits par pyrolyse rapide, du fait des rendements de conversion plus importants.

Les rafles ont la particularité d'être une biomasse lignocellulosique riche en silicium (environ 0,6 % massique), les teneurs dans les biochars produits à 500°C pour la pyrolyse rapide et lente sont respectivement de 9,1 g/kg et 14,2 g/kg. Ces concentrations restent relativement stables à 800°C, du fait de la cristallisation de la silice. Après cristallisation, la silice peut exister sous diverses formes, notamment le quartz, la tridymite, la cristobalite, la coésite, la stishovite et la morganite. Les résultats de la DRX (Section 4.3.11) confirment l'existence du quartz à 500°C et à 800°C qui est stable thermiquement à haute température pour tous les biochars produits à ces températures. La concentration en potassium augmente avec la température pour les deux régimes pyrolytiques. Le potassium peut également rester incrusté dans les silicates et ainsi former des silicates de potassium ou des aluminosilicates (EBC, 1998), qui sont des composés stables et résistants à la température. C'est le cas pour le biochar de fumier de bovins dans lequel il y a également de fortes concentrations d'aluminium et de silicium. Ainsi une partie du potassium pourrait se trouver sous forme de silicate et d'aluminosilicate au sein dans ces biochars.

Les silicates peuvent également être utilisés pour capsuler d'autres éléments, tels que le magnésium, et former des silicates de magnésium résistants à la température, ce qui est confirmé par des diffractogrammes de biochars de fientes de volailles produits à 500°C et à 800°C, qui mettent en évidence la présence de silicate de magnésium (*sudoïte* à 500°C). Les carbonates de magnésium (MgCO₃) peuvent également apparaître à haute température, cela a été démontré par DRX, où l'existence de magnésite à 500°C et à 800°C pour les fientes de volailles est confirmée. La concentration en calcium reste modérée (entre 1 et 30 g/kg à 500°C, et entre 1 et 50 g/kg à 800°C). En général, le calcium forme des carbonates (CaCO₃) de type calcite qui sont stables thermodynamiquement. Cependant, à haute température, la calcite se décompose en oxydes de calcium (CaO) et en CO₂ (Ishizawa et al., 2013). Les diffractogrammes des fientes de volailles et du digestat confirment cette transformation. La calcite à 500°C ayant été remplacée par de la chaux à 800°C. Une partie du calcium peut également être trouvée sous forme de silicates de calcium ou d'aluminosilicates, qui sont thermiquement stables. Le diffractogramme des biochars de fientes de volailles à 800°C montre clairement l'existence d'akermanite (Ca₂MgSi₂O₇) à 800°C.

Les résultats montrent que la concentration en sodium reste stable (entre 2 et 17 g/kg à 500°C, et entre 2 et 16 g/kg à 800°C), cela pourrait être dû à la formation de chlorure de sodium (NaCl) et de sulfate de sodium qui présentent une stabilité après cristallisation à haute température. Les diffractogrammes des biochars de digestat confirment l'existence de NaCl à 500°C. La concentration de chlore reste élevée à 800°C, ce qui montre qu'une partie du chlore est sous une forme thermodynamiquement stable comme les chlorures de calcium et de potassium. Cette hypothèse est confirmée par des diffractogrammes de digestat, de fientes et de fumier. La concentration en phosphore augmente légèrement avec la température de pyrolyse. Cette évolution est associée à la formation de phosphates cristallins, tels que le pyrophosphate de calcium (Ca₂P₂O₇) et l'hydroxywagnérite (Mg₂PO₄OH) dans les biochars produits à haute température.

Tableau 19 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse rapide à 500°C et déterminée par XRF

Oxydes (% MS)	Chêne	Douglas	Sapin	Hêtre	Epicéa	Rafles	Digestat	Fumiers	Fientes
MgO	0,12	0,07	0,00	0,32	0,21	0,32	0,58	2,91	4,39
Al ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,48	0,40	0,89	0,32
SiO ₂	0,08	0,02	0,00	0,05	0,06	1,95	1,71	8,90	1,41
P ₂ O ₅	0,05	0,01	0,00	0,11	0,07	0,29	2,45	2,22	4,86
K ₂ O	0,40	0,05	0,00	0,55	0,53	1,78	2,70	7,60	6,33
CaO	0,54	0,11	0,00	0,52	0,44	0,20	4,00	2,08	4,38
MnO ₂	0,11	0,05	0,00	0,04	0,22	0,00	0,07	0,18	0,18
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,18	1,05	0,35	0,28
ZrO ₂	0,10	0,04	0,00	0,06	0,07	0,05	0,05	0,07	0,05
ZnO	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,09
Na ₂ O	0,00	0,03	0,00	0,00	0,05	0,08	3,76	2,41	1,60
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	1,86	2,45	2,05
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,08	0,00
Br	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Rb ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Total	1,40	0,40	0,00	1,70	1,70	5,50	18,70	30,20	26,00

Tableau 20 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse rapide à 800°C et déterminée par XRF

Oxydes (% MS)	Chêne	Douglas	Sapin	Hêtre	Epicéa	Rafles	Digestat	Fumiers	Fientes
MgO	0,10	0,29	0,00	0,39	0,22	0,51	0,83	3,55	5,51
Al ₂ O ₃	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,32	0,41	1,21	0,49
SiO ₂	0,05	0,11	0,00	0,05	0,06	2,12	1,62	11,69	1,62
P ₂ O ₅	0,04	0,06	0,00	0,13	0,06	0,41	3,58	2,93	6,81
K ₂ O	0,30	0,19	0,00	0,64	0,48	2,89	3,51	10,68	8,96
CaO	0,41	0,46	0,00	0,53	0,41	0,30	6,07	2,80	7,08
MnO ₂	0,00	0,26	0,00	0,00	0,22	0,00	0,08	0,17	0,28
Fe ₂ O ₃	0,00	0,12	0,00	0,00	0,04	0,16	1,54	0,47	0,30
ZrO ₂	0,05	0,12	0,00	0,05	0,06	0,06	0,05	0,07	0,06
ZnO	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,10	0,10
Na ₂ O	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	3,86	2,94	1,81
Cl	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,39	2,24	3,63	2,61
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,00
Br	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Rb ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
Total	1,00	1,70	0,00	1,80	1,60	7,30	23,90	40,40	35,70

Tableau 21 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse lente à 500°C par XRF

Oxydes (% MS)	Chêne	Douglas	Sapin	Hêtre	Epicéa	Rafles	Digestat	Fumiers	Fientes
MgO	0,00	0,02	0,00	0,06	0,22	0,72	0,93	2,32	4,14
Al ₂ O ₃	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,72	0,42	0,71	0,38
SiO ₂	0,06	0,01	0,00	0,01	0,07	3,05	1,89	7,39	1,23
P ₂ O ₅	0,01	0,00	0,00	0,02	0,05	0,51	2,33	1,73	4,32
K ₂ O	0,17	0,01	0,00	0,10	0,50	3,64	2,58	5,96	5,27
CaO	0,20	0,03	0,00	0,09	0,42	0,29	3,94	1,56	3,54
MnO ₂	0,00	0,01	0,00	0,00	0,26	0,00	0,10	0,09	0,17
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,24	1,06	0,26	0,26
ZrO ₂	0,05	0,01	0,00	0,01	0,11	0,14	0,05	0,05	0,05
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04	0,09
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	3,38	2,01	1,48
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	1,83	2,03	1,55
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,00
Br	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Rb ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	0,70	0,10	0,00	0,30	1,70	9,60	18,60	24,20	22,50

Tableau 22 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse lente à 800°C et déterminée par XRF

Oxydes (% MS)	Chêne	Douglas	Sapin	Hêtre	Epicéa	Rafles	Digestat	Fumiers	Fientes
MgO	0,25	0,01	0,35	0,34	0,50	0,71	1,02	2,97	5,10
Al ₂ O ₃	0,22	0,00	0,10	0,01	0,06	0,42	0,52	0,91	0,45
SiO ₂	0,10	0,01	0,26	0,07	0,12	2,45	2,20	10,16	1,57
P ₂ O ₅	0,11	0,00	0,17	0,13	0,14	0,59	3,14	2,36	6,03
K ₂ O	0,84	0,02	0,47	0,64	1,08	4,80	3,20	9,92	8,26
CaO	0,63	0,02	1,19	0,53	0,80	0,33	6,80	2,42	6,41
MnO ₂	0,04	0,01	0,00	0,00	0,47	0,00	0,11	0,14	0,22
Fe ₂ O ₃	0,06	0,00	0,16	0,07	0,06	0,22	1,70	0,36	0,29
ZrO ₂	0,08	0,01	0,35	0,08	0,15	0,16	0,06	0,08	0,07
ZnO	0,00	0,00	0,45	0,01	0,01	0,02	0,21	0,07	0,23
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,38	3,70	2,47	1,62
Cl	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	2,07	3,40	2,30
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Br	0,62	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01
SrO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02
Rb ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Total	3,00	0,10	3,50	1,90	3,50	10,30	24,80	35,30	32,60

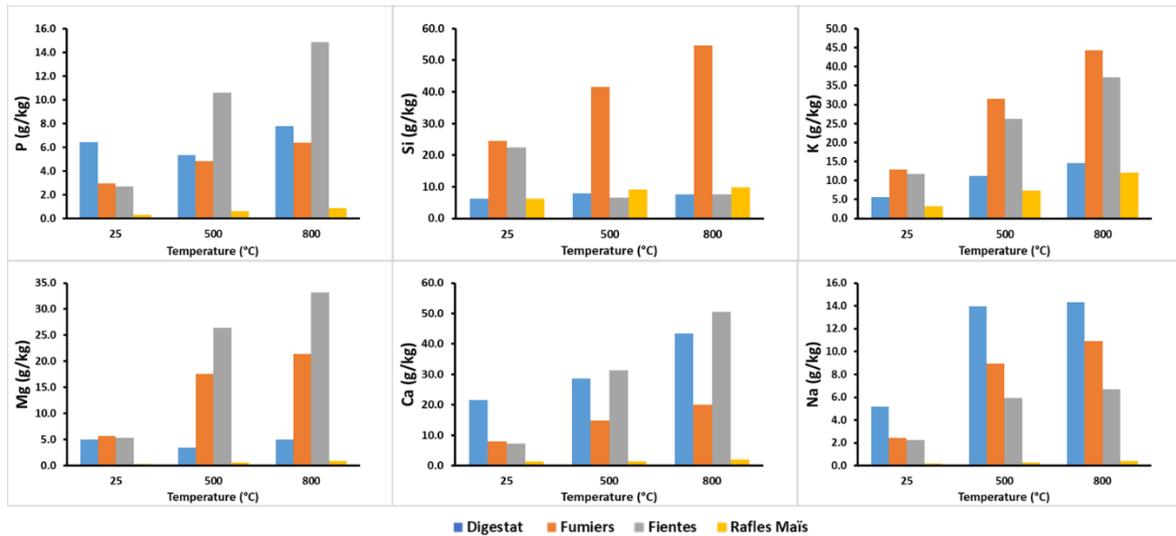


Figure 30 : Concentration des éléments majoritaires (g/kg) présents dans les biochars obtenus par pyrolyse rapide à 500°C et à 800°C

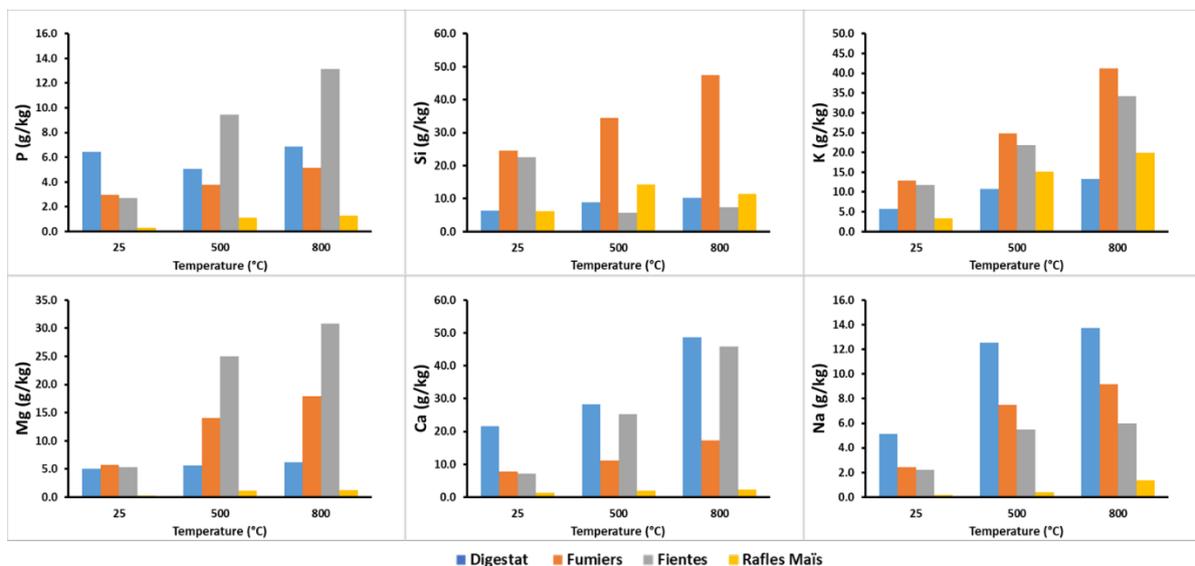


Figure 31 : Concentration des éléments majoritaires (g/kg) présents dans les biochars obtenus par pyrolyse lente à 500°C et à 800°C

4.3.4. Caractérisation morphologique par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie des rayons X

La caractérisation morphologique des échantillons solides a été étudiée au moyen de la technique de microscopie électronique à balayage (MEB). Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un solide donné sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Les clichés MEB et MEB-EDX sont présentés en annexe 3. Des exemples pour les biochars de douglas et de fumier bovins sont présentés par les figures suivantes (Figure 32 à Figure 35).

4.3.4.1. Pyrolyse rapide

Les clichés MEB des biochars d'origine lignocellulosique (Figure 32) montrent que, pour une température de pyrolyse de 500°C, le biochar obtenu présente encore une structure similaire à la biomasse initiale. Pour une température de pyrolyse égale à 800°C, la biomasse change d'aspect et laisse apparaître une structure squelettique. En effet, la texture de surface devient de moins en moins lisse et laisse apparaître une porosité importante.

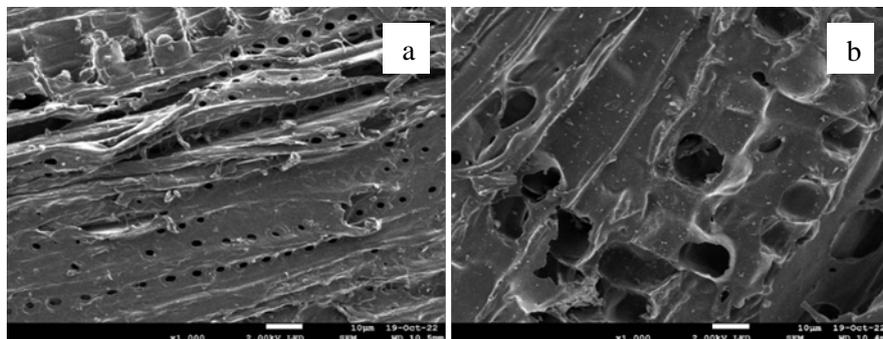


Figure 32 : Clichés MEB des biochars de douglas obtenus par pyrolyse rapide à 500°C (a) et 800°C (b)

La rugosité de la surface de ces derniers est due à la libération des matières volatiles lors du traitement thermique. Ce phénomène est particulièrement marqué pour le chêne, le hêtre et le sapin. Ce comportement pourrait, en partie, expliquer la faible surface spécifique développée par les biochars pyrolysés à faible température en comparaison à ceux obtenus à des températures plus élevées.

Les autres biochars (rafles, digestat, fientes et fumier) ont été analysés par MEB-EDX (voir annexe, détail de la procédure en annexe 1.7, clichés complets en annexe 3). On note que pour les rafles pyrolysées à 500°C, la structure du biochar est ordonnée et ressemble à la biomasse de départ. Des nanofibres sont formés à plus haute température et l'aspect est plus rugueux. Ce biochar est riche en potassium et en silicium.

Le biochar de digestat est recouvert d'une couche minérale. On note la présence de petits pores sphériques et carrés. L'analyse MEB-EDX montre la présence de minéraux (Ca, P, Cl, Mg) ainsi que de phosphates de calcium. On remarque qu'à 800°C, des nanofibres ainsi que des cailloux (agglomération de plusieurs éléments minéraux - phosphate de sodium et de magnésium) sont formés. La formation de ces minéraux a été étudiée de manière approfondie. Des études ont montré que plus la température de pyrolyse est élevée, plus la stabilité thermique des biochars est grande, conduisant à la formation de phases stables $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Bruun et al., 2017).

Les biochars issus des fientes de volaille sont riches en matière minérale. Nous observons des cristaux qui sont fortement dispersés sous plusieurs formes cristallines. Une couche de minéraux est déposée sur le biochar à 500°C et on note la présence de blocs/cailloux. A la température de 800°C, on note la présence de formes particulières de minéraux : losange, bâtonnet, carré, sphère.

Les biochars de fumier de bovins (Figure 33) montrent des cristaux très dispersés sous plusieurs formes cristallines. Le biochar est revêtu de minéraux sous plusieurs formes, surtout des bâtonnets. On remarque la présence de cellules végétales ainsi que des pores qui sont fermés. Les résultats MEB-EDX (Figure 34 et Figure 35) confirment la présence de quartz à 500°C et à 800°C. Ils confirment également la formation de phosphate de magnésium à 500°C et de phosphate de calcium à 800°C.

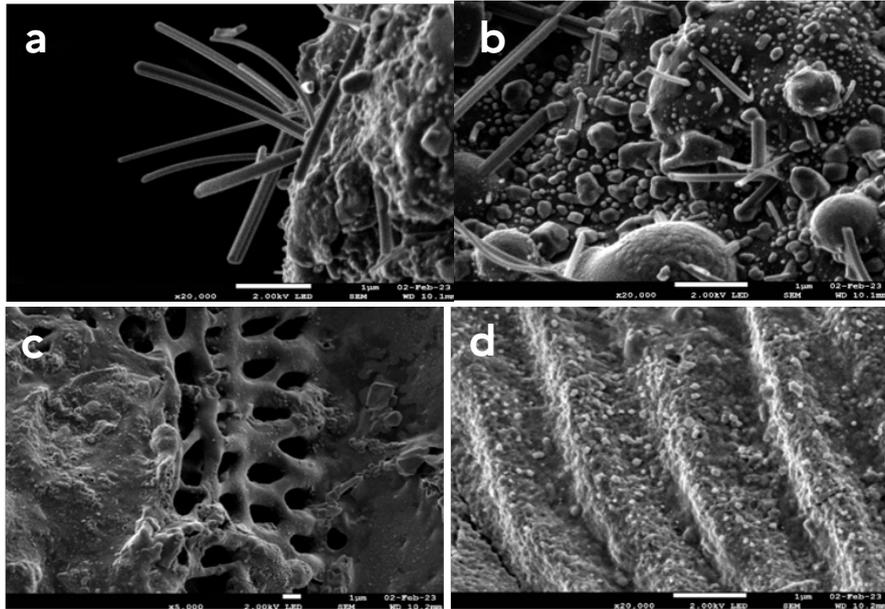


Figure 33 : Clichés MEB des biochars de fumiers de bovins par pyrolyse rapide à 500°C (a, b) et à 800°C (c, d)

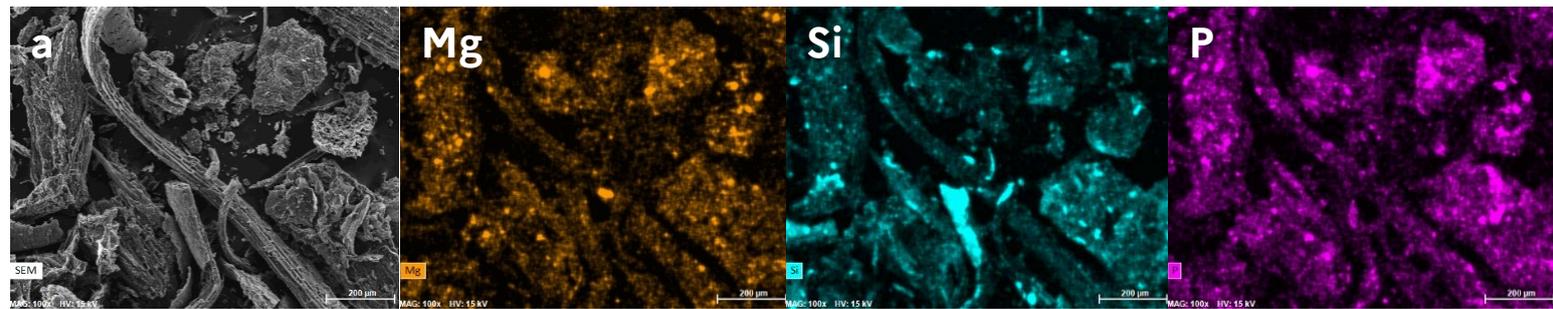


Figure 34 : Clichés MEB-EDX des biochars de fumiers bovins par pyrolyse rapide à 500°C (a). Analyse EDX du Magnésium (Mg), du Silicium (Si), et du Phosphore (P)

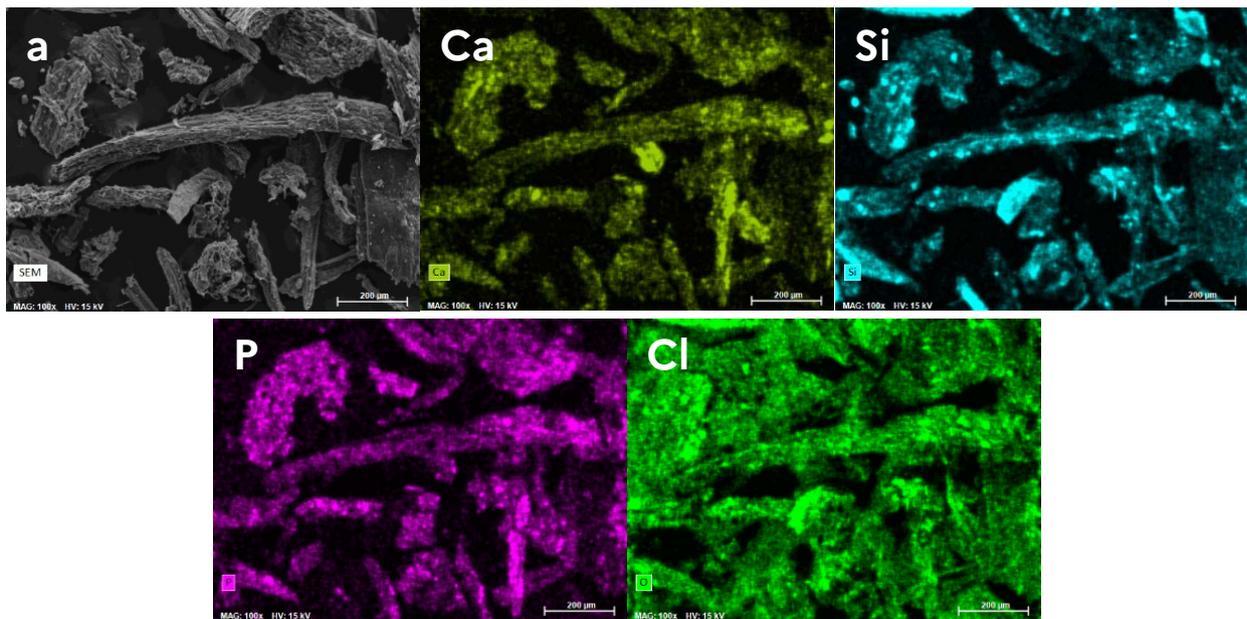


Figure 35 : Clichés MEB-EDX des biochars des fumiers bovins par pyrolyse rapide à 800°C (a). Analyse EDX du Calcium (Ca), du Silicium (Si), du Phosphore (P) et du Chlore (Cl)

4.3.4.2. Pyrolyse lente

Pour les rafles de maïs, on note la présence de particules de silicium dispersées à 500°C. En revanche, des batônnetts de silice sont présents à 800°C, résultant d'une agglomération. Dans le cas des biochars de fumier bovin, les pores sont plus développés à haute température et on observe une quantité plus importante de potassium qui a formé un composé plus stable en se liant au chlore pour former du chlorure de potassium (KCl). Pour les biochars de digestat, une agglomération a aussi eu lieu à 800°C, en formant des cailloux de phosphate de magnésium et de sodium et du sulfure de calcium (CaS) (sels). Les biochars issus des fientes de volaille sont d'une hétérogénéité importante et plusieurs types de cristaux sont observés. A 800°C, on note la présence de coques de carbones ainsi que des phosphates de magnésium.

4.3.5. Analyse texturale : adsorption N₂ et CO₂

La porosité du biochar influence sa réactivité dans l'environnement, son interaction avec le cycle hydrologique du sol et son adéquation en tant que niche écologique pour les micro-organismes du sol (Brewer et al., 2014). Cependant, la large gamme de tailles de pores présents (cm au nm) au sein du biochar complique la caractérisation de sa porosité rendant ainsi difficile la recherche de méthodes appropriées pour relier les propriétés physiques fondamentales aux interactions avec l'environnement. Les pores du biochar ont une distribution de taille d'au moins cinq ordres de grandeur (tailles propices à différents processus). Il convient donc de définir attentivement les plages de tailles que différentes méthodes d'analyse peuvent quantifier.

L'étude de la porosité comme propriété physique du biochar est primordiale afin de déterminer les effets écosystémiques fournis par le biochar dans le cadre d'un amendement des sols. En effet, la porosité constitue un outil nécessaire pour comprendre à la fois les effets à court et à long terme de l'ajout de biochar aux sols. Par exemple, il est décrit dans la littérature que les biochars avec des volumes poreux élevés sont plus susceptibles d'augmenter la capacité de rétention d'eau du sol (Brewer et al., 2014).

La porosité et la connexion entre les pores peuvent jouer un rôle dans l'accessibilité des composants organiques labiles du biochar pour les micro-organismes, améliorant ainsi potentiellement la rapidité du taux de minéralisation observés initialement après amendement. Une microporosité et une surface spécifique élevées peuvent jouer un rôle dans l'inhibition de la minéralisation de la matière organique du sol. Le mécanisme sous-jacent implique de la diffusion et la sorption des constituants de la matière organique dans les micropores, où ils sont physiquement protégés contre la minéralisation (Brewer et al., 2014; Zimmerman, 2010).

La capacité de mesurer la microporosité peut être utilisée pour comprendre relation entre la taille des pores (mésopores et micropores) du biochar et le cycle des éléments nutritifs du sol. Il est à noter que les mésopores et les micropores du biochar dépendent essentiellement de la température de pyrolyse, tandis que le volume des macropores est principalement fonction de la biomasse initiale. Dans cette section nous avons analysé la porosité par adsorption d'azote (mésopores) et par adsorption de dioxyde de carbone (micropores). Le choix des adsorbats et des températures d'adsorption est crucial pour la détermination des propriétés texturales des échantillons solides étudiés. Le diazote est souvent utilisé car les molécules sont suffisamment petites pour sonder l'extrême majorité de la porosité des matériaux. L'utilisation d'une basse température d'adsorption trouve son sens lors de l'observation des pressions de vapeur saturante. Pour des matériaux comprenant un important volume d'ultra micropore (diamètre de pores inférieur à 1 nm), ces basses températures peuvent devenir un problème vis-à-vis de la cinétique d'adsorption car elles induisent des temps d'équilibre trop longs. Dans cette situation, l'utilisation de dioxyde de carbone possédant une pression de liquéfaction de 3,46 MPa (à 273,15 K) permet toutefois de sonder les micropores difficilement accessibles au diazote et ainsi de compléter l'analyse texturale.

4.3.5.1. Analyses d'adsorption de diazote (N₂)

Les propriétés texturales des biochars sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenus à 77K avec un instrument automatique (Micrometrics 3flex). La description de l'utilisation est faite en annexe 4.1.

Les surfaces ont été mesurées par la méthode de calcul BET appliquée à la branche d'adsorption des isothermes. Dans cette étude, Le volume poreux est défini comme le volume d'azote liquide correspondant à la quantité adsorbée à une pression relative ($P/P_0 = 0,99$) et il est déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption. Le volume des micropores, correspondant à des pores plus étroits que 2 nm, a été calculé selon la méthode de Dubinin-Radushkevitch (Saleh, 2022).

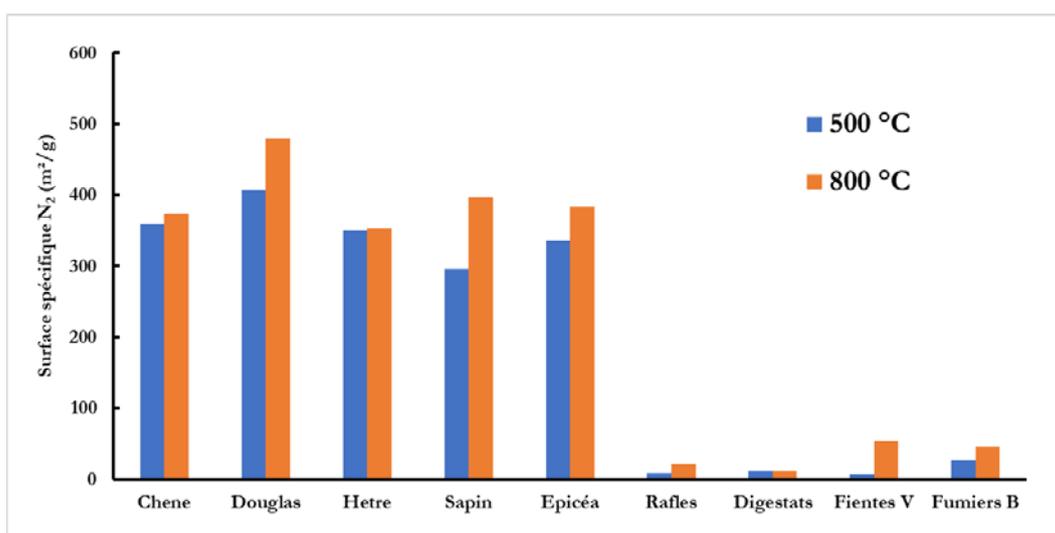


Figure 36 : Valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température pour les biochars de pyrolyse rapide par méthode BET (N₂)

La Figure 36 présente les valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température pour les biochars de pyrolyse rapide par méthode BET (N₂). Les valeurs obtenues pour les biomasses lignocellulosiques sont plus importantes par rapport aux Rafles (matière lignocellulosique avec minéraux) et aux biomasses non-lignocellulosiques (Digestats, Fientes et Fumiers).

4.3.5.2. Analyses d'adsorption du dioxyde de carbone (CO₂)

Les propriétés texturales des biochars ont été déterminées par adsorption de CO₂ à l'aide d'un appareillage automatique (Micrometrics ASAP 2020, détails fournis en annexe 4.2). La surface est déterminée par la méthode BET, dans la gamme de pression P/P_0 située entre 0,01 et 0,03. Le volume des ultra micropores est déterminé par la méthode Dubinin-Radushkevich (Saleh, 2022) dans l'intervalle P/P_0 situé entre 10^{-4} et 10^{-2} .

La Figure 37 montre une comparaison des biochars d'origine lignocellulosique obtenus par pyrolyse rapide à 500°C et à 800°C. Les isothermes des biochars sont présentés en annexe 4.2.

La Figure 38 montre une comparaison des biochars d'origine lignocellulosique obtenus par pyrolyse lente à 500°C et à 800°C. Les isothermes des biochars sont présentés en annexe 4.2.

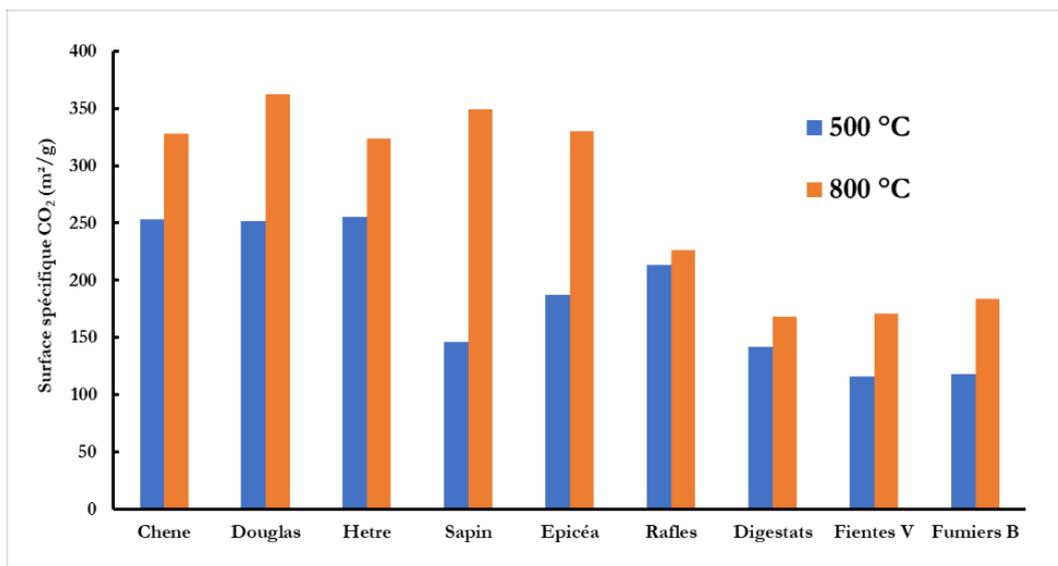


Figure 37 : Valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température pour les biochars de pyrolyse rapide par méthode BET (CO₂)

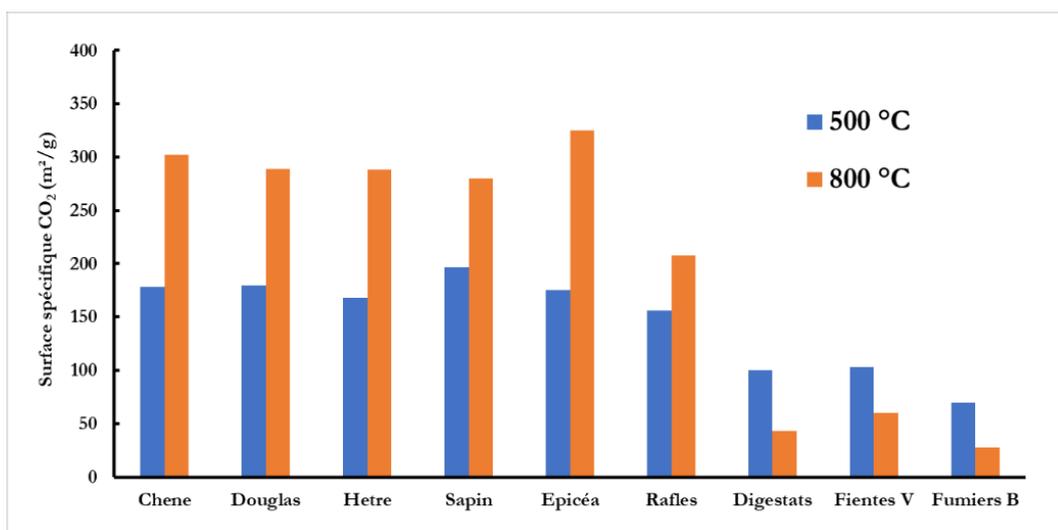


Figure 38 : Valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température pour les biochars de pyrolyse lente par méthode BET (CO₂)

Les microporosité (BET CO₂) et mésoporosité (BET N₂) ont été analysées pour les différents biochars produits à différentes températures (500°C et 800°C). De façon générale, l'augmentation de la valeur de ces porosités est corrélée avec l'augmentation de la température. Les biochars de biomasses non-lignocellulosiques ainsi que les rafles de maïs présentent des valeurs plus faibles que les biochars de biomasses lignocellulosiques. Les valeurs mesurées pour les biochars de pyrolyse rapide sont plus élevées par rapport aux valeurs mesurées pour les biochars de pyrolyse lente. Cette observation peut être expliquée par la différence au niveau de la cinétique de volatilisation. En effet, lors de la pyrolyse rapide, une quantité importante de composés volatils est générée dans un temps court (quelques minutes), ainsi la pression interne aux particules/parois végétales augmente significativement créant une déstructuration plus importante de la biomasse.

Concernant les biochars de biomasses non-lignocellulosiques obtenus par pyrolyse lente, ils présentent une diminution de la microporosité (BET CO₂) avec l'augmentation de la température. Ce phénomène nécessite de futures investigations afin d'être expliqué. Il pourrait être dû à un effondrement de la structure du biochar aux hautes températures (Maziarka et al., 2021).

4.3.6. Analyse structurale par spectroscopie Raman

Les analyses par spectrométrie Raman ont été réalisées sur les biochars de chêne, douglas, hêtre, sapin et de rafles produits par pyrolyse rapide et lente aux températures de 500 et 800°C. La spectroscopie Raman sert à évaluer la structure carbonée des biochars étudiés. Le but de l'analyse des différents biochars préparés par spectroscopie Raman est d'identifier l'effet de la température de pyrolyse sur la structure carbonée des biochars.

Les deux bandes caractéristiques de la structure du carbone sont observées pour chaque spectre (Figure 39 à Figure 42) : la bande D (1 320-1 370 cm^{-1}) et la bande G (1 550-1 630 cm^{-1}). La bande D représente le carbone désordonné, elle peut être attribuée aux « défauts structuraux » des biochars ainsi qu'à la présence des cycles aromatiques. La bande G est associée à la vibration E_{2g} d'un cycle aromatique. La température de pyrolyse influence la nature des groupements carbonés dans les biochars. Pour l'ensemble des biochars suivis, la bande D est plus marquée lorsque la température de pyrolyse passe de 500°C à 800°C.

Les rapports des intensités des bandes D et G (H_D/H_G) obtenus pour les biochars en pyrolyse rapide et lente (annexe 5) sont comparés avec le « thermomètre Raman » (Deldicque et al., 2016). Ce dernier donne une relation théorique entre le rapport H_D/H_G et la température de « carbonisation ». Les biochars produits par pyrolyse rapide (Figure 43) montrent une cohérence dans l'évolution des rapports mais une différence significative est cependant observée, alors que les biochars produits par pyrolyse lente (Figure 44) montrent une parfaite cohérence avec les valeurs théoriques du thermomètre Raman.

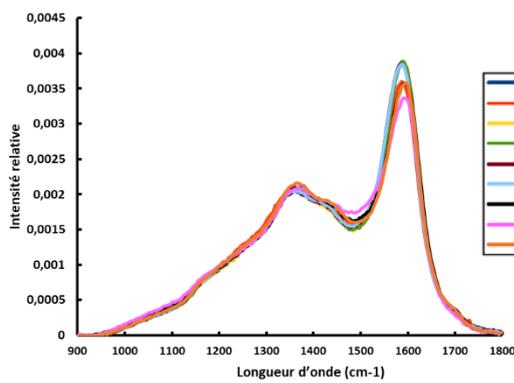


Figure 39 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse rapide à 500°C

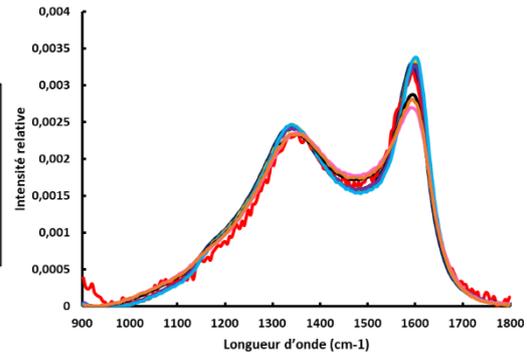


Figure 41 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse rapide à 800°C

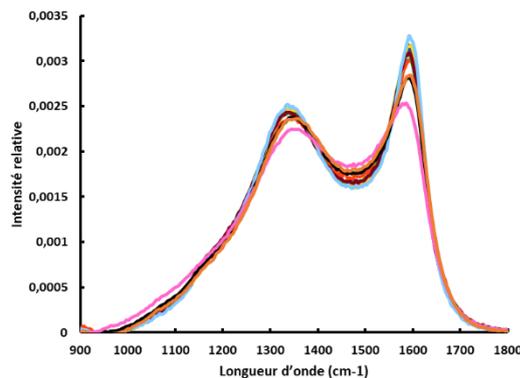


Figure 40 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse lente à 500°C

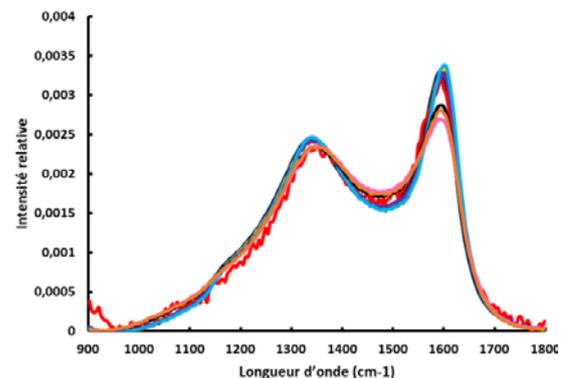


Figure 42 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse lente à 800°C

Une dispersion apparaît pour les biochars d'origine non-lignocellulosiques, ce qui pourrait être dû à la présence des minéraux qui influencent le mode de vibration. Les différences résultent d'une combinaison de vibrations structurales, de propriétés de la matière première, de la teneur en minéraux et de la température de pyrolyse.

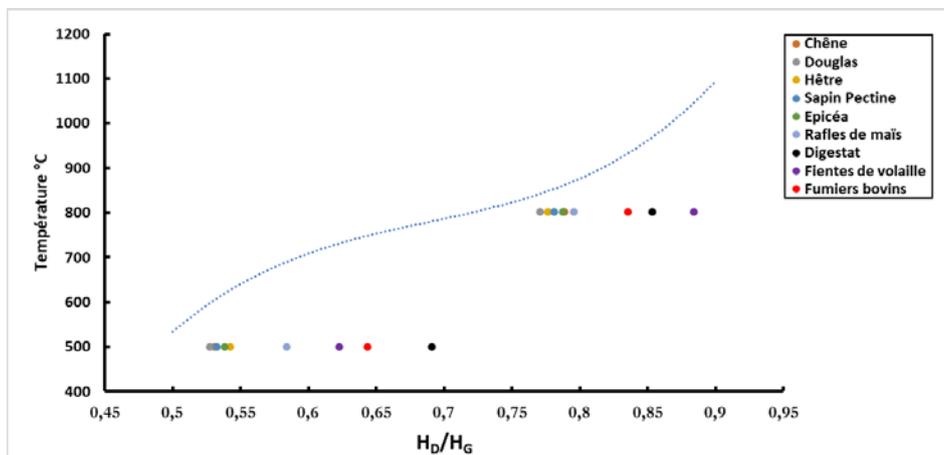


Figure 43 : Comparaison des valeurs H_D/H_G des différents biochars produits en pyrolyse rapide avec le « thermomètre Raman »

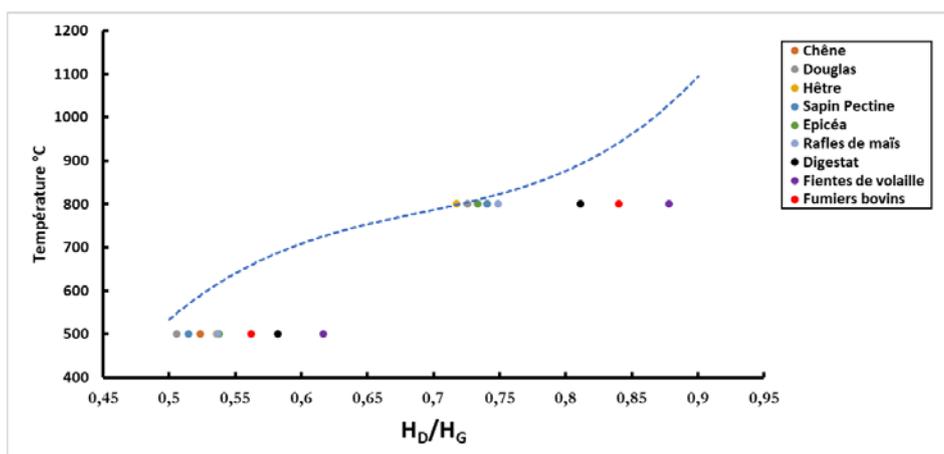


Figure 44 : Comparaison des valeurs H_D/H_G des différents biochars produits en pyrolyse lente avec le « thermomètre Raman »

Les spectres Raman obtenus avec les biochars de biomasses lignocellulosiques montrent une bonne cohérence avec le thermomètre Raman établi par Deldicque et Rouzard (Deldicque et al., 2016). Ce thermomètre donne une corrélation entre la température de pyrolyse et le rapport des intensités des bandes de vibrations des carbones (D et G). Les observations principales de ces analyses Raman sont :

- L'organisation des carbones aromatiques (*clusters*) est fonction de la température et non du type de biomasse et du régime pyrolytique pour les biomasses lignocellulosiques.
- L'organisation des carbones aromatiques est plus hétérogène concernant les biochars de biomasses non lignocellulosiques. Ce paramètre peut entraîner une stabilité moins importante (i.e. clusters plus petit) du biochar et une difficulté à caractériser sa réactivité/stabilité.

L'utilisation de la spectrométrie Raman donne lieu à plusieurs perspectives :

- Lier l'analyse Raman à une valeur de stabilité du biochar (cf analyse élémentaire) avant sa valorisation (i.e. amendement).
- Réaliser des analyses Raman sur des biochars amendés pour évaluer l'évolution de leurs structures au cours du temps dans les sols.

4.3.7. Désorption programmée en température avec analyse par spectrométrie de masse (TPD-MS)

Les profils TPD-MS de tous les biochars produits à 800°C (biomasses lignocellulosiques et non-lignocellulosiques) ont été établis. La dégradation thermique des biochars produits à 500°C n'est pas suffisante pour que l'analyse TPD-MS soit pertinente. La Figure 45 montre les profils pour les biochars de chêne et de fientes de volaille à titre d'exemple, alors que l'ensemble des autres profils TPD-MS sont fournis dans la partie annexe 6. A noter que pour tous les résultats montrés en annexe, deux profils sont représentés : le profil de tous les gaz (H₂, H₂O, CO, CO₂ et O₂) et le même profil sans les valeurs de H₂. En effet, l'intensité du signal de H₂ est trop importante ce qui empêche la visualisation correcte des flux pour les autres gaz.

Les résultats montrent des profils TPD-MS similaires pour tous les biochars issus de la pyrolyse de biomasses lignocellulosiques. Les flux molaires ont des valeurs classiques pour ce type de matériaux carbonés. Tous les échantillons analysés présentent des profils de gaz caractéristiques :

H₂ : les échantillons présentent tous un pic conséquent au-delà de 700°C. En effet, les échantillons ont été pyrolysés à 800°C à pression atmosphérique. Or, en TPD-MS, les échantillons sont pyrolysés sous vide, la dégradation thermique des échantillons est ainsi déplacée vers de plus basses températures. Le pic de H₂ émis est donc lié à une réorganisation du matériau à partir de 700°C.

H₂O : la désorption de H₂O à des températures basses peut être due à l'eau physisorbée (jusqu'à 200°C pour les molécules interagissant par des liaisons hydrogènes), mais également à la déshydratation de deux acides carboxyliques voisins à des températures supérieures, conduisant à la formation d'anhydrides et d'eau.

CO₂ : plusieurs pics de CO₂ sont observés sur les profils TPD-MS des échantillons. Un premier vers 200°C lié à la décomposition des acides carboxyliques. Un second pic vers 400°C montre la présence de lactones et d'anhydrides. Ces espèces peuvent être natives sur le biochar ou résulter de la déshydratation de fonctions carboxyles pendant la TPD.

CO : les profils de CO augmentent progressivement avec la montée en température. Il est surtout lié à la décomposition des fonctions éthers et phénols à 600°C, puis des fonctions quinones aux températures plus élevées.

4.3.7.1. Pyrolyse rapide

Un exemple pour les biochars de bois de chêne et de fientes de volaille est présenté Figure 45.

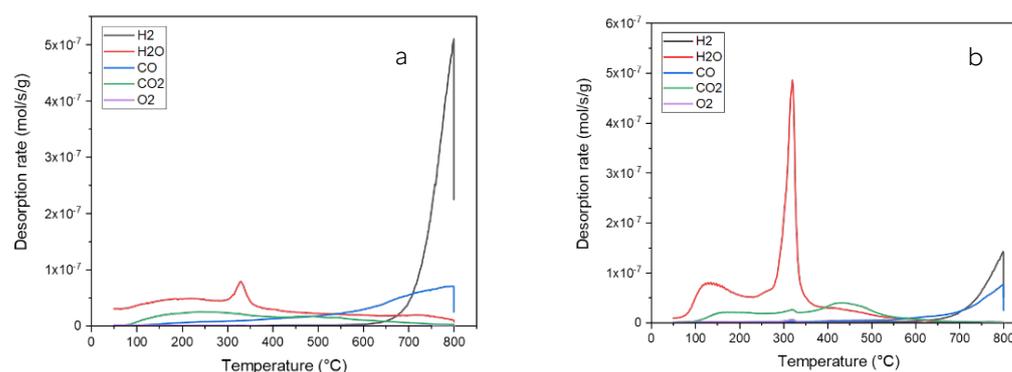


Figure 45 : Profils TPD-MS des biochars de chêne (a) et de fientes de volaille (b) produits par pyrolyse rapide à 800°C

Pour le chêne, en plus des profils caractéristiques, un pic d'eau très fin est observé à 320°C. Il peut être dû à la présence d'impuretés minérales dans l'échantillon. Il est caractéristique de la décomposition de fonctions hydroxyles.

Les biochars de douglas, hêtre, épicéa et sapin contiennent les pics caractéristiques expliqués ci-dessus.

Concernant les biochars issus des rafles, en plus des pics caractéristiques expliqués précédemment, les échantillons présentent un pic d'eau très fin et de forte intensité à 320°C.

Ce pic d'eau est probablement lié à la décomposition de matières minérales de type hydroxydes ou des silanols, puisque les rafles de maïs contiennent une importante quantité de silice.

Tandis que les profils TPD-MS des biochars issus de biomasses lignocellulosiques présentent des massifs, c'est-à-dire des pics larges, le profil TPD-MS du biochar de digestat présente des pics de CO et CO₂ plus fins. Ces pics peuvent être significatifs d'une chimie de surface précise présente en quantité abondante au sein de l'échantillon. Les biochars de digestats contiennent une grande quantité d'espèces minérales, certaines d'entre elles se trouvant sous forme de carbonates et pouvant, en se décomposant, émettre un signal de CO₂. Le profil TPD-MS du biochar de digestat comporte un pic d'eau fin à 320°C, probablement lié à la décomposition d'espèces minérales de type hydroxyde.

Comme pour le biochar de digestas, celui produit à partir de fientes de volailles contient de nombreuses espèces minérales. Le profil présente donc des pics de CO et CO₂ plus fins ainsi que le pic d'eau à 320°C, lié à la décomposition des hydroxydes.

En plus des émissions de gaz expliquées ci-dessus, le profil TPD-MS des biochars de fumiers bovins présentent un pic de CO₂ vers 150°C, probablement lié à la contribution de fragments d'espèces non étalonnées désorbées à cette température.

Tableau 23 : Quantité de matière totale par g d'échantillon de toutes les espèces désorbées (mmol/g)

Biochar	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	O total
Chêne	1,3	7,04E-01	5,51E-01	3,00E-01	7,35E-03	2,94E-03	1,86
Douglas	1,52	6,22E-01	5,4E-01	2,31E-01	6,6E-03	4,15E-03	1,62
Epicéa	1,57	5,95E-01	5,92E-01	3,92E-01	4,4E-03	1,57E-02	1,97
Hêtre	1,26	1,33	6,22E-01	4,11E-01	2,04E-02	4,84E-03	2,77
Sapin	1,10	9,70E-01	5,63E-01	2,51E-01	1,63E-02	3,35E-03	2,04
Rafles	7,15E-01	9,06E-01	4,64E-01	4,55E-01	3,60E-03	3,78E-03	2,28
Digestat	5,68E-01	1,14	4,70E-01	5,40E-01	2,16E-02	2,74E-03	1,69
Fientes	3,94E-01	9,64E-01	2,91E-01	3,32E-01	1,51E-02	3,21E-03	1,28
Fumier	4,81E-01	1,61	5,30E-01	7,15E-01	3,74E-02	2,87E-03	2,29

4.3.7.2. Pyrolyse lente

Un exemple de profils TPD-MS obtenu pour les biochars de bois de chêne et de fientes de volaille est présenté Figure 46.

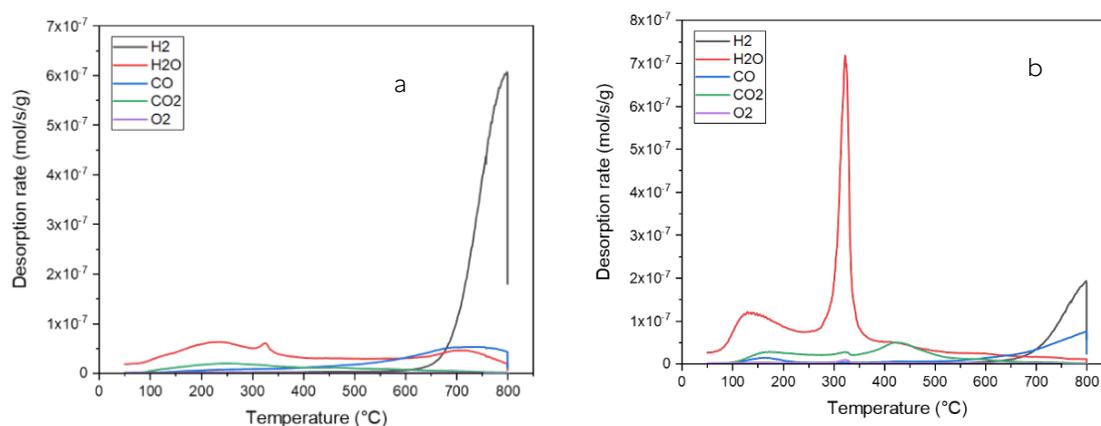


Figure 46 : Profils TPD-MS des biochars de chêne (a) et de fientes de volaille (b) produits par pyrolyse lente à 800°C

Les biochars de chêne, douglas, hêtre, épicéa et sapin, produits par pyrolyse lente présentent les mêmes profils que ceux issus de la pyrolyse rapide.

En plus des profils caractéristiques expliqués ci-dessus, un pic d'eau très fin à 320°C est observé, qui peut être dû à la présence d'impuretés minérales dans l'échantillon. Il est caractéristique de la décomposition de groupements hydroxyles. Il est intéressant de noter que, contrairement aux échantillons pyrolysés par voie rapide, les échantillons pyrolysés par voie lente présentent un pic d'eau à 300°C de très faible intensité. Ce pic est généralement lié aux groupements hydroxyles, probablement des minéraux présents en quantités importantes dans ce type d'échantillons. Comme pour les biochars non-lignocellulosiques produits par pyrolyse rapide, on note la présence d'une chimie de surface plus importante.

Tableau 24 : Quantité de matière totale désorbée au cours de la TPD-MS par g d'échantillon (mmol/g)

Biochar	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	O total
Chêne	1,80	8,59E-01	4,71E-01	2,01E-01	7,86E-03	6,27E-03	1,19
Douglas	1,72	8,66E-01	4,07E-01	1,37E-01	1,08E-02	5,98E-03	1,11
Épicéa	1,96	8,09E-01	4,34E-01	1,79E-01	1,60E-02	3,88E-03	1,11
Hêtre	1,78	8,57E-01	4,40E-01	2,05E-01	8,82E-03	4,78E-03	1,17
Sapin	1,67	7,67E-01	3,70E-01	1,31E-01	6,99E-03	6,18E-03	9,95E-01
Rafles	1,26	9,06E-01	4,24E-01	3,44E-01	7,22E-03	7,33E-03	1,30
Digestat	1,10	1,42	4,95E-01	5,29E-01	3,44E-02	2,01E-03	1,97
Fientes	5,59E-01	1,56	3,75E-01	3,78E-01	2,93E-02	1,55E-03	1,90
Fumier	6,95E-01	1,23	2,53E-01	2,85E-01	2,70E-02	2,21E-03	1,48

Les biochars de digestats contiennent une grande quantité d'espèces minérales. Certaines espèces se trouvent sous forme de carbonates et peuvent, en se décomposant, émettre un signal de CO₂. Le profil TPD-MS du biochar de digestat comporte un pic d'eau fin à 320°C, probablement lié à la décomposition d'espèces minérales de type hydroxyde.

Les mêmes conclusions sont faites pour les biochars de fientes de volaille et de fumiers bovins.

En conclusion, le type de pyrolyse (lente ou rapide) n'a pas d'effet significatif sur la chimie de surface des biochars. La quantité totale (mmol/g) de chacun des gaz étalonnés libérés au cours des TPD-MS des biochars produits en pyrolyse lente est présentée en Tableau 24.

4.3.8. Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) des biochars

4.3.8.1. Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone ^{13}C

Afin d'analyser la structure carbonée des biochars ainsi que l'évolution de cette structure en fonction de la température, les biochars produits dans le cadre de ce projet ont été analysés par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du Carbone 13. Les spectres obtenus sont représentés dans la partie annexe 7.

Les résultats des analyses en RMN du solide ^{13}C , permettent de mettre en évidence une structure carbonée à la fois à 500°C et à 800°C. En effet, les biochars sont constitués principalement de carbones aromatiques. La majorité de ces carbones sont des carbones aromatiques non oxygénés (environ 128 ppm). Pour les biochars produits à 500°C, on détecte des carbones aromatiques oxygénés (environ 153 ppm) et des carbones aliphatiques entre 0 et 30 ppm. Pour les biochars produits à 800°C, on détecte un seul pic de carbones aromatiques non-oxygénés (centré sur environ 128 ppm) et caractéristique des structures aromatiques condensées des biochars de pyrolyse de biomasses lignocellulosiques.

4.3.8.2. Relaxométrie RMN ^1H

Il a été démontré que la porosité joue un rôle majeur dans la rétention de différentes quantités d'eau au sein des biochars (Bubici et al., 2016; Usevičiūtė and Baltrėnaitė-Gedienė, 2021). Cette particularité est importante lorsque ces biochars sont apportés aux sols agricoles pour augmenter leur qualité. En effet, la présence d'un type de biochar en une quantité inappropriée (en raison soit d'une application délibérée en vue d'améliorer la qualité d'un sol, soit d'incendies de forêt) peut provoquer un effet hydrophobe affectant ainsi la capacité du sol à absorber l'eau, inhibant l'activité microbienne, modifiant les fonctions de filtre, de tampon, de stockage et de transformation dans les sols.

Les molécules d'eau dans le biochar sont contraintes dans les micropores et subissent des diffusions plus ou moins fortes. Lorsque la taille des pores augmente, l'effet de la surface des pores sur la dynamique de l'eau devient plus faible et le comportement de l'eau tend à se rapprocher de celui d'un liquide « libre ». La rétention en eau dans les sols amendés avec des biochars semble principalement affectée par la porosité intra-agrégats (c'est-à-dire les espaces entre les particules au sein des unités de tissu, les pores texturaux et les micropores). Les mécanismes physico-chimiques de rétention d'eau dans le biochar semblent quant à eux être affectés par la formation d'interactions faibles dues à des carences électroniques de métaux présents dans les biochars (inorganiques) ou par les nuages π du système de carbones aromatiques (composant majoritaire des biochars). En effet, les métaux déficients en électrons peuvent former des liaisons avec l'oxygène riche en électrons présent dans l'eau, tandis que des liaisons H non conventionnelles se produisent via un don d'électrons provenant du nuage π des systèmes aromatiques polycondensés vers les hydrogènes déficients en électrons présents au sein de la molécule d'eau.

L'affinité de l'eau pour le biochar est généralement appelée mouillabilité. La mouillabilité est considérée comme une indication qualitative de la force des interactions d'interface eau-biochar. En effet, plus les interactions liquide-solide sont fortes, plus la mouillabilité est importante. Inversement, à mesure que ces interactions deviennent faibles, la mouillabilité diminue.

Une méthode de relaxométrie RMN bas champ (0,5-10MHz) et à champ cyclé (FFC) a été appliquée afin de déterminer l'influence de la température sur les interactions eau-biochar. Différents biochars de douglas ont été étudiés sur des cylindres de 2 cm de long. Les différents cylindres ont été pyrolysés à 500°C et 800°C en pyrolyse rapide et lente (10°C/min) (Figure 47).

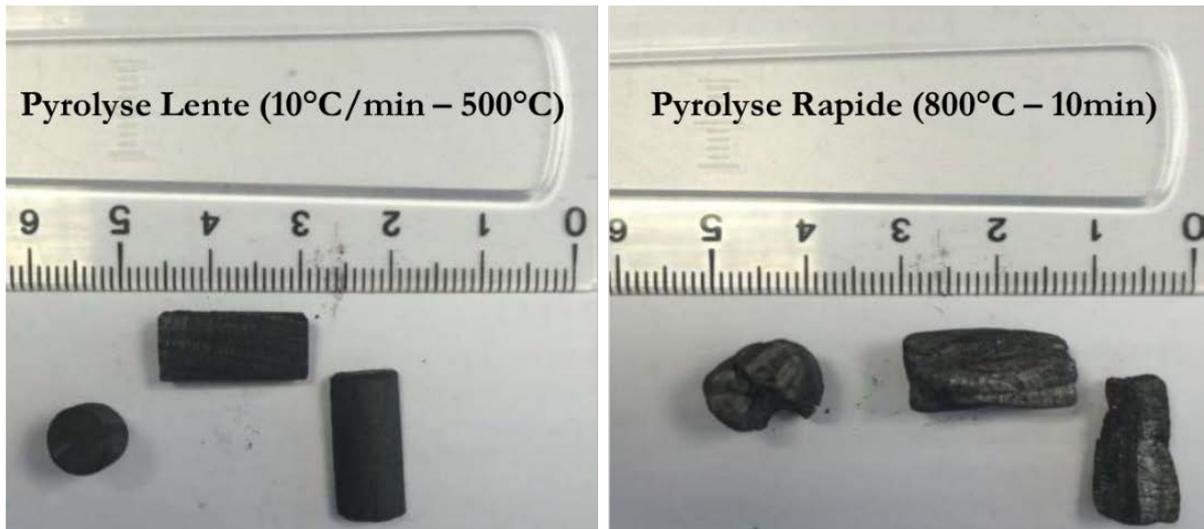


Figure 47 : Cylindres des biochar de douglas après pyrolyse lente (droite) et rapide (gauche)

Plusieurs zones d'échantillonnage dans le bois ont été testées afin d'étudier l'influence du prélèvement sur les résultats de relaxométrie (Figure 48).



Figure 48 : Identification des différentes zones d'échantillonnage dans les biomasses de type bois (ici douglas)

Trois échantillons correspondant à trois zones de prélèvement ont été analysés pour chaque combinaisons température/vitesse pyrolytique. Les échantillons (entiers) ont d'abord été dégazés à des pressions de l'ordre de $7 \cdot 10^{-3}$ mBar, puis saturés par immersion avec de l'eau déminéralisée et elle-même dégazée. Les mesures ont été réalisées à bas champ (0.5-10MHz en fréquence de résonance du proton ^1H) par méthode en champ cyclé (FFC) à la température de 22°C et immédiatement après la sortie des échantillons de leur bain d'eau. Les résultats d'analyse sont présentés en Figure 49 et Figure 50.

Une reproductibilité pour trois échantillons traités de façon similaire (pyrolyse rapide à 800°C) est présentée en Figure 49. Les signaux obtenus sont similaires et ne dépendent pas significativement de la zone de prélèvement.

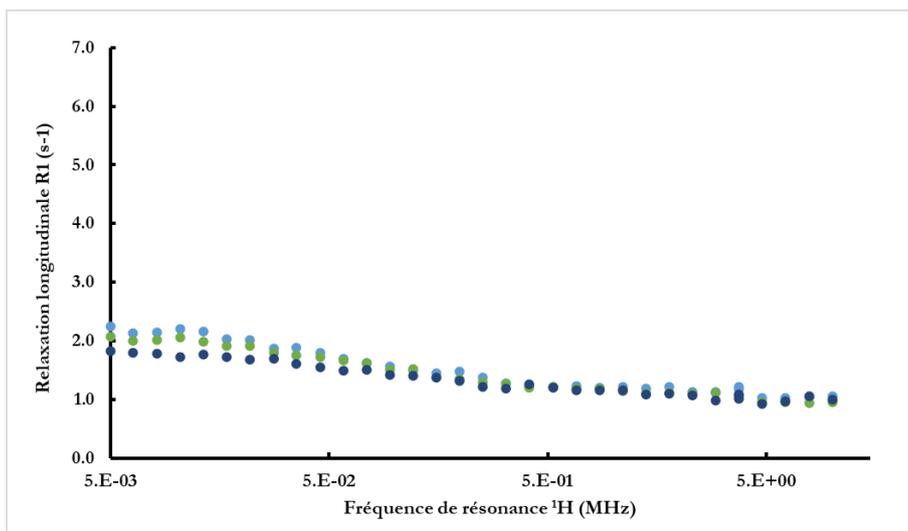


Figure 49 : Profils de dispersion par RMN FFC ^1H pour les cylindres de Douglas obtenus à 800°C par pyrolyse rapide

Les courbes de dispersion pour les échantillons de Douglas sont présentés en Figure 50. Ces analyses montrent une influence importante du type de traitement sur la structure et la porosité des biochars. Les amplitudes mesurées pour les différents biochars sont relativement faibles, montrant ainsi un caractère plutôt hydrophobe des biochars. De manière générale, l'augmentation de la température diminue l'amplitude des signaux montrant ainsi une diminution des interactions eau-biochars. Pour les traitements effectués à 500°C , l'allure des courbes de dispersion (minimum observé entre 1 et 10 MHz) est dominée par un mécanisme de relaxation par interaction avec des espèces paramagnétiques, ce mécanisme prépondérant ne permet alors pas de différencier pyrolyse rapide et lente. Ceci a été vérifié par des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui ont permis de mettre en évidence la présence de radicaux libres dans ces deux types d'échantillons. Pour les traitements à 800°C , ces espèces paramagnétiques disparaissent (confirmé par RPE et par les courbes de dispersion dépourvues du creux dans la zone 1-10MHz). Les différences observées sur les courbes de dispersion en fonction de la vitesse de pyrolyse peuvent alors être attribuées à des comportements dynamiques différents de l'eau. En effet, pour les pyrolyses à 800°C , l'amplitude du signal est plus faible, se rapprochant de la valeur pour l'eau libre. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la taille des pores et/ou une diminution des interactions eau-surface du biochar, et donc augmentation du caractère hydrophobe du biochar, en pyrolyse rapide par rapport à une pyrolyse lente.

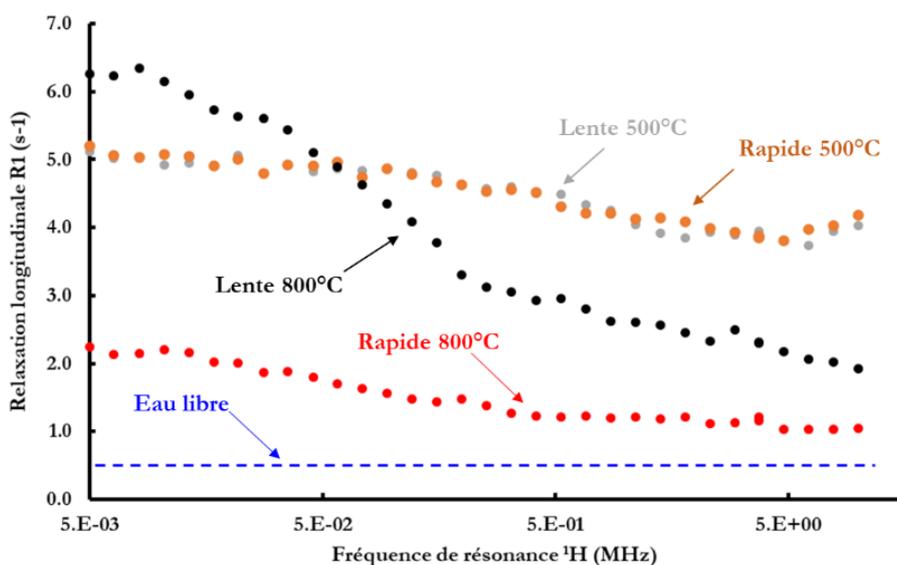


Figure 50 : Profils de dispersion par RMN FFC ^1H pour les cylindres de Douglas pyrolysés

4.3.9. Friabilité des biochars

La friabilité illustre la capacité d'un matériau à se transformer en particules plus fines pendant sa manipulation (chargement, conditionnement, transport). Le test du tambour rotatif a été utilisé pour évaluer l'indice de friabilité des biochars (détail en annexes 1.14nt).

L'indice de friabilité est défini comme le pourcentage de biochar passant à travers un tamis disposé dans un tambour rotatif (30 tours minutes pendant 15 minutes). Les résultats ont montré une forte friabilité des biochars issus des biomasses non-lignocellulosiques (environ 20 % de la masse brute) indépendamment du régime pyrolytique. Les biochars de biomasses lignocellulosiques ont montré une plus faible friabilité (environ 5 % de la masse brute – mesures sur Chêne et Epicéa).

Des cubes (1 cm) de Douglas ont été préparés au LRGP et pyrolysés selon différentes conditions. Le but étant d'évaluer la friabilité sur des échantillons plus volumineux comparés aux poudres. Les résultats de friabilité sont présentés dans le Tableau 25. Les cubes ont été torturés pendant 2h afin d'obtenir une perte de masse plus significative. Les résultats montrent que la température et le régime pyrolytique ont une influence sur la friabilité des biochars de Douglas. Les cubes de pyrolyse lente produits à 800°C ont une friabilité plus faible comparés aux cubes de pyrolyses rapides.

Tableau 25 : Indice de friabilité mesurés pour des biochars de Douglas

Echantillon	Vit. Pyrolyse	Température (°C)	% Friabilité
Cubes Douglas	Rapide	500	10,8
Cubes Douglas	Rapide	800	13,3
Cubes Douglas	Lente	800	8,0

4.3.10. Analyses des biochars par infra-rouge

En analyse IR, les fonctions principales sont identifiées par les longueurs d'ondes précisées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Attribution des signaux pour les spectres infrarouges

Longueurs d'ondes (cm ⁻¹)	Fonctions
1000-1100	C-H aromatique
1100-1300	C-O aromatique
1325-1370	C-O phénolique
1430-1510	Vibrations aromatiques
1590-1600	C=C aromatique
1740-1750	C=O aldéhyde, ester carboxylique
2900	C-H aliphatique
3300-3430	OH

4.3.10.1. Pyrolyse rapide

La Figure 51 montre un exemple de spectre pour le biochar de bois de chêne à 25°C, 500°C et 800°C produit par pyrolyse rapide. Les autres spectres sont présentés dans la partie annexe 8.

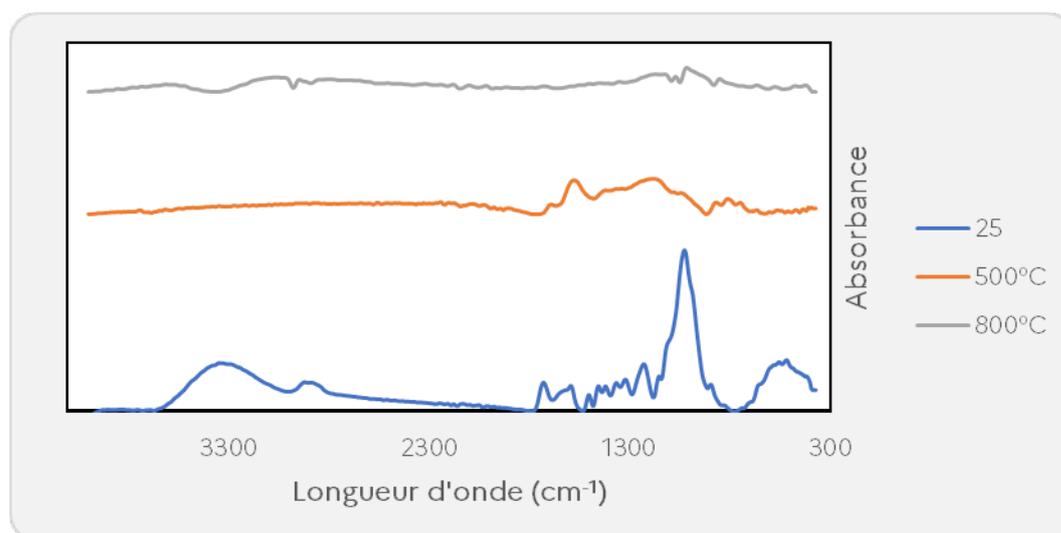


Figure 51 : Spectres IR du chêne (biomasse brute) et des biochars produits par pyrolyse rapide à 500°C (orange) et 800°C (gris)

Le signal est faible et présente un important niveau de bruit pour les biochars produit à 800°C. Ceci confirme que le biochar a perdu une majorité de ses fonctions à haute température.

Pour l'ensemble des échantillons analysés, le signal O-H détecté à 3 440 cm^{-1} n'est présent que pour la biomasse brute et disparaît à 500 °C et 800 °C. Cette tendance est due à la perte de liaisons hydrogène des molécules du matériau. La vibration aliphatique C-H à 2 904 cm^{-1} montre la présence de groupes méthyle et méthylène pour la biomasse brute, tandis que cette bande diminue rapidement avec la température et disparaît au-dessus de 500°C, probablement en raison de la rupture des liaisons faibles entre C et H. Les affectations des pics importants liés à la lignine (étirement aromatique C=C à 1600 cm^{-1} , vibration squelettique aromatique à 1 508 cm^{-1} et C-H aromatique à 833 cm^{-1}) ont été observées dans les spectres du biochar à 500°C.

Une autre transformation importante est associée à la bande à 1736 cm^{-1} , attribuée aux groupes carbonyles. Cette intensité de bande est importante pour la biomasse brute et absente à 500 °C, en raison de la dégradation de l'hémicellulose et de la cellulose au cours de la pyrolyse (pour les biochars lignocellulosiques). Une diminution marquée a été observée pour les bandes comprises entre 1 100 et 1 000 cm^{-1} , attribuées aux bandes d'étirement C-O et C-O-C, faisant référence à la perte de cellulose et d'hémicellulose lors de la pyrolyse pour les biochars lignocellulosiques.

La présence des bandes C-H s'étend autour de 800 cm^{-1} et 1 600 cm^{-1} (à 500°C et 800°C) et montre distinctement un degré croissant de condensation et d'aromaticité pour les biochars. Ces résultats coïncident avec l'augmentation observée de la teneur aromatique relative avec la température de pyrolyse observée par RMN ^{13}C .

Pour mieux comparer les différents biochars produits aux deux températures (500°C et 800°C), une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée.

Les résultats présentés en Figure 52 couvrent 88% de la variance sur les deux composantes principales. L'ACP montre qu'à 500°C, il est possible de distinguer les biochars provenant de biomasses à fortes teneurs minérales des biomasses à faibles teneurs minérales. La Figure 52 montre très clairement l'existence de deux groupes distincts. L'ACP des spectres IR des biochars produits à 800°C ne permet en revanche pas de distinguer ces groupes car ces biochars présentent de faibles teneurs en fonctions chimiques.

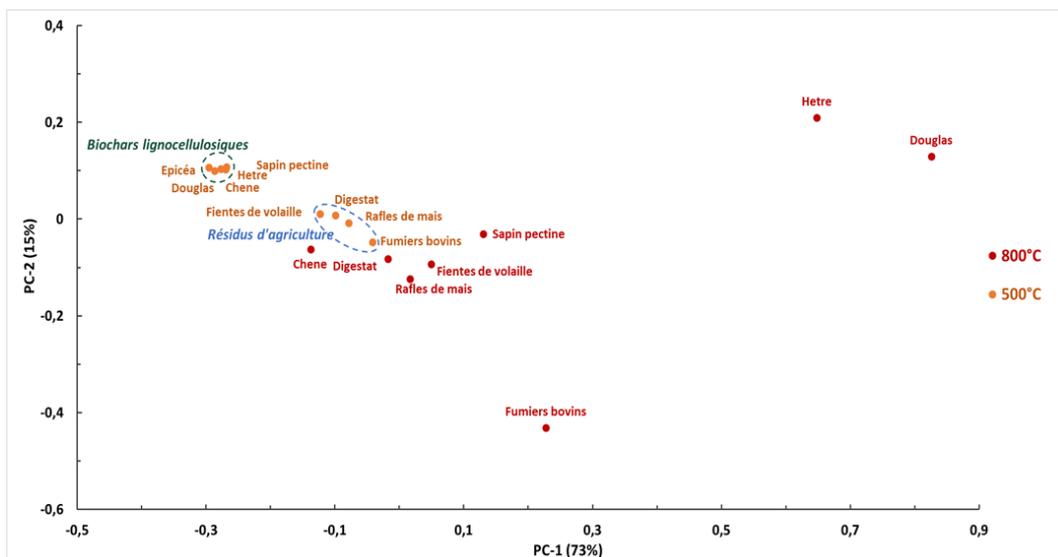


Figure 52 : ACP des spectres IR des biochars produits par pyrolyse rapide

4.3.10.2. Pyrolyse lente

La Figure 53 montre un exemple de spectres pour le biochar de bois de chêne à 25°C, 500°C et 800°C produit par pyrolyse lente. Les autres spectres sont présentés en annexe 8.2. Les mêmes changements observés avec la pyrolyse rapide selon la température de production apparaissent en pyrolyse lente.

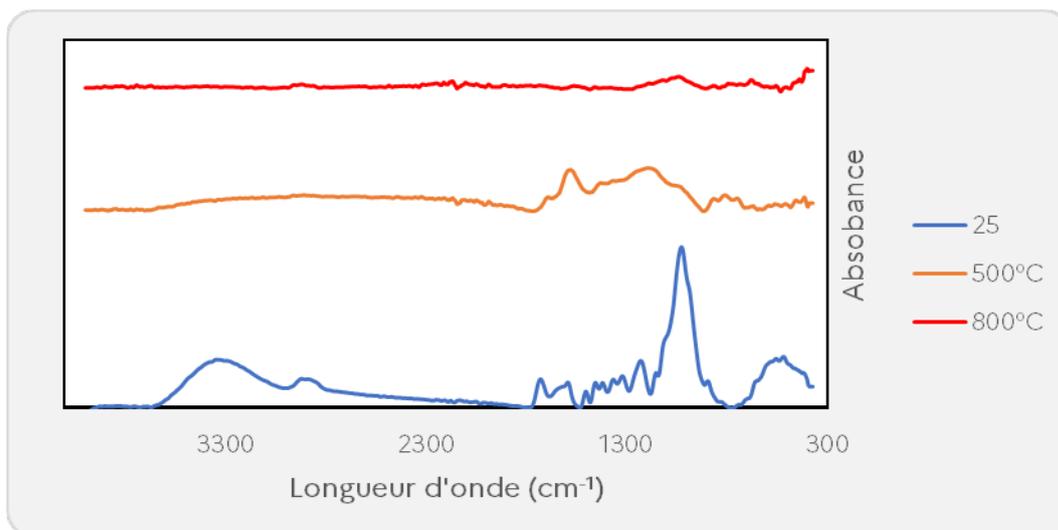


Figure 53 : Spectres IR du chêne (biomasse brute) et des biochars produits par pyrolyse lente à 500°C (orange) et 800°C (rouge)

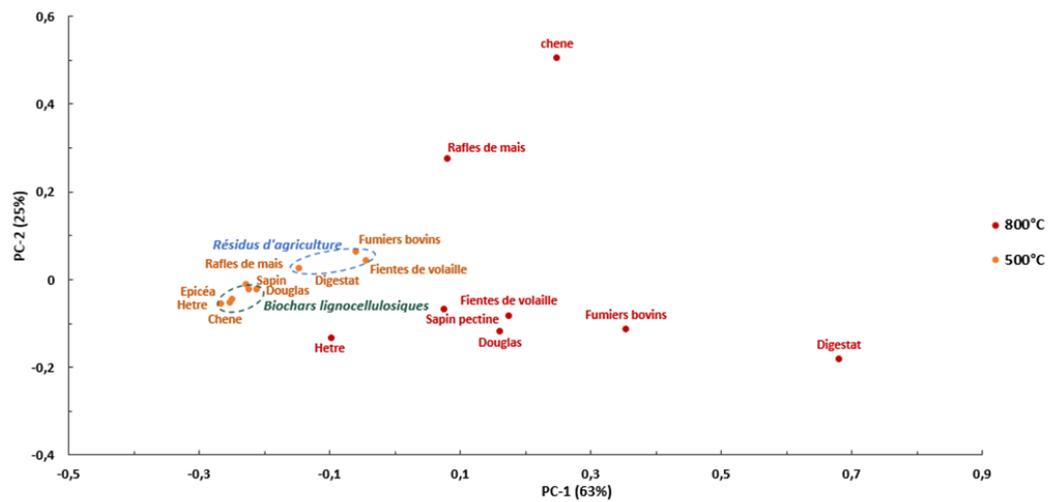


Figure 54 : ACP des spectres IR des biochars produits par pyrolyse lente

4.3.11. Diffraction des rayons X

L'ensemble des diffractogrammes des biochars étudiés est présenté en annexe 9.

4.3.11.1. Pyrolyse rapide

Digestat solide

Les diffractogrammes des biochars de digestat solide issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C présentent un important bruit de fond, significatif d'un matériau très désorganisé. Pour le digestat pyrolysé à 500°C, on observe une grande quantité d'éléments cristallisés, majoritairement du KCl , CaCO_3 et SiO_2 . Dans le cas du digestat pyrolysé à 800°C, le carbonate de calcium CaCO_3 a été transformé en oxyde de Calcium CaO après émission de CO_2 . Le biochar contient de nombreux autres éléments cristallisés.

Fientes de volailles

Les diffractogrammes des biochars de fientes de volailles issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C contiennent de nombreux éléments cristallisés. Pour l'échantillon pyrolysé à 500°C, on identifie majoritairement de l'oxyde de calcium (CaCO_3), de l'oxyde de silicium (SiO_2) et du chlorure de potassium (KCl). Une riche diversité d'éléments cristallisés est détectée dans les biochars de fientes produites à 800°C en pyrolyse rapide. De même que pour le digestat, à 800°C, le carbonate de calcium CaCO_3 des biochars de fientes de volailles a été transformé en oxyde de Calcium CaO .

Fumiers bovins

Les diffractogrammes des biochars de fumiers bovins issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C contiennent de nombreux éléments cristallisés. Pour l'échantillon pyrolysé à 500°C, on identifie majoritairement de l'oxyde de silicium (SiO_2) et du chlorure de potassium (KCl). La pyrolyse à 800°C a permis de cristalliser d'autres éléments. Le biochar de fumiers bovins pyrolysé à 800°C contient toujours majoritairement de l'oxyde de silicium (SiO_2) et du chlorure de potassium (KCl), mais aussi de nombreux autres éléments.

Rafles de maïs

Les diffractogrammes des biochars de rafles de maïs issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C présentent un important bruit de fond, significatif d'un matériau très désorganisé. L'échantillon pyrolysé à 500°C met en évidence des pics larges à $2\theta = 25^\circ$ et 45° , caractéristiques du carbone amorphe. Le diffractogramme des rafles de maïs pyrolysées à 500°C ne révèle, sous forme cristallisée, que de l'oxyde de silicium (SiO_2). A 800°C, les pics caractéristiques du carbone amorphe ont diminué en intensité tandis que les pics de l'oxyde de silicium cristallisé ont augmenté en intensité.

Bilan des diffractions sur biochars issus de pyrolyse rapide

Les espèces minérales cristallisées détectées par DRX ont été résumées dans le Tableau 27. Nous constatons que toutes les espèces contiennent du SiO₂, plusieurs biochars contiennent du KCl, ainsi que du CaCO₃. De nombreuses autres espèces détectées sont propres à certains biochars.

Tableau 27 : Espèces minérales cristallisées dans les biochars produits par pyrolyse rapide

Espèces minérales	Digestat		Fientes		Fumier		Rafles	
	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C
SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X
KCl	X	X	X	X	X	X	-	-
CaCO ₃	X	X	X	-	-	-	-	-
CaO	-	X	-	X	-	-	-	-
CaS	-	X	-	X	-	-	-	-
NaS	-	X	-	-	-	-	-	-
NaCl	X	-	-	-	-	-	-	-
MgCO ₃	-	-	X	X	-	-	-	-
KNO ₃	-	-	-	-	-	X	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	X	-	X	-	-	-
Albite	-	-	-	-	X	-	-	X
Akermanite	-	-	-	-	-	X	-	-
Sudoïte	-	-	X	-	-	-	-	-
Ca ₅ ClO ₁₂ P ₃	-	X	-	X	-	-	-	-
ClK ₂ NaO ₆ S ₂	X	-	-	-	-	-	-	-
Ca ₁₀ O ₂₄ P ₆ S _{0.95}	X	-	-	-	-	-	-	-

4.3.11.2. Pyrolyse lente

Digestat solide

Les diffractogrammes des biochars de digestat solide issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C présentent un important bruit de fond, significatif d'un matériau très désorganisé, de même que pour les échantillons obtenus par pyrolyse rapide. Ils présentent une grande quantité d'éléments cristallisés, majoritairement du KCl, CaCO₃ et SiO₂ pour le digestat pyrolysé à 500°C. Dans le cas du digestat pyrolysé à 800°C, en plus du KCl et SiO₂, de nombreux autres éléments cristallisés sont mis en évidence. Quelques différences existent avec la pyrolyse rapide. En effet à 500°C, on note la présence de phosphates d'aluminium (AlO₄P) et de calcium (Ca₅ClO₁₂P₃). A 800°C, il existe des éléments cristallisés contenant du fer comme Fe₃O₄.

Fientes de volailles

Les diffractogrammes des biochars de fientes de volailles issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C contiennent de nombreux éléments cristallisés. Pour l'échantillon pyrolysé à 500°C, on identifie majoritairement de l'oxyde de calcium (CaCO₃), de l'oxyde de silicium (SiO₂), du sulfate de potassium (K₂SO₄) et du chlorure de potassium (KCl). Une riche diversité d'éléments cristallisés sont présents dans les biochars de fientes produits à 800°C par voie lente. Il n'y a pas de différences entre la pyrolyse lente et rapide pour cette biomasse.

Fumiers bovins

Les diffractogrammes des biochars de fumier de bovins issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C contiennent de nombreux éléments cristallisés. Pour l'échantillon pyrolysé à 500°C majoritairement de l'oxyde de silicium SiO₂ et du chlorure de potassium KCl. La pyrolyse à 800°C a permis de cristalliser d'autres éléments. Le biochar de fumiers bovins pyrolysé à 800°C contient toujours majoritairement de l'oxyde de silicium SiO₂ et du chlorure de potassium KCl mais aussi de nombreux autres éléments. Quelques différences existent entre la pyrolyse et rapide pour ce type de biomasse

Rafles de maïs

Les diffractogrammes des biochars de rafles issus de pyrolyses rapides à 500°C et à 800°C présentent un important bruit de fond, significatif d'un matériau très désorganisé. Le diffractogramme des rafles de maïs pyrolysées à 500°C ne révèle, sous forme cristallisée, que de l'oxyde de silicium SiO₂. A 800°C, les pics caractéristiques du carbone amorphe ont diminué en intensité, tandis que les pics de l'oxyde de silicium cristallisé ont augmenté en intensité.

Bilan des diffractions sur biochars issus de pyrolyse rapide

Les espèces minérales cristallisées détectées par DRX ont été résumées dans le tableau Tableau 28.

Tableau 28 : Espèces minérales cristallisées dans les biochars produits par pyrolyse lente

Espèces minérales	Digestat		Fiente		Fumier		Rafles	
	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C
SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X
KCl	X	X	X	X	X	X	-	-
CaCO ₃	X	-	X	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	-	-
CaS	-	-	-	-	-	-	-	-
NaS	-	-	-	-	-	-	-	-
NaCl	X	-	-	-	-	-	-	-
MgCO ₃	-	-	X	-	X	-	-	-
KNO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	X	-	X	-	-	-
Albite	-	-	-	-	-	-	-	-
Akermanite	-	-	-	-	-	X	-	-
Sudoïte	-	-	X	-	-	-	-	-

Espèces minérales	Digestat		Fiente		Fumier		Rafles	
	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C
Ca ₅ ClO ₁₂ P ₃	X	X	-	-	-	-	-	-
ClK ₂ NaO ₆ S ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca ₁₀ O ₂₄ P ₆ S _{0.95}	X	-	-	-	-	-	-	-

4.3.12. Évaluation agronomique des biochars

4.3.12.1. Généralités sur les essais

L'évaluation de l'intérêt agronomique et de l'impact environnemental de la valorisation des biochars par un retour au sol est présentée dans cette partie. L'intérêt des travaux présentés dans cette partie réside dans le panel de biochars étudiés, représentatif d'une gamme hétérogène de biomasses et de paramètres de procédé variables (température et vitesse de production).

Les différents essais réalisés et les types de biochars impliqués sont décrits dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Résumé des essais agronomiques réalisés sur les biochars issus du projet QUALICHAR

Biomasse	Pyrolyse	Temp. (°C)	Caract. physico-chimique	Incub. long terme	Azote (N)			Phosphore (P)	
					ICC-N	Volat. NH ₃	Emissions N ₂ O	ICC-P	Biodispo. P
Digestat	rapide	500	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		800	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	lente	500	✓	✓	✓		✓		
		800	✓	✓	✓		✓		
Fientes	rapide	500	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		800	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	lente	500	✓	✓			✓		
		800	✓	✓	✓		✓		
Fumier	rapide	500	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		800	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	lente	500	✓	✓	✓		✓		
		800	✓	✓	✓		✓		
Chêne	rapide	500	✓	✓	✓	✓			
		800	✓	✓	✓	✓	✓		
	lente	500	✓	✓	✓				
		800	✓	✓	✓				
Douglas	rapide	500	✓	✓	✓	✓	✓		
		800	✓	✓	✓	✓	✓		
	lente	500	✓	✓	✓		✓		
		800							
Hêtre	rapide	500	✓	✓	✓	✓	✓		
		800	✓	✓	✓	✓	✓		
	lente	500	✓	✓	✓		✓		
		800	✓	✓	✓				
Sapin	rapide	500							
		800	✓	✓		✓	✓		
	lente	500	✓	✓	✓				
		800	✓	✓	✓				
Epicéa	rapide	500	✓	✓	✓	✓	✓		
		800	✓	✓	✓	✓	✓		
	lente	500	✓	✓	✓				
		800	✓		✓				

Biomasse	Pyrolyse	Temp. (°C)	Caract. physico-chimique	Incub. long terme	Azote (N)			Phosphore (P)	
					ICC-N	Volat. NH ₃	Emissions N ₂ O	ICC-P	Biodispo. P
Rafles	rapide	500	✓	✓	✓	✓			
		800	✓	✓	✓	✓			
	lente	500	✓	✓	✓				
		800	✓	✓	✓		✓		

4.3.12.2. Caractérisation agronomique

Les résultats d'analyses sont détaillés en annexe 12.1. Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur la base des résultats analytiques des principaux éléments fertilisants (C, N, P, K, S, Mg, Ca, Na, Mn, Fe, Cu et Zn ; Figure 55).

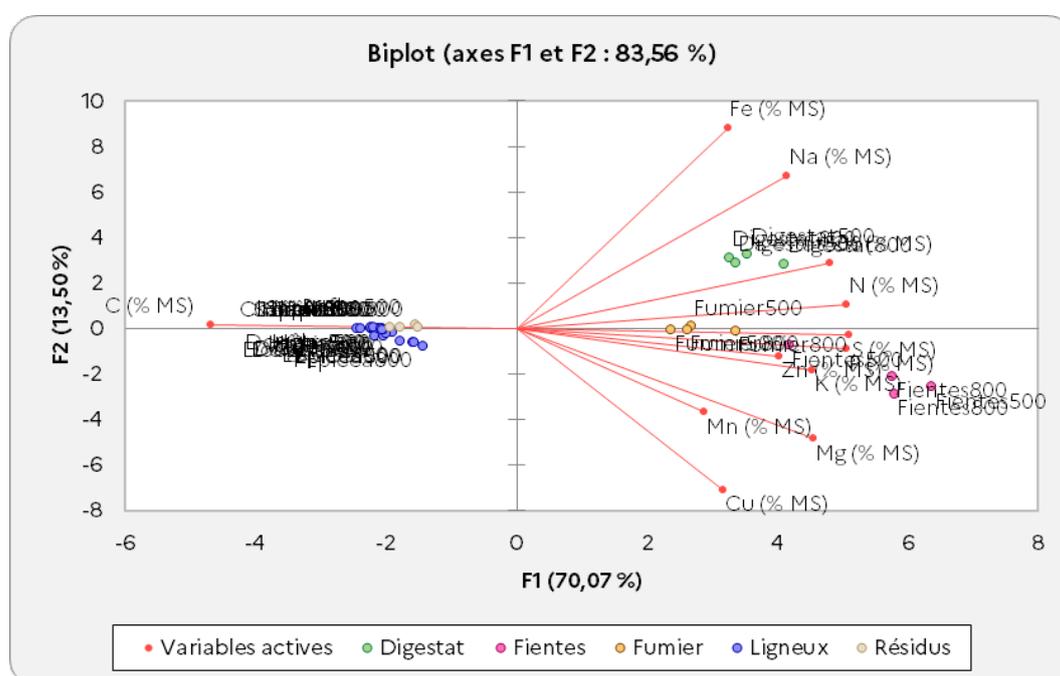


Figure 55 : Résultat de l'ACP sur les teneurs en éléments fertilisants dans les biochars en fonction de leur origine

Les résultats ne montrent pas d'effet du type de pyrolyse (rapide ou lent) ou de la température (500 ou 800°C) sur les teneurs en ces différents éléments. En revanche, il y a une très forte influence du type de matière première utilisée pour la fabrication du biochar sur les teneurs élémentaires :

- Tous les biochars de biomasses ligneuses (feuillus, résineux) et de déchets végétaux présentent un taux de carbone bien plus important que les biomasses issues d'effluents animaux.
- Tous les biochars d'effluents ont des teneurs en éléments fertilisants plus importants que les biochars issus de matières végétales, avec quelques petites variations notables entre les biomasses :
 - Les biochars de digestats sont plus concentrés en azote, fer, calcium et sodium ;
 - Les biochars de fientes sont plus chargés en potassium, phosphore, magnésium, soufre et zinc ;
 - Les biochars de fumier sont intermédiaires.
- Le manganèse est présent dans différents biochars de façon très aléatoire, c'est pourquoi il est difficile de conclure sur cet élément. Sa présence est très dépendante de la teneur en manganèse initiale.

- Les résultats sur le cuivre n'ont permis que quelques détections. Cependant, étant donné que cet élément n'est pas volatil avant d'atteindre son point d'ébullition (2 562°C), sa présence dans les biochars ne sera due qu'à la teneur initiale dans la matière première. Ici n'ayant pas de matière contenant du cuivre, il n'y en a pas à l'arrivée.

La teneur en carbone est plus importante dans les biochars issus de matières végétales : ces matières premières peuvent être privilégiées si l'on recherche un biochar à usage structurant (amendement, support de culture).

Les teneurs en éléments fertilisants sont plus importantes dans les biochars issus d'effluents d'élevage. Ces gisements peuvent avoir un intérêt en cas de volonté de produire une matière fertilisante (attention, la disponibilité des éléments n'est toutefois pas garantie).

Attention à la présence d'ETM dans les gisements de matières premières : la pyrolyse aura tendance à les concentrer du fait de leur très faible capacité à se volatiliser (hors exceptions, arsenic ou mercure par exemple), et peuvent impacter la valorisation ultérieure du biochar dans le cadre d'un retour au sol.

4.3.12.3. Incubations longues durées dans le sol

Principe de l'essai

L'objectif de ces essais est d'évaluer l'impact du retour au sol des biochars produits dans le cadre de ce projet sur les caractéristiques physico-chimiques d'un sol agricole récepteur, à plus ou moins long terme (jusqu'à 9 mois). Cela permet de comparer l'impact dans le sol pour un panel de biochars et d'évaluer l'effet de la variabilité des structures de biochars. Les caractéristiques du sol employé sont décrites dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Caractéristiques du sol utilisé pour les incubations longue durée et les essais concernant la dynamique de l'azote

Référence interne	Désignation	Origine	MS (% MB)	CR max (g _{eau} /g _{MS})	N _{tot} (%)	pH (H ₂ O)
R1904034	Sol agricole limono-sableux séché tamisé 2 mm	Guémar (68)	98.75 %	0,363	0,10	6,7

Matériels et méthodes

Les essais ont été réalisés sur un sol agricole avec le moins d'argile possible (sablo-limoneux). Le sol a été séché et tamisé à 2 mm, puis placé en coupelles à hauteur de 25 g sol sec/coupelle. Le sol utilisé présente un taux de matière sèche initial de 98,75 % et une capacité de rétention en eau maximale de 0,363 g_{eau}/g_{MS}. L'analyse complète du sol employé est fournie en annexe (12.2.1).

Les différents biochars ont été apportés à des doses équivalentes à 4 T/ha. Après homogénéisation, de l'eau distillée a été ajoutée à chaque coupelle pour atteindre 50 % de la capacité de rétention maximale du sol (CR_{max}).

Les coupelles ont été incubées en conditions contrôlées (28°C +/- 1°C, dans l'obscurité) et ce, durant 9 mois. Pendant toute la durée de l'incubation, l'humidité du sol a été maintenue à 50 % de sa CR_{max}. Dans ces conditions, une incubation de 9 mois équivaut à une durée de 3 ans au champ.

Des arrêts ont été réalisés à l'état initial (M0), puis après 1, 3, 6 et 9 mois d'incubation. A chaque arrêt, la Matière Sèche (MS), la CR_{max}, la conductivité et le pH du sol ont été analysés.

La MS est évaluée selon la norme ISO 11465 (séchage à 105°C pendant 16h). La capacité de rétention est évaluée selon la norme ISO 11274 (saturation du sol en eau et pesée). La conductivité et le pH du sol sont évalués selon respectivement les normes ISO 11265 et ISO 10390 (extraction à l'eau à 20°C, rapport d'extraction 1:5 v/v).

Résultats

L'évolution du pH du sol suite à l'apport des différents types de biochars a été suivie sur 9 mois. Les résultats sont présentés en Figure 56 selon 3 modes de représentation : a) en fonction de la vitesse de pyrolyse (lente ou rapide) ; b) en fonction de la température de pyrolyse (500°C ou 800°C) et c) en fonction du type de matière première pyrolysée.

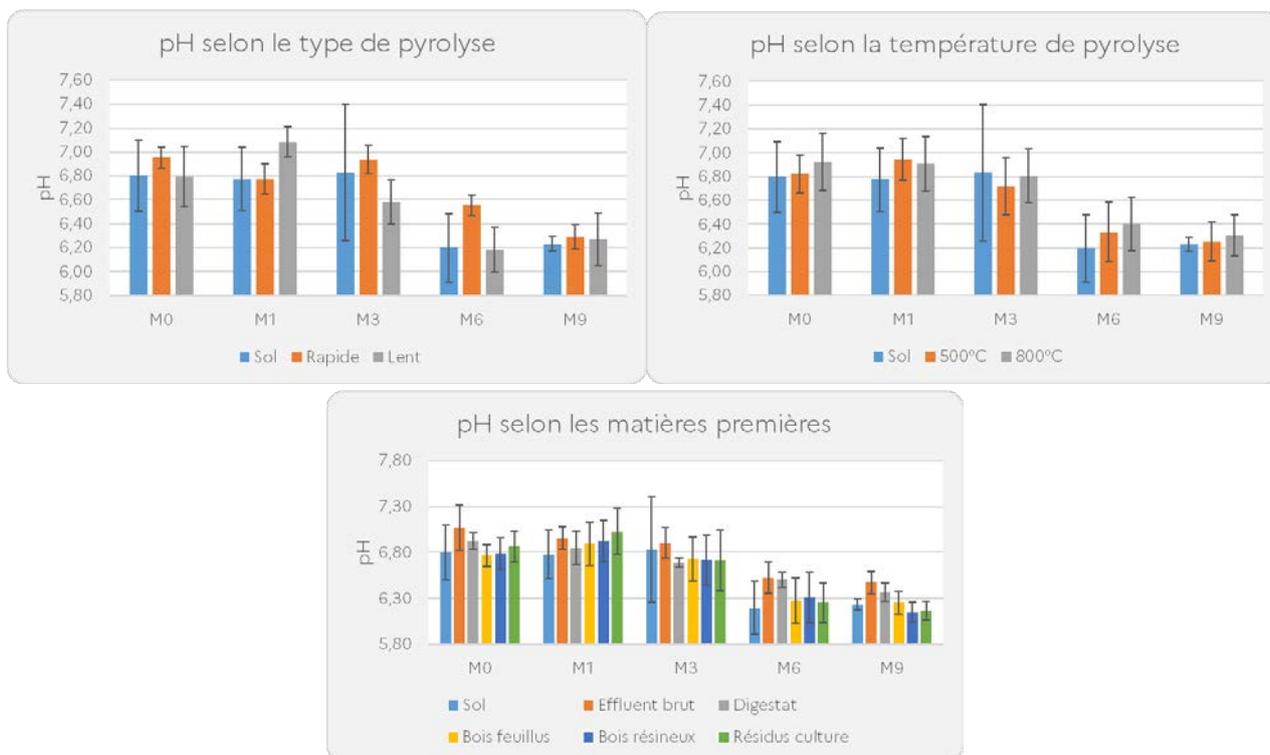


Figure 56 : Evolution du pH du sol suite à l'apport de biochar en fonction de la vitesse de pyrolyse, de la température de pyrolyse et du type de matière première pyrolysée

Les biochars n'ont eu aucun impact significatif sur le pH du sol, quel que soit le temps d'arrêt. Les biochars alcalins sont réputés pour être d'excellents amendements alcalinisant si ajoutés à des sols acides (Chintala et al., 2014; Laird et al., 2010; Obia et al., 2015; Yuan et al., 2011), en particulier grâce à la libération de calcium et de magnésium. Utilisés sur des sols alcalins, l'effet est nul, voire inversé (Liu and Zhang, 2012; Ulyett et al., 2014; Van Zwieten et al., 2010). L'effet serait lié à l'oxydation des groupes fonctionnels des biochars, produisant des fonctions acides autour du biochar et provoquant par conséquent une baisse de pH à plus ou moins long terme (Cheng et al., 2006; Liu and Zhang, 2012).

Ainsi, bien que les biochars utilisés soient riches en calcium et magnésium, le fait de ne voir aucun impact lié à leur apport à un sol neutre est cohérent avec la littérature.

Les résultats concernant l'évolution de la conductivité du sol sont présentés en Figure 57 selon 3 modes de représentation :

- en fonction de la vitesse de pyrolyse (lente ou rapide) ;
- en fonction de la température de pyrolyse (500°C ou 800°C)
- en fonction du type de matière première pyrolysée.

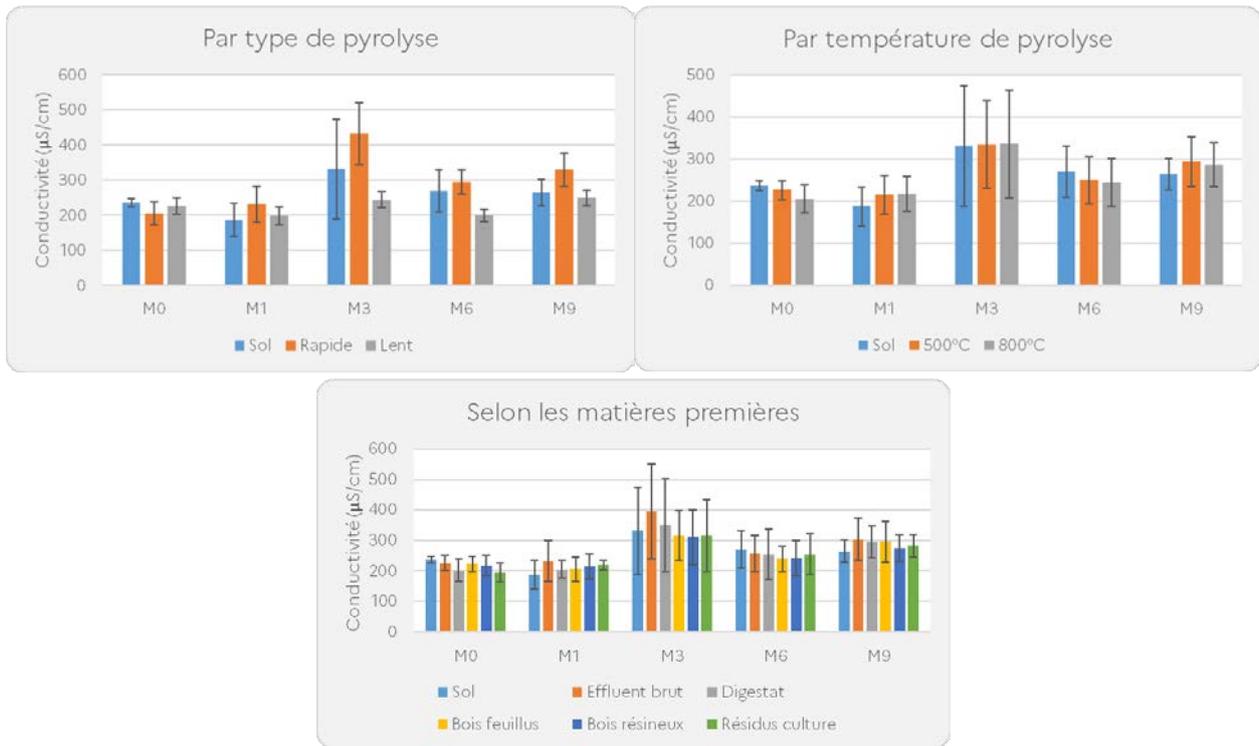


Figure 57 : Evolution de la conductivité du sol suite à l'apport de biochar en fonction de la vitesse de pyrolyse, de la température de pyrolyse et du type de matière première pyrolysée

La conductivité intrinsèque des biochars peut être très variable : selon le guide analytique des biochars publié par Balwant Singh (Singh et al., 2017), on peut trouver dans la littérature des biochars ayant une conductivité de 38 (Rajkovich et al., 2012) à 54 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Smider and Singh, 2014). Par conséquent les effets sur le sol dépendent fortement du type de biochar produit.

Les biochars produits dans ce projet ont eux aussi une importante variabilité de conductivité (Figure 58).

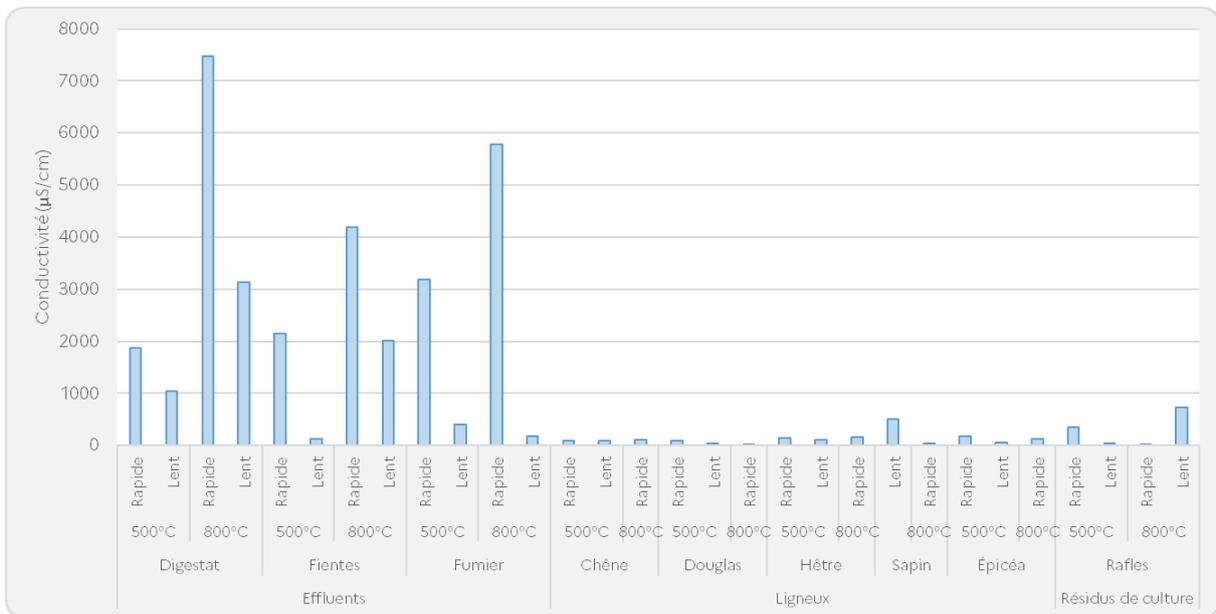


Figure 58 : Conductivité des biochars de QUALICHAR

Les biochars d'effluents sont les plus variables, et présentant les conductivités les plus fortes. Les biochars de ligneux et raffles sont de façon homogène très peu conducteurs, ce qui peut facilement s'expliquer de par leur plus grande teneur en carbone au détriment des autres éléments (§ 4.3.12.2). Cette donnée est vérifiée dans la littérature (Rajkovich et al., 2012; Singh et al., 2017).

Les travaux de Bouqbis et al ont démontrés un effet positif du biochar de coquille d'argan sur la conductivité du sol uniquement après un apport de 8 % (160 T/ha) (Bouqbis et al., 2017). Ce même biochar présentait une conductivité très élevée (4 830 $\mu\text{S}/\text{cm}$), liée à une forte teneur en potassium. Ceci peut expliquer l'effet noté dans cette publication.

La littérature précise que les biochars produits à haute température présentent généralement des conductivités plus élevées (Cantrell et al., 2012; Rehrah et al., 2014; Singh et al., 2017). Cette donnée peut aussi se vérifier dans notre cas, que ce soit pour les biochars de digestat, de fientes ou de fumier.

Les résultats concernant l'évolution de la capacité de rétention en eau du sol sont présentés dans la Figure 59, de nouveau selon 3 modes de représentation :

- en fonction de la vitesse de pyrolyse (lente ou rapide) ;
- en fonction de la température de pyrolyse (500°C ou 800°C)
- en fonction du type de matière première pyrolysée.

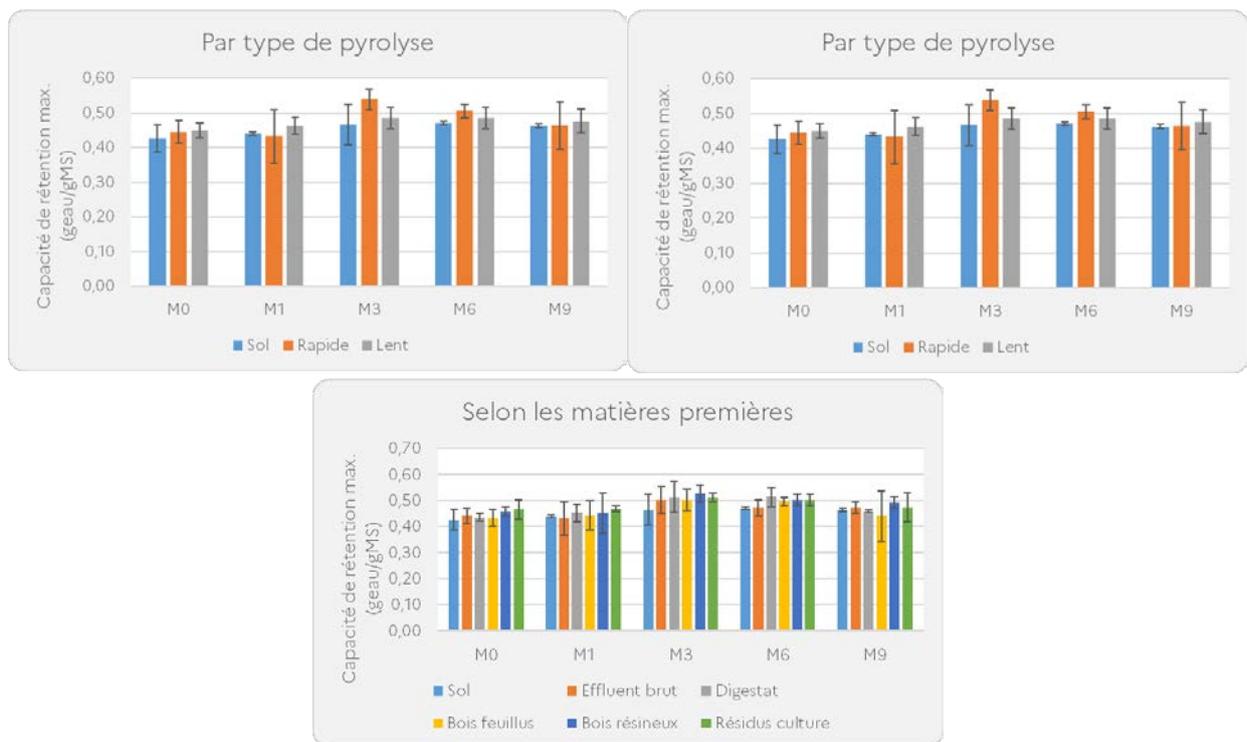


Figure 59: Evolution de la capacité de rétention maximale en eau du sol suite à l'apport de biochar en fonction de la vitesse de pyrolyse, de la température de pyrolyse et du type de matière première pyrolysée.

Aucun effet significatif n'a de nouveau été noté dans les conditions d'expérimentations. Pourtant dans la littérature, l'effet des biochars sur la rétention en eau a largement été documenté :

Des essais menés par Ulyett et al. (Ulyett et al., 2014) consistant en des apports de 60 T/ha de biochars de bois mixtes produits à 600°C ont démontrés une augmentation de la rétention en eau du sol d'essai (sablimoneux), mais nous sommes ici à des quantités d'apports 15 fois supérieures à ce qui a pu être fait dans le projet QUALICHAR, et qui paraissent non viable du point de vue économique étant donné le prix de vente actuel du biochar (à partir de 600 €/T, soit 200 fois plus cher que du compost agricole).

D'autres essais réalisés par Laird et al. (Laird et al., 2010) consistant à apporter de 5 à 20 g de biochar par kg de sol (de 15 à 60 T/ha) ont aussi démontré un effet, mais uniquement visible à partir de 30 T/ha, soit bien loin des quantités apportées ici.

Abel et al. (Abel et al., 2013) ont travaillé sur du biochar de hêtre produit à 55°C/15min. Après un apport au champ de 10 à 50 g/kg sol (30 à 150 T/ha), la capacité de rétention maximale en eau a augmentée de 4,5 % à la plus forte dose d'apport.

Un travail d'analyse a été réalisé par Razzaghi et al. (Razzaghi et al., 2020), à partir de la littérature de 2010 à 2019 sur le sujet. Grâce à ce travail et aux données compilées par Razzaghi, une analyse des données indiquent que l'ensemble des doses applications sont comprises entre

La publication avec la dose la plus faible et proche de la dose appliquée ici (1,8 g/kg sol, soit 5,4 T/ha (Ashworth et al., 2014), n'a pas d'effet sur la capacité au champ. En analysant d'avantage les résultats sur la capacité au champ, et en rapportant le pourcentage d'effet à la dose d'application, on note que les résultats sont significatifs sur les textures de sol grossières (sableux et sablo-limoneux), et moindres sur les autres textures de sol (Tableau 31).

Tableau 31 : Variation de la capacité au champs après apport de biochar en fonction de la texture de sol (moyenne de 146 études regroupées dans (Razzaghi et al., 2020))

Texture de sol	Variation de la capacité au champs (%/T biochar appliqué)
Grossier	0,955%
<i>Sableux</i>	<i>1,162%</i>
<i>Sablo limoneux</i>	<i>0,710%</i>
Moyenne	0,223%
<i>Limon argilo sableux</i>	<i>0,192%</i>
<i>Limon fin</i>	<i>0,338%</i>
<i>Limon sableux</i>	<i>0,196%</i>
<i>Limoneux</i>	<i>0,150%</i>
Fin	0,065%
<i>Argileux</i>	<i>0,000%</i>
<i>Argilo limoneux</i>	<i>0,042%</i>
<i>Limon argileux</i>	<i>0,140%</i>
<i>Limon argilo limoneux</i>	<i>0,242%</i>
<i>Limon très fin</i>	<i>0,016%</i>

En conclusion sur les effets des biochars sur les caractéristiques physicochimiques du sol

pH : bien que les biochars évalués dans le projet QUALICHAR, selon les conditions expérimentales décrites et avec le sol employé, ne montrent pas d'effet sur le pH, des biochars similaires à ceux produits dans QUALICHAR ont su démontrer dans la littérature **des effets alcalinisants** s'ils étaient appliqués **dans des sols acides (pH 6)**. Sur sol neutre les effets ne sont pas visibles, voire inversés. Les résultats obtenus ici sont cohérents avec la littérature.

Conductivité : les biochars évalués dans le projet QUALICHAR ne présentent pas d'effet sur la conductivité du sol. Les biochars issus de matières végétales ligneuses ou non ne présentent pas de conductivité intrinsèque, ils ne peuvent donc pas avoir d'effet. Des biochars d'effluents ont potentiellement des conductivités plus fortes et peuvent donc avoir un effet.

Rétention d'eau : les biochars évalués dans le projet QUALICHAR n'ont pas su montrer d'effet sur la capacité de rétention en eau du sol. Dans la littérature **les effets rétenteurs peuvent être visibles**, mais ce sont pour des grosses doses d'application de biochar apporté et particulièrement sur des sols de texture sableuse ou sablo-limoneuse.

4.3.12.4. Effet des biochars sur la dynamique de l'azote

Introduction

Depuis la révolution industrielle, l'ensemble des activités humaines a entraîné une augmentation significative des émissions de gaz à effet de serre (GES), tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et le protoxyde d'azote (N₂O) dans l'atmosphère. Ces gaz contribuent à renforcer l'effet de serre et ont un impact négatif sur le climat et donc sur l'agriculture. Cela se traduirait potentiellement par la diminution de la productivité des cultures et de la disponibilité de l'eau, mais aussi par la dégradation des sols et la perte de terres arables (Malhi et al., 2021).

Parallèlement, la volatilisation de l'ammoniac (NH₃) est responsable d'importantes pertes d'azote (N) apporté dans les agrosystèmes par les engrais azotés. Au-delà de l'impact économique des pertes d'azote réduisant l'efficacité de l'utilisation de l'azote par les cultures, la volatilisation du NH₃ constitue également une externalité environnementale négative importante en raison des fines particules polluantes émises qui s'accumulent dans l'atmosphère, responsables de la dégradation de la qualité de l'air.

C'est dans ce contexte que les biochars ont suscité un intérêt croissant en tant que solution potentielle d'atténuation. En effet, plusieurs études ont montré que l'application combinée de biochars et d'engrais azotés permettait de réduire significativement les émissions de N₂O, mais aussi la volatilisation de l'azote ammoniacal (Dawar et al., 2021b, 2021a; Lee et al., 2022; Li et al., 2021). Cependant, leur action dépend de plusieurs paramètres tels que les propriétés physico-chimiques des biochars, la nature des biomasses pyrolysées, le type de sol ou encore son humidité.

Généralité sur les essais

Les essais menés dans le cadre de ce projet ont porté sur un mélange sol/engrais azoté/biochar, en comparaison d'un mélange sol/engrais azoté. L'objectif des essais était d'évaluer l'impact de différents types de biochars sur la dynamique de l'azote (sous différentes formes : N₂O, NH₃, N_{min}) et de mettre en évidence les différences potentielles selon la nature des biomasses initiales et les paramètres de production des biochars (température, vitesse de pyrolyse).

Pour une telle analyse comparative, l'approche expérimentale a volontairement privilégié des doses d'apport en azote élevées, afin de maximiser les chances de capturer ces différences. En effet, pour les essais concernant les émissions de N₂O et la volatilisation ammoniacale, la référence minérale choisie est l'urée sous la forme liquide, considérant une dose d'apport de 220 kgN.ha⁻¹. En revanche, pour l'évaluation du potentiel de minéralisation de l'azote, la référence choisie, les fientes de volailles, contiennent de l'azote minéralisable (sous forme organique), et apporté à une dose n'excédant pas les seuils précisés par la Directive Nitrates pour les zones sensibles, à savoir 170 kg N/ha (Tableau 32).

Les doses d'apport pour les biochars ont été fixés à 4 T/ha, qui correspondent à des doses raisonnables pour un usage agronomique et tolérables d'un point de vue économique pour l'agriculteur, au regard d'un coût à la tonne estimé entre 400 et 600 euros à ce jour.

Les caractéristiques du sol employé dans le cadre des essais portant sur la dynamique de N sont décrites dans le Tableau 30.

Tableau 32 : Fertilisation azotée (dose et type d'engrais) pour les essais portant sur la dynamique de l'azote

Forme de N étudiée	N _{min}	NH ₃	N ₂ O
Dose d'apport N (kgN/ha)	170	220	220
Type d'engrais azoté	Fientes de volailles	Urée	Urée

Toutes les données de cette section ont été analysées statistiquement par ANOVA (à un facteur) en utilisant XLSTAT 2023.3.0. Un test de comparaison multiples (post-hoc), le test de Fisher LSD a ensuite été utilisé pour identifier les groupes spécifiques qui diffèrent les uns des autres. Le niveau de significativité utilisé pour les tests d'hypothèses est de 5 % (p = 0,05)

Impact des biochars sur le potentiel de minéralisation de l'azote organique

Objectif

L'objectif de l'essai est d'étudier l'effet de l'apport de différents types de biochars sur la minéralisation potentielle de l'azote dans un sol agricole face à un engrais azoté de référence (fientes de volaille). La méthode employée s'appuie sur la norme française FD U 44-163 (AFNOR, 2018). Le principe de la méthode se base sur l'incubation d'un mélange sol/produit(s) en conditions contrôlées de laboratoire et optimales pour le développement d'une bonne activité biologique du sol. L'essai est conduit sur 91 jours et chaque modalité est répétée trois fois.

Les biochars testés pour cet essai comprennent des biochars produits à partir de pyrolyse lente et rapide, à des températures de 500°C et 800°C, pour tous les types de biochars (Tableau 29).

Matériels et méthodes

Les produits (biochars et fientes de volaille) sont apportés au sol sec puis homogénéisés à la spatule dans une coupelle en aluminium. Chaque modalité est testée à une dose équivalente à 4 T/ha pour les biochars et équivalente à 170 kgN.ha⁻¹ pour l'engrais azoté (fientes de volaille, analyse fournie en annexe 12.4.1). Les mélanges sont incubés à 28°C (± 1°C) dans des contenants non étanches à l'air mais limitant l'évaporation. L'humidité des mélanges a été maintenue gravimétriquement avec de l'eau distillée à pF 2,5 (équivalent 36,3 % de la CR max). Les doses de produits sont calculées selon l'équivalence 1 hectare de sol = 3 000 tonnes de sol.

Les formes d'azote minéral (N-NH₄⁺ et N-NO₃⁻), produites durant la période d'incubation par la minéralisation de l'azote organique, sont extraites avec une solution de chlorure de potassium (KCl 1M ; ratio 100 mL/25 g), à différents temps d'arrêt (jours 0, 7, 14, 21, 28, 49 et 91) puis dosées analytiquement pour suivre la cinétique de minéralisation. Les données, exprimées en mg N/kg de sol sec, sont ensuite utilisées pour calculer les quantités d'azote minéral produites dans le système. Le potentiel de minéralisation correspond à la proportion maximale d'azote qui est susceptible de se minéraliser pour le mélange donné.

Résultats

Les données brutes, à savoir les quantités d'azote minéral (N-NH₄⁺ et N-NO₃⁻, moyenne ± écart-type, sans retrancher l'azote issu du sol seul, exprimées en mg N/kg sol sec) relevées à chaque temps d'arrêt et pour chaque modalité sont présentées en annexe 12.4.2.1 La Figure 60 représente les proportions initiales (J0) et finales (J91) d'azote organique minéralisé (exprimé en %N organique minéralisé) pour toutes les modalités étudiées. L'azote fourni par le sol est ici retranché. Les valeurs positives indiquent une disponibilité d'azote pour les végétaux, tandis que les valeurs négatives montrent une immobilisation de l'azote dans le sol. Les cinétiques de minéralisation ainsi que les valeurs moyennes (± écart-type) sont présentées en annexe 12.4.2.2, pour tous les biochars étudiés selon un regroupement par catégories définies à partir du type de biomasse initiale (i.e. biomasse ligneuse feuillus/ résineux, sous-produits agricoles animaux/ mixtes/ végétaux). L'observation des cinétiques montre :

- **Pour la catégorie des biochars produits à partir de biomasse ligneuse-feuillus (chêne, hêtre) : une tendance générale similaire** est observable avec une immobilisation de l'azote (0-7 jours) suivie d'une minéralisation (7-28 jours) puis d'une immobilisation dans des proportions variables (28-49 jours) et enfin à nouveau d'une minéralisation (49-91 jours) pour finir avec **un coefficient de minéralisation (%N₉₁) supérieur à celui de la référence (fientes sans biochar)**.
- **Pour la catégorie des biochars produits à partir de biomasse ligneuse-résineux (douglas, épicéa, sapin) : les cinétiques sont très variables**, y compris pour une même biomasse initiale et aucune tendance générale n'est observable. Les coefficients de minéralisation finaux (%N₉₁) sont compris dans une fourchette large, située entre - 71,03 % Norg minéralisé (douglas 800°C rapide + douglas 500°C rapide) et environ + 64 % Norg minéralisé (sapin, 500°C, lente + épicéa 500°C lente + sapin 800°C lente). **Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure avec précision sur la dynamique de minéralisation du N pour cette typologie de biochars.**
- **Pour la catégorie des biochars produits à partir de sous-produits animaux (fientes de volailles, fumier de bovin) : deux regroupements distincts sont observables, caractérisés par la température de production du biochar (500 vs. 800°C)**. Le premier groupe inclue les modalités FV-800°C-lente, FB-800°C-lente, FV-800°C rapide, FB-800°C-rapide et présente des dynamiques variables toujours inférieures à un coefficient de minéralisation de - 50 % Norg. Le second groupe inclue les modalités FB-500°C-rapide, FV-500°C-rapide et FB-500°C-lente.

Cette observation met en évidence un effet de la température de production du biochar pour cette catégorie de biochars, avec un **effet immobilisateur important de l'azote sur l'ensemble de la période d'incubation pour les modalités impliquant des biochars produits à 800°C.**

- **Pour la catégorie des biochars produits à partir de sous-produits agricoles mixtes et végétaux (digestat et rafles) :** deux regroupements sont observables avec des cinétiques similaires mais décalées. Une forte immobilisation sur toute la période est observable (valeurs < -80 % entre J0 et J49, coefficients finaux <40 %) pour les biochars produits à 800°C. L'élévation de la température de pyrolyse semble impacter négativement la disponibilité de l'azote minéral pour ces biochars. La modalité DS-500°C-rapide présente la même cinétique que son homologue produit à 800°C, avec cependant un fort décalage vers des valeurs plus élevées qui atteignent en fin d'incubation 77,5 % (%N₉₁). En revanche, la modalité DS-500-lente à une cinétique très différente des autres modalités avec du digestat, tout en ayant des valeurs positives dès le 7^e jour, démontrant une mise à disposition d'azote minéral dans le milieu.

Les proportions maximales d'azote organique minéralisé sur l'ensemble de la période d'observation ont toutes été observées au 91^e jour et atteignent (Figure 60) :

- Pour la catégorie biomasse ligneuse-feuillus : 44,1 % pour le biochar de hêtre (800°C, pyrolyse rapide) ;
- Pour la catégorie biomasse ligneuse-résineux : 66,6 % pour les biochars de sapin (500°C, pyrolyse lente) et 67,6 % pour les biochars d'épicéa (500°C, pyrolyse lente) ;
- Pour la catégorie sous-produits agricoles animaux : 51,8 % pour les biochars de fumier de bovin (500°C, rapide) ;
- Pour la catégorie sous-produits agricoles mixtes et végétaux (digestat et rafles) : 77,5 % pour les biochars de digestat (500°C, pyrolyse rapide).

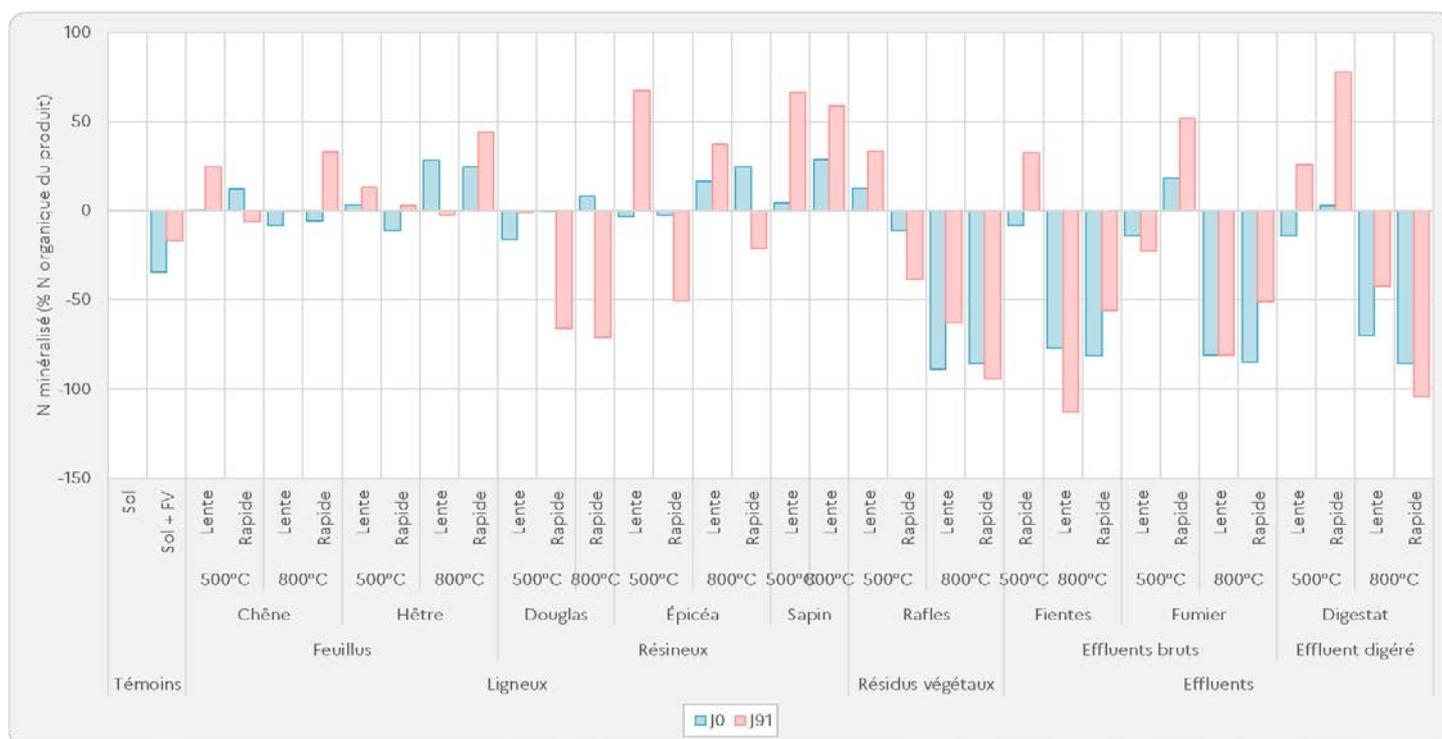


Figure 60 : Coefficients de minéralisation de l'azote organique aux jours 0 et 91, classés par catégories de biochars (selon le type de biomasse initiale), exprimé en % de N organique minéralisé (>0) ou immobilisé (<0).

Ces observations mettent en évidence une forte variabilité de l'effet de l'apport de biochars sur la disponibilité en azote apporté par un engrais organique dans un sol.

Les résultats (simulant 1 année au champ) montrent un **potentiel important d'immobilisation de l'azote** par les biochars, spécifiquement **pour les biochars produits à 800°C et à partir de sous-produits animaux (fumier bovin, fientes volaille, digestats).**

La projection des coefficients de minéralisation initiaux (J0) et finaux (J91) montrée en Figure 61 offre un classement des biochars étudiés selon quatre classes distinctes décrites ci-dessous (Tableau 33). Ces classes sont indicatrices de la dynamique globale de libération ou d'immobilisation de l'azote sur la période d'incubation (équivalente à 1 an au champ) et ainsi, de l'effet des biochars selon leurs caractéristiques propres.

Tableau 33 : Classes d'effets sur la dynamique globale de l'azote

Classe	J0 (initial)	J91 (final)	Effet
Classe A	+	-	Fourniture de N minéral dans le milieu, puis immobilisation
Classe B	+	+	Fourniture de N minéral dans le milieu
Classe C	-	-	Immobilisation de l'azote
Classe D	-	+	Immobilisation de l'azote, puis fourniture de N minéral dans le milieu

Les résultats présentés en Figure 61 montrent une tendance générale distribuant les biochars dans deux groupes :

- Classe B : majoritairement des biochars produits à partir de biomasse ligneuse de feuillus à 500°C et issus des différentes catégories de biomasses ;
- Classe C : Majoritairement des biochars de sous-produits agricoles (animal, végétal et mixtes) produits 800 °C.

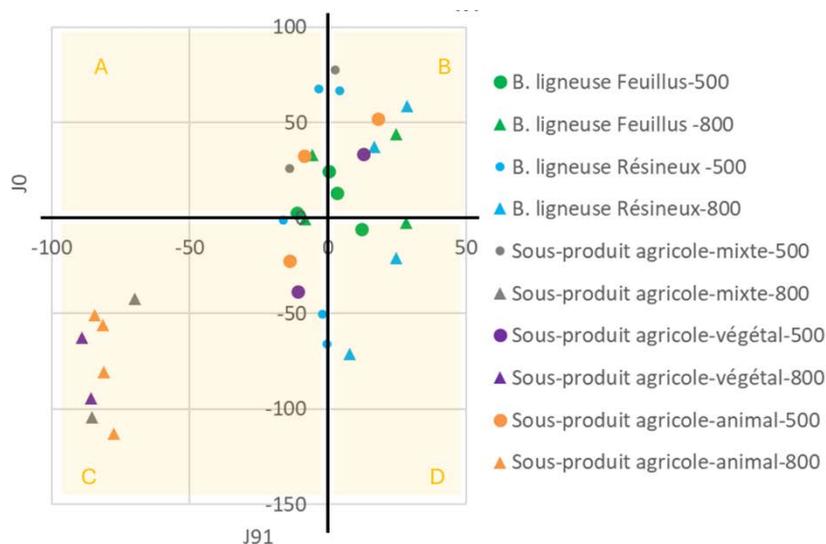


Figure 61 : Projection des coefficients de minéralisation de N initiaux (J0, axe Y) et finaux (J91, axe X) pour tous les biochars étudiés.

Les biochars issus de bois, ou produits à basse température, ont tendance à favoriser la minéralisation de l'azote.

Les biochars issus d'effluents agricoles, et produits à haute température, immobilisent l'azote dans le sol.

Ces effets observés en absence de cultures interrogent sur les implications agronomiques et l'intégration des biochars dans un itinéraire technique, notamment en combinaison avec une fertilisation azotée organique. Par exemple, **l'utilisation de biochars immobilisant le N pourrait être intéressante dans le cas d'apports à l'automne ou sortie d'hiver pour limiter les pertes de N par lessivage** en attendant que les cultures puissent aller prélever cet azote lorsqu'elles ont besoin.

Selon le même raisonnement, **des biochars favorisant la minéralisation du N pourraient avoir pour effet de rendre plus disponible cet azote lors des apports de fertilisants organiques.**

Impact des biochars sur les pertes azotées gazeuses

Deux essais ont été menés afin d'évaluer et de comparer l'effet de différents types de biochars mélangés à un même sol fertilisé par de l'urée, sur les pertes azotées gazeuses sous deux formes distinctes (NH_3 et N_2O). Les deux essais ont été conduits sur la même durée (16 jours), avec le même sol et toutes les modalités ont été incubées à 25°C.

Estimation de la volatilisation de l'azote ammoniacal par système de piégeage actif avec acide sulfurique (H_2SO_4)

L'objectif de l'essai est d'estimer, au moyen d'un système clos à flux dynamique, les pertes par volatilisation de l'azote ammoniacal liées à l'apport d'urée et de biochars sur un sol agricole. Les sols amendés sont incubés durant une période de 16 jours.

Matériels et méthode

La préparation du sol est la même que pour l'essai précédent. Une prise de 150 g de sol sec (2 mm) mélangé aux biochars (dose de 4 tonnes/ha pour les biochars) ont été introduits dans des bouteilles en borosilicate de 500 mL et de 0,005 m² de surface. Les sols ont été humidifiés et pré-incubés durant 3 jours, puis fertilisés à doses équivalentes à l'essai précédent, à savoir 220 kg N/ha pour l'urée liquide. Les bouteilles ont alors été reliées au système clos qui a été mis en marche. Chaque modalité est répétée trois fois. Le dispositif expérimental est constitué de 4 chaînes de 4 pompes reliées à 8 chambres de volatilisation (Figure 62). Chaque chaîne est constituée de 4 bouteilles en verre reliées entre elles ainsi qu'aux pompes. L'ordre de montage est le suivant :

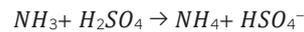
Pompe → Bouteille d'eau → Bouteille d'acide → Bouteille d'eau → Bouteille de sol → Tube de 50 mL d' H_2SO_4

Les bouteilles contenant de l'eau permettent d'humidifier l'air entrant généré par les pompes péristaltiques, la bouteille d'acide sulfurique permet de piéger tout ammoniac ambiant et le tube d'acide (0,1N) situé à la fin du circuit permet de piéger l'ammoniac gazeux provenant du sol. Le débit des pompes est réglé à 1 L/min.



Figure 62 : Dispositif pour l'évaluation de la volatilisation ammoniacale (1 bloc de 8 chambres de volatilisation)

L'ammoniac est fixé selon la réaction suivante :



L'analyse en laboratoire de la solution acide permet de quantifier l'azote ammoniacal (N-NH_4^+), et ainsi de calculer la quantité d'azote ammoniacal piégé (N-NH_3 , exprimé en mg) grâce à la relation suivante :

$$\text{N-NH}_4^+ \text{ piégé} = [\text{N-NH}_4^+] \text{ solution acide} \times \text{Volume solution acide}$$

Les prélèvements se font à sept occurrences (1, 2, 3, 7, 11, 14 et 16 jours), ce qui permet de rendre compte de l'aspect cinétique de la volatilisation.

Résultats

La Figure 63 représente les quantités d'ammoniac volatilisé et cumulées en fonction du temps, rapportées à la masse de sol sec (mgN.kg sol sec), et ce pour chacune des modalités étudiées. Les données brutes, obtenues par analyse des teneurs en azote ammoniacal (N-NH_4) dans la solution de piégeage pour chaque répétition de chaque modalité, ainsi que les tableaux présentant les moyennes et les écarts-types pour ces modalités sont présentées en annexe 12.4.2.

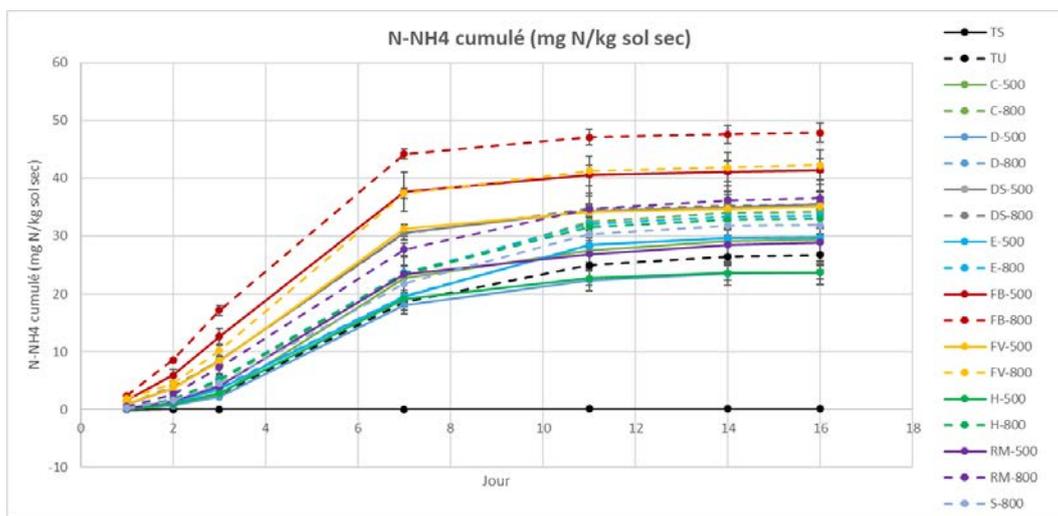
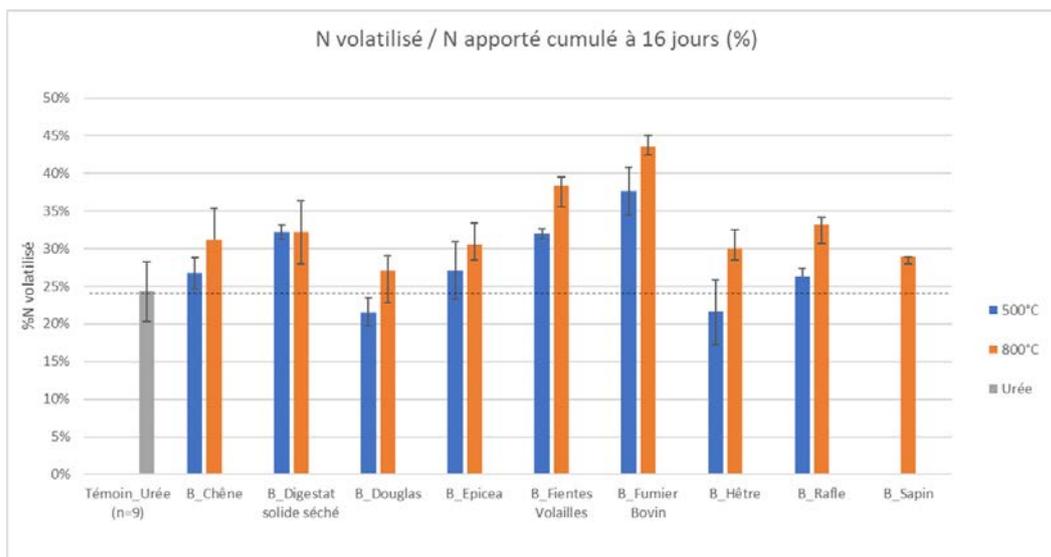


Figure 63 : Quantités d'azote ammoniacal volatilisé cumulé sur une période de 16 jours.

Les cinétiques présentées en Figure 63 montrent que, **pour toutes les modalités testées**, les **quantités cumulées d'azote volatilisé sont plus importantes** que celles mesurées pour le témoin urée (sans ajout de biochar), sauf pour deux modalités qui contiennent des biochars produits à 500°C (Hêtre et Douglas).

Les modalités présentant les quantités d'azote volatilisées les plus importantes sont les modalités contenant du biochar de fumier de bovins (FB) et de fientes de volailles (FV), tous deux produits à 800°C.

Les cinétiques de volatilisation sur la période de 16 jours d'incubation sont montrées en annexe 12.4.2. La Figure 64 montre les proportions moyennes cumulées d'azote volatilisé au 16^e jour par rapport à la quantité d'azote initialement apportée au milieu par l'urée (220 kg N/ha).



NB : La ligne pointillée montre le seuil pour la modalité de référence (urée) défini dans les mêmes conditions expérimentales.

Figure 64 : Proportions cumulée moyennes d'azote volatilisé au 16e jour par type de biochar et température de production (500°C vs. 800°C).

Au bout de 16 jours, la proportion d'azote volatilisé pour la modalité de référence (Urée) s'élève à 24 % de l'azote initialement apporté dans le système expérimental.

Les émissions ammoniacales moyennes mesurées pour toutes les modalités de biochar sont comprises entre 21,5 % et 43,5 % de l'azote initialement apporté. Pour l'ensemble des modalités testées contenant du biochar, les pertes en azote par volatilisation sont plus élevées que pour l'urée (témoin), quelle que soit la température de production du biochar, exceptées pour deux modalités (D-500 et H-500) qui présentent des émissions atténuées par rapport à l'urée seule.

Ainsi, les modalités ayant les pertes cumulées les plus importantes correspondent à celles contenant du biochar de fumier bovin ou des fientes de volailles, tous deux produits à 800°C et présentant des valeurs respectives de 43,5 % et 38,4 %. Les biochars de douglas et de hêtre produits à 500°C présentent quant à eux les émissions les plus faibles (21,5 % et 21,6 % respectivement), inférieures à la modalité de référence (urée) ce qui souligne un potentiel d'atténuation des émissions de NH₃ par rapport au témoin.

Lorsque l'on s'intéresse aux biochars produits à partir d'une même biomasse initiale mais à des températures différentes (500°C et 800°C), on observe une perte de N par volatilisation ammoniacale plus importante pour les modalités contenant des biochars produits à températures élevées (800°C), sauf pour le biochar de digestat pour lequel les émissions sont équivalentes, qu'il soit produit à 500°C ou à 800°C.

Analyse comparative des pertes en N par volatilisation ammoniacale : étude du ratio relativement au témoin de référence (urée).

Pour évaluer le potentiel d'atténuation ou d'accentuation de la volatilisation ammoniacale par les biochars, le ratio des quantités de N perdues a été calculé pour les modalités contenant des biochars relativement à la modalité de référence (urée), selon la formule suivante :

$$\text{Ratio pertes N} = \frac{N_{tot_m} - N_{tot_s}}{N_{tot_r} - N_{tot_s}} - 1$$

Où N_{tot_m} est la quantité totale d'azote perdu pour une modalité donnée contenant du biochar, N_{tot_r} est la quantité totale d'azote perdue pour la modalité de référence (urée) et N_{tot_s} est la quantité totale d'azote perdue par le sol seul (sans biochar, sans urée). Les valeurs calculées sont montrées dans le Tableau 34, selon les typologies de biochars et leur température de production.

Tableau 34 : Valeurs des ratios pour les pertes azotées par volatilisation ammoniacale relativement à la référence minérale (urée = 0).

Modalité	500°C (biochar vs. Urée)	800°C (biochar vs. Urée)	Facteur (500°C vs. 800°C)
Chêne	+ 9,9 %	+ 28,1 %	x 2,8
Digestat	+ 32,7 %	+ 32,7 %	x 1,0
Douglas	-11,4 %	+ 11,2 %	x -1,0
Epicea	+ 11,3 %	+ 25,6 %	x 2,3
Fientes	+ 31,6 %	+ 58,4 %	x 1,8
Fumier	+ 55,1 %	+ 79,3 %	x 1,4
Hêtre	-11,3 %	+ 23,5 %	x -2,1
Raffles	+ 8,1 %	+ 36,7 %	x 4,6
Sapin	NA	+ 19,3 %	NA

Les résultats montrent que seules deux modalités ont atténué les pertes de N par volatilisation ammoniacale de 11,3 % et 11,4 % pour des biochars produits respectivement à partir de hêtre et de douglas, à une température de 500°C. Toutes les autres modalités ont provoqué une accentuation de la volatilisation ammoniacale comprise entre +8,1 % (RM-500) et +79,3 % (FB-800), à savoir une perte accrue d'azote par rapport à de l'urée apportée au sol seule sans biochar.

De plus, pour un même type de biochar produit à des températures différentes, les émissions sont toujours plus importantes pour les biochars produits à 800°C par rapport à son homologue produit à 500°C, avec des facteurs multiplicateurs compris entre 1,4 (fumier) et 4,6 (raffles). Ceci ne concerne toutefois pas le biochar produit à partir de digestat solide, où la variation de température n'a aucun effet.

Pour la partie volatilisation ammoniacale, responsable de la plus importante proportion de pertes en N dans les agrosystèmes (Bouwman et al., 2002; Clough et al., 2013; Pan et al., 2016), les résultats obtenus montrent que l'ajout de biochar à un sol préalablement à une fertilisation azotée (notamment sous la forme d'urée liquide) **tend à accentuer la volatilisation ammoniacale et provoque donc des pertes d'azote plus importantes**. L'ampleur et la variabilité de la volatilisation dépend de la nature des biomasses pyrolysées ainsi que de la température de production du biochar (selon nos résultats). En effet, nous avons observé **une augmentation systématique des émissions ammoniacales avec des biochars produits à 800°C**.

Ceci est en cohérence avec les observations faites par Mandal (2018) qui a mis en évidence une réduction significative des émissions ammoniacales avec des biochars produits à basse température (250-350°C) comparés à ceux produits à plus forte température (>450°C). Toutefois dans cette étude, l'atténuation des émissions ammoniacales est systématique avec trois types de biochars testés (fientes de volaille, compost de biodéchets et paille de blé) quelle que soit la température de production, ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Selon les auteurs, la performance de réduction la plus importante est observée pour des biochars produits à partir de fientes de volaille à basse température (250<T°<350°C), avec des valeurs comprises entre -40 et -52 % selon la dose appliquée. A plus forte température de production (de 450°C à 700°), l'effet d'atténuation de ce même biochar est moindre, compris entre -15 et -41 %, ce qui est en contradiction avec nos observations. En effet dans notre cas et concernant spécifiquement le biochar de fientes de volaille, la volatilisation ammoniacale a plutôt été accentuée dans des proportions comprises entre +31,6 % (500°C) et +58,4 % (800°C).

Dans leur méta-analyse produite en 2019 à partir de 41 articles publiés, Sha et al. (Sha et al., 2019) rapportent en effet des réponses contradictoires concernant l'effet des biochars sur les émissions ammoniacales après leur apport au sol. Les auteurs soulignent que globalement l'apport de biochar n'impacte pas la volatilisation ammoniacale. Toutefois, cette observation varie grandement selon le type de sol, de biochar et de conditions expérimentales.

Ils précisent notamment une accentuation de la volatilisation ammoniacale dans le cas d'apport de biochar sur des sols acides (+38,4 %), avec des biochars ayant un fort pH (+30,8 %) ou lorsque le biochar est combiné avec un engrais à base d'ammonium (+67,9 %). Les réductions quant à elles sont plutôt observées avec des sols à texture fine présentant un fort taux d'argile (-58,4 %), en combinaison avec de l'urée (-18,6 %) ou des engrais organiques (-28,7 %), ou considérant des doses d'apport appropriées (biochars : 5-15 t/ha, -33,8 % ; engrais azoté : <200kgN/ha : -33,5 %). Dans notre étude, les doses appliquées sont de 220 kgN/ha pour l'engrais azoté et de 4 T/ha pour les biochars.

Au-delà de ces grandes tendances dégagées, il reste difficile à ce stade d'établir fermement des critères permettant de diminuer les émissions ammoniacales, tant la réponse reste dépendante d'un ensemble de paramètres qui interagissent. Sha et al (2019) listent 12 paramètres expliquant la variation de réponse de la volatilisation ammoniacale à l'ajout de biochar avec pour principaux : pH (sol 18,3 % et biochar 16,4 %), dose d'apport N (10,5 %), teneur en N total du sol (9,8 %), teneur en MO (9 %), dose d'apport du biochar (7,4 %), teneur en C du biochar (6,8 %) ou encore la nature des intrants utilisés pour la production de biochar (5,2 %).

Enfin, une étude publiée en 2022 (Feng et al., 2022) a investigué un autre facteur explicatif de la variabilité de l'effet sur les émissions gazeuse (NH₃, N₂O, CO₂, CH₄) en considérant l'âge du biochar. En effet, à partir d'une méta-analyse comprenant 22 publications scientifiques, les auteurs ont mis en évidence un effet d'atténuation plus marqué pour des biochars dits âgés (>1an), avec des réductions de -7 % pour la volatilisation ammoniacale, de -15 % pour les émissions de N₂O et de -25 % pour les émissions de CO₂, comparé à des biochars fraîchement produits.

Liu et al. (Liu et al., 2019) abordent également cette notion de temps dans une méta-analyse réalisée à partir de publications traitant d'expérimentations à la fois au laboratoire et au champ, en très grande majorité à court-terme (75 % des publications < 12 mois) et impliquant un apport unique de biochar au sol (97,7 %). L'étude souligne d'une part, que les connaissances actuelles sur l'effet des biochars dans les sols, et notamment sur les pertes azotées dans les agrosystèmes, se concentrent majoritairement sur la première année consécutive à un apport unique. Certains effets à plus long terme seraient maintenus, voire accentués, en lien avec l'altération du biochar et donc ses propriétés physiques (tels que l'amélioration de la porosité du sol ou de la capacité de rétention en eau). Cependant, les effets d'ordre plutôt chimique (tels que la diminution du lessivage de l'azote ou de la volatilisation ammoniacale) pourraient quant à eux être atténués avec le temps.

Ces observations montrent en pratique que le mélange de biochar et d'urée dans le sol accentue les pertes par volatilisation ammoniacale pouvant être jusqu'à près de 80 % plus importantes que les pertes induites par l'apport d'urée seule et ce, au bout de 16 jours.

Si l'on souhaite apporter du biochar au sol, **il est recommandé de porter attention à la nature des biomasses initiales constitutives du biochar et d'éviter de sélectionner un biochar produit à partir de sous-produits animaux** (fumier de bovin ou de fientes de volailles) ainsi que de **privilégier les biochars produits à basse température.**

A noter que la pyrolyse d'effluents riches en azote, tels que les effluents d'élevage, n'est pas à privilégier car ce procédé va bloquer l'azote organique de la biomasse dans le biochar (N non disponible) et l'azote minéral sera perdu dans le cas de la combustion directe des gaz de pyrolyse (sans condensation préalable : quenching) et ainsi générer la formation d'oxyde d'azote gazeux. Afin de préserver les effets de fertilisation azotée des biomasses riches en azote, les auteurs préconisent de n'employer la pyrolyse de telles biomasses que dans les cas de contaminations avérées en contaminants organiques ou chimiques qui ne permettraient pas leur retour au sol.

Estimation des émissions de N₂O à court terme : analyse comparative

Pour cet essai, une approche simplifiée d'évaluation des flux de N₂O a été choisie, avec pour objectif d'effectuer une analyse comparative de différents types de biochars. Pour ce faire, les mesures des émissions de N₂O ont été volontairement positionnées autour d'évènements qui stimulent ces émissions, à savoir l'application d'un engrais azoté à forte dose et sous la forme liquide, ainsi que la saturation en eau des sols. En cohérence avec le comportement de libération de N de ce type d'engrais, les mesures ont été concentrées sur les jours suivants afin de capturer l'effet potentiel sur les émissions immédiates consécutives à l'apport d'urée liquide dans un sol contenant des biochars.

La méthode consiste à introduire l'équivalent de 150 g de sol sec tamisé à 2 mm et mélangé au biochar (dose équivalente à 4 tonnes/ha) dans des bouteilles en verre de 250 mL et de 0,0034 m² de surface.

Les échantillons de gaz ont été prélevés et directement analysés à intervalles de 0, 1, 3, 7, 10 et 16 jours à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (MICROGC 490, Agilent) équipé d'une colonne BF 10 m PPU à injecteur chauffé et d'un détecteur Micro TCD. De l'hélium (99.9995 % de pureté, 200 kpa) a servi de gaz vecteur, et les températures de l'injecteur et de la colonne sont respectivement de 110°C et 80°C. Trois répétitions ont été préparées pour chaque modalité.

Une étape de préincubation des sols a d'abord été effectuée, afin de s'assurer d'une bonne activité microbienne dans le système. Pour cela, les sols ont été humidifiés à 70 % de leur capacité de rétention maximale en eau (CR_{max}), puis pré-incubés à 25°C durant une semaine. Après la période de préincubation, les sols ont été fertilisés avec de l'urée liquide à une dose équivalente à 220 kg N/ha et l'humidité a été réajustée à 70 % de la capacité de rétention en eau du sol. Les bouteilles ont immédiatement été fermées hermétiquement et reliées directement au Micro-GC pour effectuer une première série de mesure des gaz à intervalles de 0, 30 et 60 minutes. A la fin de cette série, les bouteilles ont été ouvertes, incubées à 25°C et à l'obscurité jusqu'aux prochaines mesures (J1 et J3). A J7, les sols sont saturés en eau (100 % de la CR_{max}). Les concentrations en gaz dans les bouteilles sont mesurées jusqu'à 24h (0, 30, 60 et 1440 minutes) afin de capturer le changement de dynamique induit par la saturation du sol en eau. Cette humidité sera conservée jusqu'à la fin de l'essai.

Pour tous les temps de mesure, 7 prélèvements consécutifs de gaz ont été effectués afin de déterminer les concentrations en gaz dans l'atmosphère de la bouteille. Les flux ont ensuite été calculés à partir de la loi des gaz parfaits et exprimés en µg N₂O.m⁻².h⁻¹.

Flux bruts

Les flux horaires de N₂O ont été calculés à partir des concentrations moyennes mesurées à chaque temps et de la pente représentative de la vitesse d'accumulation de N₂O dans la bouteille durant ce laps de temps. Les écart-types correspondent à la variabilité entre les répétitions d'une même modalité. Les flux bruts mesurés sont présentés en Figure 65 pour toutes les modalités étudiées.

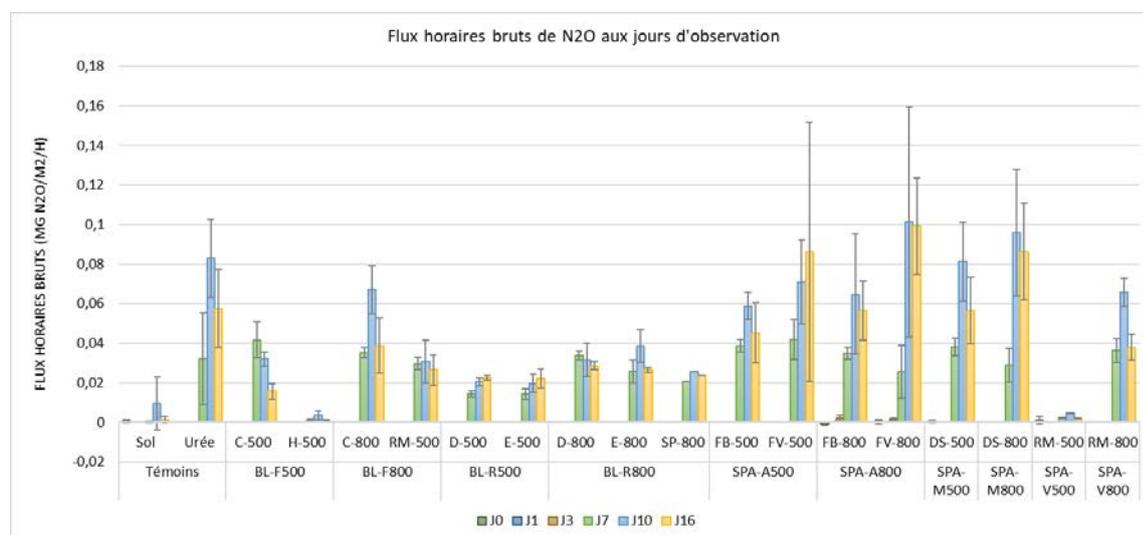


Figure 65 : Flux horaires moyens bruts (+/- ET) mesurés aux jours 0, 1, 3, 7, 10 et 16, selon les biomasses initiales et la température de production du biochar. Les jours 0 à 3 correspondent à une CR=70% et les jours J7 à J16 correspondent à CR=100%.

Les résultats montrent que les émissions de N₂O ne sont déclenchées qu'à partir du moment où le sol est saturé en eau (J7), y compris pour la modalité Urée seule. En effet, lorsque la capacité de rétention en eau du sol est fixée à hauteur de 70 % de la CR_{max} du sol (J0-J3), les émissions de N₂O sont très faibles à nulles pour toutes les modalités. Ainsi, seuls les jours d'observation J7 à J16 seront discutés par la suite.

L'effet de l'apport d'urée sur un sol contenant des biochars est fortement variable selon la biomasse initiale constitutive du biochar. Les émissions maximales observées atteignent 0,08 µg N₂O/m²/h pour la catégorie des sous-produits animaux au 10^e jour. Toutefois, si l'on s'intéresse aux détails de cette catégorie (i.e. FV et FB), on observe une différence entre les biochars de FV et de FB, avec des valeurs maximales respectives de 0,10 et 0,06 µg N₂O/m²/h.

Effet des biochars sur les émissions de N₂O

Pour évaluer le potentiel d'atténuation (réduction) ou d'amplification (augmentation) des émissions de N₂O consécutives à l'application d'urée liquide par les différents types de biochars, les flux bruts moyens mesurés pour les jours d'observation 7, 10 et 16 ont été exprimés relativement à ceux de la modalité de référence (urée), selon la formule suivante :

$$\% \text{ change } (N_2O) = \frac{N_{20m} - N_{20s}}{N_{20r} - N_{20s}} - 1$$

Où N_{20m} est le flux horaire de N₂O émis mesuré pour une modalité contenant un biochar donné ; N_{20r} est le flux horaire de N₂O émis mesuré pour la modalité de référence (urée) et N_{20s} est le flux horaire de N₂O émis mesuré pour le sol seul (sans biochar, sans urée). Les valeurs calculées sont montrées dans le Tableau 35 pour les jours d'observation consécutifs à l'apport d'urée, selon les typologies de biochars et leur température de production. Ainsi, le potentiel de réduction ou d'augmentation des émissions peut être estimé de manière relative et comparé entre les modalités.

Tableau 35 : Effet des biochars sur les émissions de N₂O consécutives à l'apport d'urée dans un sol (%change). Les valeurs négatives montrent un potentiel d'atténuation (vert) et les valeurs positives montrent un potentiel d'amplification (rouge) des émissions de N₂O.

Modalité	Application urée		Urée +3j		Urée +9j	
	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C
Chêne	29,3%	8,8%	-69,1%	-21,5%	-74,3%	-33,5%
Hêtre	-97,1%	ND	-108,2%	ND	-100,3%	ND
Douglas	-55,6%	4,3%	-84,9%	-70,0%	-62,3%	-51,3%
Epicéa	-56,4%	-20,4%	-86,2%	-60,6%	-62,9%	-55,2%
Sapin	ND	-36,3%	ND	-78,2%	ND	-60,2%
Fientes	29,9%	-21,1%	-16,1%	25,2%	51,2%	74,1%
Fumier	19,9%	7,8%	-32,8%	-24,6%	-21,9%	-1,9%
Rafles	-93,5%	12,6%	-106,8%	-23,2%	-99,0%	-34,8%
Digestat solide	18,5%	-10,6%	-2,1%	18,0%	-2,0%	51,2%

Cette première approche montre la forte variabilité de réponse selon le type de biochar employé puisque dans les mêmes conditions expérimentales, le **potentiel d'atténuation** des émissions de N₂O (réduction) consécutives à l'apport d'urée liquide au sol peut atteindre -108,2% pour le biochar de Hêtre produit à 500°C (3 jours suivant l'apport d'urée), alors que le **potentiel d'amplification** (augmentation) des émissions peut atteindre 74,1% pour le biochar produits à partir de fientes de volaille à 800°C (9 jours suivant l'apport d'urée).

Sur 17 modalités étudiées (combinaison biochar*T°), les résultats montrent une atténuation des émissions de N₂O consécutives à l'apport d'urée dans un sol agricole, pour 53% des modalités au jour 7 (9/17), 88,2% (15/17) au jour 10 et 82,4% (14/17) au jour 16. **Le potentiel d'atténuation des émissions de N₂O par les biochars est donc mis en évidence** (dans ces conditions). Nos valeurs calculées sont en accord avec Cayuela et al. (Cayuela et al., 2015, 2014) qui ont estimés à partir de 56 études tirées de la littérature scientifique, une réduction moyenne des émissions de N₂O par les biochars de 49±5% (mêlant des expérimentations au laboratoire et au champ). Les auteurs précisent toutefois une réduction moins importante considérant les études menées directement au champ, comparées à celles menées en laboratoire.

Ces observations sont également en accord avec celles de Brassard et al. (2016) soulignant effectivement que les biochars produits à partir de biomasses ligneuses sont plus appropriés pour réduire les émissions

de N₂O que ceux produits à partir de fumier ou de biomasses agricoles. Toutefois, il est préférable de raisonner par biochar spécifiquement que par regroupements de catégories, qui gomment des effets éventuellement délétères.

Contrairement aux observations précédentes concernant les biochars produits à partir de digestat solide, on observe un effet de la température de production sur le potentiel d'atténuation des émissions de N₂O, avec un effet inverse si l'on considère le biochar produit à 500°C (tendance atténuation) par rapport à celui produit à 800°C (effet amplificateur).

A partir d'un ensemble de 40 publications, Brassard et al. (Brassard et al., 2016) ont étudié les propriétés clés des biochars et leurs paramètres de production en lien avec des effets agronomiques. Ils ont constaté que les biochars ayant des teneurs en N faibles et par conséquent, un ratio C/N fort (>30) seraient plus adaptés pour atténuer les émissions de N₂O. Les auteurs avancent également l'hypothèse que les biochars présentant un fort taux de cendres seraient moins efficaces pour réduire les émissions. Cayuela et al (2014 ; 2015) ont quant à eux mis en lumière l'importance du degré de polymérisation et d'aromaticité (ratio H:C_{org}) des biochars dans le potentiel d'atténuation des émissions N₂O.

L'approche simplifiée d'évaluation des flux de N₂O a mis en évidence une forte variabilité de la réponse selon le type de biochar présent dans le sol, avec toutefois **une majorité des biochars testés présentant un potentiel d'atténuation des émissions immédiates de N₂O**.

Il est à noter que les biochars produits à partir de sous-produits animaux (fientes de volaille, fumier de bovin, et également les digestats), particulièrement à 800°C, sont à éviter tout particulièrement en raison de leur potentiel d'amplification des émissions pouvant atteindre + 74,1 %.

4.3.12.5. Effet des biochars sur la dynamique du phosphore

Introduction

Le phosphore (P) représente un enjeu important pour la nutrition des plantes puisque cet élément joue un rôle majeur dans la structure des parois cellulaires (croissance et développement) et les échanges énergétiques (base de l'ATP, Adénosine Tri-Phosphate) des végétaux. Généralement concentré dans les racines et les parties exportées des plantes (graines, fruits), le phosphore est rarement retourné au sol par les résidus végétaux. De plus, 90% du P présent dans les sols est indisponible pour les plantes qui l'assimilent sous la forme minérale P₂O₅. Ainsi, une fertilisation en phosphore s'avère nécessaire pour assurer une bonne nutrition des cultures.

Aujourd'hui, le phosphore est apporté majoritairement au sol via des engrais minéraux issus d'extraction minière. En plus d'être une ressource géologique non renouvelable dont les réserves sont estimées entre 100 et 250 ans (Pellerin et al., 2013), les engrais à base de phosphore sont dérivés du phosphate naturel extrait de mines inégalement réparties sur la planète (Maroc, Chine, Afrique du Sud, Etats-Unis, Russie). La disponibilité des gisements, notamment pauvres en cadmium, peut être questionnée au regard des événements géopolitiques. Or, la France est un pays importateur et l'un des plus consommateur d'engrais minéraux phosphatés en Europe.

Afin de limiter l'impact environnemental de la production de ces engrais minéraux ainsi que la dépendance de la France sur cet élément, il est intéressant de rechercher de nouvelles sources de phosphore alternatives, si possible biosourcés ou issues du recyclage de déchets contenant du P.

Dans le cadre du projet QUALICHAR, le potentiel de différentes typologies de biochar en tant que sources de phosphore pour les plantes a été étudié. Pour cela, deux essais ont été mis en place :

- Un essai d'incubation en conditions contrôlées (ICC-P), sans plante, pour évaluer la cinétique de libération du phosphore (sur l'équivalent d'une année théorique au champ).
- Un essai avec plante, pour évaluer la biodisponibilité du phosphore pour les plantes.

Généralités sur les essais

Pour les deux essais menés, un sol agricole présentant naturellement peu de phosphore et un pH basique a été choisi afin de se positionner dans des conditions défavorables à la solubilité des phosphates (analyse de sol fournie en annexe 12.2.2).

Tableau 36 : Caractéristiques du sol utilisé dans les essais de disponibilité du phosphore

Référence interne	Désignation	Origine	MS (% MB)	CR max (g _{eau} /gMS)	P ₂ O ₅ (mg/kgMS)	pH
R2104010	Sol agricole séché tamisé 4 mm	Balgau (68)	97,75%	0,4842	42	8,4

Les résultats des analyses effectuées sur les biochars produits dans le cadre de ce projet pour les éléments majeurs sont présentés dans le Tableau 37. On observe l'absence de phosphore dans les biochars issus de matrices lignocellulosiques (bois feuillus/résineux et rafles de maïs), ce qui est cohérent avec ce type de matières premières qui sont naturellement pauvres en P. Par conséquent, les essais ont été concentrés sur les biochars issus d'effluents d'élevage (fumier, fientes) et de digestat, pour lesquels les teneurs en P sont comprises entre 0,8 et 2,5 %MS.

Tableau 37 : Analyse des principaux éléments fertilisant des biochars

Biomasse	Type pyrolyse	Temp. (°C)	% MS	C (%MS)	N (%MS)	P (%MS)	K (%MS)
Fientes	Rapide	500	97,4	22,2	6,4	2,503	6,209
		800	98,2	13,1	5,8	2,353	5,891
	Lente	500	95,9	51,4	5,4	2,014	4,675
		800	97,8	54,1	7,7	2,097	5,463
Fumiers	Rapide	500	97,6	23,2	5,8	0,823	5,368
		800	97,9	9,4	4,5	1,122	7,771
	Lente	500	97,3	49,6	5,8	0,916	6,014
		800	98,0	49,6	5,5	0,845	6,764
Digestat solide	Rapide	500	95,2	24,2	5,9	1,406	2,940
		800	98,0	10,9	4,9	1,528	2,852
	Lente	500	95,4	53,3	4,9	1,321	2,792
		800	97,8	57,2	6,0	1,267	2,458
Chêne	Rapide	500	97,7	17,9	0,0	0,014	0,213
		800	98,6	7,9	0,0	0,020	0,288
	Lente	500	97,8	70,0	0,0	0,012	0,285
		800	98,4	89,2	0,0	0,004	0,054
Douglas	Rapide	500	97,8	19,6	0,0	0,007	0,067
		800	98,8	4,0	0,0	0,014	0,083

Biomasse	Type pyrolyse	Temp. (°C)	% MS	C (%MS)	N (%MS)	P (%MS)	K (%MS)
	Lente	500	97,3	71,2	0,0	0,012	0,064
		800	96,3	83,3	0,0	0,013	0,109
Hêtre	Rapide	500	96,9	18,4	0,0	0,029	0,392
		800	97,3	6,9	0,0	0,066	0,632
	Lente	500	96,8	63,7	0,0	0,043	0,367
		800	96,0	84,8	0,0	0,044	0,402
Sapin	Rapide	500	96,3	22,9	0,0	0,012	0,070
		800	98,2	5,7	0,0	0,018	0,118
	Lente	500	97,3	71,7	0,0	0,013	0,066
		800	95,9	67,1	0,0	0,013	0,066
Epicéa	Rapide	500	96,1	21,8	0,0	0,029	0,392
		800	98,0	5,8	0,0	0,035	0,519
	Lente	500	97,1	71,9	0,0	0,018	0,340
		800	98,5	90,0	0,0	0,025	0,371
Rafles	Rapide	500	95,3	27,6	0,0	0,140	1,653
		800	95,3	8,4	0,0	0,168	2,243
	Lente	500	95,0	66,4	0,6	0,105	1,410
		800	95,4	73,5	0,7	0,097	1,507

Les résultats obtenus pour chaque essai sont analysés au moyen d'une ANOVA à l'aide du logiciel STATGRAPHICS (V 15-2-06). Les hypothèses de validité de l'ANOVA sont vérifiées pour la normalité des résidus par le test de Shapiro-Wilk et pour l'homogénéité des variances par le test de Levène. En cas de non-normalité des résidus ou de non-homogénéité des variances, l'ANOVA est refaite sur les données transformées (transformation logarithmique (Log X), Arcsinus, ou racine carrée) et les tests de normalité et homogénéité sont refaits. Les résultats de la validité des hypothèses de l'ANOVA et/ou la transformation des variables sont indiqués dans le tableau statistique pour chaque paramètre mesuré.

Le test de comparaison des moyennes (test de Student Newman-Keuls) est ensuite réalisé pour chaque paramètre mesuré et pour lequel l'ANOVA montre un effet significatif au seuil de 5%. Quand l'ANOVA montre un effet significatif à un seuil compris entre 5% et 10%, le test de comparaison de moyenne (SNK) est donné pour montrer la tendance de l'effet étudié. A défaut de pouvoir comparer les moyennes, un test non paramétrique de Kruskal-Wallis permet de comparer les médianes.

Apport potentiel de phosphore soluble par les biochars

Objectif

L'évaluation de la cinétique de libération du phosphore assimilable par les plantes et pouvant être fourni par des biochars apportés sur un sol agricole, a été effectuée au moyen d'une incubation en conditions contrôlées (ICC), face à un engrais minéral soluble de référence (KH_2PO_4). Cette méthode est basée sur la technique décrite dans le fascicule de documentation FD U 42-163 (AFNOR, 2018), avec un dosage du phosphore extrait à l'eau effectué selon le protocole de dosage au vert de malachite (méthode interne).

L'adsorption du phosphore dans un sol agricole dépend des propriétés du sol en question (texture, pH, etc.) et de la forme de l'élément P. Des extractions à l'eau effectuées à différents intervalles de temps lors de l'incubation permettent de doser la quantité de phosphore soluble extractible et de déduire le ratio entre phosphore extractible et phosphore apporté, alors qualifié de ratio de disponibilité du phosphore.

Les biochars ont été testés selon deux doses (dose engrais 100 U $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$; dose amendement 8 T/ha). Pour la référence minérale, la seconde dose de KH_2PO_4 a été calculée pour être équivalente à la moyenne d'apport en P que représente les apports de 8 T/ha de chaque biochar. Chaque modalité a été répétée trois fois.

Matériels et méthodes

Pour réaliser cet essai, le sol a été préalablement tamisé à 4 mm et homogénéisé avant d'être disposé dans des coupelles (équivalent 25 g MS \pm 0,01 g). Les produits (biochars et KH_2PO_4) ont été pesés pour chaque répétition, placés dans les coupelles et homogénéisés avec le sol. L'ensemble des coupelles a été disposé sur des plateaux (correspondant aux temps d'arrêt) recouverts de Parafilm® perforé en plusieurs endroits pour permettre une ventilation mais limiter l'évaporation. Les plateaux ont été incubés à l'étuve à une température de $28^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Durant toute la durée d'incubation, l'humidité des coupelles a été maintenue à équivalent de 50% de la CR_{max} par gravimétrie.

Des prélèvements aux jours 0, 7, 21 et 28 ont été effectués. A chaque temps d'arrêt, le phosphore des échantillons de sol est extrait à l'eau, puis dosé à l'aide du kit Malachite Green Phosphate Assay Kit (MERCK, réf. MAK307).

Les teneurs en phosphore soluble sont déterminées par dosage après extraction à l'eau (ratio 100 ml/25 g) et sont exprimées en mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ de sol sec. Les résultats bruts relevés au cours de l'essai sont fournis en annexe 12.5.1.

Résultats

Les histogrammes montrés en Figure 66 et Figure 67 présentent les quantités de phosphore extraites à l'eau à chaque temps de cinétique (0, 7, 21 et 28 jours) pour les différentes modalités.

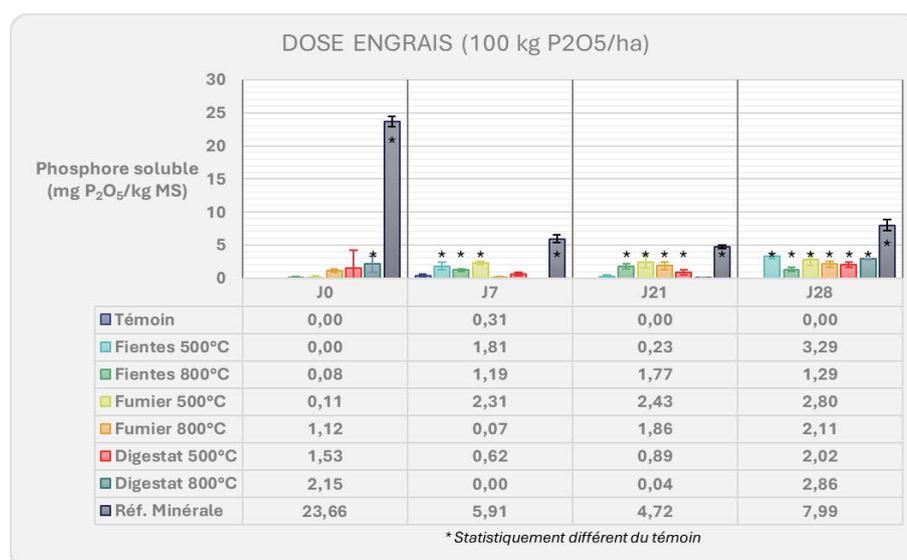


Figure 66 : P_2O_5 extrait en mg/kg sol sec (modalités aux doses engrais)

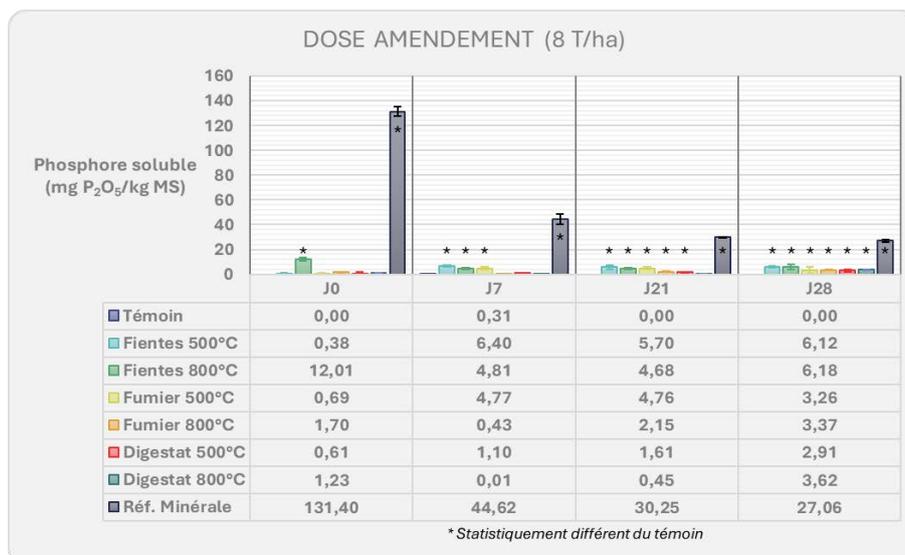


Figure 67 : P_2O_5 extrait en mg/kg MS (modalités aux doses amendements)

A la dose d'apport dite *engrais* (équivalente à 100 U P_2O_5 /ha), on note que :

- Le sol témoin ne contient pas de phosphore soluble (seulement 0,31 mg/kg sol sec extrait à J7, potentiellement lié à la minéralisation dans le sol agricole).
- Les biochars testés apportent des quantités non significatives de phosphore soluble à l'exception du **biochar de digestat solide produit à 800°C**, qui est le seul à présenter une différence significative avec le témoin à J0 (2,15 mg P_2O_5 /kg sol sec).
- Au bout de 28 jours, l'ensemble des modalités sont **significativement supérieures au témoin, le phosphore apporté par le biochar a pu être solubilisé et rendu disponible pour les plantes.**
- **Le phosphore apporté par la référence minérale est totalement soluble**, d'où sa grande différence en comparaison aux autres modalités et ce, à tous les temps d'arrêt. En revanche, on peut constater que sa disponibilité diminue avec le temps.

A la dose d'apport dite *amendement* (équivalente à 8 T biochar MB/ha), on retrouve des observations similaires :

- A J0, pas d'apport de phosphore directement soluble par les biochars, hormis le biochar de fientes produit à 800°C (alors que pour la dose engrais, il s'agit du biochar de digestat solide produit à 800°C).
- A J28, toutes les modalités sont significativement supérieures au témoin.
- L'apport de phosphore par la référence minérale est cohérent : l'apport est 5 fois supérieur à la dose engrais, la quantité de phosphore extrait l'est aussi.
- Le blocage du phosphore apporté dans le sol est aussi accentué : il ne reste plus que 27 mg P_2O_5 /kg sol sec au bout de 28 jours, là où il restait 8 mg P_2O_5 /kg sol à la dose engrais, soit un blocage de 80 % du phosphore apporté (contre 67 % à la dose engrais).

Les Figure 68 et Figure 69 présentent le ratio entre la quantité **de phosphore soluble à l'eau** et la **quantité totale de phosphore apporté dans le sol**.

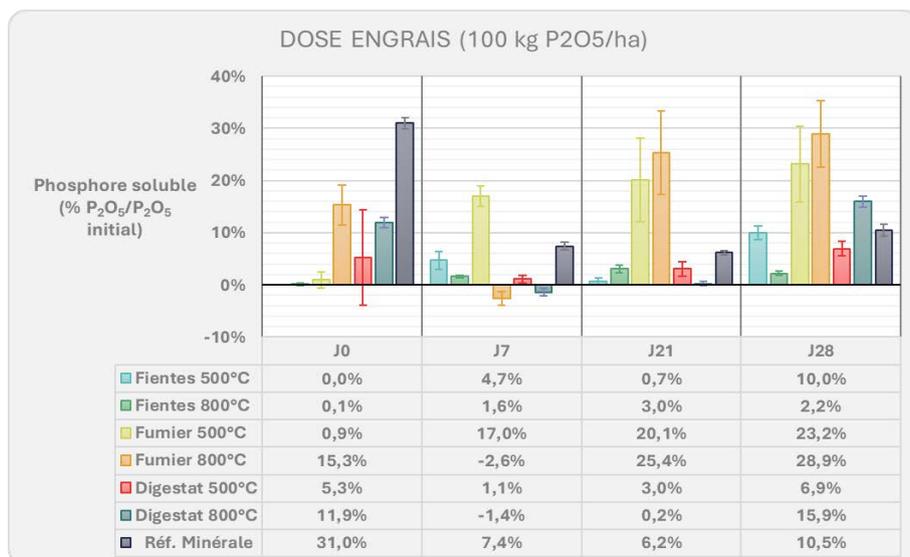


Figure 68 : Coefficient de disponibilité du phosphore exprimé par rapport à la référence soluble (dose engrais)

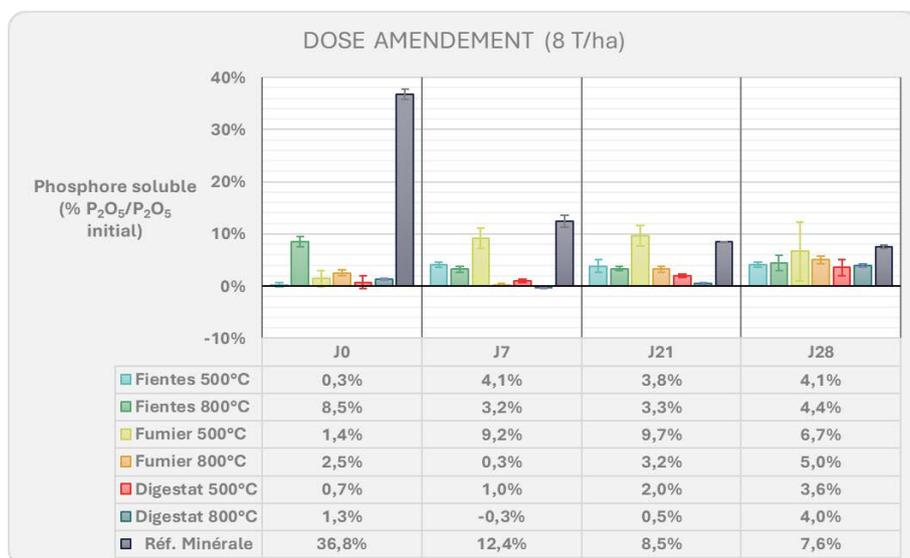


Figure 69 : Coefficient de disponibilité du phosphore exprimé par rapport à la référence soluble (dose amendement)

A noter que la disponibilité immédiate du P de KH₂PO₄ n'est que de 36,8 % dans ce sol, ce qui reflète l'effet fortement bloquant du P dans le sol en raison de son pH (> 7), effet qui s'accroît avec le temps.

A la dose engrais, la proportion de phosphore disponible par rapport à la quantité apportée est supérieure pour les biochars de fumier par rapport à l'engrais minéral : les biochars de fumiers présentent un meilleur intérêt à long terme, en particulier dans ce sol où l'engrais minéral est facilement bloqué.

Aux doses amendements, les doses trop importantes desservent le calcul du pourcentage de disponibilité : en apportant plus, on n'augmente pas la quantité de phosphore disponible, au contraire on va la réduire.

Les biochars produits à partir d'effluents d'élevage bruts et méthanisés libèrent sur la durée des quantités significatives de phosphore solubles.

L'effet à l'état initial est moindre qu'un engrais minéral, cependant ces types de biochars présentent un effet sur le long terme, supérieur à la référence minérale.

L'usage de biochars en terme de fertilisant P pourraient être très intéressant, surtout pour les cultures pérennes (vignes) ou nécessitant des apports de P en quantité ou à des moments précis de leur croissance (pomme de terre, colza, betterave...). En utilisant les biochars et leur capacité à libérer du P à retardement, cela permettrait potentiellement de se limiter à un apport avant semis, et d'éviter les apports fractionnés ou les entrées au champ supplémentaires avec les contraintes que cela implique (dégâts sur les cultures, tassement du sol...)

4.3.12.6. Impact des biochars sur la biodisponibilité du phosphore

Objectif

Le but du test de biodisponibilité est d'apprécier les Coefficients Apparents d'Utilisation (CAU) du phosphore contenu dans une matière fertilisante minérale ou organique, en comparaison avec le CAU d'un engrais minéral commercial de référence (ici le Super Phosphate Triple, TSP) obtenu dans les mêmes conditions.

La technique mise en œuvre est celle des micro-cultures décrite par Chaminade (1960, 1964) et modifiée par Lemaire (1977), telle que récapitulée par Lombaert (1992). Le protocole est analogue à la méthode INRA "Conduite d'une culture de ray-grass en conditions contrôlées, avec traçage isotopique (^{32}P) du phosphore du sol".

Les biochars (fumier, fientes et digestat solide) ont été testés selon deux doses. Les quantités de biochars étant limitées, l'apport à une *dose amendement* similaire à celle appliquée pour les essais en incubations (8 T/ha) n'était pas envisageable. A défaut, la *dose engrais* de 100 U P_2O_5 /ha identique aux essais d'incubation et une demi-dose (50 U P_2O_5 /ha) ont été appliquées. Chaque modalité a été répétée quatre fois.

Matériels et méthodes

Pour réaliser cet essai, un substrat artificiel pauvre en phosphore a été créé avec du sol préalablement tamisé à 10 mm et du sable K20 en proportions 50% v/v. Les produits (biochars et TSP) ont été pesés individuellement (pour chaque répétition), puis incorporés au substrat et homogénéisés. Le substrat a été humidifié à 70% de sa CR_{max} . La plante modèle employée est le Ray-grass italien cultivé en pots de 1,5 litres (soit 1,8 kg de substrat sec) à une densité de semis de 1,5 g de graines par pot.

La culture est réalisée sous serre, selon les conditions suivantes :

- Jour : Durée 16h, température 25°C, hygrométrie 70 %, éclairage artificiel en complément ;
- Nuit : Durée 8h, température 20°C, hygrométrie 70 %, pas d'éclairage.

Afin de s'assurer qu'aucune carence autre vienne influencer le résultat, une fertilisation de fond (N, K, Mg et autres oligoéléments) a été apportée 5 jours après la germination. Une fertilisation complémentaire (N et K) a été apportée après chaque coupe avec un mélange de nitrate de potassium (KNO_3) et d'ammonitrate (NH_4NO_3). Les éléments mineurs ont quant à eux été apportés avec un mélange de $MgSO_4$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $Na_2B_4O_7$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$.

L'humidité du substrat a été maintenue à hauteur de 70% de sa CR_{max} par ajustement gravimétrique (eau déminéralisée) 3 fois par semaine. Une fois les plantes suffisamment grandes pour récolter une quantité de biomasse mesurable, les plantes ont été coupées à 3 cm au-dessus du sol, pesées pour l'évaluation de la biomasse fraîche, puis mises à l'étuve à 40°C pendant 48h. Les biomasses sèches ont ensuite été mesurées. A la 4^e et dernière coupe, les plantes ont été coupées à ras du sol.

La quantité de phosphore exporté a été évaluée à partir d'un mélange des coupes 1 et 2 et des coupes 3 et 4.

Résultats

La Figure 70 représente la quantité de biomasse aérienne fraîche exportée après chaque coupe. Les résultats bruts et les analyses statistiques associées sont fournies en annexe 12.5.2.

Les résultats montrent un effet significatif de l'ensemble des biochars testés par rapport à la modalité sol seul, à l'exception du biochar de digestat solide (aux 2 doses testées) et du biochar de fientes de volailles produit à 800°C pour la dose 50 kg P/ha. **Pour ces trois modalités, le rendement exprimé en masse fraîche n'a pas été significativement amélioré en présence de ces biochars par rapport au sol seul.**

Pour les autres modalités, un effet comparable à celui de l'apport de TSP a été observé sur les quantités de biomasse fraîche, ce qui souligne le potentiel de ces types de biochar comme alternative fertilisante pour le P.

La Figure 71 représente les quantités de biomasse sèches prélevées après chaque coupe. Lorsque l'on étudie les quantités de biomasses sèches produites, l'effet des biochars est moins visible. Seules 4 modalités montrent un effet positif par rapport au sol sans apport : le biochar de fientes de volaille 500°C (dose 100 U P/ha), le biochar de fumier bovins 500°C (aux 2 doses) et 800°C à la dose de 100 U P/ha. Les masses produites sont équivalentes aux masses pesées dans la modalité référence minérale (dose 100 kg P/ha). A noter que le TSP n'a pas d'effet significatif à 50 kg P/ha.

Les carences en phosphore impactent davantage la croissance des racines que la croissance de l'appareil aérien de la plante. Ceci explique un effet moins marqué des produits testés sur la production exprimée en masse sèche (alors qu'un effet significatif est visible sur la biomasse fraîche). Cela prouve également que les plantes ont globalement été dans de bonnes conditions de nutrition en éléments autres que le phosphore (en particulier N et K, beaucoup plus important pour la production de biomasse), mais aussi de luminosité et d'hygrométrie.

La Figure 72 représente la quantité de phosphore exporté par la biomasse aérienne. Les résultats montrent qu'une partie des biochars testés n'ont pas d'effet significatif par rapport à la modalité sol seul, ce qui signifie que leur présence n'améliore pas les quantités de P exportées dans les feuilles :

- Les biochars de fientes de volaille 800°C à la dose de 50 kg P/ha ;
- Les biochars de fumier bovins 800°C à la dose de 50 kg P/ha ;
- Les biochars de digestat 500°C toutes doses, et 800°C dose 100 kg P/ha.

D'autres modalités ont en revanche des effets significatifs, cependant pas tous comparables à la référence minérale.

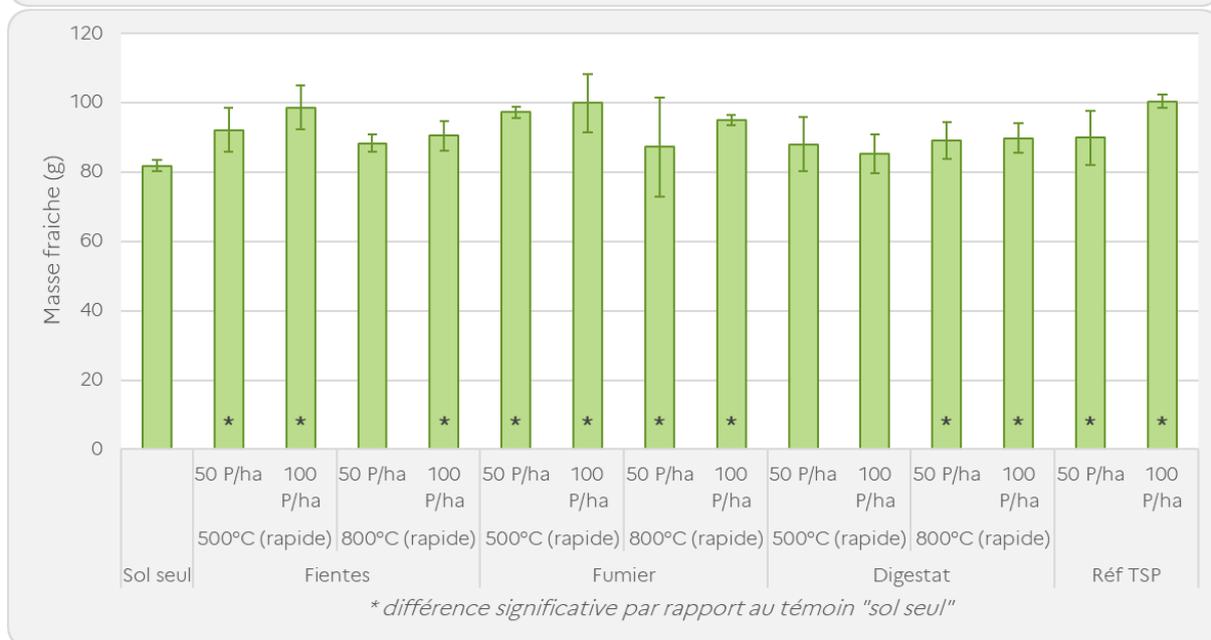
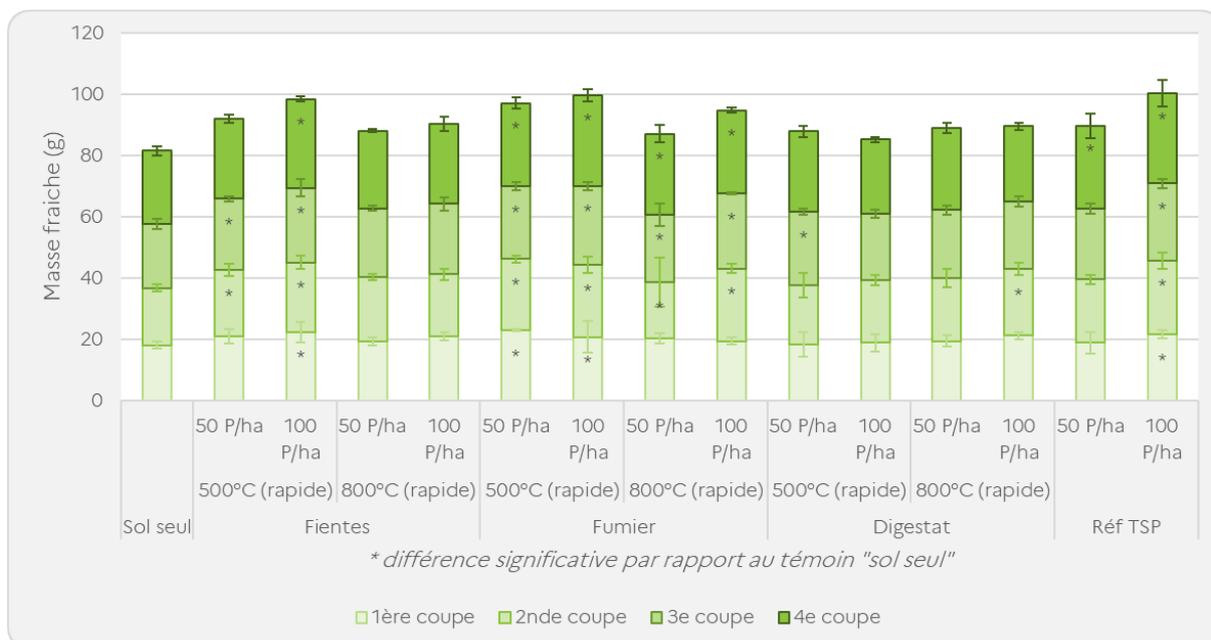


Figure 70 : Quantités de biomasse fraîche récoltée par coupe (au-dessus) et cumulées sur les 4 coupes (en-dessous)

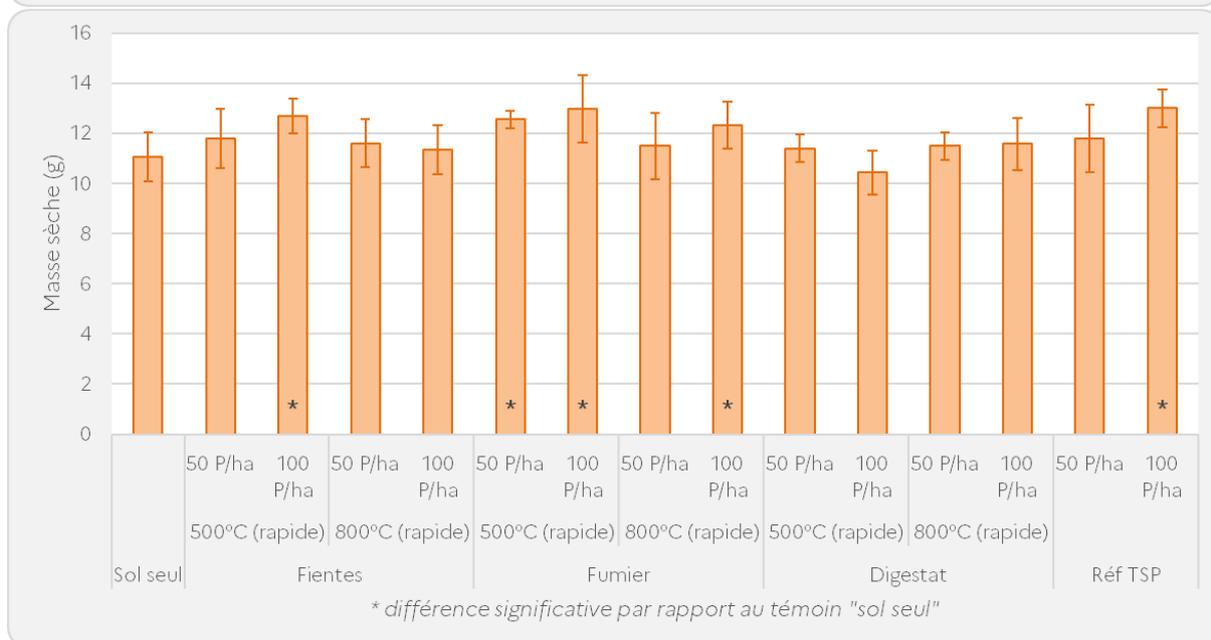
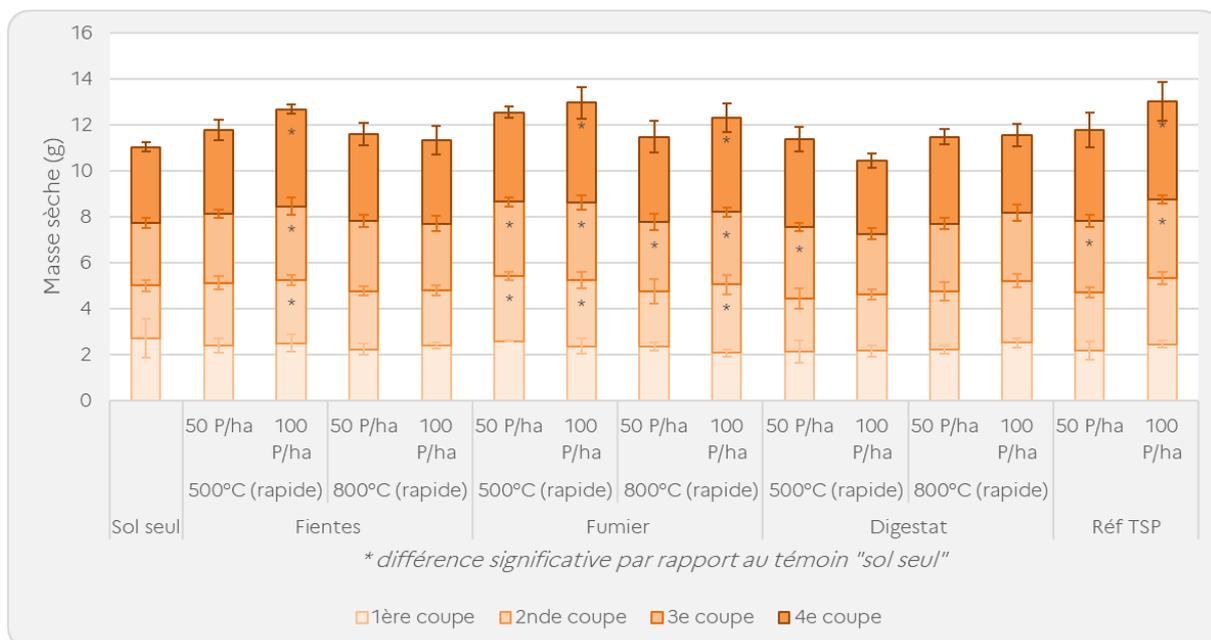


Figure 71 : Détail des biomasses sèches par coupe (au-dessus) et cumul de biomasses sèches récoltées sur 4 coupes (en-dessous)



Figure 72 : Détail du phosphore exporté par coupe (au-dessus) et cumul du phosphore exporté sur 4 coupes (en-dessous)

Le biochar de fumier bovins produit à 500°C montre un effet similaire au TSP à la dose de 100 kg P/ha. A une dose plus faible (50 kg P/ha), plusieurs modalités montrent un effet équivalent, voire supérieur, à la référence TSP pour la même dose.

La Figure 73 représente les Coefficients Apparents d'Utilisation (CAU) du phosphore, c'est-à-dire la part de phosphore exporté dans la biomasse aérienne par rapport à la quantité de phosphore apporté par le produit.

$$CAU (\%) = \frac{P_{\text{exporté}} - P_{\text{export sol seul}}}{P_{\text{apporté}}}$$

Pour rappel, la plante concentre en priorité le phosphore dans les racines et les fruits, plutôt que dans les feuilles. La méthode employée ici se concentre sur les feuilles puisqu'elles sont prioritairement soumises à une carence en phosphore, la plante relocalisant le phosphore d'abord dans ses racines en cas de besoin.

C'est pourquoi, seulement 25% du phosphore apporté par la référence minérale n'est mesuré dans les feuilles.

L'approche comparative entre l'effet des biochars et celui du TSP sur le CAU permet de déterminer si le potentiel des biochars peut être équivalent à l'utilisation d'un fertilisant minéral.

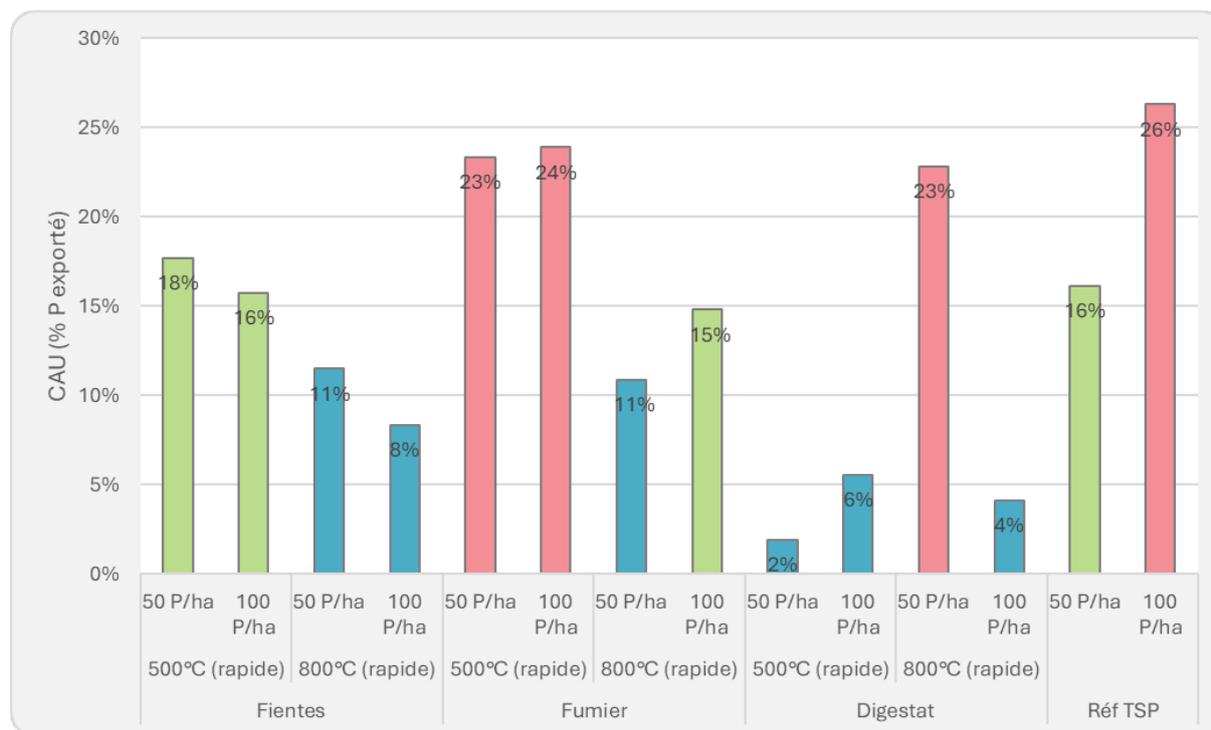


Figure 73 : Coefficient Apparent d'Utilisation du phosphore (CAU) pour chaque biochar en comparaison avec l'engrais de référence minérale TSP

Les résultats se distribuent selon trois groupes distincts (Figure 73) :

- Le CAU est inférieur à la référence minérale (barres bleues) : ces biochars libèrent peu de phosphore comparé à la référence minérale. Le biochar de digestat solide fait partie de ce groupe, ainsi que ceux de fientes de volailles produits à 800°C.
- Le CAU est équivalent à la référence minérale apportée à la dose de 50 kg P/ha (16% P exporté, barres vertes) : Le **biochar de fientes de volaille produit à 500°C apporté à la dose 50 kg P/ha est particulièrement intéressant**, puisqu'il a un effet légèrement supérieur à la référence minérale pour une même dose équivalente. Les biochars appliqués à hauteur de 100 kg P/ha sont moins intéressants car ils nécessitent une dose doublée par rapport à la référence minérale, mais ont néanmoins un effet comparable.
- Le CAU est équivalent à l'apport de 100 kg P/ha de TSP (26% P exporté, barres rouges) : Le **biochar de fumier bovins produit à 500°C apporté à la dose 50 kg P/ha est particulièrement intéressant**, puisqu'il a un effet équivalent à la référence minérale avec cependant une dose divisée par deux (50 kg P/ha). De plus, avec une dose de 100 kg P/ha, le CAU n'est pas significativement amélioré.

A noter que la valeur obtenue pour le biochar de digestat produit à 800°C et apporté à 50 kg P/ha se démarque très fortement des trois autres modalités. Ce phénomène peut sans doute être expliqué par une hétérogénéité de l'échantillon : ce type de biochar est issu d'un mélange de matières premières potentiellement très diverses, il est donc tout à fait possible d'obtenir des biochars de digestat qui permettraient de fournir du phosphore biodisponible (par exemple un digestat de fientes ou de fumier, considérant le fait que la méthanisation est un procédé conservateur du P).

Concernant l'effet des biochars sur la dynamique du phosphore, les essais mis en œuvre ont montré :

- Des teneurs en P relativement intéressantes pour les biochars produits à partir d'effluents animaux (volaille, bovins) et de digestat solide. Pour les biochars de type lignocellulosiques, les teneurs en P sont quasiment nulles.
- Un effet retard intéressant du point de vue agronomique, concernant la libération de P soluble dans le sol pour les biochars produits à 500°C (fientes et fumier). Les mêmes produits à 800°C n'étant pas aussi efficaces à plus long terme.
- Des rendements en biomasse fraîche équivalents à la référence minérale, ce qui souligne le potentiel de ces types de biochar comme alternative fertilisante pour le P, à l'exception des biochars de digestats produits à 500°C qui n'ont pas eu d'effet.
- Les biochars de fientes et de fumier produits à 500°C apportent une quantité significative de phosphore biodisponible. Ces biochars pourraient compenser en partie l'usage de fertilisants minéraux et présentent l'avantage d'un effet de libération sur le long terme, ce que ne permet pas un fertilisant minéral. En revanche, produits à 800°C, la biodisponibilité du phosphore diminue globalement, même si l'effet peut être encore positif (pour le fumier bovin par exemple).
- Les biochars de digestat produit dans le cadre du projet apportent moins de phosphore biodisponible.

4.3.13. Analyse globale par analyse statistique multivariée

Afin d'analyser de manière globale l'influence des différents paramètres du procédé de pyrolyse (température, vitesse, type de biomasse) sur 1/ les propriétés physico-chimiques des biochars produits et 2/ les propriétés agronomiques des biochars produits, la méthode statistique de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) a été employée (ACP corrélation). Le détail des deux ACP sont fournis en annexe 12.6.

Influence des paramètres de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques des biochars

Une première ACP (Figure 74, A et B) permet de mettre en évidence (et de confirmer les observations faites plus haut) d'une part, l'importance du type de biomasse initiale qui est pyrolysée sur les paramètres physico-chimiques des biochars produits. En effet, la projection sur les composantes principales (CP) 1 et 2 (87,1% de la variance totale expliquée, Figure 74-A) montre une distinction nette entre les biomasses lignocellulosiques, les résidus de culture et les biomasses non-lignocellulosiques (représentés par des couleurs différentes). D'autre part, l'influence de la température de pyrolyse est également mise en évidence par cette ACP, où l'on distingue les biochars produits à 500°C (regroupés dans la partie haute) et ceux produits à 800°C (regroupés dans la partie basse). Ces différents regroupements visibles s'expliquent par des propriétés similaires des biochars en lien avec les variables portées respectivement par les CP, à savoir :

CP 1 : la porosité et la surface spécifique des biochars, ainsi que le taux de cendres (inversement corrélé) → effet typologie biomasse.

- Les biochars produits à partir d'effluents animaux et de digestat (biomasses non-lignocellulosiques) auront des taux de cendres globalement plus élevés ainsi qu'une porosité et une surface spécifique moindre (en comparaison des autres types de biomasses) ;
- Les biochars produits à partir de rafles de maïs (résidus de culture) ont une position intermédiaire, présentant des propriétés physico-chimiques se rapprochant toutefois davantage des biomasses lignocellulosiques que non-lignocellulosiques.
- Les biochars produits à partir de résineux et feuillus (biomasses lignocellulosiques) auront quant à eux une porosité et une surface spécifique plus importante, en lien avec la structure de la biomasse initiale (bois).

CP 2 : les ratios H/C et O/C, ainsi que la CEC du biochar (inversement corrélé) → effet température. La température de pyrolyse en revanche va davantage jouer sur la stabilité et l'aromaticité des biochars produits, ainsi que sur la CEC du biochar (effet inverse).

- Les biochars produits à 500°C sont des matériaux relativement moins stables que ceux produits à 800°C, au regard de leur relation avec le ratio O/C, indicateur de stabilité du matériau dans le temps (Spokas, 2010). En effet, plus le ratio O/C est élevé, moins le matériau est stable à la dégradation est donc plus sa demie-vie est courte. Selon Spokas (2010), pour un ratio O/C < 0,2, la demie-vie du biochar est supérieure à 1 000 ans, alors que pour un ratio O/C > 0,6, la demie-vie du biochar est < 100 ans.
- Les biochars produits à 500°C correspondent à des biochars ayant une CEC plus faible que leurs homologues produits à 800°C.

A noter que, selon cette analyse statistique, le régime pyrolytique (vitesse) n'a pas d'influence sur les propriétés physico-chimiques des biochars produits.

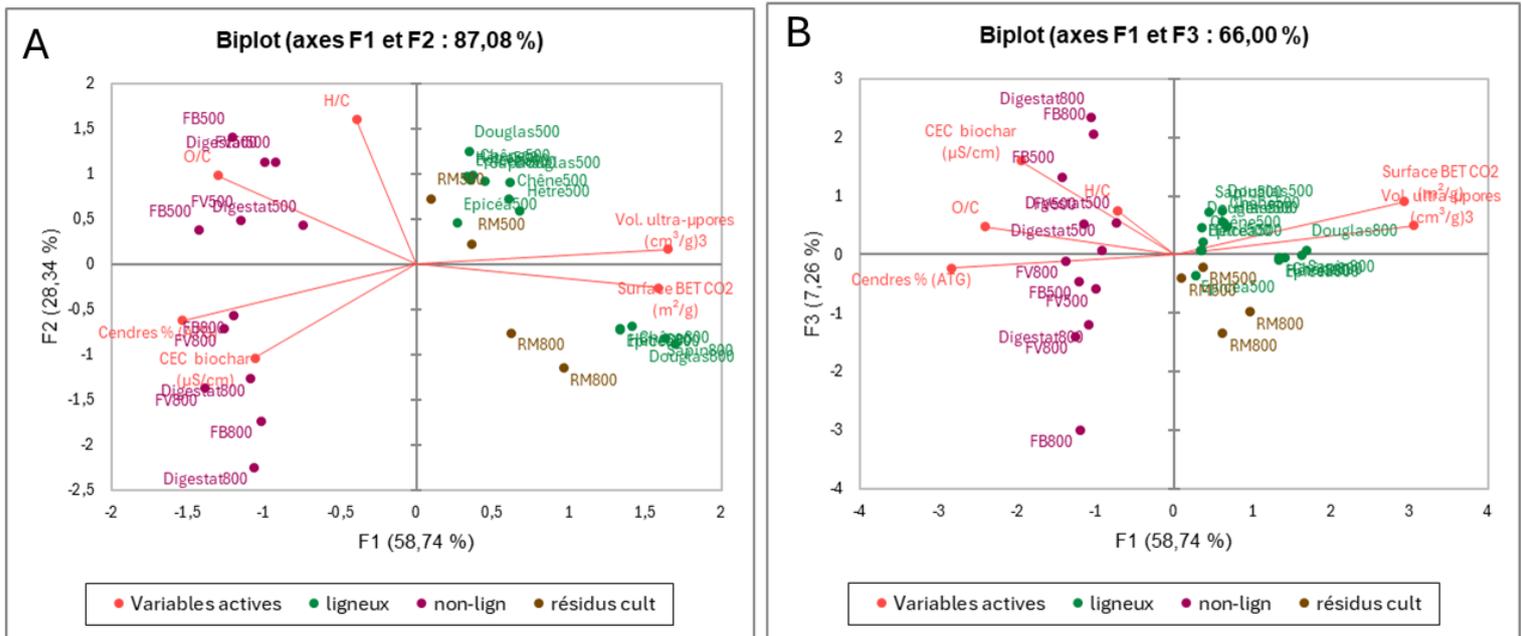


Figure 74 : ACP présentant les liens entre paramètres de pyrolyse et les propriétés physico-chimiques des biochars produits. La projection des variables est montrée sur les composantes principales 1 et 2 (A) et sur les composantes principales 1 et 3 (B).

Influence des paramètres de pyrolyse sur les propriétés agronomiques des biochars

Une seconde ACP (Figure 75, C, D) a également permis de confirmer l'influence du régime pyrolytique (vitesse rapide ou lente) sur les propriétés agronomiques des biochars cette fois. La projection des variables sur les composantes principales (CP) 1 et 2 explique 73,8 % de la variance totale expliquée. Les variables considérées dans cette analyse correspondent à l'évolution des paramètres agronomiques (% de différence), à savoir :

- Pour le pH, la CEC et la CR du sol : évolution sur 6 mois d'incubation (T6-T0) ;
- Pour la minéralisation de l'azote : impact des biochars sur la minéralisation des fientes de volaille au bout de 91 jours.

En effet, on observe que les biochars produits à vitesse rapide influent davantage sur l'augmentation de la CEC du sol et son PH, alors que les biochars produits à vitesse lente auront un effet plutôt inverse (à la baisse).

La minéralisation de l'azote est quant à elle plutôt favorisée par les biochars produits sous pyrolyse lente.

A noter, que pour des raisons de disponibilités de données, les variables relatives à la volatilisation ammoniacale, aux émissions de N₂O et à la dynamique du P n'ont pas pu être incluses dans cette ACP. Une base de données plus fournie permettrait d'inclure ces variables.

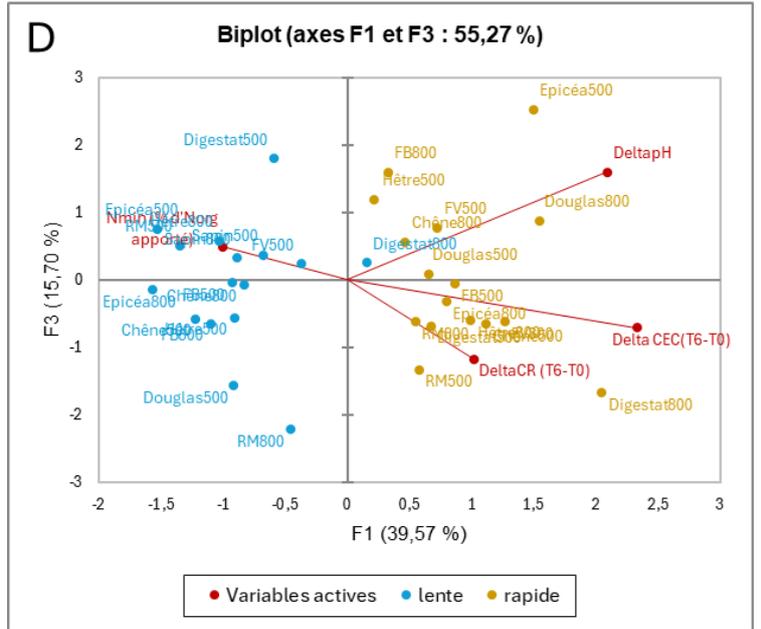
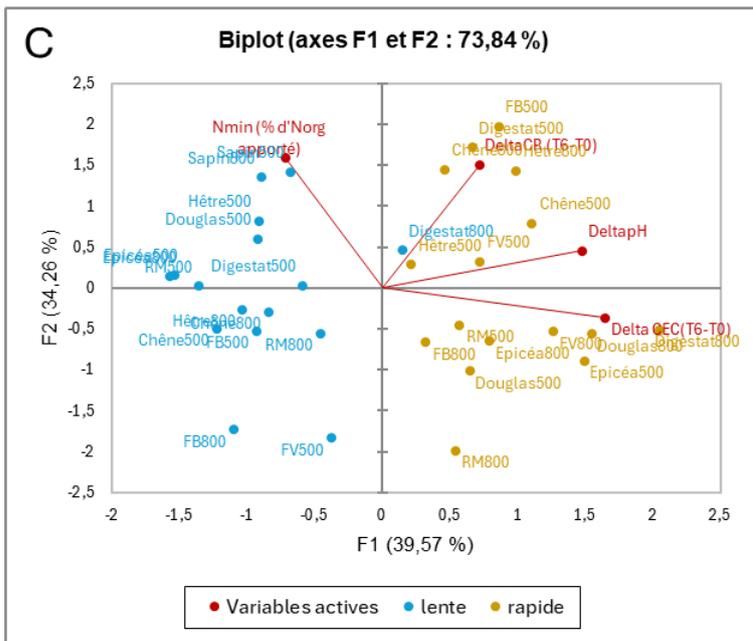


Figure 75 : ACP présentant les liens entre paramètres de pyrolyse et les propriétés agronomiques des biochars produits. La projection des variables est montrée sur les composantes principales 1 et 2 (C) et sur les composantes principales 1 et 3 (D).

5. Production et étude des huiles et des gaz de pyrolyse

Les pyrolyses ont été effectuées en connectant un système de condensation en sortie du réacteur cuillère afin de collecter les biohuiles produites pour les analyser (détails fournis en Section 4.1).

5.1. Bilans matières global des pyrolyses

La Figure 76 présente les bilans matières (gaz, biohuiles, biochar) pour les pyrolyses lentes (10°C/min) de biomasses lignocellulosiques et non-lignocellulosiques à 500°C et à 800°C.

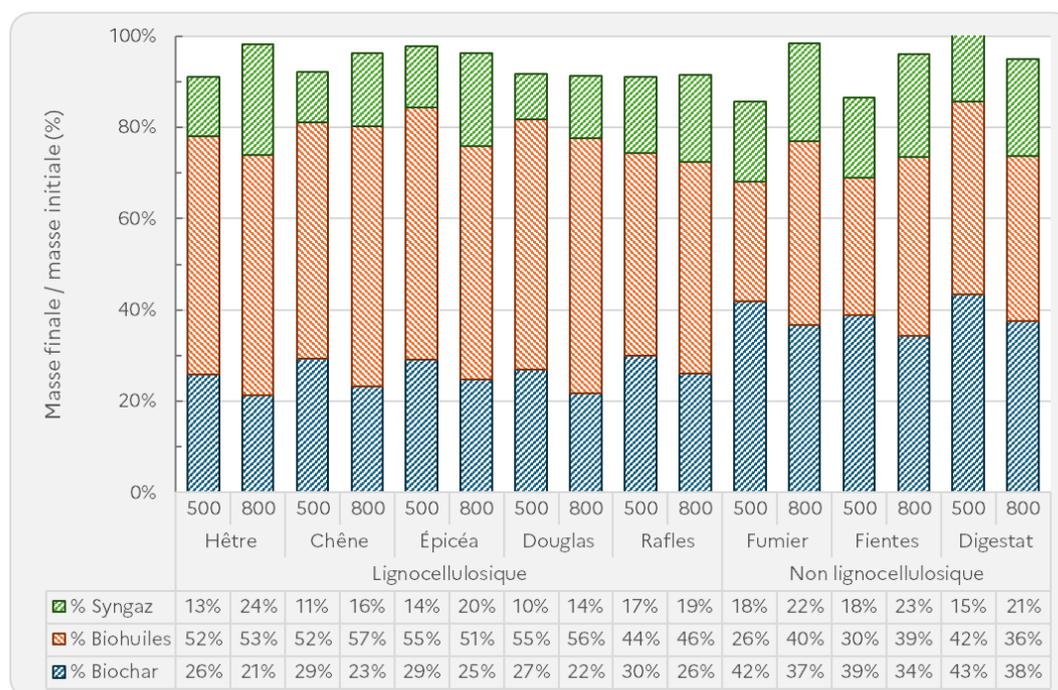


Figure 76 : Rendements de gaz permanents, biohuiles et biochars obtenus par pyrolyses lentes (10°C/min) à 500°C et à 800°C des biomasses lignocellulosiques

Les rendements en biohuiles (environ 50 % à 500°C et à 800°C) sont similaires pour les biomasses pauvres en minéraux (hêtre, chêne, épicéa, et douglas). Concernant les rafles, les rendements en biohuiles sont plus faibles (environ 45 % à 500°C et à 800°C) à cause de la présence de matières minérales dans la biomasse initiale. Les rendements en biohuiles sont plus faibles pour les biomasses non-lignocellulosiques (environ 35 % à 500°C et 800°C). Les rendements en gaz sont plus importants par rapport aux biomasses lignocellulosiques (environ 20 % contre environ 15 %).

La Figure 77 présente les rendements en produits (biochar, biohuiles et gaz permanents) pour différentes biomasses (douglas, hêtre, chêne, rafles et fientes). Les rendements en biochar obtenus par pyrolyse rapide sont nettement inférieurs aux rendements de pyrolyse lente (conformément à la Section 4.2). Les rendements en biohuiles pour les biomasses lignocellulosiques sont nettement plus importants pour les pyrolyses rapides (environ 60 %) par rapport au pyrolyse lentes (environ 50 %).

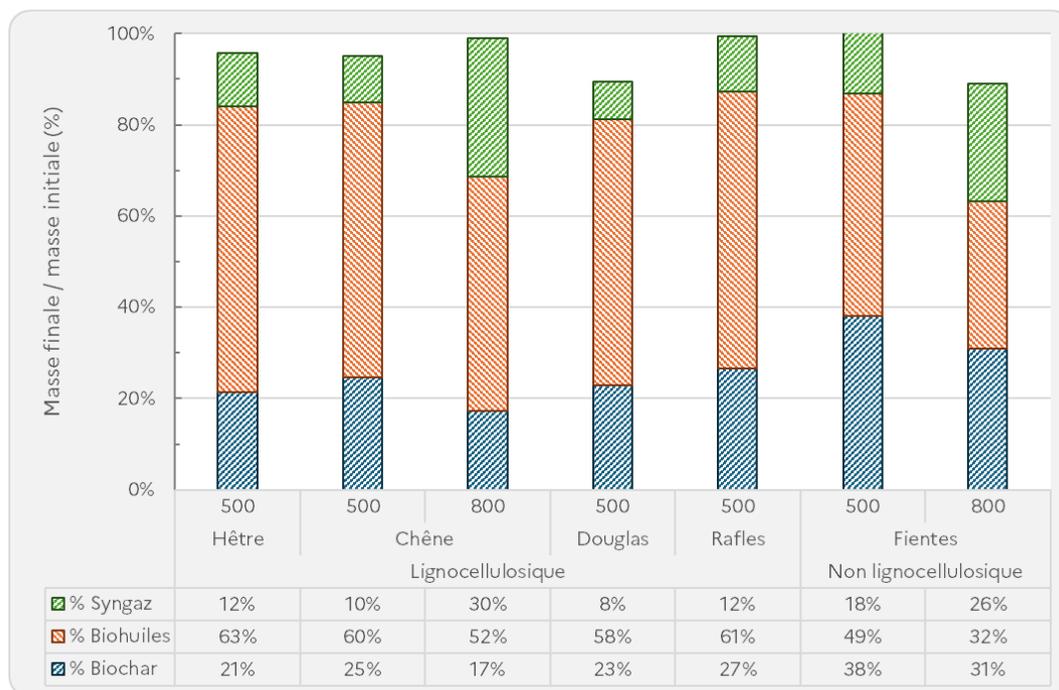


Figure 77 : Rendements de gaz permanents, biohuiles et biochars obtenus par pyrolyses rapides

Les rendements obtenus pour les pyrolyses rapides en fonction de la température ont pu être calculés pour le chêne et les fientes. Les rendements en biochar (Section 4.2) et en biohuiles diminuent avec la température tandis que les rendements en gaz augmentent (environ 15 % à 500°C, environ 30 % à 800°C). Cette augmentation du rendement en gaz peut être causé par les réactions secondaires (pour les biohuiles) qui peuvent se produire majoritairement à température élevée pour des temps de séjours élevés (>2s).

Les résultats montrent qu'une augmentation de la température de pyrolyse favorise la formation des gaz permanents.

Quant aux biohuiles, les rendements restent à peu près similaires surtout dans le cas de la pyrolyse lente des biomasses lignocellulosiques, et ce même avec l'augmentation de la température de pyrolyse.

Pour les biomasses non-lignocellulosiques, les minéraux jouent un rôle important dans la distribution des produits à cause de leur effet catalytique.

5.2. Composition des biohuiles de pyrolyse

5.2.1. Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse

Les gaz condensables ont été analysés par GC-MS/FID dont le protocole est détaillé en annexe 1.16. Les figures suivantes présentent la composition des biohuiles issues de la pyrolyse lente des différents types de biomasses à 500°C. Les pourcentages massiques des acides, des composés aromatiques, des composés furaniques et du levoglucosane, qui sont les principaux composants identifiés des biohuiles, sont fournis dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Composition des biohuiles résultant de la pyrolyse lente des biomasses à 500°C

Composés	Formules	% massiques des composés des biohuiles						
		Chêne	Douglas	Epicéa	Hêtre	Rafles	Digestat	Fientes
Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	4,50	1,33	2,01	7,30	4,63	5,57	1,12
2-Propanone, 1-hydroxy-	C ₃ H ₆ O ₂	0,67	0,82	1,66	1,40	1,22	nd	nd
Benzene	C ₆ H ₆	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,01
Methyl glyoxal	C ₃ H ₄ O ₂	0,22	0,47	0,21	0,30	nq	nq	nd
Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	C ₄ H ₆ O ₃	0,17	0,32	0,18	0,10	nq	nd	0,07
Toluene	C ₇ H ₈	nd	nd	nd	nd	nd	0,08	0,10
Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	nd	nd	nd	nd	nd	1,26	0,07
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	1,14	0,40	0,23	0,57	0,59	nq	nd
2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	0,21	0,20	0,54	0,42	0,41	0,00	0,35
Styrene	C ₈ H ₈	nd	nd	nd	nd	nd	0,19	0,04
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	C ₅ H ₆ O ₂	0,31	0,25	0,54	0,41	0,49	nd	0,03
3(2H)-Furanone, 4-hydroxy-5-methyl-	C ₅ H ₆ O ₃	0,52	0,29	nd	0,21	0,26	nd	nd
Phenol	C ₆ H ₆ O	nq	nq	0,09	nq	0,36	0,23	0,24
Cresol	C ₇ H ₈ O	nq	0,04	0,05	nq	0,24	0,38	0,08
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	0,19	0,14	0,23	0,20	nd	nd	0,03
Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	0,13	0,27	0,49	0,15	0,24	nd	0,17
5-Hydroxymethylfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	0,32	0,33	0,00	0,13	nq	nd	0,00
Ethyl-Guaiacol	C ₉ H ₁₂ O ₂	0,07	0,11	0,18	0,07	nd	nd	0,04
2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0,10	0,20	0,28	0,10	nd	nd	0,00
Ethyl Phenol	C ₈ H ₁₀ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,29	0,00
Phenol, 2,6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	0,35	0,00	0,00	0,40	0,15	0,40	3,16
Methylsyringol	C ₉ H ₁₂ O ₃	0,30	nd	nd	0,30	nd	nd	nd
Propyl-Guaiacol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0,08	nq	0,04	nq	nd	0,10	nd
Levoglucoane	C ₁₀ H ₆ O ₅	0,34	2,67	0,32	0,28	nd	nd	0,37

		% massiques des composés des biohuiles						
Composés	Formules	Chêne	Douglas	Epicéa	Hêtre	Rafles	Digestat	Fientes
ethyl-syringol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	0,09	nd	nd	0,18	nd	nd	nd
Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	nq	0,04	0,27	0,13	nd	0,18	nd
Phenol, 4-propenyl-2,6-dimethoxy-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	0,14	nd	0,05	nd	nd	nd	nd
Propyl-syringol	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	0,18	nd	nd	0,05	nd	nd	nd
Syringylacetone	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	0,09	nd	nd	0,07	nd	nd	nd
% total Bio-huile		10,11	7,88	7,37	12,77	8,73	9,01	5,88

nd : non déterminé ; nq : non quantifiable

On remarque la présence du levoglucosane dans les biohuiles de pyrolyse de biomasses lignocellulosiques. Le levoglucosane provient de la décomposition thermique de la cellulose. Ce composant est absent dans les biohuiles de pyrolyse des biomasses avec minéraux. Ces derniers contiennent majoritairement des composés aromatiques qui sont essentiellement des phénols.

5.2.2. Résonance Magnétique Nucléaire du proton 1H

Les biohuiles ont été collectées à l'aide de chloroforme deutéré pour permettre une analyse par RMN du proton ¹H (60MHz). La quantification des protons au sein des biohuiles permet de voir l'influence de l'origine de la biomasse initiale sur la composition en fonctions chimiques des biohuiles (Tableau 39).

Tableau 39 : %¹H des biohuiles de pyrolyse rapide (500°C) par analyse RMN

% ¹ H NMR biohuile (500°C)				
Ech.	Aliphatiques	Alcools	Aromatiques	Acides
Douglas	39,8	43,7	14,9	1,6
Chêne	46,0	34,8	17,6	1,7
Rafles	44,2	40,4	14,4	1,0
Digestat solide	59,5	28,0	12,5	0,0

Les résultats des analyses par RMN ¹H sur les biohuiles (Figure 78) montrent une différence de composition chimique entre les biomasses lignocellulosiques et les biomasses non-lignocellulosiques concernant la répartition des fonctions chimiques entre aliphatiques et alcools. La teneur en protons aromatiques ne semble pas être fonction de la biomasse initiale.

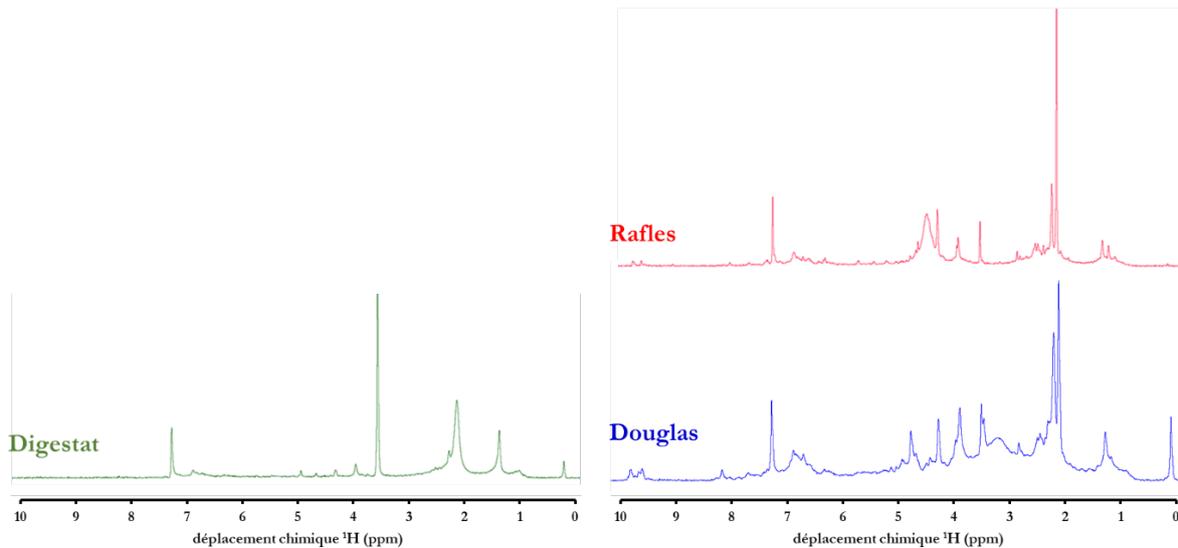


Figure 78 : Spectres ^1H RMN des biohuiles collectées après pyrolyse rapide à 500°C

5.3. Composition des gaz permanents

Les gaz non condensables ont été analysés par micro-GC dont le protocole est détaillé en annexe 1.15. Les figures suivantes présentent la composition des gaz permanents issus de la pyrolyse lente et rapide des différents types de biomasses à 500°C et 800°C .

L'analyse par micro-GC a révélé que les principaux composants des gaz de pyrolyse sont le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane, accompagnés de traces de molécules plus grosses telles que l'éthane, l'éthylène, le propylène et l'acétylène. La répartition des pourcentages volumiques obtenus suite à cette technique sont résumés en Figure 79.

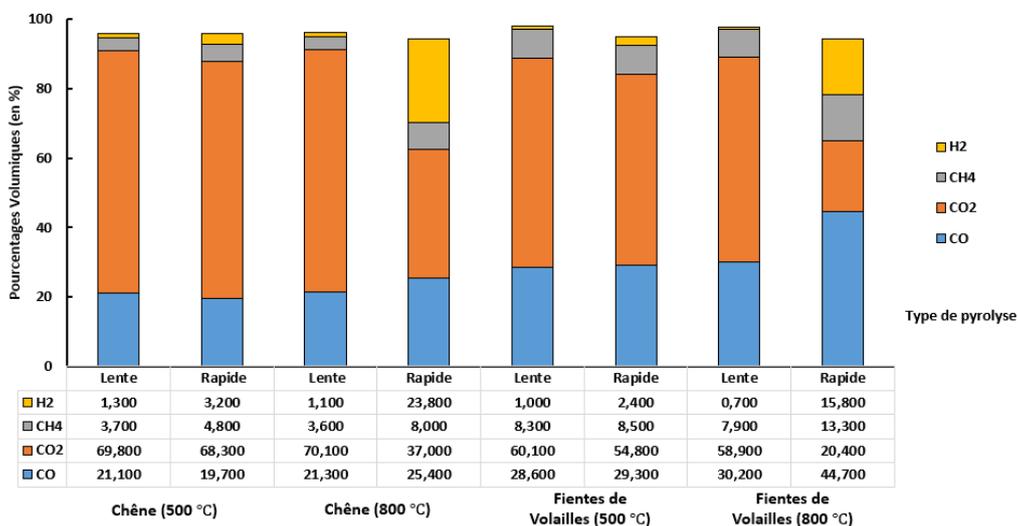


Figure 79 : Distribution des gaz récupérés lors des pyrolyses lentes et rapides du chêne et des fientes de volailles à 500°C et à 800°C

Les résultats montrent que la formation du CO et du CO_2 est significative jusqu'à 500°C . Au-delà de cette température, les éléments gazeux majoritairement produits sont le H_2 et le CH_4 . La production de CH_4 et de H_2 à partir de 500°C résulte des réactions de réarrangements au sein du résidu solide ainsi que de la rupture des groupes méthoxyles présents dans la lignine. On conclut que la température influence significativement la composition des gaz de pyrolyse, et ceci peut être expliqué par la décomposition des éléments constitutifs de la biomasse d'origine dans différentes plages de températures.

5.4. Production d'huiles et gaz par pyrolyse rapide en lit fluidisé à l'échelle pilote

5.4.1. Production des biohuiles en lit fluidisé

Le pilote à lit fluidisé du LRGP a été utilisé pour produire des biochars et des biohuiles en continu à un débit d'environ 1 kg/h. L'objectif est de produire un lot important de biohuiles pour deux biomasses identifiées comme présentant un fort potentiel (type bois et type herbacé). Le système de pyrolyse rapide à lit fluidisé du LRGP a été sélectionné car cette installation offre la possibilité de tester un type de technologie peu exploitée pour la production de biochar (pyrolyse rapide) en combinant une production importante de biohuiles qui, après condensation étagée (séparation in-situ de l'eau et phases organiques), présente un fort potentiel pour des applications biosourcées (biocarburants, produits chimiques). Des pellets de résineux ont été utilisés pour représenter une potentielle valorisation des biomasses lignocellulosique type bois. Afin de simuler une biomasse lignocellulosique de type herbacée, des pellets de Miscanthus ont été utilisés.

Deux essais ont été réalisés sur deux types de biomasses lignocellulosiques : des pellets de Miscanthus (type herbacé) et des pellets de résineux (type bois), à une température de 500°C sous fluidisation (60 L/min à 500°C, 4,83 cm/s, $U/U_{mf} = 3$) de sable de fontainebleau (230 – 310 μm). Le biochar a été récupéré après tamisage du lit de sable (après refroidissement de 24h sous azote). Les huiles produites ont été condensées à l'aide de quatre condenseurs (Figure 80) disposés en série à la sortie du réacteur de fluidisation. Les différents débits et températures ont été ajustés pour permettre une bonne séparation des phases aqueuses et organiques des biohuiles produites pour les deux biomasses utilisées. Ainsi, pour chaque expérience, quatre lots de biohuiles ont été collectés. Ces biohuiles ont été analysées par différentes méthodes : analyse élémentaire, immédiate, RMN ^1H , Karl Fisher et GC/MS-FID. Les gaz produits ont été échantillonnés à l'aide de poches à gaz et analysés par micro-GC.

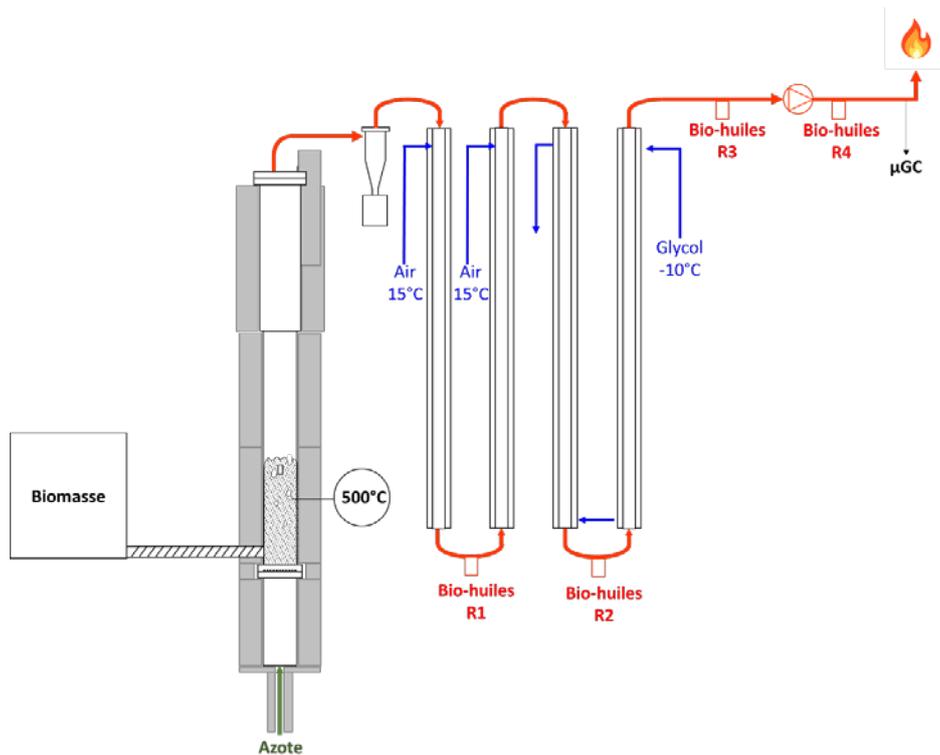


Figure 80 : schéma du lit fluidisé utilisé au LRGP pour la pyrolyse rapide de granulés de biomasses (500°C, 1 kg/h)

Les deux essais ont été réalisés sur une durée d'une heure, les rendements en produits (gaz, biohuiles, biochars) pour les pellets de miscanthus et de résineux sont présentés dans la Figure 81.

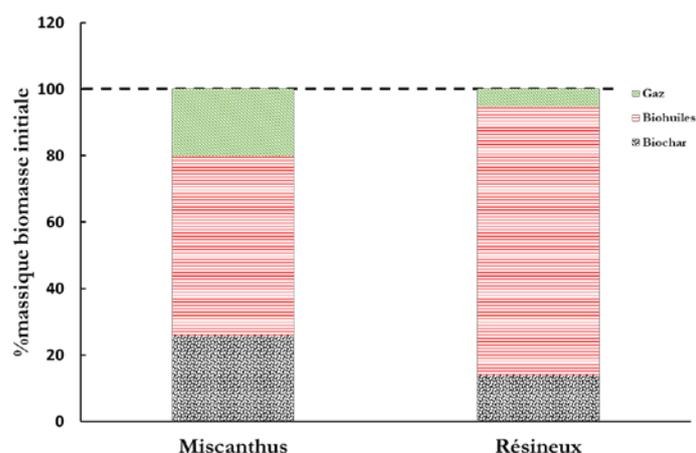


Figure 81 : Bilans massiques des pyrolyses rapides de pellets en lit fluidisé (500°C, ~1 kg/h, quantité de biohuile déterminée par différence)

Les rendements massiques (% biomasse initiale masse humide) en biochar sont de 25,9 % et 14,0 % pour le miscanthus et le résineux respectivement. Les rendements en gaz sont de 20,2 % et de 5,4 % pour le miscanthus et le résineux respectivement. La quantité de biohuiles a été calculée par différence.

Les biohuiles ont été collectées à l'aide de récipients en verre pendant les expériences placés sur le système de condensation du réacteur lit fluidisé. Une partie des biohuiles produites n'a pas pu être récupérées (colmatage des condenseurs). Le Tableau 40 présente pour chaque expérience et chaque condenseur les masses de biohuiles collectées ainsi que le pourcentage sur base de biohuiles totales produites.

Tableau 40 : Masses de biohuiles produites par pyrolyse rapide en lit fluidisés (500°C, 1 kg/h) et pourcentages relatifs à la quantité totale de biohuiles produites pour les deux biomasses lignocellulosiques.

Condensats	Miscanthus		Résineux	
	masse (g)	biohuile (%)	masse (g)	biohuile (%)
R1	110,0	17,6	65,5	9,5
R2	87,1	13,9	154,8	22,3
R3	136,1	21,8	97,5	14,1
R4	13,9	2,2	21,9	3,2
Total	347,1	55,5	339,8	49,1

Pour les deux expériences, la quantité de biohuiles collectée représente environ 50 % massique de biohuiles produites au cours de la pyrolyse, 55,5 % et 49,1 % respectivement pour le miscanthus et le résineux. Ces biohuiles ont été analysées par différentes méthodes analytiques au LRGP (Section 5.4.3).

5.4.2. Analyse des biochars produits en lit fluidisé

Les biochars ont été récupérés après refroidissement du réacteur à température ambiante (24h sous balayage d'azote). Un tamisage à l'aide d'un tamis de 355 et 500 µm a été réalisé afin de séparer le biochar du sable de fluidisation. Les biochars collectés ont ensuite été stockés à température ambiante dans un dessiccateur. Les biochars ont ensuite été broyés manuellement à l'aide d'un pilon dans un mortier (matériel en céramique) pour effectuer les analyses élémentaires et immédiates (procédure en annexe 1.1). Le Tableau 41 présente les résultats obtenus pour les analyses immédiates des biochars réalisées par ATG (procédure en annexe 1.2).

Tableau 41 : Analyses immédiates des biochars produits par pyrolyse rapide (500°C) en lit fluidisé (1 kg/h)

Biomasse	Température (°C)	Humidité (% MB)	Mat. Vol. (% MB)	Carb. Fix. (% MB)	Cendres ATG (% MB)
Miscanthus	500	1,3	9,0	43,5	46,2
Résineux	500	2,6	15,3	78,4	3,7

Le biochar produit à partir de pellets de miscanthus présente un taux de cendres important. Ceci s'explique, principalement, par la présence de matière minérale provenant du sable de fluidisation. En effet, la séparation entre le sable et le biochar produit est réalisée par tamisage et ne permet pas une séparation totale entre les deux phases (en fonction des agglomérats sable-biochar produit lors de la pyrolyse). Le taux de cendres du biochar produit à partir de résineux (3,7 %) est plus faible que celui obtenu pour le biochar de miscanthus (43,5 %). Il apparaît, par conséquent, que la méthode de récupération du biochar par tamisage est plus adaptée aux biochars de résineux.

Le Tableau 42 présente les résultats en analyse immédiate rapportés à la masse sèche, ou corrigé par rapport aux matières volatiles. Les taux de matières volatiles et de carbone fixe sont plus faibles pour le biochar produit à partir de miscanthus (8,3 % massique de matière volatile et 39,9 % massique carbone fixe) par rapport au biochar de résineux (15,7 % massique matière volatile et 80,5 % massique de carbone fixe). Cette différence s'explique par un taux plus important de matière minérale pour le biochar de miscanthus. Les taux calculés sur base sèche organique sont similaires entre les deux biochars. Ceci montre une bonne reproductibilité des conditions de pyrolyse (température). De plus, les valeurs de ces taux calculées sur base sèche organique sont cohérentes avec les valeurs attendues pour cette température de pyrolyse (K. Weber and Quicker, 2018). Les pouvoirs calorifiques des biochars de miscanthus et de résineux sont respectivement de 27,6 et 34,2 kJ/g (mesurés par bombe calorimétrique).

Tableau 42 : Analyses immédiates des biochars produits par pyrolyse rapide (500°C) en lit fluidisé (1 kg/h)

Biomasse	T (°C)	Mat. Vol. (% MS)	Carb. Fix. (% MS)	Cendres ATG (% MS)	Mat. Vol. (% daf)	Carb. Fix. (% daf)	PCI (kJ/g)
Miscanthus	500	8,3	39,9	51,8	17,2	82,8	27,6
Résineux	500	15,7	80,5	3,8	16,3	83,7	34,2

Le Tableau 43 présente les analyses élémentaires des biochars produits. L'analyse montre des teneurs plus faibles en carbone (%C) et en hydrogène (%H) pour le biochar de miscanthus (72 % massique et 2,1 % massique) par rapport au résineux (86,7 % massique et 2,8 % massique). Cette différence s'explique, de façon similaire aux analyses immédiates, par la présence de matière minérale au sein du biochar de miscanthus. Les rapports atomiques H/C des deux biochars sont similaires (0,35 pour le miscanthus et 0,39 pour le résineux). Ceci montre que le traitement thermique est similaire pour les deux biomasses. Les pourcentages en oxygène (%O) des biochars produits ont été déterminés par différence pour le biochar de résineux. Ce calcul n'a pas pu être réalisé pour le biochar de miscanthus car ce dernier présente une teneur trop importante en matière minérale.

Tableau 43 : Analyses élémentaires des biochars produits par pyrolyse rapide (500°C) en lit fluidisé (1 kg/h)

Biomasse	T (°C)	C (% MS)	H (% MS)	N (% MS)	S (% MS)	O (% MS)	H/C	O/C
Miscanthus	500	72,0	2,1	nq	nq	nd	0,35	nd
Résineux	500	86,7	2,8	nq	nq	6,6	0,39	0,06

nq : non quantifiable, nd : non déterminé

5.4.3. Analyse des biohuiles produites en lit fluidisé

Les biohuiles ont été collectées à quatre localisations différentes sur le système de condensation (Figure 80). Les masses ainsi que les teneurs en eau des biohuiles collectées en fonction des condensats sont présentées dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Masses et teneurs en eau des biohuiles collectées

	Miscanthus		Résineux	
Cond.	masse (g)	% biohuile collectée	masse (g)	% biohuile collectée
1	110,0	31,7	65,5	19,3
2	87,1	25,1	154,8	45,6
3	136,1	39,2	97,5	28,7
4	13,9	4,0	21,9	6,5
Total	347,1	100,0	339,8	100,0
Dosage %Eau (Karl Fisher)				
Cond.	masse (g)	% cond.	masse (g)	% cond.
1	20,9	19,0	14,9	22,8
2	70,2	80,6	154,8	100,0
3	15,1	11,1	16,1	16,5
4	1,6	11,5	3,2	14,7
Total	107,8	31,1	189,1	55,6

La quantité totale d'eau dosée dans les biohuiles produites est supérieure pour les pellets de résineux (55,6% massique) par rapport aux pellets de miscanthus (31,1% massique). L'eau produite au cours de la pyrolyse est collectée principalement dans le deuxième condensat (condensats n°3 et n°4), respectivement 65% et 80% massiques pour les pellets de miscanthus et résineux.

Les biohuiles récupérées en sortie des condenseurs (condensats n°3 et n°4) présentent une teneur résiduelle en eau d'environ 11% massique pour le miscanthus et 15% massique pour le résineux. L'utilisation d'un système de condensation étagé permet dans le cadre de la pyrolyse rapide de séparer efficacement les jus aqueux (condensat n°2) des jus organiques (condensats n°1, n°3 et n°4). Les compositions élémentaires (C, H, N, S) des condensats collectés sont présentées dans le Tableau 45. Les condensats n°2 n'ont pas été analysés par analyse élémentaire en raison de leurs très fortes teneurs en eau (>80% massique).

Tableau 45 : Compositions élémentaires des condensats

Biomasse	Cond.	C (% MB)	H (% MB)	N (% MB)	S (% MB)	H/C	%Eau (KF)
Miscanthus	1	48,8	6,6	nq*	nq	1,61	19,0
	3	57,7	6,4	nq	nq	1,33	11,1
	4	55,5	6,3	nq	nq	1,36	11,5
Résineux	1	51,3	6,0	nq	nq	1,40	22,8
	3	56,0	6,2	nq	nq	1,33	16,5
	4	55,6	6,3	nq	nq	1,36	14,7

Biomasse	Cond.	C (% MS)	H (% MS)	N (% MS)	S (% MS)	H/C	O (% MS)*	O/C	PCI** (kJ/g)
Miscanthus	1	60,3	5,5	nq	nq	1,10	34,2	0,4	23,6
	3	64,9	5,8	nq	nq	1,07	29,3	0,3	26,1
	4	62,7	5,7	nq	nq	1,09	31,6	0,4	24,9
Résineux	1	66,4	4,5	nq	nq	0,81	29,2	0,3	25,5
	3	67,1	5,2	nq	nq	0,94	27,7	0,3	26,6
	4	65,2	5,5	nq	nq	1,00	29,3	0,3	25,9

*Calculé par différence, **Calculé par corrélation (Hosokai et al., 2016)

Les jus organiques récupérés (condensats n°1, n°3 et n°4) présentent des teneurs en carbone et hydrogène relativement similaires. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature (Stankovikj et al., 2016) pour ces conditions de pyrolyse. Le PCI a été calculé à l'aide de l'équation de Dulong modifiée (Hosokai et al., 2016). Les valeurs sur l'ensemble des biohuiles (moyenne calculée à partir des quatre condensats) sont présentées dans le Tableau 46

Tableau 46 : Compositions élémentaires moyennes des condensats

Biomasse	C (% MB)	H (% MB)	N (% MB)	S (% MB)	H/C	%Eau (KF)
Miscanthus	40,3	6,8	nq	nq	2,04	31,1
Résineux	29,6	6,8	nq	nq	2,75	55,6

Biomasse	C (% MS)	H (% MS)	N (% MS)	S (% MS)	H/C	O (% MS)*	O/C	PCI** (kJ/g)
Miscanthus	58,5	4,9	nq	nq	1,01	36,6	0,5	22,1
Résineux	66,6	1,3	nq	nq	0,24	32,0	0,4	22,7

nq : non quantifiable ; *Calculé par différence ; **Calculé par corrélation (Hosokai et al., 2016)

Les condensats collectés ont été analysés par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). La méthode d'analyse par RMN du proton permet d'avoir une caractérisation d'ensemble des biohuiles produites. La Figure 82 présente un spectre de biohuiles (Miscanthus condensat n°1) diluée dans de l'acétone deutérée (Mullen and Boateng, 2008) à l'aide d'un spectromètre Magritek® 60MHz. L'analyse par RMN du proton permet de quantifier, par déconvolution des spectres obtenus, les fonctions chimiques suivantes : aliphatiques (0 – 2,5 ppm), alcools (3 – 5,5 ppm), aromatiques (6 – 8,5 ppm) et acides/aldéhydes (8,5 – 10 ppm). Les résultats de déconvolution sont présentés dans le Tableau 47 pour le miscanthus et le Tableau 48 pour le résineux.

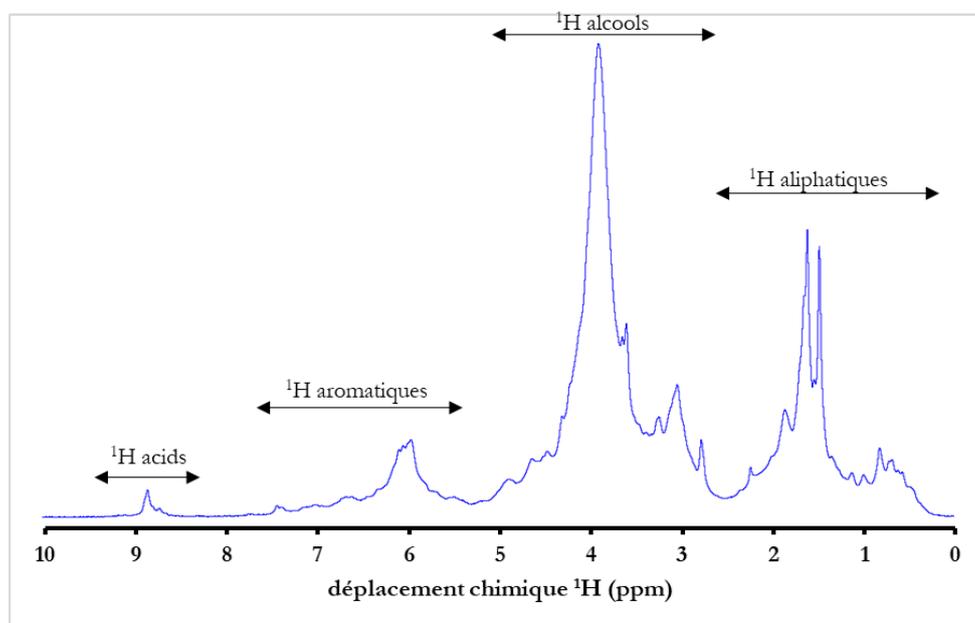


Figure 82 : Spectre RMN ^1H d'une biohuile produite par pyrolyse rapide de miscanthus (500°C) en lit fluidisé

Tableau 47 : %H molaires mesurés par RMN pour les biohuiles de pyrolyse rapide de miscanthus

% ^1H NMR bio huile Miscanthus 500°C				
Condensat	Aliphatiques	Alcools	Aromatiques	Acides
R1	28,5	59,9	10,7	0,9
R2	6,4	92,1	1,2	0,3
R3	33,9	49,2	16,2	0,9
R4	34,5	48,7	16,1	0,8
Total	25,3	63,4	10,7	0,7
Total*	31,6	53,7	13,9	0,9

*calculé sur base des condensats n°1, 3 et 4

Tableau 48 : %¹H molaires mesurés par RMN pour les biohuiles de pyrolyse rapide de résineux

% ¹ H NMR bio huile Résineux 500°C				
Condensat	Aliphatiques	Alcools	Aromatiques	Acides
R1	26,8	61,9	10,4	0,9
R2	6,8	91,7	1,2	0,3
R3	32,5	51,2	15,3	1,0
R4	32,5	51,4	15,2	1,0
Total	19,7	71,8	7,9	0,7
Total*	30,5	55,1	13,6	1,0

*calculé sur base des condensats n°1, 3 et 4

Les biohuiles obtenues comportent majoritairement des fonctions alcools (carbohydrates, méthoxyles) avec 63,4% mol¹H et 71,8% mol¹H pour le miscanthus et le résineux respectivement. La proportion de fonctions carbonyles reste relativement faible pour les deux biohuiles produites (environ 0,7% mol¹H). Les teneurs en ¹H aromatiques sont mesurées à 10,7% mol¹H et 7,9% mol¹H pour le miscanthus et le résineux respectivement. Les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature (Stankovikj et al., 2016). Le calcul des %¹H a été réalisé sur la base des condensats n°1, 3 et 4, afin de prendre en compte uniquement les phases « organiques ». Dans ce cas, les ¹H des fonctions alcools (carbohydrates, méthoxyles) restent majoritaires, mais on note une plus forte concentration en ¹H aliphatiques et aromatiques. Ceci est dû au fait que l'eau contribue fortement au signal des alcools (3 – 5 ppm) obtenu en RMN du proton. Ces résultats sont cohérents avec les analyses RMN HSQC ¹H-¹³C réalisées sur ces biohuiles (Annexe 11). Sur base de l'étude des corrélations entre les protons et les carbones constituant les biohuiles, ces dernières peuvent être décomposées en trois types de fonctions : aliphatiques (0 – 40 ppm ¹³C), carbones oxygénés (40 – 100 ppm ¹³C), carbones insaturés (alcènes, aromatiques, 100 – 140 ppm). La proportion en chacune de ces fonctions conditionne la valeur du pouvoir calorifique de la biohuile considérée (Mullen and Boateng, 2008). En effet, les biohuiles avec des teneurs plus faibles en alcools (quantifiée par RMN) présentent un PCI plus important. Ceci pouvant aussi s'expliquer par une teneur en carbone total plus importante. Cependant, on montre ici que la RMN est une analyse intéressante (rapide et non destructrice) pouvant estimer le potentiel des biohuiles produites.

Les biohuiles obtenues ont été analysées par chromatographie gazeuse couplée à des détecteurs d'ionisation de flamme ainsi qu'à la spectrométrie de masse (GC/MS-FID). Cette méthode permet de quantifier les molécules volatiles (monomères, poids moléculaire inférieur à 300g/mol) présentes au sein des différents condensats. Les résultats de la quantification pour le Miscanthus et pour le résineux sont présentés respectivement Tableau 49 et Tableau 50. Les molécules détectées et quantifiées peuvent être classées en plusieurs catégories : 1/ molécules légères (petits acides), 2/ phénols et 3/ dérivés des sucres (Lévoglucosane). Ces monomères représentent environ 10 % des biohuiles collectées (10,3 % massique pour miscanthus et 6,83 % massique pour le résineux). Les autres composants organiques étant des composés à plus fort poids moléculaires (oligomères) qui ne peuvent être analysés par GC/MS-FID.

Tableau 49 : Quantification par GC/MS-FID des molécules présentes au sein des biohuiles collectées pour les pellets de miscanthus

Composés	Formule	M (g/mol)	CAS	% MB (1)	% MB (3)	% MB (4)	% MB BO	% MB Biomasse init.
Acide Acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60	64-19-7	2,03	1,81	2,61	1,46	0,44
Hydroxy-Acetone	C ₃ H ₆ O ₂	74	116-09-6	2,06	1,55	1,62	1,33	0,40
Methyl-glyoxal	C ₃ H ₄ O ₂	72	78-98-8	0,83	0,20	0,00	0,34	0,10
Glycolaldehyde	C ₂ H ₄ O ₂	60	141-46-8	0,38	0,50	0,00	0,32	0,10
2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	82	930-30-3	0,41	0,50	0,58	0,35	0,10
2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	98-00-0	0,31	0,00	0,00	0,10	0,03
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	C ₅ H ₆ O ₂	98	10493-98-8	0,71	0,00	0,27	0,24	0,07
Phenol	C ₆ H ₆ O	94	108-95-2	0,39	0,28	0,30	0,25	0,07
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	112	765-70-8	0,42	0,35	0,30	0,28	0,08
Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	108	95-48-7	0,28	0,31	0,24	0,22	0,07
Phenol, 4-methyl-	C ₇ H ₈ O	108	106-44-5	0,32	0,42	0,24	0,28	0,08
Phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	124	90-05-1	0,12	0,10	0,11	0,08	0,03
Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	122	123-07-9	0,30	0,29	0,26	0,22	0,07
Pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	110	120-80-9	0,83	0,76	0,62	0,59	0,18
4-Methylcatechol	C ₇ H ₈ O ₂	124	452-86-8	0,61	0,79	0,68	0,53	0,16
2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	7786-61-0	0,11	0,11	0,11	0,08	0,02
4-Ethylcatechol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	1124-39-6	0,18	0,25	0,23	0,16	0,05
Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	97-53-0	0,05	0,00	0,00	0,02	0,01
Levoglucofuranose	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	498-07-7	3,01	5,81	5,59	3,46	1,03
TOTAL				13,37	14,05	13,74	10,30	3,08

Tableau 50 : Quantification par GC/MS-FID des molécules présentes au sein des biohuiles collectées pour les pellets de résineux

Composés	Formule	M (g/mol)	CAS	% MB (1)	% MB (3)	% MB (4)	% MB BO	% MB Biomasse init.
Acide Acétique	C ₂ H ₄ O ₂	60	64-19-7	2,25	2,38	2,55	1,28	0,51
Hydroxy-Acetone	C ₃ H ₆ O ₂	74	116-09-6	1,81	1,58	1,63	0,91	0,36
Methyl-glyoxal	C ₃ H ₄ O ₂	72	78-98-8	0,75	0,32	0,43	0,27	0,10
Glycolaldehyde	C ₂ H ₄ O ₂	60	141-46-8	0,26	0,00	0,00	0,05	0,02
2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	82	930-30-3	0,26	0,00	0,50	0,08	0,03
2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	98-00-0	0,74	0,39	0,00	0,25	0,10
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	C ₅ H ₆ O ₂	98	10493-98-8	0,39	0,44	0,29	0,22	0,09
Phenol	C ₆ H ₆ O	94	108-95-2	0,00	0,37	0,37	0,13	0,05
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	112	765-70-8	0,24	0,30	0,28	0,15	0,06
Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	108	95-48-7	0,30	0,28	0,24	0,15	0,06
Phenol, 4-methyl-	C ₇ H ₈ O	108	106-44-5	0,00	0,00	0,12	0,01	0,00
Phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	124	90-05-1	0,27	0,30	0,24	0,15	0,06
Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	122	123-07-9	0,84	1,14	0,74	0,54	0,21
Pyrocatechol	C ₆ H ₆ O ₂	110	120-80-9	0,73	0,77	0,62	0,40	0,16
4-Methylcatechol	C ₇ H ₈ O ₂	124	452-86-8	0,18	0,30	0,26	0,14	0,05
2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	7786-61-0	2,06	4,85	4,75	2,10	0,83
4-Ethylcatechol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	1124-39-6	11,10	13,42	13,02	6,83	2,70
Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	97-53-0	2,25	2,38	2,55	1,28	0,51
Levoglucosane	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	498-07-7	1,81	1,58	1,63	0,91	0,36
TOTAL				0,75	0,32	0,43	0,27	0,10

5.4.4. Analyse des gaz produits en lit fluidisé

Les gaz produits lors des expériences de pyrolyse rapide en lit fluidisé ont été échantillonnés à l'aide de poches à gaz et analysés à l'aide d'un micro-GC. Les masses de gaz quantifiées ainsi que les pourcentages massiques de chaque gaz analysé sont présentés dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Composition des gaz de pyrolyse en lit fluidisé à 500°C – 1kg/h

	Miscanthus			Résineux		
	Gaz produit (g)	Part du gaz produit (%)	Part de la biomasse initiale (%)	Gaz produit (g)	Part du gaz produit (%)	Part de la biomasse initiale (%)
CO	98,6	42,1	8,5	11,5	24,9	1,3
CO ₂	103,0	44,0	8,9	28,9	62,4	3,4
CH ₄	20,1	8,6	1,7	3,9	8,5	0,5
H ₂	1,0	0,4	0,1	0,3	0,7	0,0
C ₂ H ₄	4,1	1,8	0,4	0,4	0,9	0,1
C ₂ H ₆	3,8	1,6	0,3	0,4	0,9	0,1
C ₂ H ₂	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C ₃ H ₆	3,5	1,5	0,3	0,7	1,5	0,1
C ₃ H ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	234,2	100	20,2	46,3	100,0	5,4

Les gaz majoritaires analysés sont le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂), qui représentent environ 80% masse des gaz produits pour les deux expériences. Du méthane (CH₄) et de l'hydrogène (H₂) sont quantifiés dans des proportions similaires (respectivement environ 8,5 % et environ 0,5 % du gaz produit). Ces résultats sont en accord avec la littérature (Williams and Besler, 1996). Les PCI des mélanges de gaz formés sont respectivement de 14,97 MJ/Nm³ pour le miscanthus et de 12,57 MJ/Nm³ pour le résineux.

6. Synthèse et conclusions

Les travaux menés dans le cadre du projet QUALICHAR ont ciblé une large gamme de matériaux potentiels pour la fabrication de biochars, couvrant à la fois des matières organiques lignocellulosiques (bois et résidus de culture) et non-lignocellulosiques (effluents élevage, digestat). Ces biomasses ont été utilisées pour la fabrication de biochars par pyrolyse, selon deux régimes pyrolytiques (vitesse rapide et lente) et deux températures (500°C et 800°C).

6.1. Les produits de pyrolyse

Concernant les produits de la pyrolyse (biochar, biohuile et gaz), les **rendements** obtenus sont fonctions de la température, le régime pyrolytique et du type de biomasses pyrolysées. **Le rendement en biochar diminue avec la température et la vitesse de pyrolyse.** Les biomasses avec des teneurs en inorganiques importantes présentent des rendements en biochar plus importants (en masse). Cependant, ces rendements sont à relativiser au regard de la charge minérale importante dans ces biochars. Les rendements en biohuiles sont similaires pour les biomasses présentant des charges minérales très faibles (lignocellulosiques). Les minéraux présents dans certaines biomasses sont responsables, par réactions catalytiques, de rendements plus faibles en biohuiles. Le régime pyrolytique rapide diminue significativement la quantité de biohuile et augmente la quantité de gaz formés lors de la pyrolyse. Ces rendements sont à corrélés aux temps de séjours des vapeurs aux températures étudiées. En effet, des réactions secondaires en phase gaz influencent fortement (spécifiquement à 800°C) les rendements en biohuiles et gaz. Les compositions de biohuiles des biomasses lignocellulosiques et non lignocellulosiques présentent des différences significatives en compositions (cf GC/MS et RMN ¹H).

L'utilisation d'une unité pilote de pyrolyse rapide (lit fluidisé – 1kg/h) a permis d'évaluer le potentiel du régime de pyrolyse rapide pour la conversion de biomasses lignocellulosiques.

6.2. Structure des biochars

Les résultats ont montré la **forte variabilité des biochars produits** en termes de structure. Les analyses de composition chimique (analyses élémentaires, thermogravimétrie, RMN, Raman, TPD-MS, BET) montrent l'importance du paramètre température sur la composition et la structure du carbone pour les biochars. Le rapport atomique H/C et le taux de carbone fixe sont principalement fonctions de la température de traitement, le régime pyrolytique n'ayant que peu d'effet.

Les analyses spectrométriques RMN, IR et Raman montrent également une structure très similaire pour les biochars issus de biomasses lignocellulosiques (Chêne, Douglas, Epicéa, Hêtre, Sapin, Rafles). Le régime pyrolytique ne montre que très peu d'effets sur la structure des biochars. L'analyse du Carbone 13 par RMN montre que l'ensemble des carbones sont aromatiques à partir de 500°C. L'analyse Raman et Infra-rouge montre une très forte similarité des biochars issus de biomasses lignocellulosiques. Les mesures BET et de relaxométrie ont montré cependant un effet significatif du régime pyrolytique sur la structure du biochar et son interaction potentielle avec l'eau.

Les biochars produits à partir de biomasses non lignocellulosiques (Digestat, Fientes, Fumiers) montrent une structure très différente des biochars de biomasses lignocellulosiques. Les teneurs en matières volatiles déterminées par analyse thermogravimétrique sont légèrement supérieures, traduisant une stabilité moins importante des biochars produits. Bien que l'analyse RMN du Carbone 13 montre une structure quasi exclusivement aromatique (Carbone sp²), l'analyse Raman montre une différence très significative dans l'organisation de la structure carbonée de ces biochars. Cette différence est aussi illustrée au niveau de l'étude de la microporosité (BET N₂ et CO₂). En effet, les biochars issus des biomasses non-lignocellulosiques ne présentent pas de microporosité traduisant un potentiel de minéralisation de la matière organique du sol plus important.

Les inorganiques des biochars issus de biomasses contenant initialement de la matière inorganique sont déterminants concernant plusieurs caractéristiques des biochars produits. Le cas des rafles de maïs, biomasses lignocellulosiques riches en matières minérales (~3 %mass) a montré un comportement hybride entre les biomasses lignocellulosiques et non-lignocellulosiques. Les analyses RMN, IR, Raman, H/C et thermogravimétriques ont montré une similarité avec les biomasses lignocellulosiques. Cependant, les analyses de microporosité BET N₂ montrent un comportement plus proche des biomasses non-lignocellulosiques.

Les différences significatives entre biochars issus de biomasses ligno- et non-lignocellulosiques semblent fonctions de l'hétérogénéité au niveau des structures et la matière inorganique dans les biomasses initiales (cf XRF et MEB EDX). Cependant, il demeure difficile de dissocier leurs rôles respectifs dans ces différences. La quantification des matières inorganiques au sein des biochars et le calcul des bilans atomiques (C, H, N, S, O et inorganiques) résultants sont limités par les méthodes d'analyse. Les limitations sont dues principalement à : 1/ la difficulté de quantifier l'oxygène présent dans les biochars de façon absolue et 2/ la difficulté de quantifier les matières minérales ainsi que leurs spéciations dans les biochars.

Cependant, les caractérisations MEB-EDX, XRF et XRD ont permis d'obtenir une caractérisation originale des phases inorganiques présentes dans les biochars. Ces caractérisations pourront être utilisées pour définir la stabilité de la matière minérale des biochars (dans les sols) ainsi que l'action de ces matières minérales sur les sols amendés.

6.3. Usage agronomique des biochars

L'implication agronomique de l'usage de biochar a été évaluée sur les **effets dans le sol** (pH, conductivité et capacité de rétention en eau), ainsi que sur la dynamique de l'azote et du phosphore. **Dans les conditions testées lors des essais menés**, les résultats ont certes montré des variations, mais pas d'impact significatif sur le pH, la conductivité et la capacité de rétention en eau dans le sol (au bout de 6-9 mois, dans un sol pH=6,8).

En termes de **potentiel fertilisant**, l'apport d'azote (N) via les biochars reste très limité car leurs teneurs sont relativement faibles. Pour le phosphore (P), seuls les biochars produits à partir de biomasse non-lignocellulosiques (effluents d'élevage, digestat) ont montrés un apport potentiel avec des teneurs comprises entre 0,8 et 2,5 % MS, les autres biomasses étant naturellement pauvres en P.

Concernant la libération de P soluble dans le sol, alors que les **biochars de digestat n'apportent pas de phosphore biodisponible**, les **biochars produits à partir d'effluents d'élevage (fientes et fumier) à 500°C apportent une quantité significative de P dans les sols**. Avec des rendements en biomasse fraîche équivalents à la référence minérale, ces biochars pourraient compenser en partie l'usage de fertilisants minéraux (pour le P) et présentent l'avantage d'un effet de libération sur le long terme, ce que ne permet pas un fertilisant minéral. En revanche, produits à 800°C, la biodisponibilité du P diminue globalement pour ces mêmes biochars, même si l'effet peut être encore positif (pour le fumier bovin par exemple).

Concernant la dynamique de l'azote, les stratégies de gestion des biochars dans les agrosystèmes en vue d'atténuer les pertes d'azote sont difficiles à déterminer de manière systématique. **Néanmoins, de grandes tendances se dégagent, avec pour recommandations majeures :**

- Eviter l'emploi de biochars produits à partir de sous-produits animaux (fientes de volaille, fumier de bovin) et de digestats, en raison de leur potentiel d'amplification de la volatilisation ammoniacale et des émissions de N₂O (observations à court terme). Ce type de biochars provoque également une immobilisation de l'azote dans les sols sur l'année culturale.
- Favoriser l'emploi de biochars produits à partir de bois de feuillus (chêne, hêtre) ou de résineux (douglas, épicéa, sapin) en raison de leur potentiel d'amplification moindre de la volatilisation ammoniacale comparé aux autres types de biochars, voire, de leur potentiel d'atténuation pour le douglas et le chêne (500°C). Ces biochars présentent également un potentiel d'atténuation des émissions de N₂O important (observations à court terme) et peuvent bloquer ou libérer de l'azote minéral, dans une moindre mesure pour les biochars produits à partir de feuillus par rapport aux résineux.

Etant donné que les caractéristiques du biochar sont déterminées par le type de biomasse initiale et les paramètres de pyrolyse (vitesse, température), il est important de définir ces paramètres pour obtenir un biochar ayant les propriétés les plus appropriées comme amendement du sol pour un objectif souhaité, y compris l'atténuation du changement climatique.

De manière générale, **il est conseillé de prendre en considération les fortes implications agronomiques quant au choix et au raisonnement de l'apport de biochar dans un sol agricole, considérant sa persistance dans le sol et les effets associés à une fertilisation azotée dans un système cultural à plus long terme**. De plus, les conditions pédoclimatiques et les pratiques de fertilisation (période application, dose, etc.) peuvent causer une forte variabilité de l'effet pour un même type de biochar.

A noter qu'au regard des fortes tensions sur les biomasses forestières, ainsi que sur la prise en compte de la préservation de ces écosystèmes français, européens et mondiaux, les auteurs indiquent qu'il serait préférable de déployer ce procédé sur des matières moins nobles, telles que des déchets de bois B, par exemple. De même, les effluents d'élevage et les digestats sont quant à eux couramment

utilisés sous leur forme brute, la pyrolyse de ces substrats entre donc en compétition directe avec les usages actuels par les agriculteurs en tant que fertilisants des sols.

6.4. Valorisation des biohuiles

Concernant les biohuiles, les principales voies de valorisation étudiées sont la combustion de l'huile de pyrolyse dans des chaudières ou des turbines à gaz pour produire de la chaleur et/ ou de l'électricité, ou la production de bases pour la chimie. Pour pouvoir être utilisées dans des raffineries en vue de la production de carburant, les huiles de pyrolyse doivent subir un prétraitement visant à les stabiliser.

Bien que prometteur, des problèmes ont été rapportés, notamment sur la résistance des matériaux à la corrosion et à l'abrasion ainsi que sur la stabilité thermique des huiles. Le prix moyen de ces huiles brutes est estimé entre 56 et 105 \$/baril. Que ce soit sur le plan physico-chimique ou énergétique, les biohuiles produites par ces trois technologies ne sont pas comparables aux carburants fossiles classiques. Des procédés d'*upgrading* sont donc nécessaires pour améliorer les propriétés de ces huiles et les utiliser en tant que carburants avancés.

Deux voies principales sont envisagées pour convertir ces biohuiles brutes en biocarburants avancés (dits de seconde génération) : l'hydrotraitement et le craquage catalytique. Pour réduire les coûts (CAPEX et OPEX), ces étapes peuvent être réalisées en *co-processing* sur des installations de raffinerie existantes. Le TRL de ces technologies se situe entre 4 et 5 pour l'hydrotraitement et entre 6 et 7 pour le craquage catalytique. L'estimation du prix moyen de ces biocarburants avancés de seconde génération oscille entre 96 et 150\$/baril. Les marchés consommateurs de biohuiles (brutes ou non) et la filière de production de biohuile sont peu développés à ce jour car dépendant non seulement du prix du baril de pétrole fossile mais également de la volonté de mener une véritable incitation politique et réglementaire dans ce domaine (Alazard-Toux et al., 2016).

6.5. Fiches synthétiques et conclusion générale

A l'issu de ce projet, des fiches synthèses ont été produites, regroupant les résultats obtenus dans le cadre de cette étude et permettant de fournir des informations sur le potentiel biochar obtenu selon le type de biomasse (matière première) et les conditions de pyrolyse.

6.5.1. Bois de Chêne

Matière première :	Bois de chêne	Catégorie :	Biomasse ligneuse			
GISEMENT						
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	785 000	Disponibilité estimée :	(+): gisement facilement mobilisable et accessible			
PRODUCTION BIOCHAR						
Température de pyrolyse :	500°C			800°C		
Montée en température :	Lente (10°C/min)		Rapide (500°C/10 min)		Rapide (800°C/10 min)	
Rendement massique (%) :	Biochar	Biohuile	Syngaz	Biochar	Biohuile	Syngaz
	29%	52%	11%	23%	57%	16%
	25%	60%	10%	17%	52%	30%
Humidité (%) :	2,2		2,3		1,6	
C fixe (%) :	70,0		78,5		89,2	
Matières Volatiles (%) :	27,3		17,9		6,6	
Cendres ATG (%) :	0,7		1,4		3,0	
CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE						
C (% MS) :	82,2		82,1		94,1	
H (% MS) :	3,2		2,9		0,7	
O (% MS) :	14,3		13,9		5,0	
N (% MS) :	0,0		0,2		0,0	
S (% MS) :	0,3		0,2		0,2	
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	178,0		253,0		302,0	
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND		0,2		ND	
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND		359,4		ND	
pH :	7,0		7,8		ND	
CEC (μS/cm) :	81,7		95,1		ND	
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	1,5		0,9		ND	
Masse volumique (g/L) :	186,0		355,9		ND	
EFFET AGRONOMIQUE						
Dynamique de l'azote						
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille						
Effet immédiat :	+0,3		+12,1		-8,3	
Effet après 1 an au champ :	+24,5		-6,0		-0,4	
Bilan :	Apport N court+ long terme		Apport N court terme, immobilisation à long terme		Immobilisation court terme	
					Immobilisation initiale, apport N à long terme	
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée						
Après 16 jours :	ND		+9,9		ND	
Dynamique du P						
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})						
Effet immédiat :	ND		ND		ND	
Effet après 4 mois au champ :	ND		ND		ND	
Bilan :						
Biodisponibilité P (% P_{importé})						
CAU :	ND		ND		ND	
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol						
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C						

6.5.2. Bois de Douglas

Matière première :	Bois de douglas	Catégorie :	Biomasse ligneuse
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	2 500	Disponibilité estimée :	(0) : gisement mobilisable et accessible en fonction des contextes locaux
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Lente (10°C/min) / Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 27% Biohuile 55% Syngaz 10%	Biochar 22% Biohuile 56% Syngaz 14%	Biochar 23% Biohuile 58% Syngaz 8% / Biochar 15% Biohuile et syngaz 86%
Humidité (%) :	2,7	2,2	3,7 / 1,2
C fixe (%) :	71,2	77,8	83,3 / 93,3
Matières Volatiles (%) :	26,1	19,6	13,5 / 4,0
Cendres ATG (%) :	0,1	0,4	0,0 / 1,7
CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE			
C (% MS) :	83,2	83,2	97,9 / 94,5
H (% MS) :	3,7	3,3	0,6 / 0,8
O (% MS) :	13,1	13,1	1,5 / 3,9
N (% MS) :	0,0	0,1	0,0 / 0,0
S (% MS) :	0,0	0,2	0,0 / 0,3
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	180,0	252,0	289,0 / 362,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,2	ND / 0,2
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	406,8	ND / 480,2
pH :	8,7	7,4	ND / 8,1
CEC (μS/cm) :	29,4	90,1	ND / 24,3
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	1,7	2,0	ND / 0,0
Masse volumique (g/L) :	145,1	306,1	ND / 120,5
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	-16,2	-0,4	ND / +7,8
Effet après 1 an au champ :	-1,0	-65,8	ND / -71,0
Bilan :	Immobilisation	Immobilisation	Immobilisation long terme
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	-11,4	ND / +11,2
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	ND	ND / ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	ND	ND / ND
Bilan :			
Biodisponibilité P (% P _{importé})			
CAU :	ND	ND	ND / ND
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

6.5.3. Bois de Hêtre

Matière première :	Bois de hêtre	Catégorie :	Biomasse ligneuse
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	323 000	Disponibilité estimée :	(+) : gisement facilement mobilisable et accessible
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 26% Biohuile 52% Syngaz 13%	Biochar 21% Biohuile 53% Syngaz 24%	Biochar 12% Biohuile 63% Syngaz 21%
Humidité (%) :	3,2	3,1	4,0
C fixe (%) :	63,7	77,2	84,8
Matières Volatiles (%) :	32,7	18,4	9,3
Cendres ATG (%) :	0,3	1,7	1,9
CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE			
C (% MS) :	84,1	87,2	93,8
H (% MS) :	3,4	3,1	0,5
O (% MS) :	12,4	6,6	5,6
N (% MS) :	0,0	0,2	0,0
S (% MS) :	0,1	0,3	0,1
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	168,0	255,0	288,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,1	ND
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	350,3	ND
pH :	8,3	8,1	ND
CEC (µS/cm) :	113,4	137,4	ND
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	0,7	1,2	ND
Masse volumique (g/L) :	176,5	305,6	ND
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	+3,4	-11,4	+28,2
Effet après 1 an au champ :	+13,2	+2,9	-2,5
Bilan :	Apport N court + long terme	Apport long terme	Apport N court terme, Immobilisation long terme
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	-11,3	ND
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	ND	ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	ND	ND
Bilan :			
Biodisponibilité P (% P_{importé})			
CAU :	ND	ND	ND
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

6.5.4. Bois de Sapin

Matière première :	Bois de sapin	Catégorie :	Biomasse ligneuse
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	408 000	Disponibilité estimée :	(0) : gisement mobilisable et accessible en fonction des contextes locaux
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 24% Biohuile et syngaz 77%	Biochar 20% Biohuile et syngaz 80%	Biochar 22% Biohuile et syngaz 78% Biochar 14% Biohuile et syngaz 87%
Humidité (%) :	2,7	3,7	1,5
C fixe (%) :	71,7	73,5	90,0
Matières Volatiles (%) :	26,3	22,9	5,3
Cendres ATG (%) :	0,0	0,0	3,5
CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE			
C (% MS) :	80,7	86,2	98,8
H (% MS) :	3,0	3,2	0,5
O (% MS) :	16,3	9,9	0,7
N (% MS) :	0,0	0,1	0,0
S (% MS) :	0,0	0,1	0,0
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	197,0	146,0	280,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,1	ND
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	295,9	ND
pH :	10,0	ND	ND
CEC (μS/cm) :	497,1	ND	ND
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	3,9	ND	ND
Mass e volumique (g/L) :	143,8	ND	ND
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	+4,1	ND	+28,7
Effet après 1 an au champ :	+66,6	ND	+58,8
Bilan :	Apport N court + long terme		Apport N court + long terme
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	ND	+19,3
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	ND	ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	ND	ND
Bilan :			
Biodisponibilité P (% P _i importé)			
CAU :	ND	ND	ND
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

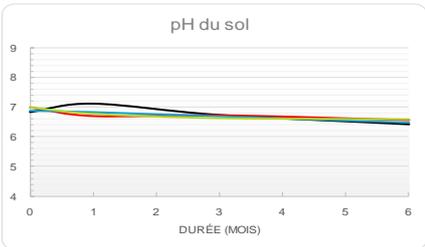
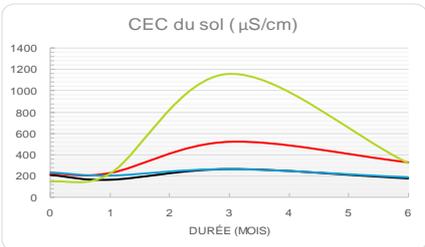
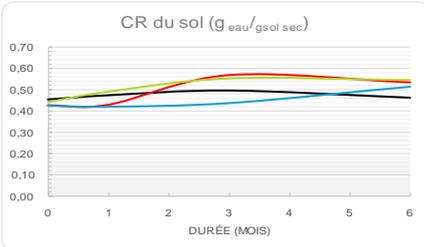
6.5.5. Bois d'Épicéa

Matière première :	Bois d'épicéa	Catégorie :	Biomasse ligneuse
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	431 000	Disponibilité estimée :	(0) : gisement mobilisable et accessible en fonction des contextes locaux
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 29% Biohuile 55% Syngaz 20%	Biochar 25% Biohuile 51% Syngaz 20%	Biochar 26% Biohuile et syngaz 74%
Humidité (%) :	2,9	3,9	3,3
C fixe (%) :	71,9	71,7	87,8
Matières Volatiles (%) :	23,5	22,9	7,2
Cendres ATG (%) :	1,7	1,7	1,6
CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE			
C (% MS) :	83,0	83,3	91,7
H (% MS) :	3,3	2,3	0,8
O (% MS) :	13,6	12,4	5,7
N (% MS) :	0,0	0,0	0,4
S (% MS) :	0,1	0,1	0,1
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	175,0	187,0	330,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,2	0,1
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	335,8	383,9
pH :	7,3	7,9	8,6
CEC (µS/cm) :	50,1	170,0	122,2
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	1,7	2,0	2,5
Masse volumique (g/L) :	107,1	310,4	124,1
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	-3,4	-2,2	+16,6
Effet après 1 an au champ :	+67,6	-50,3	+37,3
Bilan :	Apport N court+ long terme	Immobilisation	Apport N court+ long terme
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	+11,3	ND
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	ND	ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	ND	ND
Bilan :			
Biodisponibilité P (% P_{importé})			
CAU :	ND	ND	ND
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

6.5.6. Rafles de Maïs

Matière première :	Rafles de maïs	Catégorie :	Biomasse végétale non lignocellulosique
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	nd	Disponibilité estimée :	(0) : gisement mobilisable et accessible en fonction des contextes locaux
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Lente (10°C/min) / Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 30% Biohuile 45% Syngaz 17%	Biochar 26% Biohuile 46% Syngaz 19%	Biochar 27% Biohuile 61% Syngaz 12% / Biochar 21% Biohuile et syngaz 79%
Humidité (%) :	3,6	4,7	4,6 / 4,7
C fixe (%) :	66,4	67,9	76,7 / 76,2
Matières Volatiles (%) :	20,3	22,6	7,6 / 8,4
Cendres ATG (%) :	9,6	5,5	10,3 / 7,3
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE			
C (% MS) :	85,4	80,3	93,9 / 87,7
H (% MS) :	3,5	2,3	0,9 / 0,5
O (% MS) :	-7,0	5,9	-11,6 / 4,3
N (% MS) :	0,6	0,5	0,7 / 0,8
S (% MS) :	0,1	0,1	0,1 / 0,1
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	156,0	213,0	208,0 / 226,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,0	ND / 0,0
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	8,5	ND / 21,5
pH :	7,7	9,8	9,8 / 10,0
CEC (μS/cm) :	38,8	346,0	735,8 / 7,3
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	0,0	6,5	4,3 / 5,2
Masse volumique (g/L) :	106,0	256,2	323,1 / 148,0
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	+12,7	-11,1	-89,0 / -85,8
Effet après 1 an au champ :	+33,6	-38,6	-62,5 / -94,2
Bilan :	Apport N court + long terme	Immobilisation	Immobilisation / Immobilisation
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	+8,1	ND / +36,7
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	ND	ND / ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	ND	ND / ND
Bilan :			
Biodisponibilité P (% P _{importé})			
CAU :	ND	ND	ND / ND
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

6.5.7. Digestat phase solide

Matière première :	Digestat phase solide séchée	Catégorie :	Sous-produit agricole
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	nd	Disponibilité estimée :	(-) : gisement difficilement mobilisable
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 43% Biohuile 42% Syngaz 15%	Biochar 38% Biohuile 36% Syngaz 21%	Biochar 41% Biohuile et syngaz 59%
Humidité (%) :	4,6	4,8	2,2
C fixe (%) :	53,3	52,3	57,2
Matières Volatiles (%) :	23,7	24,2	16,3
Cendres ATG (%) :	18,6	18,7	24,8
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE			
C (% MS) :	60,1	60,5	70,2
H (% MS) :	3,0	2,0	0,6
O (% MS) :	5,6	3,9	3,5
N (% MS) :	4,9	5,9	6,0
S (% MS) :	0,6	0,7	0,7
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	100,0	142,0	43,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,0	ND
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	12,0	ND
pH :	10,3	10,4	10,5
CEC (μS/cm) :	1040,0	1875,0	3130,0
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	4,0	3,9	3,4
Masse volumique (g/L) :	437,9	459,4	523,1
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	-13,9	+2,6	-70,0
Effet après 1 an au champ :	+25,9	+77,5	-42,4
Bilan :	Apport N long terme	Apport N court + long terme	Immobilisation
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	+32,7	ND
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	+5,3	ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	+6,9	ND
Bilan :		Apport de P disponible	Apport de P disponible
Biodisponibilité P (% P _{importé})			
CAU :	ND	+5,5	ND
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

6.5.8. Fientes de volaille

Matière première :	Fientes de volaille séchées	Catégorie :	Sous-produit agricole
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	5 600	Disponibilité estimée :	(-) : gisement difficilement mobilisable
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 39% Biohuile 30% Syngaz 18%	Biochar 34% Biohuile 39% Syngaz 23%	Biochar 38% Biohuile 49% Syngaz 18%
Humidité (%) :	4,1	2,6	2,2
C fixe (%) :	51,4	49,2	54,1
Matières Volatiles (%) :	21,9	22,2	11,0
Cendres ATG (%) :	22,5	26,0	32,6
CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIQUE			
C (% MS) :	52,5	51,8	57,4
H (% MS) :	2,1	1,9	0,9
O (% MS) :	-1,0	10,6	-9,2
N (% MS) :	5,4	6,4	7,7
S (% MS) :	0,8	0,9	1,2
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	103,0	116,0	60,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,0	ND
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	7,4	ND
pH :	10,3	10,5	10,7
CEC (μS/cm) :	126,3	2150,0	2010,0
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	4,7	4,1	4,3
Masse volumique (g/L) :	433,0	458,3	510,6
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	ND	-8,5	-77,4
Effet après 1 an au champ :	ND	+32,5	-112,9
Bilan :		Apport N long terme	Immobilisation
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	+31,6	+58,4
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	+0,0	ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	+0,1	ND
Bilan :		Apport de P disponible	Apport de P disponible
Biodisponibilité P (% P _{importé})			
CAU :	ND	+15,7	+8,3
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

6.5.9. Fumier bovin

Matière première :	Fientes de volaille séchées	Catégorie :	Sous-produit agricole
GISEMENT			
Gisement accessible France : (m ³ ou T/an)	87 000	Disponibilité estimée :	(-) : gisement difficilement mobilisable
PRODUCTION BIOCHAR			
Température de pyrolyse :	500°C		800°C
Montée en température :	Lente (10°C/min)	Rapide (500°C/10 min)	Rapide (800°C/10 min)
Rendement massique (%) :	Biochar 42% Biohuile 26% Syngaz 18%	Biochar 37% Biohuile 40% Syngaz 22%	Biochar 39% Biohuile et syngaz 61%
Humidité (%) :	2,7	2,4	2,0
C fixe (%) :	49,6	44,1	49,6
Matières Volatiles (%) :	23,5	23,2	13,1
Cendres ATG (%) :	24,2	30,2	35,3
CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE			
C (% MS) :	53,7	52,0	56,0
H (% MS) :	2,8	1,8	0,6
O (% MS) :	5,9	6,4	-6,7
N (% MS) :	5,8	5,8	5,5
S (% MS) :	0,4	0,5	0,5
Surface spécifique (CO ₂) (m ² /g) :	70,0	118,0	28,0
Surface spécifique (N ₂) (m ² /g) :	ND	0,0	ND
Volume total pores (cm ³ /g) :	ND	27,1	ND
pH :	9,8	10,3	10,6
CEC (μS/cm) :	400,0	3180,0	181,2
CRmax (g _{eau} /g _{MB}) :	6,5	5,6	4,6
Masse volumique (g/L) :	303,2	304,6	433,7
EFFET AGRONOMIQUE			
Dynamique de l'azote			
Minéralisation de l'azote (%N _{min} /N _{apporté}) - Source d'azote organique : Fientes de volaille			
Effet immédiat :	-13,9	+18,2	-81,0
Effet après 1 an au champ :	-22,6	+51,8	-80,8
Bilan :	Immobilisation	Apport N long terme	Immobilisation
Volatilisation ammoniacale (%N _{volat} /N _{apporté}) - Source d'azote minéral : Urée			
Après 16 jours :	ND	+55,1	ND
Dynamique du P			
Minéralisation du phosphore (%P _{soluble} /P _{apporté})			
Effet immédiat :	ND	+0,9	ND
Effet après 4 mois au champ :	ND	+0,2	ND
Bilan :		Apport de P disponible	Apport de P disponible
Biodisponibilité P (% P _{importé})			
CAU :	ND	+23,9	ND
Evolution de l'effet sur 6 mois dans le sol			
— Pyrolyse lente 500°C — Pyrolyse rapide 500°C — Pyrolyse lente 800°C — Pyrolyse rapide 800°C			

6.6. Conclusion générale

Le projet QUALICHAR a permis de mettre en évidence les difficultés en ce qui concerne l'extrapolation des caractéristiques de biochars à partir de seulement quelques paramètres. En effet, chaque biochar produit est unique et se doit d'être étudié au cas par cas (technologie employée, matières premières, paramètres du procédé, objectif industriel...). Cependant, bien qu'il y ait autant de biochars que de combinaisons de paramètres de production, l'évolution des connaissances scientifiques et des techniques d'analyses permettent aujourd'hui de caractériser ces matériaux et de fournir une réponse aux diverses demandes, que ce soit pour des besoins de traitement ou de production de matières pour des valorisations très larges.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M., Wessolek, G., 2013. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma* 202–203, 183–191.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.03.003>
- AFNOR, 2018. FD U44-163 [WWW Document]. Afnor EDITIONS. URL <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/fd-u44163/amendements-organiques-et-supports-de-culture-caracterisation-de-la-matiere/fa188722/80493> (accessed 3.8.24).
- Alazard-Toux, N., Criqui, P., Devezeaux de Lavergne, J.-G., Hache, E., Le Net, E., Lorne, D., Menanteau, P., Mima, S., Thais, F., 2016. Scénario « Loi de Transition Energétique pour la Croissance Verte » (LTECV). ANCRE.
- Ashworth, A.J., Sadaka, S.S., Allen, F.L., Sharara, M.A., Keyser, P.D., 2014. Influence of Pyrolysis Temperature and Production Conditions on Switchgrass Biochar for Use as a Soil Amendment. *BioResources* 9, 7622–7635.
<https://doi.org/10.15376/biores.9.4.7622-7635>
- ATEE, 2022. Quelle place pour la pyrogazéification dans les scénarios ADEME Transition(s) 2050 ? [WWW Document]. URL <https://atee.fr/actualite/quelle-place-pour-la-pyrogazeification-dans-les-scenarios-ademe-transitions-2050> (accessed 3.8.24).
- Aubert, A., Bouvarel, I., Dezat, E., Ponchant, P., Rousset, N., Hassouna, M., 2013. Evolution des rejets d'azote, phosphore, potassium, calcium, cuivre et zinc par les poulets, dindes et canards. *Revue TeMA*.
- Bouqbis, L., Daoud, S., Koyro, H.W., Kammann, C.I., Ainlhout, F.Z., Harrouni, M.C., 2017. Phytotoxic effects of argan shell biochar on salad and barley germination. *Agriculture and Natural Resources* 51, 247–252.
<https://doi.org/10.1016/j.anres.2017.04.001>
- Bouwman, A.F., Boumans, L.J.M., Batjes, N.H., 2002. Estimation of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 8-1-8–14.
<https://doi.org/10.1029/2000GB001389>
- Brassard, P., Godbout, S., Raghavan, V., 2016. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *Journal of Environmental Management* 181, 484–497.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.063>
- Brewer, C.E., Chuang, V.J., Masiello, C.A., Gonnermann, H., Gao, X., Dugan, B., Driver, L.E., Panzacchi, P., Zygourakis, K., Davies, C.A., 2014. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy* 66, 176–185.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.059>
- Bruun, S., Harmer, S.L., Bekiaris, G., Christel, W., Zuin, L., Hu, Y., Jensen, L.S., Lombi, E., 2017. The effect of different pyrolysis temperatures on the speciation and availability in soil of P in biochar produced from the solid fraction of manure. *Chemosphere* 169, 377–386.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.058>
- Bubici, S., Korb, J.-P., Kučerik, J., Conte, P., 2016. Evaluation of the surface affinity of water in three biochars using fast field cycling NMR relaxometry. *Magnetic Resonance in Chemistry* 54, 365–370.
<https://doi.org/10.1002/mrc.4391>
- Cantrell, K., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J., Ro, K., 2012. Impact of Pyrolysis Temperature and Manure Source on Physicochemical Characteristics of Biochar. *Bioresource technology* 107, 419–28.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>
- Cayuela, M.L., Jeffery, S., van Zwieten, L., 2015. The molar H:C_{org} ratio of biochar is a key factor in mitigating N₂O emissions from soil. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 202, 135–138.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.12.015>

- Cayuela, M.L., van Zwieten, L., Singh, B.P., Jeffery, S., Roig, A., Sánchez-Monedero, M.A., 2014. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment, Environmental Benefits and Risks of Biochar Application to Soil* 191, 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.10.009>
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D., Engelhard, M.H., 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry* 37, 1477–1488. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.022>
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T.E., Malo, D.D., Julson, J.L., 2014. Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science* 60, 393–404. <https://doi.org/10.1080/03650340.2013.789870>
- Clough, T.J., Condrón, L.M., Kammann, C., Müller, C., 2013. A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics. *Agronomy* 3, 275–293. <https://doi.org/10.3390/agronomy3020275>
- Colin, A., Thivolle-Cazat, A., Pilate, M., Bouvet, A., Py, N., Rantien, C., Buitrago, M., Mousset, J., 2016. Disponibilités forestières pour l'énergie et les matériaux à l'horizon 2035 (No. 1). ADEME, IGN, COPACEL, FCBA.
- Dawar, K., Fahad, S., Jahangir, M.M.R., Munir, I., Alam, S.S., Khan, S.A., Mian, I.A., Datta, R., Saud, S., Banout, J., Adnan, M., Ahmad, M.N., Khan, A., Dewil, R., Habib-ur-Rahman, M., Ansari, M.J., Danish, S., 2021a. Biochar and urease inhibitor mitigate NH₃ and N₂O emissions and improve wheat yield in a urea fertilized alkaline soil. *Sci Rep* 11, 17413. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96771-0>
- Dawar, K., Saif-ur-Rahman, Fahad, S., Alam, S.S., Khan, S.A., Dawar, A., Younis, U., Danish, S., Datta, R., Dick, R.P., 2021b. Influence of variable biochar concentration on yield-scaled nitrous oxide emissions, Wheat yield and nitrogen use efficiency. *Scientific Reports* 11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96309-4>
- Deglise, X., Donnot, A., 2020. Bois énergie - Propriétés et voies de valorisation. *Technique de l'ingénieur*.
- Deldicque, D., Rouzaud, J.-N., Velde, B., 2016. A Raman - HRTEM study of the carbonization of wood: A new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry. *Carbon* 102, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.042>
- Douard, F., 2012. LRCB, unités de carbonisation made in France. *MAGAZINE ET PORTAIL FRANCOPHONE DES BIOÉNERGIES*. URL <https://www.bioenergie-promotion.fr/19431/lrcb-unites-de-carbonisation-made-in-france/> (accessed 3.8.24).
- Dzonzi-Undi, J., Masek, O., Abass, O., 2014. Determination of Spontaneous Ignition Behaviour of Biochar Accumulations. *International Journal of Science and Research (IJSR)* 3, 656–661.
- EBC, 2022. European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. (No. v10.3), Standards International (CSI). Frick, Switzerland.
- EBC, 1998. European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. *Biomass and Bioenergy* 14, 67–76. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(97\)00035-4](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)00035-4)
- Feng, Yuanyuan, Feng, Yanfang, Liu, Q., Chen, S., Hou, P., Poinern, G., Jiang, Z., Fawcett, D., Xue, L., Lam, S.S., Xia, C., 2022. How does biochar aging affect NH₃ volatilization and GHGs emissions from agricultural soils? *Environmental Pollution* 294, 118598. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118598>
- Garcia-Nunez, J.A., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M.E., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R.J.M., Garcia-Perez, M., 2017. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy Fuels* 31, 5751–5775. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>
- GRDF - Projet Méthanisation | La dynamique du marché [WWW Document], 2024. . [projet-methanisation](https://projet-methanisation.grdf.fr/). URL <https://projet-methanisation.grdf.fr/> (accessed 3.7.24).
- Haghighi Mood, S., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M., 2022. Perspectives of Engineered Biochar for Environmental Applications: A Review | *Energy & Fuels*. *Energy Fuels* 36, 7940–7986.

- Hosokai, S., Matsuoka, K., Kuramoto, K., Suzuki, Y., 2016. Modification of Dulong's formula to estimate heating value of gas, liquid and solid fuels. *Fuel Processing Technology* 152, 399–405. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.040>
- Ishizawa, N., Setoguchi, H., Yanagisawa, K., 2013. Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled. *Sci Rep* 3, 2832. <https://doi.org/10.1038/srep02832>
- Iwunze, P., 2021. Benchmarking et selection des technologies de pyrolyse et de gazéification adaptées à la valorisation des CSR et du Bois-B sous forme du gaz (No. hal-03192601). *Imtmines Albi*.
- Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., 2010. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Laird, D.A., Fleming, P., Davis, D.D., Horton, R., Wang, B., Karlen, D.L., 2010. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma* 158, 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.05.013>
- Lee, J.-M., Park, D.-G., Kang, S.-S., Choi, E.-J., Gwon, H.-S., Lee, H.-S., Lee, S.-I., 2022. Short-Term Effect of Biochar on Soil Organic Carbon Improvement and Nitrous Oxide Emission Reduction According to Different Soil Characteristics in Agricultural Land: A Laboratory Experiment. *Agronomy* 12, 1879. <https://doi.org/10.3390/agronomy12081879>
- Li, X., Xu, S., Neupane, A., Abdoulmoumine, N., DeBruyn, J.M., Walker, F.R., Jagadamma, S., 2021. Co-application of biochar and nitrogen fertilizer reduced nitrogen losses from soil. *PLOS ONE* 16, e0248100. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0248100>
- Liu, Q., Liu, B., Zhang, Y., Hu, T., Lin, Z., Liu, G., Wang, X., Ma, J., Wang, H., Jin, H., Ambus, P., Amonette, J.E., Xie, Z., 2019. Biochar application as a tool to decrease soil nitrogen losses (NH₃ volatilization, N₂O emissions, and N leaching) from croplands: Options and mitigation strength in a global perspective. *Global Change Biology* 25, 2077–2093. <https://doi.org/10.1111/gcb.14613>
- Liu, X.-H., Zhang, X.-C., 2012. Effect of Biochar on pH of Alkaline Soils in the Loess Plateau: Results from Incubation Experiments. *Int. J. Agric. Biol.* 14.
- Malhi, Y., Melack, J., Gatti, L.V., Ometto, J., Kesselmeier, J., Wolff, S., Aragão, L.E.O., Costa, M., Saleska, S., Pangala, S.R., Basso, L.S., Rizzo, L., Araujo, A.C. de, Restrepo-Coupe, N., 2021. Biogeochemical cycles of the Amazon.
- Mandal, S., Donner, E., Vasileiadis, S., Skinner, W., Smith, E., Lombi, E., 2018. The effect of biochar feedstock, pyrolysis temperature, and application rate on the reduction of ammonia volatilisation from biochar-amended soil. *Sci Total Environ* 627, 942–950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.312>
- Maziarka, P., Wurzer, C., Arauzo, P.J., Dieguez-Alonso, A., Mašek, O., Ronsse, F., 2021. Do you BET on routine? The reliability of N₂ physisorption for the quantitative assessment of biochar's surface area. *Chemical Engineering Journal* 418, 129234. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129234>
- Mullen, C.A., Boateng, A.A., 2008. Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops. *Energy Fuels* 22, 2104–2109. <https://doi.org/10.1021/ef700776w>
- Obia, A., Cornelissen, G., Mulder, J., Dörsch, P., 2015. Effect of Soil pH Increase by Biochar on NO, N₂O and N₂ Production during Denitrification in Acid Soils. *PLOS ONE* 10, e0138781. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0138781>
- Pan, B., Lam, S.K., Mosier, A., Luo, Y., Chen, D., 2016. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: A global synthesis. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 232, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.08.019>
- Pellerin, S., Barrière, L., Angers, D., Béline, F., Benoît, M., Butault, J.-P., Chenu, C., Colnenne-David, C., de Cara, S., Delarme, N., Doreau, M., Dupraz, P., Faverdin, P., Garcia-Launay, F., Hassouna, M., Hénault, C., Jeuffroy, M.-H., Klumpp, K., Aurélie, M., Dominic, M., Recous, S., Samson, E., Savini, I., Pardon, L., 2013. Quelle contribution de l'agriculture française à la réduction des émissions de gaz à effet de serre ?
- Phyllis2 [WWW Document], 2024. URL <https://phyllis.nl/> (accessed 3.8.24).

- Procédé Biogreen [WWW Document], 2024. URL <https://pdf.directindustry.fr/pdf/etia/documentation-generale-biogreen/58496-353597.html> (accessed 3.8.24).
- Qin, J., Zhang, C., Chen, Z., Wang, X., Zhang, Y., Guo, L., 2022. Converting wastes to resource: Utilization of dewatered municipal sludge for calcium-based biochar adsorbent preparation and land application as a fertilizer. *Chemosphere* 298, 134302. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134302>
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R., Lehmann, J., 2012. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biol Fertil Soils* 48, 271–284. <https://doi.org/10.1007/s00374-011-0624-7>
- Razzaghi, F., Obour, P.B., Arthur, E., 2020. Does biochar improve soil water retention? A systematic review and meta-analysis. *Geoderma* 361, 114055. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114055>
- Rehrah, D., Reddy, M.R., Novak, J., Bansode, R., Schimmel, K., Yu, J., Watts, D.W., Ahmedna, M., 2014. Production and characterization of biochars from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 108. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.008>
- Saleh, T.A., 2022. Chapter 4 - Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents, in: Saleh, T.A. (Ed.), *Interface Science and Technology, Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*. Elsevier, pp. 99–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9>
- Schenkel, Y., Benabdallah, B., Riedacker, A., Girard, P., Amie Assouh, A., Carré, J., Delcarte, J., Douard, F., Lacrosse, L., Marchal, D., Martin, J., Napoli, A., Rolot, D., Ryckmans, Y., Temmerman, M., Wauthélet, M., 2005. *Guide Biomasse Énergie*, 2e édition. ed. Belgique.
- Sha, Z., Li, Q., Lv, T., Misselbrook, T., Liu, X., 2019. Response of ammonia volatilization to biochar addition: A meta-analysis. *Sci Total Environ* 655, 1387–1396. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.316>
- Singh, B., Camps-Arbestain, M., Lehmann, J., 2017. *Biochar: A Guide to Analytical Methods*. Csiro Publishing.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D., 2012. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass.
- Smider, B., Singh, B., 2014. Agronomic performance of a high ash biochar in two contrasting soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment, Environmental Benefits and Risks of Biochar Application to Soil* 191, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.01.024>
- Spokas, K.A., 2010. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management* 1, 289–303. <https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>
- Stankovikj, F., McDonald, A.G., Helms, G.L., Garcia-Perez, M., 2016. Quantification of Bio-Oil Functional Groups and Evidences of the Presence of Pyrolytic Humins. *Energy Fuels* 30, 6505–6524. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01242>
- Su, W., Zhao, M., Xing, Y., Ma, H., Liu, P., Li, X., Zhang, H., Wu, Y., Xia, C., 2022. Supercritical water gasification of hyperaccumulators for hydrogen production and heavy metal immobilization with alkali metal catalysts. *Environmental Research* 214, 114093. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114093>
- Ulyett, J., Sakrabani, R., Kibblewhite, M., Hann, M., 2014. Impact of biochar addition on water retention, nitrification and carbon dioxide evolution from two sandy loam soils: Biochar impacts on nitrogen and water dynamics. *European Journal of Soil Science* 65, 96–104. <https://doi.org/10.1111/ejss.12081>
- United Nations, 2019. *Manual of Tests and Criteria*, 7th revised edition. ed. New York et Genève.
- Usevičiūtė, L., Baltrėnaitė-Gedienė, E., 2021. Dependence of pyrolysis temperature and lignocellulosic physical-chemical properties of biochar on its wettability. *Biomass Conv. Bioref.* 11, 2775–2793. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00711-3>

- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., Cowie, A., 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant Soil* 327, 235–246. <https://doi.org/10.1007/s11104-009-0050-x>
- Weber, K., Quicker, P., 2018. Properties of biochar. *Fuel* 217, 240–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- Weber, Kathrin, Quicker, P., 2018. Properties of biochar. *Fuel* 217, 240–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- Williams, P.T., Besler, S., 1996. The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy* 7, 233–250. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(96\)00006-7](https://doi.org/10.1016/0960-1481(96)00006-7)
- Xiao, X., Chen, Z., Chen, B., 2016. H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. *Scientific Reports* 6. <https://doi.org/10.1038/srep22644>
- Yuan, J.-H., Xu, R.-K., Wang, N., Li, J.-Y., 2011. Amendment of Acid Soils with Crop Residues and Biochars. *Pedosphere* 21, 302–308. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(11\)60130-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(11)60130-6)
- Zimmerman, A.R., 2010. Abiotic and Microbial Oxidation of Laboratory-Produced Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology* 44, 1295–1301. <https://doi.org/10.1021/es903140c>

INDEX DES TABLEAUX ET FIGURES

TABLEAUX

Tableau 1 : Description des technologies courantes de pyrolyse	15
Tableau 2 : Principaux fournisseurs de technologies de production de biochars.....	16
Tableau 3 : Liste des principaux producteurs de charbons de bois et de biochar en France (Mars-2024).....	17
Tableau 4 : Gamme de réacteurs DEMIO.....	23
Tableau 5 : Coûts moyens de production par type de pyrolyse (Qin et al., 2022).....	26
Tableau 6 : Typologie et origine des biomasses sélectionnées pour le projet QUALICHAR.....	29
Tableau 7 : Composition en éléments majeurs pour les biomasses sélectionnées en comparaison avec des bases de données publiques ("Phyllis2", 2024).....	31
Tableau 8 : Composition en minéraux pour les biomasses sélectionnées (détermination par ICP-OES) ..	32
Tableau 9 : Composition en matières inorganiques des biomasses déterminée par XRF	33
Tableau 10 : Teneurs en humidité, matières volatiles, carbone fixe et en cendres pour les biomasses sélectionnées	34
Tableau 11 : Analyse globale des biomasses lignocellulosiques	35
Tableau 12 : Caractérisation agronomique et teneurs en ETM des biomasses sélectionnées.....	36
Tableau 13 : Caractéristiques des biomasses sélectionnées	37
Tableau 14 : Rendements en biochars pour les pyrolyses rapides et lentes de biomasses lignocellulosiques et non lignocellulosiques	40
Tableau 15 : Résultats des analyses par ATG des biochars produits par pyrolyse rapide.....	42
Tableau 16 : Résultats des analyses par ATG des biochars produits par pyrolyse lente	44
Tableau 17 : Teneurs en CHNS-O dans les biochars obtenus en pyrolyse rapide.....	46
Tableau 18 : Teneurs en CHNS-O dans les biochars obtenus en pyrolyse lente	48
Tableau 19 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse rapide à 500°C et déterminée par XRF.....	50
Tableau 20 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse rapide à 800°C et déterminée par XRF.....	51
Tableau 21 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse lente à 500°C par XRF	52
Tableau 22 : Composition en matières inorganiques des biochars produits par pyrolyse lente à 800°C et déterminée par XRF.....	53
Tableau 23 : Quantité de matière totale par g d'échantillon de toutes les espèces désorbées (mmol/g).....	63
Tableau 24 : Quantité de matière totale désorbée au cours de la TPD-MS par g d'échantillon (mmol/g).....	64
Tableau 25 : Indice de friabilité mesurés pour des biochars de Douglas	68
Tableau 26 : Attribution des signaux pour les spectres infrarouges	68
Tableau 27 : Espèces minérales cristallisées dans les biochars produits par pyrolyse rapide.....	72
Tableau 28 : Espèces minérales cristallisées dans les biochars produits par pyrolyse lente	73
Tableau 29 : Résumé des essais agronomiques réalisés sur les biochars issus du projet QUALICHAR.....	74
Tableau 30 : Caractéristiques du sol utilisé pour les incubations longue durée et les essais concernant la dynamique de l'azote.....	76
Tableau 31 : Variation de la capacité au champs après apport de biochar en fonction de la texture de sol (moyenne de 146 études regroupées dans (Razzaghi et al., 2020)).....	80
Tableau 32 : Fertilisation azotée (dose et type d'engrais) pour les essais portant sur la dynamique de l'azote	81
Tableau 33 : Classes d'effets sur la dynamique globale de l'azote	84
Tableau 34 : Valeurs des ratios pour les pertes azotées par volatilisation ammoniacale relativement à la référence minérale (urée = 0).....	88
Tableau 35 : Effet des biochars sur les émissions de N ₂ O consécutives à l'apport d'urée dans un sol (%change). Les valeurs négatives montrent un potentiel d'atténuation (vert) et les valeurs positives montrent un potentiel d'amplification (rouge) des émissions de N ₂ O.....	91
Tableau 36 : Caractéristiques du sol utilisé dans les essais de disponibilité du phosphore	93
Tableau 37 : Analyse des principaux éléments fertilisant des biochars.....	93
Tableau 38 : Composition des biohuiles résultant de la pyrolyse lente des biomasses à 500°C	109
Tableau 39 : % ¹ H des biohuiles de pyrolyse rapide (500°C) par analyse RMN	110
Tableau 40 : Masses de biohuiles produites par pyrolyse rapide en lit fluidisés (500°C, 1 kg/h) et pourcentages relatifs à la quantité totale de biohuiles produites pour les deux biomasses lignocellulosiques.....	113
Tableau 41 : Analyses immédiates des biochars produits par pyrolyse rapide (500°C) en lit fluidisé (1 kg/h)	114
Tableau 42 : Analyses immédiates des biochars produits par pyrolyse rapide (500°C) en lit fluidisé (1 kg/h)	114

Tableau 43 : Analyses élémentaires des biochars produits par pyrolyse rapide (500°C) en lit fluidisé (1 kg/h)	114
Tableau 44 : Masses et teneurs en eau des biohuiles collectées	115
Tableau 45 : Compositions élémentaires des condensats	116
Tableau 46 : Compositions élémentaires moyennes des condensats.....	116
Tableau 47 : % ¹ H molaires mesurés par RMN pour les biohuiles de pyrolyse rapide de miscanthus	117
Tableau 48 : % ¹ H molaires mesurés par RMN pour les biohuiles de pyrolyse rapide de résineux.....	118
Tableau 49 : Quantification par GC/MS-FID des molécules présentes au sein des biohuiles collectées pour les pellets de miscanthus	119
Tableau 50 : Quantification par GC/MS-FID des molécules présentes au sein des biohuiles collectées pour les pellets de résineux.....	119
Tableau 51 : Composition des gaz de pyrolyse en lit fluidisé à 500°C – 1kg/h	121

FIGURES

Figure 1 : Présentation des cinq axes de travail du projet QUALICHAR.....	8
Figure 2 : Historique de la carbonisation du bois.....	9
Figure 3 : Principaux procédés thermochimiques de conversion de la biomasse.....	10
Figure 4 : Influence de la température et de la densité de flux de chaleur sur le rendement massique des produits de pyrolyse (Deglise and Donnot, 2020)	11
Figure 5 : Bilan massique de la carbonisation du bois (Schenkel et al., 2005)	11
Figure 6 : Évolution de la structure de la biomasse en fonction de la température (Keiluweit et al., 2010)	13
Figure 7 : Principes de production de biochars (Schenkel et al., 2005).....	13
Figure 8 : Principaux procédés de pyrolyse pour la production de biochars (Garcia-Nunez et al., 2017).....	14
Figure 9 : Les réacteurs classiques de pyrolyse	16
Figure 10 : Cartographie des producteurs de charbons de bois et de biochars en France (Mars-2024).....	18
Figure 11 : Schéma de fonctionnement du pyrolyseur Biogreen®	19
Figure 12 : Schéma de fonctionnement de la vis chauffée Spirajoule®.....	19
Figure 13 : Unité de carbonisation en Chine constituée de 12 fours CML (Douard, 2012).....	20
Figure 14 : L'unité de pyrolyse DEMIO	21
Figure 15 : Plaquette commerciale de l'unité de pyrolyse DEMIO.....	21
Figure 16 : Schéma de l'unité de pyrolyse DEMIO	22
Figure 17 : Processus simplifié de production d'hydrogène renouvelable par HAFFNER Energy	24
Figure 18 : Schéma du procédé Pyrobio.....	25
Figure 19 : Distribution moyenne des types d'usage des bois dans le volume total aérien pour les essences feuillues (gauche) et résineuses (droite)	28
Figure 20 : Diagramme de Van Krevelen pour les biomasses étudiées	30
Figure 21 : ACP des spectres IR des biomasses	35
Figure 22 : Montage expérimental pour la pyrolyse rapide et lente des biomasses sélectionnées	38
Figure 23 : Profils des températures pour une pyrolyse rapide à 800°C (10 min).....	39
Figure 24 : Profils des températures pour une pyrolyse lente à 800°C.....	39
Figure 25 : Rendements en biochar en fonction des températures de pyrolyse pour les différentes biomasses	41
Figure 26 : Taux de Carbone Fixe pour les biochars produits par pyrolyse rapide comparés aux valeurs moyennes de la littérature (K. Weber and Quicker, 2018).....	43
Figure 27 : Taux de Carbone Fixe pour les biochars produits par pyrolyse lente comparés aux valeurs moyennes de la littérature (K. Weber and Quicker, 2018).....	45
Figure 28 : Diagramme de Van Krevelen pour les biochars produits par pyrolyse rapide.....	47
Figure 29 : Diagramme de Van Krevelen pour les biochars produits par pyrolyse lente.....	47
Figure 30 : Concentration des éléments majoritaires (g/kg) présents dans les biochars obtenus par pyrolyse rapide à 500°C et à 800°C.....	54
Figure 31 : Concentration des éléments majoritaires (g/kg) présents dans les biochars obtenus par pyrolyse lente à 500°C et à 800°C	54
Figure 32 : Clichés MEB des biochars de douglas obtenus par pyrolyse rapide à 500°C (a) et 800°C (b) ..	55
Figure 33 : Clichés MEB des biochars de fumiers de bovins par pyrolyse rapide à 500°C (a, b) et à 800°C (c, d).....	56
Figure 34 : Clichés MEB-EDX des biochars de fumiers bovins par pyrolyse rapide à 500°C (a). Analyse EDX du Magnésium (Mg), du Silicium (Si), et du Phosphore (P).....	56
Figure 35 : Clichés MEB-EDX des biochars des fumiers bovins par pyrolyse rapide à 800°C (a). Analyse EDX du Calcium (Ca), du Silicium (Si), du Phosphore (P) et du Chlore (Cl).....	56
Figure 36 : Valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température pour les biochars de pyrolyse rapide par méthode BET (N ₂).....	58

Figure 37 : Valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température pour les biochars de pyrolyse rapide par méthode BET (CO ₂)	59
Figure 38 : Valeurs des surfaces spécifiques en fonction de la température pour les biochars de pyrolyse lente par méthode BET (CO ₂).....	59
Figure 39 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse rapide à 500°C	60
Figure 40 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse lente à 500°C.....	60
Figure 41 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse rapide à 800°C.....	60
Figure 42 : Analyses par spectrométrie Raman des biochars produits par pyrolyse lente à 800°C.....	60
Figure 43 : Comparaison des valeurs H _D /H _G des différents biochars produits en pyrolyse rapide avec le « thermomètre Raman »	61
Figure 44 : Comparaison des valeurs H _D /H _G des différents biochars produits en pyrolyse lente avec le « thermomètre Raman »	61
Figure 45 : Profils TPD-MS des biochars de chêne (a) et de fientes de volaille (b) produits par pyrolyse rapide à 800°C	62
Figure 46 : Profils TPD-MS des biochars de chêne (a) et de fientes de volaille (b) produits par pyrolyse lente à 800°C	64
Figure 47 : Cylindres des biochar de douglas après pyrolyse lente (droite) et rapide (gauche)	66
Figure 48 : Identification des différentes zones d'échantillonnage dans les biomasses de type bois (ici douglas).....	66
Figure 49 : Profils de dispersion par RMN FFC ¹ H pour les cylindres de Douglas obtenus à 800°C par pyrolyse rapide	67
Figure 50 : Profils de dispersion par RMN FFC ¹ H pour les cylindres de Douglas pyrolysés	67
Figure 51 : Spectres IR du chêne (biomasse brute) et des biochars produits par pyrolyse rapide à 500°C (orange) et 800°C (gris).....	69
Figure 52 : ACP des spectres IR des biochars produits par pyrolyse rapide.....	70
Figure 53 : Spectres IR du chêne (biomasse brute) et des biochars produits par pyrolyse lente à 500°C (orange) et 800°C (rouge).....	70
Figure 54 : ACP des spectres IR des biochars produits par pyrolyse lente	71
Figure 55 : Résultat de l'ACP sur les teneurs en éléments fertilisants dans les biochars en fonction de leur origine.....	75
Figure 56 : Evolution du pH du sol suite à l'apport de biochar en fonction de la vitesse de pyrolyse, de la température de pyrolyse et du type de matière première pyrolysée	77
Figure 57 : Evolution de la conductivité du sol suite à l'apport de biochar en fonction de la vitesse de pyrolyse, de la température de pyrolyse et du type de matière première pyrolysée	78
Figure 58 : Conductivité des biochars de QUALICHAR.....	78
Figure 59 : Evolution de la capacité de rétention maximale en eau du sol suite à l'apport de biochar en fonction de la vitesse de pyrolyse, de la température de pyrolyse et du type de matière première pyrolysée.....	79
Figure 60 : Coefficients de minéralisation de l'azote organique aux jours 0 et 91, classés par catégories de biochars (selon le type de biomasse initiale), exprimé en % de N organique minéralisé (>0) ou immobilisé (<0).	83
Figure 61 : Projection des coefficients de minéralisation de N initiaux (J0, axe Y) et finaux (J91, axe X) pour tous les biochars étudiés.	84
Figure 62 : Dispositif pour l'évaluation de la volatilisation ammoniacale (1 bloc de 8 chambres de volatilisation).....	85
Figure 63 : Quantités d'azote ammoniacal volatilisé cumulé sur une période de 16 jours.	86
Figure 64 : Proportions cumulées moyennes d'azote volatilisé au 16e jour par type de biochar et température de production (500°C vs. 800°C).	87
Figure 65 : Flux horaires moyens bruts (+/- ET) mesurés aux jours 0, 1, 3, 7, 10 et 16, selon les biomasses initiales et la température de production du biochar. Les jours 0 à 3 correspondent à une CR=70% et les jours J7 à J16 correspondent à CR=100%.....	90
Figure 66 : P ₂ O ₅ extrait en mg/kg sol sec (modalités aux doses engrais).....	95
Figure 67 : P ₂ O ₅ extrait en mg/kg MS (modalités aux doses amendements).....	96
Figure 68 : Coefficient de disponibilité du phosphore exprimé par rapport à la référence soluble (dose engrais).....	97
Figure 69 : Coefficient de disponibilité du phosphore exprimé par rapport à la référence soluble (dose amendement)	97
Figure 70 : Quantités de biomasse fraîche récoltée par coupe (au-dessus) et cumulées sur les 4 coupes (en-dessous).....	100
Figure 71 : Détail des biomasses sèches par coupe (au-dessus) et cumul de biomasses sèches récoltées sur 4 coupes (en-dessous).....	101
Figure 72 : Détail du phosphore exporté par coupe (au-dessus) et cumul du phosphore exporté sur 4 coupes (en-dessous).....	102
Figure 73 : Coefficient Apparent d'Utilisation du phosphore (CAU) pour chaque biochar en comparaison avec l'engrais de référence minérale TSP	103

Figure 74 : ACP présentant les liens entre paramètres de pyrolyse et les propriétés physico-chimiques des biochars produits. La projection des variables est montrée sur les composantes principales 1 et 2 (A) et sur les composantes principales 1 et 3 (B).....	105
Figure 75 : ACP présentant les liens entre paramètres de pyrolyse et les propriétés agronomiques des biochars produits. La projection des variables est montrée sur les composantes principales 1 et 2 (C) et sur les composantes principales 1 et 3 (D).....	106
Figure 76 : Rendements de gaz permanents, biohuiles et biochars obtenus par pyrolyses lentes (10°C/min) à 500°C et à 800°C des biomasses lignocellulosiques	107
Figure 77 : Rendements de gaz permanents, biohuiles et biochars obtenus par pyrolyses rapides.....	108
Figure 78 : Spectres ¹ H RMN des biohuiles collectées après pyrolyse rapide à 500°C	111
Figure 79 : Distribution des gaz récupérés lors des pyrolyses lentes et rapides du chêne et des fientes de volailles à 500°C et à 800°C.....	111
Figure 80 : schéma du lit fluidisé utilisé au LRGP pour la pyrolyse rapide de granulés de biomasses (500°C, 1 kg/h)	112
Figure 81 : Bilans massiques des pyrolyses rapides de pellets en lit fluidisé (500°C, ~1 kg/h, quantité de biohuile déterminée par différence)	113
Figure 82 : Spectre RMN ¹ H d'une biohuile produite par pyrolyse rapide de miscanthus (500°C) en lit fluidisé	117

SIGLES ET ACRONYMES

ACP	Analyse en Composantes Principales
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
ATEE	Association Technique Energie et Environnement
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Analyse adsorption de gaz par Brunauer, Emmett et Teller
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CIRAD	Centre de Coopération International de Recherche Agronomique pour le Développement
daf	dry ash free
DFT	Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
EBC	European Biochar Certificate
EDX	Energy Dispersive X-ray (Dispersion d'Énergie des rayons X)
ETM	Éléments Traces Métalliques
GC	Gas Chromatography (Chromatographie phase gazeuse)
HTC	HydroThermal Carbonization (Carbonisation Hydrothermale)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (Cohérence quantique unique hétéronucléaires)
IAR (pôle)	Pôle Industries et Agro-Ressources
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission (Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif)
IR	Infra-Rouge
LRGP	Laboratoire Réactions et Génie des procédés
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MS	Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse)
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
TPD	Temperature Programmed Desorption (désorption programmée en température)
XRD	X-Ray Diffraction (Diffraction des rayons X)
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescence par rayon X)

L'ADEME EN BREF

À l'ADEME - l'Agence de la transition écologique -, nous sommes résolument engagés dans la lutte contre le réchauffement climatique et la dégradation des ressources.

Sur tous les fronts, nous mobilisons les citoyens, les acteurs économiques et les territoires, leur donnons les moyens de progresser vers une société économe en ressources, plus sobre en carbone, plus juste et harmonieuse.

Dans tous les domaines - énergie, économie circulaire, alimentation, mobilité, qualité de l'air, adaptation au changement climatique, sols... - nous conseillons, facilitons et aidons au financement de nombreux projets, de la recherche jusqu'au partage des solutions.

À tous les niveaux, nous mettons nos capacités d'expertise et de prospective au service des politiques publiques.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle du ministère de la Transition écologique et du ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

LES COLLECTIONS DE L'ADEME



FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard.



HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.

QUALICHAR

Etude des produits de pyrolyse (biochars, biohuiles et syngaz)

Le développement de la filière biomasse-énergie associé à la nécessité de préserver la qualité des sols et de compenser les émissions de GES, entraînent un engouement des gestionnaires de biomasses vers le développement de la technologie de pyrolyse.

Pour alimenter les futurs porteurs de projet, le projet QUALICHAR vise à dresser une base de données technique et méthodologique de l'analyse des biochars et biohuiles.

Le paramètre température est déterminant pour la composition chimique et la structure des biochars, contrairement au régime pyrolytique.

Le choix du biochar pour une valorisation par un retour au sol doit se faire en cohérence avec l'objectif agronomique visé. Le phosphore apporté par certains biochars est partiellement soluble dans les sols et présente l'avantage d'un effet de libération sur le long terme. Un potentiel d'atténuation des pertes azotées gazeuses (N_2O et NH_3) est mis en évidence pour certains types de biochars.

Les conditions pédoclimatiques et les pratiques de fertilisation peuvent causer une forte variabilité de l'effet pour un même type de biochar.

Enfin, au regard des fortes tensions sur certains gisements de biomasses, il serait préférable de déployer le procédé de pyrolyse sur des matières moins nobles.

Le projet QUALICHAR a permis de mettre en évidence le caractère unique de chaque biochar produit, qui doit ses propriétés aux combinaisons de paramètres de production (technologie employée, matières premières, paramètres du procédé, objectif industriel...). Toutefois, l'évolution des connaissances scientifiques et des techniques d'analyses permettent aujourd'hui de caractériser les produits de la pyrolyse et de fournir une réponse aux diverses demandes, que ce soit pour des besoins de traitement ou de production de matières pour des valorisations très larges.