

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI TÉMISCAMINGUE

ÉTUDE DU COMPORTEMENT THERMOCHIMIQUE DU BOIS TRAITÉ À  
L'ARSÉNIATE DE CUIVRE CHROMATÉ

MÉMOIRE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN ÉCOLOGIE

PAR

MOUNA GMAR

AVRIL 2019

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de recherche, Ahmed Koubaa et Hassine Bouafif qui m'ont accordé l'opportunité de travailler dans leurs équipes de recherche. Votre encadrement, vos conseils et vos orientations étaient pertinents et m'ont permis d'acquérir de nouvelles compétences.

Je suis également reconnaissante à Besma Bouslimi pour le temps qu'elle a consacré et les orientations indispensables pour mener à bien cette maîtrise de recherche. Un grand merci à Karima Guemiza (CTRI) pour sa disponibilité, sa patience et surtout pour ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

J'aimerais exprimer ma gratitude à tous les techniciens du CTRI : Anne Marie, Nicolas, Félicia qui ont pris le temps pour faciliter mes travaux au laboratoire. Un merci particulier à Gilles Villeneuve qui a contribué à l'avancement de mes travaux, tes propositions et ton sourire m'ont permis de dépasser les obstacles rencontrés. Je tiens également à remercier Fahim Meziane pour son aide et ses propositions. Je tiens à remercier Williams Belhafed pour sa contribution et son aide pendant mes travaux au laboratoire de biomatériaux. J'offre ma profonde gratitude à l'amour de ma vie Ahmed pour son soutien inconditionnel. Je tiens à remercier mes parents adorables Ameer et Zeineb, mon frère Majed et mes sœurs Sonia et Amira pour leur soutien moral. C'est grâce à votre soutien que j'ai eu la chance de me rendre jusqu'ici. Je souhaite également remercier tous ceux qui m'ont aidé au cours de cette maîtrise à savoir mes amis et mes collègues de l'UQAT.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES ACRONYMES.....	x
RÉSUMÉ.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1 Produits de préservation de bois.....	4
1.1.1 Agents de préservation organiques.....	5
1.1.2 Agents de préservation inorganiques.....	6
1.1.3 Propriétés physico-chimiques de l'arsenic, chrome et cuivre.....	7
1.2 Procédés de préservation chimique du bois.....	9
1.3 Procédé à cellules pleines.....	9
1.3.1 Procédé à cellules pleines modifié.....	11
1.3.2 Procédé à cellules vides.....	11
1.3.3 Procédés à pression oscillante et alternative.....	11
1.3.4 Procédé à très haute pression.....	12
1.3.5 Procédés à basse pression.....	12
1.4 Paramètres de procédés de traitement du bois.....	13
1.5 Comportement chimique de l'ACC dans le bois.....	15
1.6 Bois traité à l'ACC et impact écologique.....	16
1.6.1 Cadre normatif du Québec pour l'incinération du bois traité.....	18
1.7 Volumes des déchets de bois traité.....	18
1.8 Voies de décontamination du bois traité.....	19
1.8.1 Décontamination physique : Électrodialyse.....	19
1.8.2 Décontamination chimique.....	20
1.8.3 Décontamination biologique : Bioremédiation.....	21

1.8.4	Décontamination thermochimique : Pyrolyse .....	22
1.9	Émissions gazeuses pyrolytiques .....	25
1.9.1	Émissions des gaz organiques du bois non traité .....	25
1.9.2	Émissions des gaz inorganiques.....	27
1.9.3	Méthodes d'échantillonnage des vapeurs métalliques .....	29
1.10	Stabilisation-solidification des déchets contaminés .....	31
CHAPITRE II MATÉRIEL ET MÉTHODES.....		33
2.1	Objectifs et hypothèses.....	33
2.2	Aspect original et innovateur du projet .....	34
2.3	Méthodologie expérimentale.....	35
2.3.1	Préparation et caractérisation des échantillons de bois traité.....	35
2.3.2	Pyrolyse du bois traité à l'ACC.....	41
2.3.3	Analyse des produits de pyrolyse.....	45
2.3.4	Encapsulation du biochar .....	47
2.3.5	Analyses statistiques .....	49
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....		50
3.1	Caractérisation physique, chimique et anatomique du bois .....	50
3.1.1	Classification granulométrique .....	50
3.1.2	Analyse élémentaire, teneur en cendre et taux d'humidité .....	51
3.1.3	Analyse des métaux.....	52
3.1.4	Analyse thermogravimétrique du bois .....	54
3.1.5	Analyse microscopique du bois traité à l'ACC .....	60
3.1.6	Évaluation de la disponibilité des métaux.....	61
3.2	Pyrolyse du bois traité à l'ACC.....	63
3.2.1	Analyse élémentaire, teneur en cendre et taux d'humidité .....	65
3.2.2	Analyse des métaux dans le biochar .....	66
3.2.3	Analyse microscopique de biochar .....	68
3.2.4	Rendement en biochar .....	71
3.2.5	Taux de rétention des métaux.....	75
3.2.6	Analyse des métaux dans les émissions gazeuses.....	81

3.2.7 Effet de la pyrolyse sur la lixiviation des métaux .....	83
3.3 Encapsulation du biochar .....	87
CONCLUSIONS GÉNÉRALES .....	90
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	93

## LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Principe du procédé d'imprégnation sous pression à cellules pleines.....	10
1.2	Principe du procédé d'imprégnation sous pression à cellules vides (Rüeping).....	13
2.1	Échantillons de bois déchiqueté tel que reçu, longueur en cm.....	36
2.2	Les particules de bois avant et après broyage.....	36
2.3	Trois différentes granulométries des échantillons des bois utilisés pour les tests de pyrolyse .....	42
2.4	Principe d'échantillonnage du bois traité à l'ACC.....	42
2.5	Four prototype de pyrolyse, disponible au laboratoire du CTRI.....	45
2.6	Extrudeuse bis-vis disponible au laboratoire de biomatériaux de l'UQAT et utilisée pour les essais d'encapsulation du biochar .....	47
3.1	Courbes de dégradation massique (ATG) et leurs courbes différentielles (DTG) de pyrolyse à 350 °C du BNT (a) et BT (b).....	56
3.2	Courbes de dégradation massique (ATG) et leurs courbes différentielles (DTG) de pyrolyse à 600 °C du BNT (a) et BT (b).....	58
3.3	Observation du bois traité à l'ACC par la microscopie électronique à balayage.....	59

3.4	Observation du biochar de la pyrolyse à 300 °C par la microscopie électronique à balayage.....	69
3.5	Rendement en biochar en fonction de la température et la granulométrie.....	71
3.6	Taux de rétention d'As (a), de Cr (b) et de Cu (c) dans les biochar.....	76
3.7	Taux de lixiviation des trois métaux à partir du biochar.....	85
3.8	Échantillon de biochar encapsulé dans le polyéthylène haute densité.....	86

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Différents types de formulation de l'ACC.....	7
1.2	Paramètres de pyrolyse du bois traité et rendements en biochar.....	27
3.1	Pourcentage massique de CHNS, teneur en cendres et taux d'humidité du bois non traité et bois traité à l'ACC .....	51
3.2	Concentration des métaux dans les échantillons de bois traité selon la granulométrie du bois.....	51
3.3	Analyse de variance de la concentration en métaux en fonction de la granulométrie du bois.....	53
3.4	Rendement en biochar du BNT et BT en fonction de la température.....	54
3.5	Détermination de la mobilité des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC selon le test réglementé par l'USEPA «TCLP».....	60
3.6	Analyse de variance pour la lixiviation des trois métaux en fonction de la granulométrie.....	61
3.7	Pourcentage massique de CHNS, teneur en cendres et taux d'humidité pour le bois traité à l'ACC et le biochar.....	64
3.8	Les concentrations moyennes en métaux dans le biochar et les écarts types en fonction de la granulométrie et la température.....	66
3.9	Analyse de variance de la concentration des trois métaux dans le biochar en fonction de la granulométrie et la température.....	67

3.10	Procédure de moyenne pour la variable rendement en biochar en fonction de la granulométrie et la température .....	72
3.11	Analyse de variance du rendement en biochar en fonction de la température et la granulométrie.....	74
3.12	Analyse de variance des taux de rétention des métaux dans le biochar en fonction de la granulométrie et la température de pyrolyse.....	76
3.13	Teneur en métaux dans les filtres et les barboteurs en fonction de la température de pyrolyse.....	81
3.14	Détermination de la mobilité des métaux présents dans le biochar selon le test réglementé par l'USEPA « TCLP ».....	82
3.15	Analyse de variance pour la lixiviation des métaux à partir du biochar en fonction de la température et la granulométrie.....	84
3.16	Concentrations moyennes des métaux dans les solutions de lixiviation du bois avant pyrolyse et du biochar avant et après encapsulation selon le test TCLP.....	87



## LISTE DES ACRONYMES

ACA : Arséniate de Cuivre Ammoniacal

ACC : Arséniate de cuivre chromaté

ACS : Attestation de conformité sanitaire

ARLA : Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire de Santé Canada

As : Arsenic

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Trioxyde d'arsenic

As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Pentoxyde d'arsenic

ATG : Analyse Thermogravimétrique

AWPA : American Wood-Preserver's Association

BNT : Bois non traité

BT : Bois traité

CCB : Cuivre-Chrome-Bore

CO : Monoxyde de carbone

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

Cr : Chrome

CTRI : Centre Technologique des Résidus Industriels

Cu : Cuivre

EDDS : Acide éthylène-diamine- N, N'-disuccinique

EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

H<sub>2</sub> : Dihydrogène

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HNO<sub>3</sub> : Acide nitrique

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

NTA : Acide nitrilotriacétique

PCP : Pentachlorophénol

PGST : Politique de Gestion des Substances Toxiques

PCDDF : Dioxines et furannes

## RÉSUMÉ

L'arséniate de cuivre chromaté (ACC) représente l'un des agents de préservation du bois les plus répandus à travers le monde. En effet, l'usage de l'ACC est souvent associé aux risques de lixiviation naturelle des métaux lourds du bois en service ainsi qu'entreposé dans les parcs à résidus à la fin de son cycle de vie. Depuis son interdiction à vocation résidentielle en 2004, l'usage de l'ACC comme agent de préservation est aujourd'hui très réglementé. Néanmoins, la problématique de la gestion des grandes quantités de biomasses résiduelles contaminée à l'ACC persiste encore. D'ici 2020, la province du Québec devrait faire face à 18 millions de mètre cube de bois contaminé. L'augmentation du volume de bois résiduel traité, le caractère lixiviable et toxique des produits de préservation employés, ainsi que le durcissement des réglementations en vigueur sur l'incinération et l'enfouissement de cette biomasse contaminée sont autant des facteurs qui motivent le développement de nouveaux modes de sa gestion tels que la décontamination thermique, chimique et biologique. La pyrolyse du bois traité semble être une piste prometteuse pour la gestion de cette biomasse contaminée. Cependant, le comportement des contaminants présents dans le bois traité à l'ACC, lors du processus de conversion thermo-chimique, n'est pas encore élucidé.

L'objectif général de ce projet de recherche est d'étudier à l'échelle laboratoire l'impact de la pyrolyse sur la mobilité des contaminants et son potentiel d'utilisation comme technique de valorisation du bois traité à l'ACC.

Les résultats découlant de ce projet ont permis d'approfondir les connaissances théoriques et pratiques de ce procédé de stabilisation afin de l'appliquer à plus grande échelle. En effet, il a été démontré que le traitement du bois par l'ACC a une influence marquante sur son comportement thermique. Également, l'optimisation du procédé de pyrolyse a permis de conclure que le rendement en biochar diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi un rendement optimal de l'ordre de 51% a été obtenu à 300 °C pour une granulométrie variant entre 0,85 et 1,40 mm (G1). D'autre part, la rétention des métaux dans le biochar a prouvé l'efficacité du procédé de pyrolyse dans la stabilisation des contaminants à savoir qu'à 300 °C, les taux de rétention ont été de l'ordre 76% pour l'As, 91% pour le Cr et 83% pour le Cu. De plus, la mobilité des métaux dans le biochar obtenu a été étudiée et les résultats ont démontré que la lixiviation de l'As à partir du biochar est assez élevée quel que soit la température de pyrolyse.

Cependant, l'encapsulation avec le polyéthylène haute densité (PEHD à 80%) a réduit de 96, 95, et de 91% la lixiviation de l'As, du Cr et du Cu, respectivement, permettant d'atteindre les normes réglementaires en vigueur (<5 mg/L).

**Mots clés :** bois, arséniate de cuivre chromaté (ACC), pyrolyse, biochar, lixiviation, encapsulation

## ABSTRACT

Chromated copper arsenate (CCA) is one of the most widely used wood preservatives. Indeed, the use of CCA is often associated with the risks of natural leaching of heavy metals from wood in service, as well as in the landfills at the end of their life cycle. Since its residential ban in 2004, the use of CCA as a preservative agent is now highly regulated. However, the problematic of the management of large amounts of residual biomass contaminated with CCA still persists. By 2020, the province of Quebec is expected to face 18 million cubic meters of contaminated wood. There are many motives for the development of new management methods, such as the increase in the volume of the treated residual wood, the leachable and toxic nature of the preservatives, alongside with the severe current regulations on the incineration or landfill. Thermal, chemical and biological decontamination of CCA wood are among the conventional treatment method. It is assumed that the pyrolysis of treated wood could be a promising alternative for the management of the contaminated biomass. However, the behaviour of contaminants present in CCA-treated wood during the thermochemical conversion process is not yet very clear. The general objective of this research project is to study at the laboratory scale the impact of pyrolysis on the mobility of contaminants and its potential use as a technique for valorizing of CCA-treated wood. The results of this project have deepened the theoretical and practical knowledge of this stabilization process in order to apply it on a larger scale. Indeed, it has been demonstrated that the treatment of wood by CCA has a significant influence on its thermal behaviour. The results of the pyrolysis process optimization revealed that the yield of biochar decreases with increasing temperature. Thus, an optimal yield of 51% was obtained at 300 °C for a particle size ranging between 0.85 and 1.4 mm (G1). On the other hand, the retention of metals in the biochar has proved the effectiveness of the pyrolysis process in the stabilization of the metals. At 300 °C the retention levels for As were 76%, 91% for Cr and 83% for Cu. In addition, the mobility of the metals in the biochar was investigated, which showed high As leaching from biochar in all tested temperatures. To meet the current standard (<5 mg/L), encapsulation with high density polyethelen (80%) reduced the leaching of As, Cr, and Cu by 96, 95 and 91%, respectively. As a conclusion, the pyrolysis at 300 °C of the CCA treated wood having a particle size varying between 1.4 to 2 mm followed by the biochar encapsulation effectively stabilised the contaminated biomass, which could be safely deposited on landfills.

**Key words:** treated wood, pyrolysis, charcoal, leaching, encapsulation



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le bois est un matériau très répondeu pour des usages externes et par conséquent, il subit des attaques par les insectes (termites, coléoptères, etc.), les champignons (lignicoles, lignivores ou de pourriture, moisissures, etc.), ainsi que les intempéries (Groenier et Lebow, 2006). Afin de prolonger sa durée de vie et ainsi minimiser les récoltes forestières, la préservation de bois par des fongicides (substances chimiques) était une pratique très courante de l'industrie de préservation du bois. Le Canada est classé comme deuxième producteur de bois traité dans le monde. La préservation du bois à l'échelle industrielle a débuté dès 1910 (Conseil Canadien du Bois, 2017a). À côté de la créosote, du pentachlorophénol (PCP) et d'autres agents de préservation, l'arséniate de cuivre chromaté (ACC) était le plus répandu à travers le monde. En 1995, l'ACC constituait à lui seul 90% du total des agents de préservation utilisés (Solo-Gabriele *et al.*, 1999). Toutefois, l'efficacité des agents de préservation ne peut pas être appréciée sans considérer leurs impacts sur l'environnement de façon générale et sur la santé humaine de façon plus particulière. Par exemple, l'usage de l'ACC, comme agent de préservation du bois (poteaux de distribution d'électricité, traverses de chemin de fer, etc.), est souvent associé aux risques de lixiviation naturelle des métaux présents dans le bois traité en service, sur les sites de traitement et de stockage et aussi dans les sites d'enfouissement de ces matériaux à la fin de leur cycle de vie (Shalat *et al.*, 2006). Dû à sa toxicité, l'usage de bois traité à l'ACC à vocation résidentielle est interdit depuis 2004. Par ailleurs, l'utilisation de l'ACC dans la préservation de bois est aujourd'hui très réglementée (ARLA, 2010). Néanmoins, la gestion des déchets de bois traité est une problématique majeure à l'échelle mondiale. En fait, des statistiques récentes démontrent l'ampleur des volumes de bois traité en fin de cycle de vie générés au

Québec et au Canada. Selon le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs, d'ici 2020, la province du Québec, devrait faire face à 18 millions de m<sup>3</sup> de bois résiduels (MDDEP, 2012).

L'augmentation des volumes, le caractère lixiviable et toxique et le durcissement des réglementations concernant l'incinération ou l'enfouissement du bois traité à l'ACC sont autant de facteurs qui motivent le développement de nouveaux modes de gestion tels que la décontamination et la valorisation (Coudert, 2013). À l'échelle laboratoire, plusieurs procédés de décontamination du bois traité à l'ACC ont été développés notamment; l'électrodialyse (Christensen *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2000), la décontamination biologique avec des cultures bactériennes (Chang *et al.*, 2012; Sierra-Alvarez, 2007), la décontamination chimique (Janin, 2009; Kakitani *et al.*, 2006) et la décontamination thermique notamment la pyrolyse (Botomé *et al.*, 2017; Cuypers et Helsen, 2011; Giudicianni *et al.*, 2017; Helsen et Van den Bulck, 2003). La pyrolyse de bois traité est un processus complexe à cause de l'interaction entre les métaux et les polymères du bois (Cuypers et Helsen, 2011). Plusieurs travaux antérieurs ont eu recours à l'étude de la pyrolyse lente du bois imprégné par les métaux afin de comprendre le comportement de la biomasse et définir les pistes de valorisation possibles des sous-produits. Toutes les études ont confirmé que les sels inorganiques jouent le rôle de catalyseur dans les réactions de pyrolyse ce qui conduit à l'augmentation du rendement en biochar (Botomé *et al.*, 2017; Cuypers et Helsen, 2011; Fu *et al.*, 2008; Giudicianni *et al.*, 2017; Helsen *et al.*, 1999; Kakitani *et al.*, 2004; Kinata *et al.*, 2012). En fait, la majorité des études portées sur la pyrolyse du bois traité à l'ACC se sont limitées à la prospection des réactions de pyrolyse, le profil de volatilisation des métaux, mais aucune étude a eu recours à la comparaison de la mobilité des contaminants (lixiviation) avant et après la pyrolyse dans le bois et dans le biochar afin de déterminer une voie de valorisation de ce sous-produit.

L'objectif général de ce projet de recherche est d'étudier à l'échelle laboratoire l'impact de la pyrolyse sur la mobilité des contaminants et son potentiel d'utilisation comme technique de valorisation du bois traité à l'ACC.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la revue bibliographique. La méthodologie du projet sera développée dans le deuxième chapitre. La partie résultats et discussion constitue le dernier chapitre, suivie par les conclusions et des recommandations.

Les résultats de ce projet ont été présentés à différentes occasions afin de partager les nouvelles connaissances avec la communauté scientifique :

Poster: Mouna Gmar, Hassine Bouafif, Ahmed Koubaa. 'Potentiel de l'utilisation du procédé de pyrolyse dans l'inertage du bois traité à l'arséniate de cuivre chromaté'. Colloque étudiant (CRIBIQ), Campus de l'UQTR à Drummondville, Octobre 2018.

Présentation: Mouna Gmar, Hassine Bouafif, Ahmed Koubaa, Besma Bouslimi. 'Potential of Pyrolysis Process and encapsulation on the stabilization of heavy metals in biochar'. PaperWeek Canada and BIOFOR à Montréal, Février 2019.

## CHAPITRE I

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1 Produits de préservation de bois

Le bois utilisé en service est exposé aux altérations par les insectes, les champignons et les intempéries. Pour faire face à cette problématique, des agents de préservation sont appliqués au bois pour prolonger sa durée de vie de plus de 45 ans, réduisant ainsi l'exploitation des ressources forestières (Environnement Canada, 2004a; Groenier et Lebow, 2006; Wauters, 1998). Au Canada, le traitement du bois a abouti à la réduction de 12,5% du volume de récolte annuelle des grumes (Conseil Canadien du Bois, 2017a). Au 19<sup>e</sup> siècle, la créosote et d'autres produits à base de cuivre, de zinc, d'arsenic et de mercure ont été brevetés par l'industrie de préservation du bois (Nicholas et Loos, 1982). Au Canada, la préservation du bois à l'échelle industrielle a débuté en 1910 (Conseil Canadien du Bois, 2017a).

Deux grandes catégories d'agents de préservation du bois existent à nos jours: les agents organiques (huileux et hydrophobes) et les agents inorganiques (hydrosolubles). Dans chaque catégorie, il existe différents types de produits de préservation et chacun d'eux possède une efficacité différente aux autres selon les conditions d'application (Groenier et Lebow, 2006).

### 1.1.1 Agents de préservation organiques

Les agents de préservation à base des composés organiques, tels que la créosote et le pentachlorophénol (PCP), sont destinés aux usages extérieurs, soient sur des surfaces qui ne sont pas en contact direct avec l'homme. Ces produits ne sont pas solubles dans l'eau. En effet, ils sont dissous habituellement dans un solvant à base de pétrole, comme une huile légère et sont généralement caractérisés par une odeur notable.

Cette huile facilite la pénétration du produit dans le bois et rend également le bois ainsi traité moins vulnérable aux fissures (Groenier et Lebow, 2006).

La créosote issue de la distillation des goudrons de houille est constituée d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et d'autres substances aromatiques hétérocycliques (ARLA, 2010). La créosote est acceptable pour la préservation du bois destiné pour la fabrication des traverses de chemin de fer, des poteaux des lignes électriques et téléphoniques, des pilotis de marine et du bois d'œuvre en construction industrielle (ARLA, 2010). Le bois traité à la créosote est brun foncé à noir et a une odeur distincte, mais plutôt désagréable (Groenier et Lebow, 2006). Appliquée sans pression, la créosote est homologuée au Canada en tant que produit à usage commercial. Malgré sa grande efficacité, l'application de la créosote a connu un déclin à partir des années 70 à cause des risques sur l'environnement et sur la santé humaine (ARLA, 2010). La toxicité de la créosote est associée aux HAP qui touchent d'une façon significative l'écosystème aquatique. Dans des eaux contaminées, le processus de reproduction des poissons est perturbé et des lésions cutanées, des anomalies au pancréas et au foie ont été détectées. D'autre part, la contamination atmosphérique est généralement provoquée par la vapeur, les gaz et les poussières dégagés par les installations de traitement du bois (Environnement Canada, 2004a).

Le pentachlorophénol (PCP) est un fongicide, un bactéricide et un insecticide homologué comme agent de préservation du bois. C'est le produit de la réaction du

chlore avec le phénol à température élevée et en présence d'un catalyseur (ARLA, 2010). L'utilisation du PCP pour la préservation du bois a commencé sur une base expérimentale dans les années 1930 (EPA, 2008). Son utilisation pour le bois de l'intérieur est également interdite, à l'exception de quelques utilisations à faible exposition. Le bois traité au PCP a généralement une couleur brune et peut avoir une surface légèrement huileuse difficile à peindre (Groenier et Lebow, 2006). En vertu de la Politique de Gestion des Substances Toxiques (PGST) du gouvernement canadien, l'utilisation du PCP doit être très limitée pour son risque sur la santé humaine (Environnement Canada, 2004b). Également, les industries de préservation du bois par le PCP constituent une source de pollution par des dioxines et de furannes (PCDDFs), impuretés et produits de dégradation du PCP. Les PCDDFs sont également très toxiques pour l'homme ainsi que pour les invertébrés et les poissons et peuvent causer une mortalité développée de la population aquatique (ARLA, 2010; Environnement Canada, 2014b).

### 1.1.2 Agents de préservation inorganiques

Dans cette catégorie se regroupent les agents à base de sels métalliques ou les agents renfermant une combinaison de sels métalliques et de molécules organiques (Belalia, 2006). Ces agents de préservation à base d'eau se précipitent facilement dans le bois. Ils sont couramment utilisés pour traiter le bois à des fins résidentielles, comme les terrasses et les clôtures (Groenier et Lebow, 2006). Parmi ces agents hydrosolubles, il existe l'arséniate de cuivre ammoniacal (ACA) qui est une solution aqueuse d'arséniate, de cuivre et d'hydroxyde d'ammonium. Chimiquement, elle se fixe à la fibre de bois en regroupant les sucres, ce qui rend le matériau non désiré par les insectes et les champignons (Conseil Canadien du Bois, 2017b). En contact avec la peau, l'ACA provoque des irritations cutanées et des brûlures. L'exposition à la vapeur, les poussières et les contaminants dans l'air est généralement accompagnée par des irritations graves du nez et de la gorge (Environnement Canada, 2014a).

Il y a également le Cuivre-Chrome-Bore (CCB) qui est un mélange de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ), de dichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ou de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) ainsi que de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ou d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (Kiesse, 2013). Il a été utilisé en Europe afin de remplacer l'arséniate de cuivre chromaté qui présente un risque accentué sur la santé humaine et l'environnement. En termes d'efficacité, le CCB est jugé comme un agent de préservation peu performant comparativement à l'ACC (Kiesse, 2013). Parmi ces agents de préservation du bois, l'ACC est le plus répandu dans le monde. Selon l'American Wood - Preserver's Association (AWPA), les arséniate de cuivre chromatés sont connus sous les types A, B et C.

Ces derniers renferment environ 19% d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ). Le type A contient une quantité importante de chrome (65,5%), tandis que les types B et C renferment des quantités comparables en arsenic (45,1% et 34%) et en chrome (19,6% et 18,5%) respectivement (Tableau 1.1) (Freeman *et al.*, 2003; Nicholas et Loos, 1982).

Tableau 1.1 Différents types de formulation de l'ACC (Freeman *et al.*, 2003; Nicholas et Loos, 1982)

Degré d'oxydation	Formule chimique	Type A (%)	Type B (%)	Type C (%)
Cr (VI)	$\text{CrO}_3$	65,5	35,3	47,5
Cu (II)	$\text{CuO}$	18,1	19,6	18,5
As (V)	$\text{As}_2\text{O}_5$	16,4	45,1	34,0

### 1.1.3 Propriétés physico-chimiques de l'arsenic, chrome et cuivre

L'arsenic est l'élément problématique dans la formulation de l'ACC. Il est classé comme étant le 20e élément en abondance sur le globe terrestre (Mandal et Suzuki, 2002) et est présent dans la formulation de plus de 245 minéraux (Mandal et Suzuki, 2002). C'est un métalloïde possédant des propriétés intermédiaires entre celles des

métaux et celles des non-métaux. Il existe de nombreux dérivés arsénieux dans la nature et sont classés en éléments organiques et inorganiques. Les degrés d'oxydation fondamentaux de l'As sont - III, 0, + III (arsénite) et + V (arséniate) (Henke, 2009). Dans le bois traité à l'ACC, l'As est présent sous la forme pentavalente : pentoxyde d'arsenic ( $As_2O_5$ ). Sous l'effet de la température de pyrolyse, l'As(V) se réduit en trioxyde d'arsenic ( $As_2O_3$ ), se décompose et devient volatil même à 200 °C (Helsen et Van den Bulck, 2000b; Henke, 2009). La spéciation des composés d'As doit être prise en considération afin de comprendre le comportement de ces éléments dans le bois traité. À fort potentiel d'oxydoréduction, la forme pentavalente prédomine. Alors que dans un milieu plus réducteur, l'arsénite devient majoritaire (Henke, 2009).

En deuxième plan, il y a le chrome (Cr) qui est classé comme le 21<sup>e</sup> élément de point de vue abondance sur le globe terrestre. Dans la nature, le Cr est rencontré sous forme de traces et il est présent dans la formulation de 40 composés minéraux (Merian *et al.*, 2004). C'est un métal de transition ayant plusieurs formes d'oxydation : +II, III, +IV, +V, et +VI. Le Cr(+III) et le Cr(+VI) sont jugées les plus adéquats pour la préservation du bois (Janin, 2009). Le Cr(+VI) est considéré parmi les substances cancérigènes à cause de sa forte capacité d'absorption au niveau cellulaire et son fort pouvoir oxydant (Kotaš et Stasicka, 2000). Cependant, dans le bois traité à l'ACC, le Cr(+III) est l'élément dominant et thermodynamiquement le plus stable dans les conditions redox ambiantes.

Le cuivre (Cu) est aussi un métal de transition ayant quatre états d'oxydation : les formes les plus stables et les plus présentes dans l'environnement sont Cu(0), Cu(I) et Cu(II) alors que la forme Cu(III) est instable. Bien que le cuivre est un oligoélément, il devient toxique à des concentrations très élevées. Dans le bois traité, l'oxyde cuivrique CuO (Cu(II)) représente un pourcentage variant de 18% à 19% dans la formulation A, B et C de l'ACC et contribue à une teinte verdâtre (Helsen et Van den Bulck, 2000b; Janin, 2009).

## 1.2 Procédés de préservation chimique du bois

Le traitement avec les agents de préservation chimiques permet de prolonger la durée de vie du bois en service. Au Canada, la préservation du bois est régie par la norme CSA O80-08 qui décrit les exigences du procédé de traitement (Groenier et Lebow, 2006). Le conditionnement préalable au traitement consiste à sécher le bois pour favoriser une bonne pénétration et rétention de l'agent de préservation. L'incision est aussi un bon moyen de prétraitement souvent utilisé pour traiter les traverses de chemin de fer, les poteaux et surtout pour les essences de bois réfractaires (structure cellulaire résistante au traitement). Il suffit de pratiquer des petites fontes peu profondes sur la surface de la pièce à traiter (incisions) pour garantir une pénétration uniforme du produit de préservation (Gouvernement Canada, 2013). Les procédés de préservation du bois les plus utilisés sont les procédés à pression dans lesquels le bois est immergé dans un autoclave rempli par la solution chimique appropriée et soumis à des pressions élevées. La pression joue le rôle de renforcement de l'agent de préservation pour qu'il soit absorbé au maximum. Il existe plusieurs types de procédés à pression : procédé à cellules pleines (Bethel), procédé à cellules pleines modifié, procédé à cellules vides, les procédés par pression oscillante et alternative et enfin les procédés à haute pression et à basse pression (Gouvernement Canada, 2013; Groenier et Lebow, 2006).

## 1.3 Procédé à cellules pleines

Le procédé à cellules pleines (Bethel) est le procédé le plus utilisé pour traiter le bois avec des agents de préservation hydrosolubles tel que l'ACC. Au début, le bois est soumis sous vide (70 kPa /20 po de mercure) pour retirer l'air et l'eau puis l'autoclave est rempli par la solution de préservation. Une pression de l'ordre de 1040 kPa est ensuite appliquée pour forcer la pénétration (Figure 1.1). Après un temps donné et lorsque la rétention atteint son maximum, la pression est relâchée et la solution est retirée de l'autoclave (Gouvernement Canada, 2013; Groenier et Lebow, 2006).

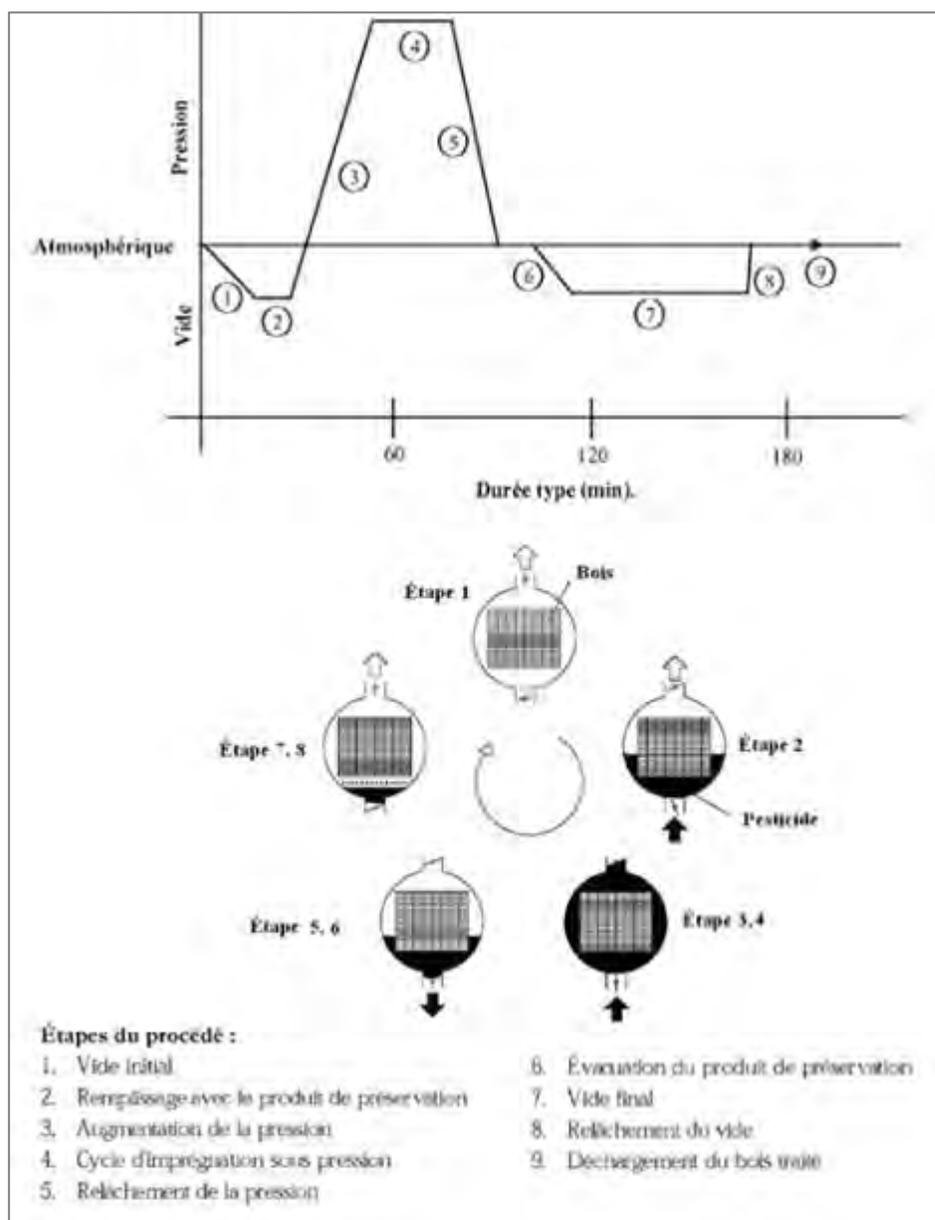


Figure 1.1 Principe du procédé d'impregnation sous pression à cellules pleines  
(Gouvernement Canada, 2013)

### 1.3.1 Procédé à cellules pleines modifié

Le procédé à cellules pleines modifié est fondamentalement le même que le procédé Bethel sauf qu'il utilise des niveaux inférieurs de vide initial (50 kPa/15 po de mercure) et un vide final plus prolongé (70 kPa/20 po de mercure). En effet, cette modification permet de réduire l'égouttement des produits chimiques à la fin du procédé. Au Canada, ce procédé est souvent utilisé pour traiter le bois avec les agents hydrosolubles (Gouvernement Canada, 2013; Groenier et Lebow, 2006).

### 1.3.2 Procédé à cellules vides

Le procédé à cellules vides est destiné au traitement du bois par les agents de préservation huileux telle que la créosote afin d'assurer une pénétration profonde avec une rétention relativement faible. Les procédés les plus utilisés sont les procédés Rueping et Lowry. Ils utilisent la force expansive de l'air comprimé (entre 172 et 689 kPa) pour retirer l'excès de l'agent de préservation absorbé pendant la période de pression (Groenier et Lebow, 2006). Le procédé Rueping est déclenché par l'application d'une pression initiale, ensuite l'introduction de la solution de préservation et enfin l'application d'une pression plus élevée jusqu'à l'atteinte de la rétention désirée (Figure 1.2). À ce stade, le bois est relâché (pas de pression) et la solution est retirée de la cellule de traitement. La chute de pression permet de retirer l'excès d'agent de préservation. Pour le procédé Lowry, la solution de préservation est administrée à la pression atmosphérique, ce qui engendre une rétention brute plus élevée (Gouvernement Canada, 2012; Groenier et Lebow, 2006).

### 1.3.3 Procédés à pression oscillante et alternative

Pour le procédé à pression oscillante, le bois humide (humidité supérieure à 50%) est traité dans un autoclave et soumis à des pulsations successives qui alternent des phases de pressions normales et des phases de surpression. Tandis que le procédé à pression

alternative soumet le bois (tel que l'épinette) à des pulsations qui alternent des phases de pressions normales et de dépression (Fortin, 1985).

#### 1.3.4 Procédé à très haute pression

Dans ce type de procédé, le bois est soumis à des pressions très élevées de l'ordre de 7000 kPa. En Australie, ce procédé est utilisé pour le traitement des essences de bois tel que l'eucalyptus (Fortin, 1985).

#### 1.3.5 Procédés à basse pression

Contrairement aux procédés déjà mentionnés, les pressions appliquées sont très faibles et ne dépassent pas les 202 kPa. Ce type de procédé est destiné au traitement du bois de menuiseries extérieures (Fortin, 1985).

À côté des procédés d'imprégnation par pression, il y a les procédés par trempage et diffusion qui sont caractérisés par leur faible coût. Les matériaux concernés par ce procédé sont les placages et le bois de construction notamment pour les essences réfractaires tel que l'épinette (Fortin, 1985).

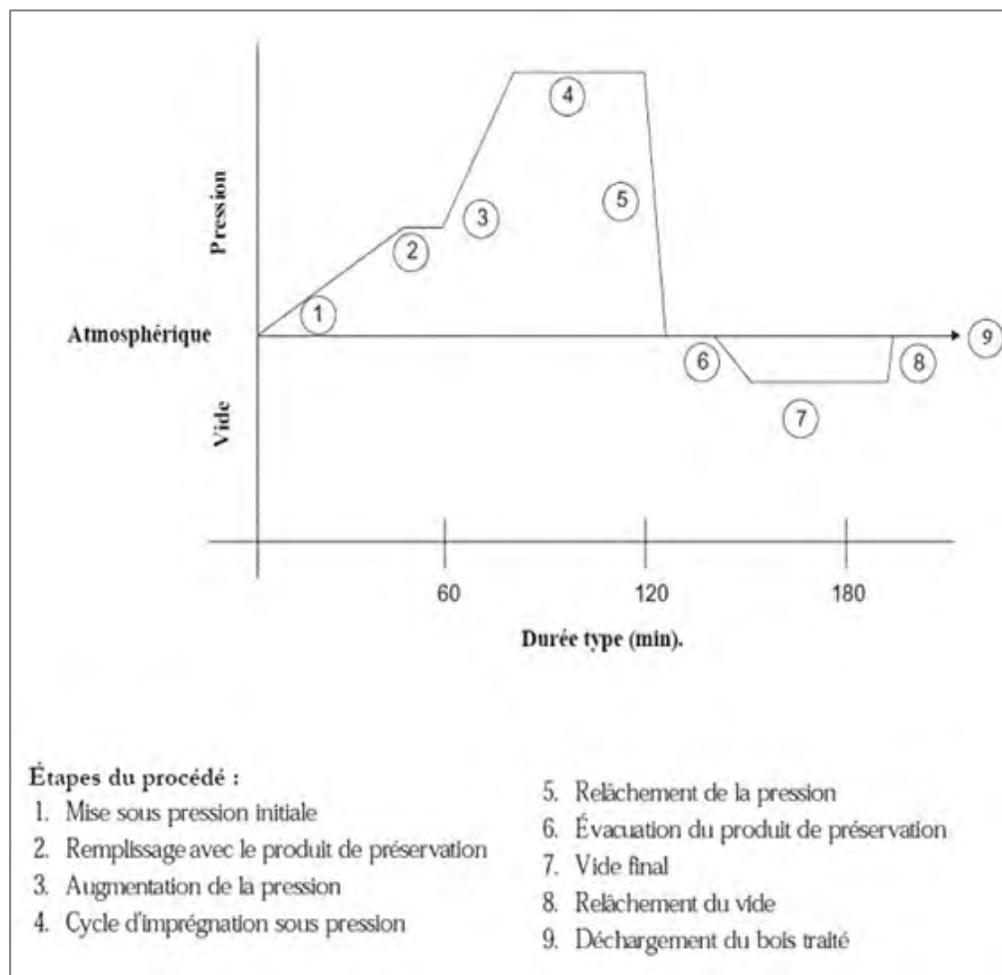


Figure 1.2 Principe du procédé d'imprégnation sous pression à cellules vides (Rüeping) (Gouvernement Canada, 2013)

#### 1.4 Paramètres de procédés de traitement du bois

Selon Pizzi (1983), trois paramètres sont déterminants pour la durabilité du bois traité à l'ACC à savoir la température de traitement, le pH et la concentration de la solution de préservation. La variation de ces paramètres entraîne une distribution différente des métaux entre la lignine et la cellulose du bois, ce qui assure la protection de ce dernier contre la pourriture brune, la pourriture blanche et molle (Pizzi, 1983).

Pizzi (1983) a mentionné que l'élévation de la température engendre une meilleure fixation des agents de préservation à base de Cr et cet effet a été déduit à partir de l'augmentation de la vitesse de réaction. Cependant, selon l'AWPA cette température ne doit pas dépasser les 49 °C pour l'ACC et 93 °C pour les solutions à base du bore telles que le CCB (Groenier et Lebow, 2006). Toutefois, la distribution du Cr, Cu et As est approximative entre la lignine et les hydrates de carbone. Par exemple, une distribution de 50:50 (lignine : hémicellulose) a été atteinte à 80 °C en quelques minutes, par contre cette distribution avait tendance à devenir 35:65 à 20 °C (Pizzi, 1983). Le pH et la concentration initiale ont un effet combiné sur la fixation de l'agent de préservation aux particules du bois. Pizzi (1983) a constaté qu'une concentration élevée de la solution de préservation et un pH bas accélère modérément la fixation de l'ACC sur la lignine (Pizzi, 1983). En fait, l'effet de la concentration est relié aux variations relatives des réactions du Cr avec les unités gaïacol de la lignine par rapport à sa réaction avec les hydrates de carbone. Il est important de noter que pour les résineux, une faible concentration d'ACC fixée sur la lignine contribue à la protection contre la pourriture molle, tandis qu'une forte concentration fixée sur les hydrates de carbone permet de protéger le bois contre la pourriture brune et blanche (Pizzi, 1983). Dans leur revue, Groenier et Lebow (2006) ont mentionné que la pression est aussi un facteur à prendre en considération lors de la préservation du bois. Selon le type du procédé et l'espèce du bois, la pression varie entre 345 et 1723 kPa. Dans certains cas, une pression élevée peut endommager le bois (Groenier et Lebow, 2006). Il s'ajoute aussi un autre facteur déterminant qui est le taux de rétention, ce dernier varie d'une espèce à une autre et même entre les différents composants de bois. Par exemple, les taux de rétention des agents de préservation sont plus élevés dans l'aubier que dans le bois de cœur. Selon Groenier et Lebow (2006), le duramen du Douglas, des pins de sud et des feuillus ont une structure cellulaire résistante au traitement. Néanmoins la pénétration est de l'ordre de 6 à 12 millimètres et même plus (Groenier et Lebow,

2006). Généralement, un traitement sous pression doit aboutir à une pénétration complète de l'agent de préservation dans l'aubier (Groenier et Lebow, 2006).

### 1.5 Comportement chimique de l'ACC dans le bois

La fixation des différents composés de produit de préservation tel que l'ACC est un procédé actif et complexe (Hayes *et al.*, 1994). Dans différents travaux de recherche, Pizzi a étudié la chimie de fixation des contaminants inorganiques sur le bois traité ce qui a permis de comprendre les réactions qui ont lieu à l'échelle moléculaire (Pizzi, 1981, 1982a, 1982b, 1982c, 1983). La lignine constitue le premier site de fixation des complexes de Cr, toutefois une augmentation de son pourcentage dans le bois améliore l'efficacité de traitement. Les bois résineux ayant une proportion élevée de lignine et de trachéides sont plus performants en termes de traitement de préservation (Hayes *et al.*, 1994). Pizzi (1982a) a étudié le comportement cinétique du système  $\text{Cr}^{6+}/\text{Cu}^{2+}$  dans sa réaction avec le bois. Il a mentionné qu'environ 20% du Cu est fixé aux unités gaïacol de la lignine sous forme de chromate de cuivre et celui non fixé forme des complexes avec la cellulose. La fixation du  $\text{CrO}_3$  sur les bio-polymères du bois peut être synthétisée comme étant une réaction d'absorption du Cr(VI) suivie par sa réduction en Cr(III). Des réactions du Cr(VI) avec les unités gaïacols de la lignine se déroulent simultanément (Pizzi, 1982a). La fixation du complexe  $\text{CrO}_3/\text{As}_2\text{O}_5$  sur les polymères du bois est divisée en trois zones comme dans le cas du  $\text{CrO}_3$ . Cependant, Pizzi (1982) a constaté que la durée de réaction du complexe Cr/As avec le glucose est beaucoup moins courte que la réaction du  $\text{CrO}_3$  et  $\text{CrO}_3/\text{CuSO}_4$  avec la lignine (Pizzi, 1982b). Selon Pizzi (1982b), l'As en solution favorise la réduction du Cr hexavalent en Cr trivalent par la formation de l'arséniate de Cr ( $\text{CrAsO}_4$ ).

## 1.6 Bois traité à l'ACC et impact écologique

Le bois traité à l'ACC est généralement utilisé dans les terrasses extérieures, les terrains de jeux, les clôtures et les poteaux du service public. L'ACC est un agent de préservation peu coûteux offrant au matériau une surface sèche et une bonne durabilité. Cependant, des soucis de toxicité ont entouré cet agent de préservation. Le risque environnemental réside dans le problème de lixiviation naturelle de l'As, du Cr et du Cu pour le bois traité en service ou déposé dans les sites d'enfouissement (Shalat *et al.*, 2006). Selon l'Agence de Réglementation de la Lutte Antiparasitaire de Santé du Canada (ARLA), le bois traité à l'ACC est interdit dans l'utilisation résidentielle depuis 2004 (ARLA, 2010). L'élément le plus problématique est l'As puisqu'il est cancérigène pour l'homme. L'exposition professionnelle prolongée même à faible dose, engendre des troubles neurologiques, des cancers de la peau, du foie, des reins et des systèmes respiratoires chez les travailleurs des usines de traitement du bois (CAREX, 2009; Environnement Canada, 1993). Et lorsqu'ils sont mis en contact avec le sol, les eaux souterraines et les eaux de surface, les composés d'As engendrent des effets nocifs sur l'écosystème et le biote prenant l'exemple des organismes aquatiques tels que les crustacés, les poissons et les algues qui bioaccumulent l'As rejeté dans l'environnement (Environnement Canada, 1993).

La transmission des métaux lourds dans l'environnement est gouvernée par le phénomène de lixiviation au fil du temps sous l'effet des précipitations en particulier. Ce phénomène peut être évalué par le test réglementaire «*Toxic Characteristic Leaching Procedure*» (TCLP) tiré de la méthode USEPA (United States Environmental Protection Agency) (USEPA, 1992). Un déchet est jugé non toxique si les concentrations d'As, Cr et Cu dans le lixiviat ne dépassent pas la limite tolérée et qui est égale à 5 mg/L pour chacun des métaux (Gouvernement du Québec, 2012). La lixiviation des métaux implique différents types de processus incluant la perte initiale en surface, les composés non fixés lors du traitement, la pénétration de l'eau à

l'intérieur du bois et l'hydrolyse ou la dissolution des complexes fixés (Cooper, 1994). De nombreuses études s'inscrivent dans ce contexte et qui ont mis en évidence le processus de lixiviation des métaux à partir du bois traité pendant sa durée de vie. Kennedy et Collins (2001) ont constaté que 5% des échantillons de bois traité à l'ACC neuf cèdent leurs métaux en une année (Kennedy et Collins, 2001). Cette perte a été observée également dans les travaux de Cole *et al.* (2014) qui ont signalé que les poteaux récemment traités à l'ACC présentent une lixiviation très accentuée du Cu pendant la première année. Mais le Cr a lixivié plus que l'As et le Cu quatre ans plus tard (Coles *et al.*, 2014). Les travaux de Shibata *et al.*, (2007) ont défini des pourcentages de perte élevés pour une période de trois ans : 13% d'As et 1,4% du Cr. En effet, 94% d'As lixivié ont été acheminés par les ruissellements pour se retrouver dans le sol (Shibata *et al.*, 2007). Dans la littérature, il a été prouvé que l'As est l'élément le plus mobile, alors que le Cu et le Cr sont généralement immobilisés dans les 15 premiers cm du sol. En dessous des patios en bois traité, Chirenje *et al.* (2003) ont trouvé des teneurs d'As qui dépassent les 23 mg/kg de sol (Chirenje *et al.*, 2003). Et à proximité des poteaux traités, Cooper *et al.* (1997) ont mesuré 500, 200 et 1000 mg/kg d'As, de Cr et de Cu, respectivement (Cooper *et al.*, 1997). Des teneurs approximatives ont été mesurées dans le sol par Stilwell et Gorny (1997) : 350 mg/kg d'As, 150 mg/kg de Cr et 350 à 500 mg/kg de Cu (Stilwell et Gorny, 1997). Mercer et Frostick (2012) ont mentionné que les taux de lixiviation des trois métaux (As, Cr et Cu) dépassent deux à trois fois les seuils réglementaires (5 mg/L) pour un bois traité altéré et ait été en service pendant 15 ans. Ces résultats sont conformes avec ceux de Coudert (2013) qui a analysé le comportement de lixiviation des poteaux traités à l'ACC de différents âges. Dans les effluents issus des tests TCLP, Coudert (2013) a mesuré des concentrations en As, Cr et Cu variant respectivement entre 3,98 et 19,8 mg/L d'As, entre 0,37 et 7,96 mg/L de Cr et entre 7,7 et 30,3 mg/L de Cu.

En résumé, le bois traité à l'ACC en service peut toucher les différents maillons de l'écosystème. L'utilisation de ce matériau écotoxique devient de plus en plus

inquiétante et des précautions de sécurité devraient être prises pour palier au déséquilibre écosystémique.

#### 1.6.1 Cadre normatif du Québec pour l'incinération du bois traité

Au Québec, les émissions gazeuses sont légiférées selon le règlement sur l'assainissement de l'atmosphère (RAA) (c.Q-2, r.4.1) car la libération des particules fines, du monoxyde de carbone et des métaux lourds constitue un véritable risque pour la santé humaine (Brassard, 2012; MDDELCC, 2017). Le MDDEP, a émis également des lignes directives pour la gestion du bois traité. La valeur limite des émissions des particules est de l'ordre de  $100 \text{ mg/m}^3 \text{ R}$  pour les appareils de combustion classiques (R représente les conditions de références qui se rapportent à une température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et à une pression de  $101,3 \text{ kPa}$ ). Pour les nouveaux équipements d'incinération de biomasse, la valeur limite est égale à  $70 \text{ mg/m}^3 \text{ R}$ . Pour tout type de bois traité avec des agents de préservation tels que la créosote et le PCP, la quantité de monoxyde de carbone ne doit pas dépasser  $114 \text{ mg/m}^3 \text{ R}$  dans le cas des appareils de combustion classiques et  $70 \text{ mg/m}^3 \text{ R}$  pour les nouveaux équipements (MDDELCC, 2017; MDDEP, 2011a). Le bois traité à l'ACC pose une grande problématique lors de son incinération puisqu'il contient de l'As, du Cu et de Cr, les valeurs limites des émissions dans l'atmosphère sont les suivantes (MDDELCC, 2017) : As:  $0,003 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \text{ R}$ , Cr:  $0,004 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \text{ R}$ , Cu :  $2,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \text{ R}$ .

#### 1.7 Volumes des déchets de bois traité

Le volume de production du bois traité a été multiplié par 4 pendant une décennie (entre 1980 et 1990) (McQueen et Stevens, 1998). Et lors de ces dernières années, un grand volume de ce bois traité a commencé à être rejeté dans les sites d'enfouissement d'où l'accumulation de la biomasse contaminée n'a cessé de croître (Jambeck *et al.*, 2007; McQueen et Stevens, 1998). En effet, 2,5 % de la production annuelle de bois traité

demeure des déchets dangereux sachant qu'il y a une augmentation de 20% des volumes produits tous les cinq ans. Ces données ont mené à estimer un volume de déchet de bois traité aux environs de 18 millions m<sup>3</sup> d'ici 2020 (Cooper, 2003). Cette situation est devenue préoccupante partout dans le monde et les règlements gouvernementaux sont devenus de plus en plus stricts, ce qui oblige les intervenants à trouver des solutions fiables pour la gestion de cette biomasse en fin de cycle de vie. Les méthodes conventionnelles de gestion du bois traité sont l'enfouissement et l'incinération (MDDEP, 2011b). Toutefois, la politique québécoise (2011-2015) encourage la réutilisation, le recyclage, la valorisation des déchets et la recherche pour tester des méthodes de remédiation (MDDEP 2012b, 2012c). En effet, l'augmentation des volumes, le caractère lixiviable et toxique, le durcissement des réglementations concernant l'incinération ou l'enfouissement du bois traité sont autant de facteurs qui motivent le développement de nouveaux modes de gestion tels que la décontamination et la valorisation (Coudert, 2013).

## 1.8 Voies de décontamination du bois traité

Le traitement du bois par des produits de préservation a réussi à réduire l'exploitation forestière, mais les risques qu'impose l'utilisation de ces produits ont rapidement été mis à jour. Dans cette partie, les divers traitements de décontamination du bois traité à l'ACC vont être exposés.

### 1.8.1 Décontamination physique : Électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de décontamination basé sur l'utilisation d'un courant continu. La cellule de décontamination est constituée d'un compartiment central où est placé l'échantillon de bois à décontaminer borné par une membrane cationique d'un côté et une autre anionique de l'autre côté. La séparation des métaux est effectuée grâce au champ électrique qui assure le transfert sélectif des cations et des anions (Coudert,

2013). Ribeiro *et al.* (2000) ont appliqué ce procédé électrodialytique pour éliminer l'As, le Cu, et le Cr des sciures du bois de *Pinus pinaster*. Pour une expérience utilisant l'acide oxalique comme étant un agent éclaircisseur pour le bois, à 2,5% pendant 30 jours, ils ont pu éliminer 93% de Cu, 95% de Cr et 99% d'As.

Christensen *et al.* (2006) ont constaté que l'utilisation d'unités de collecte et le trempage du bois dans des solutions d'acide phosphorique, suivie d'acides oxaliques aboutissent à de meilleurs rendements de solubilisation des contaminants. La taille des particules de bois avait aussi une grande influence sur le taux d'élimination de l'ACC. La concentration de Cu solubilisé a été de l'ordre de  $127 \pm 12$  ppm dans la fraction fine ( $< 2$  cm), de  $368 \pm 67$  ppm dans la fraction moyenne (2 - 4 cm) et de  $515 \pm 176$  ppm dans la fraction grossière ( $> 4$  cm). Pour une distance électrode-électrode de 60 cm, il a été possible d'extraire 87% de Cu, 81% de Cr et plus que 95% d'As. L'augmentation de la distance de électrode-électrode (150 cm) a entraîné la diminution du pourcentage d'extraction du Cr et du Cu (Christensen *et al.*, 2006). Selon les constatations de Christensen *et al.* (2006) l'extraction de l'As par électrodialyse est plus importante que celle du Cu et du Cr. Ces résultats étaient intéressants vu que l'As est l'élément chimique le plus nocif pour l'environnement (Environnement Canada, 1993). Cependant, les coûts de traitement du bois par électrolyse incluant les coûts de courant électrique et les solvants chimiques rendent très coûteuse l'application de ce procédé de décontamination du bois à plus grande échelle (Janin, 2009).

### 1.8.2 Décontamination chimique

La décontamination chimique consiste à solubiliser les métaux en utilisant des agents complexants (l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), l'acide éthylène-diamine- N, N'-disuccinique (EDDS), l'acide nitrilotriacétique (NTA), la chitine et la chitosane), des acides organiques (acide citrique, oxalique, oléique), des acides inorganiques (acide sulfurique :  $H_2SO_4$ , acide phosphorique :  $H_3PO_4$ ) ou des agents

oxydants (peroxyde d'hydrogène :  $H_2O_2$ , sodium hypochlorite :  $NaOCl$ ) (Coudert, 2013).

L'EDTA a été largement utilisé pour la décontamination du bois traité et a abouti à des résultats intéressants surtout pour la complexation du Cu sur ses groupements amines et carboxyliques (Kartal et Kose, 2003). Les travaux de Kakitani *et al.* (2006), ont montré que le Cr est soluble dans un milieu acide et non pas dans un milieu oxydant (Kakitani *et al.*, 2006). La nature du solvant employé influence fortement le taux d'extraction des métaux (Sierra-Alvarez, 2009). Pour le bois traité à l'ACC, Janin *et al.* (2009), ont testé l'efficacité de différents solvants à savoir l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), ce qui a abouti à des pourcentages d'extraction d'As, de Cr et de Cu égaux à 67%, 48% et 100%, respectivement. Ces résultats étaient comparables à ceux obtenus avec un agent oxydant ( $H_2O_2$ ) (71% d'As, 57% et 82% de Cr). L'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) quant à lui, a permis d'enlever 31% d'As, 11% de Cr et 92% de Cu. Ces auteurs ont également testé la lixiviation chimique en présence de l'acide oxalique ou de l'agent complexant l'EDTA. Les pourcentages d'extraction d'As, de Cr et de Cu étaient très différents soient de 79%, 61% et 49% et 19%, 3,5% et 99%, respectivement. Il s'est avéré que l'acide sulfurique était le meilleur réactif de lixiviation de point de vue efficacité et coût (Janin *et al.*, 2009). La lixiviation chimique acide à l'échelle pilote est aussi applicable, mais est toujours connue comme étant une technique dispendieuse.

### 1.8.3 Décontamination biologique : Bioremédiation

La décontamination biologique a été largement utilisée pour extraire les métaux initialement présents dans le bois traité (Chang *et al.*, 2012; Kartal *et al.*, 2004; Kartal *et al.*, 2004; Sierra-Alvarez, 2007). Elle consiste à utiliser des cultures bactériennes et des champignons pour rendre les métaux lourds sous forme des éléments métalliques solubles. En produisant de l'acide oxalique, les champignons favorisent la solubilisation de ces contaminants inorganiques (Kartal *et al.*, 2006; Sierra-Alvarez,

2007). L'importance de ce procédé de décontamination biologique réside dans son faible coût par rapport aux procédés chimiques et de son efficacité vis-à-vis des contaminants (Kartal et Kose, 2003). D'autres travaux ont essayé de combiner la dégradation biologique avec la remédiation chimique. Sierra-Alvarez (2009) a pu extraire 80% de Cu, de Cr et d'As via une fermentation par le champignon *Antrodia vaillantii* pendant 28 jours en présence de l'acide citrique (Sierra-Alvarez, 2009).

Il est à noter que la décontamination biologique génère des boues fortement concentrées en métaux, ce qui suggère davantage des pistes pour leur gestion (Janin, 2009).

#### 1.8.4 Décontamination thermochimique : Pyrolyse

##### 1.8.4.1 Généralités sur le procédé de pyrolyse

Parmi les procédés de traitement thermique, la pyrolyse de la biomasse est une décomposition thermique dans une atmosphère inerte et qui aboutit à la formation du biochar, de l'huile pyrolytique et des gaz incondensables tels que le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'hydrogène (H<sub>2</sub>), etc. (Kan *et al.*, 2016). Les rendements massiques de chacun des produits de pyrolyse dépendent de la température imposée lors de la pyrolyse ainsi que du temps de séjour. Le mécanisme primaire de la pyrolyse est constitué par les réactions de dépolymérisation qui donnent des composés volatils condensables et les réactions de fragmentation qui conduisent à la formation des gaz incondensables et d'une diversité de composés organiques (Blanco López *et al.*, 2002; Collard et Blin, 2014; Jakab *et al.*, 1995; Van de Velden *et al.*, 2010). Sous l'effet de la température dans le réacteur, les composés volatils demeurent non stables et peuvent subir des réactions secondaires tels que le craquage ou la recombinaison qui présentent en effet la conversion secondaire (Morf *et al.*, 2002; Van de Velden *et al.*, 2010; Wei *et al.*, 2006). Une réaction de craquage aboutit à la rupture des liaisons chimiques des composés volatils et, par conséquent, la formation de

molécules à plus faible poids moléculaire (Collard et Blin, 2014; Evans et Milne, 1987; Neves *et al.*, 2011).

De nos jours, deux procédés de pyrolyse ont été développés: i) la pyrolyse lente domine à des températures allant de 350 °C jusqu'à 700 °C. Il s'agit de réactions endothermiques admettant la combustion lente du biochar. La vitesse de chauffage est souvent de l'ordre de 5 à 7 °C/min et un temps de séjour variant de 20 à 60 minutes (Goyal *et al.*, 2008; Shaaban *et al.*, 2014; Shafizadeh, 1984; Williams et Besler, 1996; Yorgun et Yildiz, 2015). Une pyrolyse lente favorise la formation du biochar aux dépens de la phase liquide et gazeuse (Goyal *et al.*, 2008); ii) la pyrolyse rapide quant à elle, est raccordée à des températures modérées (450-650 °C), un temps de séjour ne dépassant pas une seconde et une vitesse de chauffe de l'ordre de 300 à 800 °C/min (Bridgwater, 2012; Trubetskaya *et al.*, 2016). Ce type de décomposition thermique est gouverné par une série de réactions exothermiques favorisant la production de la phase liquide (Bridgwater, 2012; Goyal *et al.*, 2008; Mermoud, 2006).

#### 1.8.4.2 Influence des paramètres de pyrolyse

Les conditions opératoires telles que le temps de séjour, la température et la vitesse de chauffage affectent la composition chimique et les proportions des produits pyrolytiques. Il y a également d'autres facteurs tels que le type de biomasse et la granulométrie (Fahmi *et al.*, 2007). Les proportions de la lignine et l'hémicellulose varient d'une biomasse à une autre. Akhtar et Amin (2012) ont constaté que la cellulose et l'hémicellulose contribuent à la production de la bio-huile tandis que la lignine favorise la production de biochar (Akhtar et Saidina Amin, 2012). La vitesse de chauffage est également un facteur caractéristique dans la conversion thermique et détermine le type de pyrolyse (lente, rapide). Une vitesse élevée favorise la fragmentation rapide de la biomasse d'où l'augmentation du rendement en huile pyrolytique (Akhtar et Saidina Amin, 2012; Kan *et al.*, 2016). Selon Salehi *et al.*

(2009), la production d'huile pyrolytique a augmenté de 8% pour une vitesse de chauffage élevée de l'ordre de 500 à 700 °C/min à 500 °C (Salehi *et al.*, 2009).

Pour le temps de résidence dans la vapeur, il a été démontré qu'un temps de séjour plus court favorise la production de biohuile grâce à l'élimination rapide des vapeurs organiques du réacteur, ce qui minimise les réactions secondaires (Goyal *et al.*, 2008; Kan *et al.*, 2016; Pan et Richards, 1989). Par exemple, dans une étude réalisée sur le bois traité à l'ACC, Fu *et al.* (2007) ont mentionné que le rendement en biochar a passé de 30 à 46% pour un temps de séjour allant de 30 à 60 minutes et le rendement en biohuile a passé de 6 à 11% lors d'une pyrolyse à 300 °C.

À tous ces facteurs s'ajoute la température qui a une influence significative sur les proportions et les propriétés des produits pyrolytiques (Horne et Williams, 1996; Kan *et al.*, 2016). Généralement, entre 400 et 550 °C, les rendements de biohuile sont maximaux puis diminuent en augmentant la température. Au-delà de 600 °C, la fraction gazeuse devient majoritaire à cause des réactions de craquage secondaire qui deviennent dominantes (Kan *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2007). Selon Botomé *et al.* (2017), la pyrolyse du bois traité à l'ACC à 700 °C a abouti à des rendements de 24%, 43% et 32% en biochar, biohuile et gaz, respectivement. Dans une autre étude, la pyrolyse du pin traité à l'ACC a donné des rendements de 30%, 57% et 4% en biochar, biohuile et gaz, respectivement pour une température égale à 350 °C (Fu *et al.*, 2008). Durant la pyrolyse, les phénomènes de transfert de chaleur dépendent de la taille des particules du bois (Larfeldt *et al.*, 2000). Plusieurs travaux de recherche ont eu recours à l'étude de l'influence de la taille des particules sur le mécanisme de pyrolyse (Larfeldt *et al.*, 2000; Peters et Bruch, 2003; Sadhukhan *et al.*, 2008; Seebauer *et al.*, 1997; Şensöz *et al.*, 2000; Shen *et al.*, 2009). Sadhukhan *et al.* (2008) ont constaté que le temps de pyrolyse augmente avec la taille des particules (Sadhukhan *et al.*, 2008). En outre, plus la taille est importante, plus les gradients de température sont élevés, ce qui mène à la maximisation du rendement en biochar aux dépens de celui des gaz. Pour une pyrolyse

à 500 °C, Shen *et al.* (2009) ont constaté que le rendement en biochar est passé de 33 à 90% lorsque la taille des particules a augmenté de 0,3 à plus de 3 mm (Shen *et al.*, 2009). Les travaux de Şensöz *et al.* (2000) ont montré qu'une taille de particule inférieure à 2 mm n'a pas un effet marquant sur le rendement des produits de pyrolyse. Mais, selon leurs résultats, plus la taille est petite plus le rendement en biochar est élevé par rapport à celui de l'huile pyrolytique (Şensöz *et al.*, 2000). Dans le cas du bois traité à l'ACC, la taille des particules a une forte influence sur la rétention de l'As et du Cr dans le résidu solide (biochar). Les grosses particules (9,5 cm de longueur) ont une forte résistance au transfert de masse pour la libération d'As et de Cr et donc elles ont entraîné une rétention plus élevée des deux métaux (Cuypers et Helsen, 2011). Plusieurs travaux antérieurs ont eu recours à l'étude de la pyrolyse lente du bois imprégné par les métaux afin de comprendre le comportement de la biomasse et définir les pistes de valorisation possibles des sous-produits. Toutes les études ont confirmé que les sels inorganiques jouent le rôle de catalyseur dans les réactions de pyrolyse ce qui conduit à l'augmentation du rendement en biochar (Botomé *et al.*, 2017; Cuypers et Helsen, 2011; Fu *et al.*, 2008; Giudicianni *et al.*, 2017; Helsen *et al.*, 1999; Kakitani *et al.*, 2004; Kinata *et al.*, 2012). La pyrolyse de bois traité est un processus complexe à cause de l'interaction entre les métaux et les polymères du bois. Cependant, une attention particulière est accordée pour contrôler la libération des composés inorganiques volatils pendant la pyrolyse (Cuypers et Helsen, 2011). Le Tableau 1.2 résume les résultats des différentes études de pyrolyse du bois imprégné.

## 1.9 Émissions gazeuses pyrolytiques

### 1.9.1 Émissions des gaz organiques du bois non traité

Le choix de la technologie de traitement thermique du bois est déterminant pour garantir une transformation efficace et sécuritaire. Plusieurs travaux ont essayé d'améliorer l'efficacité du processus de pyrolyse pour faire face au problème des émissions toxiques. Les mécanismes réactionnels de transformation des constituants

du bois sont assez complexes (Deglise, 1982; Gu *et al.*, 2013; Mezerette et Girard, 1991; Villeneuve et Vergnet, 1988).

La pollution relative à la pyrolyse du bois peut être liée à la poussière et les particules en suspension, les gaz incondensables tels que le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et les hydrocarbures tels que le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, le propène et les composés organiques condensables (les hydrocarbures linéaires saturés et insaturés, les composés organiques polycycliques, les cétones, les composés phénoliques et les composés organiques azotés) (Villeneuve et Vergnet, 1988).

Dans une étude portant sur le bois de peuplier non traité, Gu *et al.* (2013) avaient comme objectif l'étude de la performance de la pyrolyse par deux méthodes différentes : l'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et un pyrolyseur couplé à une chromatographie gazeuse et une spectroscopie de masse (GC-MS). Cette étude comparative a permis d'évaluer les composés volatils issus de la décomposition de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. À une vitesse de chauffage de l'ordre de 20 °C/min et une température égale à 300 °C, ils ont détecté quelques composés volatils tels que le H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et CO. Ces produits ont continué à augmenter au-dessus de 300 °C et de nouveaux composés volatils ont été émis (composés phénoliques et alcooliques). La deuxième méthode d'évaluation des gaz (Pyrolyseur-GC-MS) a permis d'identifier plus de 100 composés : 40% de carbonyles, 26% de furanes, 16% de phénols. Ils ont conclu que cette méthode fournit plus d'informations sur les émissions afin de comprendre le mécanisme de pyrolyse (Gu *et al.*, 2013).

Tableau 1.2 Paramètres de pyrolyse du bois traité et rendements en biochar

Éléments de traitement	Paramètres de pyrolyse	Rendement en biochar (%)	Références
Cd, Cu, Pb et Zn	379 °C	38	(Giudicianni <i>et al.</i> , 2017)
CrO <sub>3</sub>	350 °C/30 min	52	(Fu <i>et al.</i> , 2008)
CuSO <sub>3</sub>		25	
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		26	
CrO <sub>3</sub> +CuSO <sub>4</sub>		45	
As+Cr+Cu	300 °C/30 min	50	(Kakitani <i>et al.</i> , 2004)
	350 °C/30 min	39	
	400 °C/30 min	35	
As+Cr+Cu	350 °C/20 min	44	(Helsen <i>et al.</i> , 1999)
	400 °C/30 min	39	
As+Cr+Cu	350 °C/20 min	44	(Cuypers et Helsen, 2011)
As+Cr+Cu	350 °C/30 min	38	(Kinata <i>et al.</i> , 2012)
As+Cr+Cu	700 °C	24	(Botomé <i>et al.</i> , 2017)

### 1.9.2 Émissions des gaz inorganiques

L'étude de comportement thermique du bois traité à l'ACC doit être menée d'une manière différente en mettant un accent particulier sur la volatilisation des métaux d'où la nécessité d'une analyse préalable de la matière première permettant de bien maîtriser la pyrolyse (Kercher et Nagle, 2001). Tous les systèmes conventionnels de pyrolyse

opèrent le bois traité à basse température pour éviter la libération des vapeurs métalliques constituées notamment par l'As(III). Selon plusieurs études antérieures, le pourcentage d'As volatilisé est souvent entre 8% et 95%, dépendant d'un ensemble de facteurs tels que les paramètres du traitement thermique et le type du procédé d'imprégnation (Dobbs et Grant, 1978; Hata *et al.*, 2003; Helsen et Van den Bulck, 2003; Syrjanen et Kangas, 2001). Plusieurs études ont eu comme objectif la détermination de la température de volatilisation des composés problématiques d'As (Bolz, 1973; Cuypers et Helsen, 2011; Helsen *et al.*, 2004; Kercher et Nagle, 2001). Bolz (1973) a été parmi les premiers à s'intéresser au suivi de la libération d'As, de Cr et de Cu pendant la pyrolyse du bois pour déterminer les couples temps/températures caractéristiques. À 400 °C pendant 10 minutes, la libération de Cr et de Cu est négligeable. Au-delà de cette température, le Cu se volatilise plus que le composé Cr. Mais pour l'As, la libération commence même avant d'atteindre la température 400 °C et elle est de l'ordre de 10%. Ce pourcentage devient le double si le temps est prolongé jusqu'à 20 minutes. La volatilisation des espèces d'As à une plage de température de 300 à 400 °C est expliquée par la sublimation du trioxyde d'arsenic à 315 °C (Bolz, 1973). Des expériences menées avec un As(V) pur ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) prouvent que sa réduction en trioxyde d'As ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) ne prend pas place à des températures inférieures à 500 °C. Par contre, l' $\text{As}_2\text{O}_3$  pur se volatilise même à des températures de l'ordre de 200 °C en raison de sa forte pression de vapeur. En comparant ces résultats avec celles des expériences menées sur le bois traité avec l'ACC, Helsen *et al.* (2004) ont conclu que les polymères du bois et les vapeurs de pyrolyse forment un environnement réducteur qui influence d'une façon significative le comportement des oxydes d'As (Helsen *et al.*, 2004). Les travaux de Kercher et Nagle (2001), ont montré que pour un mélange de sciures de bois et d' $\text{As}_2\text{O}_5$ , l'As reste stable jusqu'à une température de l'ordre de 250 °C. Au-delà de cette température, ils ont signalé une perte significative de ce composé inorganique. D'après leurs résultats, la stabilité d'As jusqu'à 400 °C est probablement expliquée par la formation des hydrates dans le cas d'une pyrolyse inerte

(Kercher et Nagle, 2001). Hata *et al.* (2003) ont étudié la distribution et la microstructure de l'ACC dans les résidus de pyrolyse afin d'optimiser la capture de ces composés inorganique d'une façon fiable. En se basant sur les données de l'analyse XRF (fluorescence X), ils ont mentionné que 20% de l'As a été déjà libéré avant d'atteindre 300 °C. Cela peut être expliqué par la volatilisation du composé d'As qui n'avait pas réagi (Hata *et al.*, 2003). Par conséquent, ils ont conclu qu'il y a deux types de libération d'As lors de la pyrolyse : i) une libération causée par l'As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> existant dans le bois traité à l'ACC et n'ayant pas réagi et qui semble être libéré à 150 °C ou à 200 °C, ii) l'autre est expliquée par l'As qui a réagi (Cr<sub>2</sub>As<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) et qui est libéré au-delà de 300 °C (Hata *et al.*, 2003b).

Les autres métaux ne sont pas aussi problématiques que l'As. Par exemple, l'oxyde de cuivre (CuO) ne se volatilise qu'à 775 °C dans une atmosphère d'azote et lorsqu'il est en interaction avec le bois, il se réduit à partir de la température de 305 °C. Pour l'oxyde de Cr, il n'y a pas de réaction significative dans une atmosphère inerte (Helsen *et al.*, 2004). D'autre part, la spéciation des composés inorganiques est influencée par la présence du glucose du bois et ses produits de décomposition. L'accélération de la décomposition sous l'effet du glucose est une combinaison de trois effets : l'accélération réciproque de la décomposition, les réactions d'oxydoréduction et la décomposition des esters d'arséniates. Les résultats des différentes études mènent à une conclusion très importante : « *dans le cas du bois traité à l'ACC, il est impossible de parler du zéro arsenic après une pyrolyse. Cela est inévitable dans un environnement réducteur* » (Helsen *et al.*, 2004).

### 1.9.3 Méthodes d'échantillonnage des vapeurs métalliques

La pyrolyse du bois traité à l'ACC doit être accompagnée d'un système de récupération des gaz qui permet la mesure directe des quantités totales de métaux émis. Dans une

large revue de littérature, différentes techniques d'échantillonnage d'arsenic ont été exposées (Cornfield *et al.*, 1993; Hirata *et al.*, 1992; Lindroos, 1999; McMahon *et al.*, 1986a; Wauters, 1998). Certaines techniques sont jugées efficaces puisqu'elles réussissent à quantifier tous les gaz émis. Helsen *et al.* (2003) ont mentionné que les méthodes physiques semblent être intéressantes puisque l'oxyde d'As est fortement absorbé sur les surfaces particulières. Les agents tensioactifs tels que le biochar actif et le gel de silice absorbent efficacement les vapeurs métalliques. D'autres parts, les techniques de collecte basées sur l'utilisation des filtres à membrane d'ester de cellulose ont donné des résultats satisfaisants. La combinaison du filtre et des imprégnés d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium sont également efficaces et l'estimation des teneurs d'As est effectuée suite à l'analyse des solutions d'absorption (Helsen *et al.*, 2003). Il n'y a pas de procédures internationales standards pour l'analyse des émissions des composés d'As, mais il existe des normes telles que les normes VDI 3868 et NIOSH 7901 (Helsen *et al.*, 2003). La norme NIOSH 7901 est la méthode d'échantillonnage la plus robuste de point de vue efficacité et simplicité. Le montage est composé d'un filtre à membrane d'ester de cellulose ayant une porosité de l'ordre de 0,8 mm. Un imprégné d'acide nitrique doit être monté en aval du filtre pour recueillir le reste des gaz dans le train d'échantillonnage. À la fin de l'expérience, ce filtre doit être mis dans une solution de destruction d'acide pour pouvoir l'analyser par spectroscopie d'émission atomique à plasma couplé inductivement (ICP-MS).

Selon cette méthode d'échantillonnage des gaz, Helsen *et al.* (2003) ont mesuré la concentration de l'As total dans les filtres et les imprégnés d'acide nitrique suite à une pyrolyse du bois traité à 350 °C pendant 20 minutes. Pour trois expériences, la concentration de l'As dans le filtre a varié de 220 à 500 µg/g de bois et celle dans l'imprégnateur a varié de 710 à 900 µg/g. Ces concentrations élevées confirment que le prototype de pyrolyse du bois traité à l'ACC doit être relié à un système d'échantillonnage des gaz pour éviter leur dispersion dans l'atmosphère (Helsen *et al.*, 2003).

### 1.10 Stabilisation-solidification des déchets contaminés

L'élimination finale des déchets dangereux et radioactifs pose souvent des problèmes en raison de plusieurs considérations techniques, réglementaires et politiques. Depuis des décennies, les technologies de stabilisation/solidification (S/S) ont été fréquemment utilisées comme étant une option technique fiable et surtout rentable. Une grande variété de déchets est concernée par cette technologie notamment les liquides, les boues, les sols contaminés, et les cendres volantes (ASTM STP 1033, 1996; MDDEP, 2011b). Aux États-Unis et au Canada, le procédé de S/S est largement utilisé pour le réaménagement des sites contaminés (US EPA, 2007). Au Québec, toute matière résiduelle dangereuse (MRD) ou tous sols contaminés par les métaux classés comme MRD sont traités par S/S avant enfouissement (MDDEP, 2011b). La stabilisation consiste à convertir les contaminants résiduels en une forme chimiquement plus stable et plus résistante à la lixiviation contribuant à leur immobilisation. Spécifiquement, les processus de stabilisation admettent une certaine forme de solidification physique avec des liants organiques ou inorganiques pour obtenir une matrice solide et inerte (MDDEP, 2011b). Cette solidification transforme le déchet en une masse homogène, résistante et par conséquent écologiquement acceptable (ASTM STP 1033, 1996). Pour piéger (immobiliser) des espèces chimiques dans une matrice solide, il existe plusieurs procédés (MDDEP, 2011b): i) la matière résiduelle est mélangée avec un liant hydraulique tel que le ciment Portland, les cendres volantes, les poussières de cimenteries ou les fumées de silice à froid (20 °C) ; ii) la matière résiduelle ou le sol contaminé est encapsulé dans une matrice de polymère à froid (20 °C) ; iii) la matière résiduelle ou le sol contaminé est encapsulé (solidifié) dans du béton bitumineux à 50 °C ; iv) la matière résiduelle est incorporée dans une matrice amorphe de verre à une haute température (1500 °C).

Dans le cas où la solidification est assurée par le ciment Portland type I, les travaux de Büchler *et al.* (1996) ont montré que la nature chimique des composés d'As est un

facteur déterminant pour la lixiviation. Pour différents composés d'As solidifiés dans les mêmes conditions, la lixiviation de l'As après 28 jours de traitement a varié de 510 mg/L pour l'acide arsénique à 1,7 mg/L pour l'arséniate de sodium. En effet, ces composés affectent le degré d'hydratation du ciment ce qui recommande une bonne connaissance des espèces mises en jeu notamment leur spéciation (Büchler *et al.*, 1996). Dans une autre étude, Yliniemi *et al.* (2015) ont appliqué le procédé de S/S sur des cendres volantes de combustible provenant d'une chaudière à lit fluidisé. Ces déchets ont été activés aux alcalis et granulés avec une solution de silicate de sodium afin d'immobiliser les métaux lourds présents. Les résultats ont montré que la lixiviation de l'As, de Cr et de Cu été inférieure à 0,75, 1 et 0,2, respectivement. Leurs résultats de lixiviation suggèrent que le mécanisme d'immobilisation dépend de la rétention chimique plutôt que de la rétention physique, ou de la précipitation sous forme d'hydroxydes (Yliniemi *et al.*, 2015). Les travaux de Wang *et al.* (2015) ont porté sur la S/S des sols contaminés par les métaux lourds en utilisant différents liants y compris le ciment Portland, l'oxyde de magnésium (MgO) et la zéolite (un cristal). La lixiviation des métaux lourds (Plomb, Zinc, Arsenic, Chrome, Cuivre et Nickel) était comprise entre 0,002 et 0,225 mg/L (Wang *et al.*, 2015). Comme déjà mentionné, le procédé S/S a été largement utilisé pour les déchets industriels et les sols contaminés.

Cependant, aucune étude n'a eu recours à l'encapsulation du biochar obtenu par la pyrolyse du bois traité à l'ACC. Le recours à cette option de gestion peut être une solution adéquate pour immobiliser les métaux dans la biomasse résiduelle. En effet, cette immobilisation peut sécuriser l'élimination des matières résiduelles par enfouissement (MDDEP, 2011b).

## CHAPITRE II

### MATÉRIEL ET MÉTHODES

#### 2.1 Objectifs et hypothèses

L'objectif général de ce projet de recherche est d'étudier à l'échelle laboratoire l'impact de la pyrolyse sur la mobilité des contaminants et son potentiel d'utilisation comme technique de valorisation du bois traité à l'ACC. Plus spécifiquement, ce projet aura pour objectifs de :

- Déterminer les concentrations de différents contaminants (arsenic, chrome et cuivre) dans le bois traité à l'étude;
- Évaluer la toxicité du bois traité à l'ACC avant la pyrolyse;
- Étudier l'effet de la température de pyrolyse ainsi que de la granulométrie du bois sur le rendement en biochar;
- Caractériser des biochars obtenus par pyrolyse en déterminant le taux de rétention des métaux (As, Cr, Cu) dans ceux-ci;
- Étudier la susceptibilité à la lixiviation de l'As, le Cr et le Cu dans les biochars obtenus par pyrolyse du bois traité à l'ACC;
- Évaluer la stabilité des métaux dans le biochar par encapsulation de ce dernier dans une matrice de polyéthylène haute densité.

L'hypothèse principale est qu'il est possible de limiter ou voir empêcher la lixiviation des substances métalliques du bois traité à l'ACC, en utilisant la pyrolyse du bois comme procédé principal suivi par l'encapsulation de biochar obtenu et dont y sont présents les métaux. Les hypothèses spécifiques sont les suivantes :

- La présence de l'As, de Cr et de Cu dans le bois influence son comportement thermique. Les ions métalliques jouent le rôle de catalyseurs dans les réactions de pyrolyse permettant d'abaisser la température de début de décomposition d'une part et d'augmenter le rendement en biochar d'autre part.
- Les particules grossières entraîneront une forte rétention des métaux par une forte résistance au transfert de masse et par conséquent sur la diminution de la rétention des métaux.
- La lixiviation des métaux serait plus prononcée dans le biochar de pyrolyse puisque les complexes inorganiques formés avec la lignine et la cellulose du bois se dissocient sous l'effet de la température.
- L'encapsulation du biochar contaminé permettra d'immobiliser les métaux et par conséquent diminuer leur lixiviation lors de l'enfouissement final.

## 2.2 Aspect original et innovateur du projet

Contrairement aux méthodes conventionnelles de l'inertage utilisées pour la stabilisation des déchets dangereux par ajout de ciment ou des zéolites naturelles et synthétiques, le présent projet propose une nouvelle méthode de décontamination par l'inertage du bois via la pyrolyse. De ce fait, l'originalité de ces travaux réside dans l'utilisation de pyrolyse non seulement pour fixer les métaux (arsenic, cuivre et chrome) dans le biochar, mais également pour réduire les volumes de la biomasse en fin de cycle de vie. D'autre part, les études de décontamination thermochimique du bois traité à l'ACC se sont limitées à la prospection des réactions de pyrolyse, le profil de volatilisation des métaux et les tests de lixiviation. Aucune étude n'a eu recours à la

l'encapsulation du biochar issu de la pyrolyse du bois traité à l'ACC afin de le déposer d'une façon sécuritaire dans l'environnement.

## 2.3 Méthodologie expérimentale

### 2.3.1 Préparation et caractérisation des échantillons de bois traité

Le déchet de bois traité utilisé lors de ces travaux provient des poteaux déchiquetés fournis par Tred'si. Tred'si est le leader dans le domaine de la récupération du bois traité en Amérique du Nord afin de le recycler et/ou le valoriser et donc réduire les impacts environnementaux liés à ces biomasses contaminées. En tant que recycleur, Tred'si reçoit le bois traité abandonné par les industries et les particuliers tel que les poteaux électriques ou téléphoniques du service public. Ces poteaux fabriqués à partir de pin rouge ont l'âge de 15 à 40 ans et dont le diamètre varie entre 20 et 38 cm. Le déchet de bois à l'étude a été déchiqueté par Tred'si et les particules de ce dernier ont une longueur variant de 2 à 26,5 cm tel que présenté dans la Figure 2.1.

Afin de comparer le comportement du bois traité à l'ACC lors la pyrolyse, un échantillon de bois sain (pin rouge) a été utilisé comme témoin lors de l'interprétation des résultats d'analyse.

La préparation des échantillons a été réalisée sur deux étapes. En premier lieu, un échantillonnage aléatoire a permis de collecter une masse de 5 kg de bois déchiqueté reçu de Tred'si. Ensuite, l'ensemble a été broyé dans un grand broyeur de type Schutte Buffalo model 1320 pour obtenir des copeaux ayant une granulométrie variant de 0,85 mm à 9 mm (Figure 2.2).



Figure 2.1 Échantillons de bois déchiqueté tel que reçu, longueur en cm



Figure 2.2 Les particules de bois avant et après broyage; **a** : bois déchiqueté tel que reçu, **b**: bois broyé à la granulométrie 2 mm et **c** : bois broyé à 0,85 mm

#### 2.3.1.1 Détermination de la teneur en humidité et du taux de cendres

La teneur en humidité et le taux de cendres du bois non traité (BNT) et du bois traité (BT) ont été mesurés par un analyseur de cendres Arizona Computrac Max5000XL. Le taux de cendres correspond au rapport de la masse du résidu obtenue après combustion

par la masse initiale de l'échantillon. Le taux de cendres du bois renseigne sur la quantité des matières minérales qu'il contient. En effet, l'échantillon de bois (broyé à 2 mm) déjà séché subit une calcination à 600 °C pendant 30 min. Pour mesurer la teneur en humidité, une masse de 2 g du même échantillon de bois a été introduite dans la chambre de chauffage à  $103 \pm 2$  °C.

#### 2.3.1.2 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire C, H, N, S permet de déterminer la composition massique en carbone (C), en hydrogène (H), en azote (N) et en soufre (S) d'un échantillon donné. C'est une méthode qui repose sur l'oxydation complète de l'échantillon à analyser par combustion et elle a été mise au point au laboratoire du Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI). L'appareil utilisé est un analyseur CHNS de type Perkin Elmer 2400 Série II. L'analyse est faite sur des échantillons homogènes de l'ordre de 1,5 à 2,5 mg. L'échantillon est placé sur une cupule d'étain (Sn). Cette cupule est purgée avec un courant d'hélium qui va être passagèrement enrichi en oxygène pur. La température élevée du tube de quartz (1021 °C) permet de fondre l'échantillon et son contenant. L'étain favorise une réaction de combustion violente en présence d'oxygène. Ensuite, les gaz de combustion sont acheminés dans la colonne chromatographique à l'aide de l'hélium pour les séparer. Un détecteur à conductivité thermique fournit selon la concentration de chaque élément (C, H, N, S) un signal caractéristique. La composition en oxygène a été déduite par différence selon l'Équation (2.1):

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S - \% \text{ Humidité} - \% \text{ cendres} \quad (2.1)$$

#### 2.3.1.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet d'évaluer le comportement thermique d'un échantillon donné. Il s'agit d'une quantification de la

perte de masse en fonction de la température et du temps de séjour dans une atmosphère inerte (hélium). Le suivi dans une atmosphère contrôlée peut contribuer à l'étude de la stabilité thermique, le taux d'hydratation, l'influence des impuretés, etc. Dans cette étude, l'ATG a permis de suivre la décomposition thermique de deux échantillons de bois (bois traité à l'ACC et bois non traité) à 9 différentes températures : 350, 380, 400, 450, 480, 500, 550, 580 et 600 °C. L'analyse des résultats de cette ATG permettra d'évaluer l'influence des contaminants inorganiques (arsenic, cuivre et chrome) sur le comportement thermique du bois. Cette méthode a été mise au point au laboratoire du CTRI. L'analyseur disponible au laboratoire est de type ATG Netzsch STA 449 F5 Jupiter équipement couplé à un calorimètre différentiel.

Une masse de 20 mg a été introduite dans une cupule de céramique et chauffée en régime isothermique. La vitesse de chauffage a été de l'ordre de 10 °C/min et le gaz de purge était l'hélium avec un débit de 50 mL/min.

#### 2.3.1.4 Microscopie électronique à balayage

Les échantillons de bois traité à l'ACC ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette analyse permet de visualiser la microstructure de l'échantillon et d'avoir une idée concrète sur la répartition des métaux en question dans la matrice. Un faisceau d'électrons permet d'exciter l'échantillon. Cette interaction électron-matière génère deux types d'émission électronique : des électrons secondaires qui ont comme rôle la construction de l'image et les électrons rétrodiffusés qui fournissent les contrastes du gris selon la densité atomique des constituants. Il faut appliquer un dépôt de carbone sur l'échantillon avant l'observation pour rendre la surface conductrice et faciliter la décharge des électrons. Les préparations ont été placées sur un support et introduites dans une chambre à pression contrôlée d'un microscope Hitachi S-3500N couplé à un spectromètre EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et géré par un processeur de données 'Bruker' pour l'enregistrement des images, des cartes

d'éléments et de la composition chimique. Les conditions de l'analyse sont les suivantes : une tension de l'ordre de 20 keV, un ampérage de 140 A, une pression d'environ 25 kPa et une distance de travail de 15 mm.

#### 2.3.1.5 Détermination des concentrations de métaux

Les échantillons de bois traité à l'ACC ont été analysés par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS) afin d'évaluer la concentration en arsenic, chrome et cuivre. Le protocole suivi dans cette étude est dérivé de la méthode MA. 200 – Mét. 1.2 élaborée par le centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. La spectrométrie de masse à plasma inductif est une analyse chimique qui contribue au dosage de tous les éléments du tableau périodique. Ce dosage est effectué en quelques minutes et fournit un bilan de concentrations de tous les éléments dissous dans un échantillon liquide préalablement préparé. L'avantage de l'ICP-MS est sa sensibilité extrêmement élevée qui peut être de l'ordre de 1 µg/L (10 ppb pour le chrome et le cuivre). La méthode repose sur la solubilisation des métaux par l'ionisation de digestat de l'échantillon dans le plasma d'argon. En fonction de leur masse atomique, les atomes sont séparés par un champ magnétique. Donc, les éléments à analyser subissent une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Les inconvénients de l'ICP-MS sont le prix de l'analyse et la préparation des échantillons sous forme liquide selon un protocole qui repose sur la digestion acide. Dans un bécher, environ 1 g de solide homogénéisé et séché à 105 °C est mélangé avec 4 ml d'acide nitrique 50 % (V/V) et 10 ml d'acide chlorhydrique 20 % (V/V). Le mélange doit être chauffé sur une plaque chauffante pendant 30 minutes sans agitation (éviter de bouillir la solution). Après refroidissement, le mélange est filtré dans une fiole jaugée de 100 ml, ensuite il faut compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

### 2.3.1.6 Évaluation de la toxicité de bois

Afin d'évaluer les risques de lixiviation des métaux présents dans les déchets de bois traité lorsque ces derniers sont entreposés dans un site d'enfouissement, des tests réglementaires ont été mis en place par l'USEPA : Méthode 1311 (USEPA, 2012). Le test de lixiviation *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) a été appliqué sur les échantillons de bois traité. Pour réaliser ce test TCLP, une solution de lixiviation a été définie et préparée de manière à imiter les conditions normales de lixiviation présentes dans les sites d'enfouissement. En effet, un pré-test a été effectué avec un échantillon de bois traité broyé afin de choisir la solution de lixiviation convenable (solution numéro 1 ou celle numéro 2, suggérées selon la méthode 1311). Dans un bécher, 5 g de bois à l'étude (granulométrie de 2 mm) a été mélangé avec 96,5 ml d'eau distillée et agitée vigoureusement avec un barreau aimanté pendant 5 minutes. Un volume de 3,5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1N a été ensuite ajouté. Le mélange a été chauffé à  $50\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  pendant 10 minutes sous agitation. Après refroidissement d'une heure, la mesure de pH a permis de choisir entre deux solutions de lixiviations différentes :

- Si le pH est inférieur à 5,0, il faut utiliser la solution de lixiviation numéro 1.
- Si le pH est supérieur ou égal à 5,0, il faut utiliser la solution de lixiviation numéro 2.

Pour les échantillons de bois traité à l'ACC, les trois tests préliminaires ont donné des mélanges ayant un pH égal à 1,58, ce qui recommande d'utiliser la solution de lixiviation numéro 1. Cette solution de lixiviation a été préparée dans une fiole de 1L en mélangeant 5,7 ml d'acide acétique glacial avec 64,3 ml d'hydroxyde de sodium (1N). Puis, le mélange a été complété par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour obtenir un pH égal à  $4,93 \pm 0,05$ . Cette solution a été transférée dans une bouteille en verre de capacité 1 L et conservée à la température ambiante. Le test de lixiviation

consiste à mettre 20 grammes du bois en contact avec 400 ml de la solution d'acide acétique glacial dans une bouteille en plastique de 1L (rapport : solide-tampon de 1 : 20). Le mélange a été agité à 30 rotations par minute dans une roue de lixiviation pendant 18h à la température ambiante. Après décantation du mélange, la filtration des solutions de lixiviation a été réalisée sur un filtre ayant une porosité de 0,45  $\mu\text{m}$  et acidifiés par l'acide nitrique jusqu'à l'analyse des métaux solubles par ICP-MS.

### 2.3.2 Pyrolyse du bois traité à l'ACC

#### 2.3.2.1 Séparation granulométrique

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la proportion des différentes classes de grosseur des copeaux afin d'obtenir les fractions granulométriques désirées. Il n'existe pas de méthode normalisée pour déterminer la granulométrie. L'exactitude de la méthode dépend de la nature du bois et, plus précisément, de la forme géométrique des particules. La séparation des particules est effectuée par un tamiseur de type Tyler Rotap RX-29 : 500 g de l'échantillon a été séparé par vibration sur une série de 4 tamis superposés (3,35 mm, 2 mm, 1,4 mm, 0,85 mm). Après un tamisage de 4 minutes, le contenu de chaque tamis est pesé et la fraction d'échantillon recueillie par tamis est rapportée sur la quantité d'échantillon totale (Équation 2.2).

$$C = \frac{B}{A} \times 100 \quad (2.2)$$

Où

C : fraction de l'échantillon sur un tamis (%);

B : masse de la fraction (g);

A : masse d'échantillon total utilisé (g).

Trois fractions granulométriques ont été obtenues à savoir la fraction G1, comprise entre 0,85 et 1,4 mm, la fraction G2 comprise entre 1,4 et 2 mm et la fraction G3 comprise entre 2 et 3,35 mm (Figure 2.3). Le choix de ces fractions qui seront utilisées pour les essais de pyrolyse a été établi selon les propriétés du four prototype à employer. En outre, plus les particules sont grossières plus le rendement en biochar sera élevé. Également, la granulométrie fine nécessite un broyage du bois traité ce qui augmente le risque de contamination atmosphérique par les particules fines métalliques dans les poussières.



Figure 2.3 Trois différentes granulométries des échantillons des bois utilisés pour les tests de pyrolyse (G1 :  $0,85 < x < 1,4$  mm ; G2 :  $1,4 < x < 2$  mm et G3 :  $2 < x < 3,35$  mm)

Un échantillon de chaque fraction obtenue a été broyé finement (broyeur à billes). Une masse de chaque fraction du bois broyé a été étalée sur du papier aluminium et divisée en petits compartiments pour avoir un échantillon composite (Figure 2.4).



Figure 2.4 Principe d'échantillonnage du bois traité à l'ACC : 1, 2 et 3 les compartiments à mélanger

Les compartiments 1, 2 et 3 sont mélangés pour obtenir un échantillon homogène qui servira pour les analyses de la caractérisation physico-chimique, pour chaque fraction.

#### 2.3.2.2 Procédé de pyrolyse

Un four prototype de pyrolyse développé au Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI) a été utilisé afin de réaliser la pyrolyse du bois en milieu inerte d'azote (Figure 2.5). Deux facteurs ont été pris en considération : la température de pyrolyse et la granulométrie du bois à traiter. La température de pyrolyse a été variée : 300, 400 et 500 °C. Le choix de ces trois températures a été basé sur les résultats des études antérieures (Hata *et al.*, 2003; Helsen *et al.*, 2004; Kercher et Nagle, 2001). Par ailleurs, tous les systèmes conventionnels opèrent le bois traité à l'ACC à basse température pour éviter la libération des vapeurs métalliques. En effet, la température maximale choisie lors de ce projet est de 500 °C. Kercher et Nagle (2001) ont montré que jusqu'à une température de l'ordre de 250 °C la libération des métaux est presque nulle. Mais, au-delà de cette température, la perte est désormais significative. Par contre, Hata *et al.* (2003) ont mentionné que 20% de l'As a été déjà libéré avant d'atteindre 300 °C.

La granulométrie a été considérée comme le deuxième facteur pour évaluer son effet sur le rendement en biochar et le taux de rétention des contaminants (3 fractions granulométriques : G1, G2 et G3).

Le temps de séjour de l'échantillon de bois traité dans le four a été fixé à 1 heure pour un débit d'azote de l'ordre de 2 L/min. Au début de la pyrolyse, le four est alimenté par 100 g d'échantillon de bois traité et ensuite scellé et chauffé par une résistance mécanique de puissance minimale 3600 W. La régulation de la température de pyrolyse est effectuée à l'aide d'un régulateur. Un thermocouple de type K, placé au centre du four, permet de contrôler les variations de température. Une vis de 1,2 m de long permet d'acheminer la masse depuis la trémie d'entrée jusqu'à la sortie dans les conditions prédéfinies. Les gaz de pyrolyse sont condensés à la sortie dans un condenseur relié à un refroidisseur renfermant du glycol. La sortie du condenseur est connectée d'abord à un béccher pour la récupération de l'huile pyrolytique et ensuite à une section de traitement des gaz inorganiques constitué par un filtre à membrane d'esters de cellulose mélangés. Les gaz chargés de contaminants inorganiques et non retenus par le filtre sont acheminés vers un barboteur d'acide nitrique de concentration 1M (Figure 2.5).

À la fin de la pyrolyse, le biochar (résidu solide) est récupéré au niveau de la trémie de sortie et pesé pour évaluer le rendement de la pyrolyse. Le filtre et le barboteur subissent des traitements afin de déterminer la concentration des métaux dans les gaz émis lors de la pyrolyse de bois traité à l'ACC.

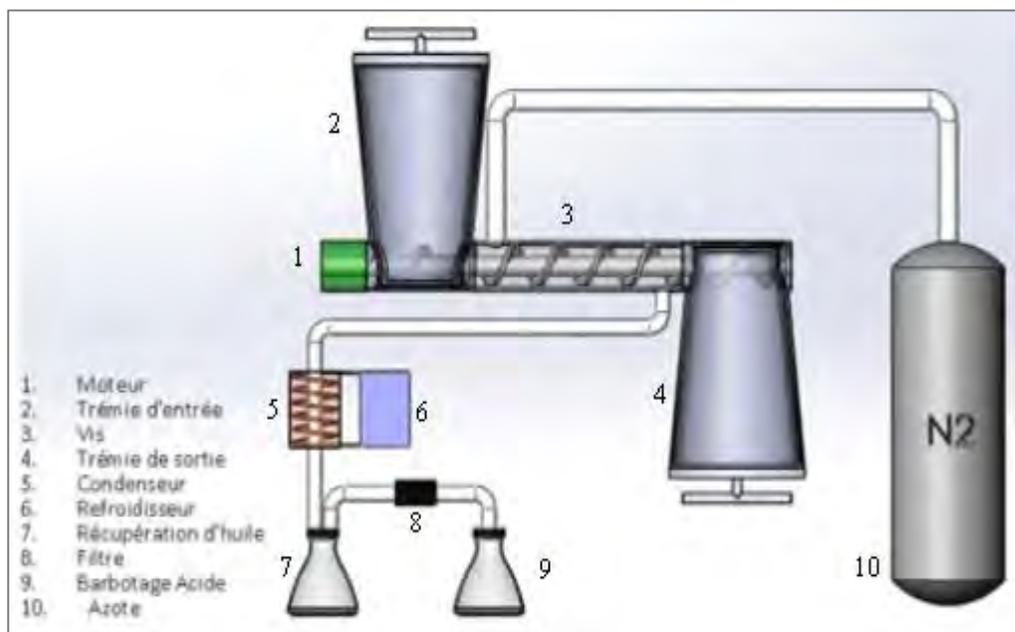


Figure 2.5 Four prototype de pyrolyse, disponible au laboratoire du CTRI

### 2.3.3 Analyse des produits de pyrolyse

L'analyse des produits de pyrolyse a été effectuée afin d'évaluer l'influence des paramètres du procédé sur la quantité et la qualité de ces produits. Dans cette étude, le biochar représente le principal produit de pyrolyse. Les gaz récupérés par condensation ont été analysés pour les teneurs en métaux. En ce qui concerne les biohuiles, il était impossible de les récupérer à basse température puisqu'elles se condensent à la sortie et se transforment en gaz incondensables.

#### 2.3.3.1 Analyse des gaz

À la sortie du four de pyrolyse, le condenseur est connecté à un tube qui achemine les gaz incondensables vers la section du filtre. Cette dernière est composée d'un support qui permet de fixer la membrane d'esters de cellulose mélangés de type GN- 4 Metricel et ayant une porosité de l'ordre de 0,8 mm. Ce type de membrane offre une rétention

partielle des métaux et des poussières toxiques. Ensuite, les gaz appauvris en métaux passent dans la section de barbotage. Le barboteur est un grand béccher renfermant une solution d'acide nitrique diluée (1M). Cette solution permet de piéger les contaminants inorganiques non retenus par la membrane d'esters de cellulose. À la fin de la pyrolyse, le filtre chargé de contaminants est transféré dans un béccher en verre de 250 ml et 15 ml de HNO<sub>3</sub> concentré sont ajoutés. Le béccher doit être recouvert d'un verre de montre et chauffé pendant trois heures sur une plaque chauffante à 150 °C. Tout le matériau solide se dissout après trois heures de chauffage dans un milieu fortement acide. Après refroidissement, 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30% est ajouté. Le mélange est chauffé lentement jusqu'à ce qu'une soudaine production de gaz (fumée orangée) soit visible. La solution est refroidie à température ambiante et ensuite transférée dans une fiole jaugée de 50 ml et diluée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les solutions de digestion ont été analysées pour leurs teneurs en métaux par ICP-MS. La solution de barbotage est également conservée dans un tube avec quelques gouttes d'acide nitrique et mise au réfrigérateur pour déterminer les métaux totaux.

#### 2.3.3.2 Analyse du biochar

La teneur en humidité, le taux de cendres et l'analyse élémentaire ont été déterminés pour le biochar obtenu. La présence des métaux dans les biochar a été également visualisée en utilisant le MEB. D'autre part, les teneurs en métaux (As, Cr, Cu) ont été déterminées par ICP-MS afin d'évaluer leurs taux de rétention. En dernier lieu, une évaluation de la toxicité du biochar obtenu a été réalisée selon le test TCLP comme cela était le cas du bois avant pyrolyse. Il est à noter que les analyses et les conditions opératoires sont identiques à celles appliquées pour la caractérisation du bois.

### 2.3.4 Encapsulation du biochar

#### 2.3.4.1 Procédé d'encapsulation

Le biochar issu de la pyrolyse du bois à différentes températures est considéré comme un déchet dangereux de classe C. Selon les lignes directives du Ministère de Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP, 2011b), un tel déchet dangereux doit être stabilisé et solidifié avant son enfouissement final. En effet, un déchet n'est considéré stable que si la concentration de l'As, de Cr et de Cu dans les solutions de lixiviation est inférieure à 5 mg/L (TCLP). Afin de répondre à ces exigences, cette étude avait comme objectif de tester le procédé d'encapsulation sur le biochar. Jusqu'à maintenant, aucune étude n'a eu recours à ce procédé dans le cadre de gestion du bois traité à l'ACC. L'ajout d'un liant thermoplastique ou thermodurcissable tel que le polyéthylène haute densité (PEHD) permettra de stabiliser l'As, le Cu et le Cr dans la matrice imperméable. Le PEHD est caractérisé par une haute rigidité, une bonne aptitude au traitement, une bonne aptitude à la transformation, de bonnes propriétés de barrière, une bonne résistance aux chocs et à la fissuration. Pour les essais de solidification, le PEHD utilisé est une résine ayant un indice de fusion égale à 0,72 g/10 min et une densité égale à 0,962 g/cm<sup>3</sup>.

Un mélange de 300 à 500 g (80% de PEHD et 20% de biochar) est introduit dans une extrudeuse bi-vis de type HAAKE Rheomex OS contrôlé par un logiciel nommé « POLYSOFT MONITOR » et disponible dans le laboratoire de biomatériaux de l'Université de Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) (Figure 2.6).



Figure 2.6 Extrudeuse bis-vis disponible au laboratoire de biomatériaux de l'UQAT et utilisée pour les essais d'encapsulation du biochar

L'appareil est formé par un mélangeur conique à deux vis de 30 mm de diamètre et de 340 mm de longueur avec un canal de refoulement intégré. Le temps de résidence est défini grâce au canal et à une vanne de dérivation. Ce micro-mélangeur contribue à la mise en pastilles des formulations PEHD- biochar. Une température de l'ordre de 160 °C a été maintenue tout au long de l'extrusion pour assurer une bonne fusion du polymère sans dégrader les fibres. La vitesse de rotation était de l'ordre de 40 révolutions par minute (rpm) et la vitesse de remplissage était de 10 rpm. À la sortie, l'extrudat, sous forme de fil tendu, est refroidi dans un bac d'eau et acheminés vers un broyeur rotatif permettant d'obtenir des petits granules.

#### 2.3.4.2 Évaluation de la toxicité

L'évaluation de l'efficacité du procédé d'encapsulation a été indispensable afin de déterminer le mode de gestion approprié. Le test de lixiviation (TCLP) tiré de la méthode USEPA 1311 a permis de déterminer la concentration des métaux lixiviés à partir du biochar encapsulé mis en contact avec une solution d'acide acétique glacial.

### 2.3.5 Analyses statistiques

Les données de cette étude ont été exécutées à l'aide du logiciel statistique SAS (Statistical Analysis System), 2008. SAS Institute Inc, Cary, NC. Le rendement en biochar, le taux de rétention des métaux et le taux de lixiviation des métaux ont été soumis à une analyse de variance ANOVA à deux facteurs pour détecter les différences significatives entre les moyennes. Toutes les analyses statistiques sont considérées significatives à un seuil de  $\alpha = 0,05$ . Pour le taux de rétention et la lixiviation, les variables dépendantes (ou variables réponses) sont la concentration d'arsenic, de chrome et de cuivre dans le biochar. Les variables explicatives pour les différentes analyses sont la température de pyrolyse et la granulométrie des particules de bois. Le modèle général est présenté dans l'Équation (2.3) :

$$Y = \mu + D_i + E_j + D_i * E_j + \varepsilon \quad (2.3)$$

Où Y représente la valeur de la variable réponse,  $\mu$  est l'effet général (intercepte),  $D_i$  est l'effet de la température de pyrolyse,  $E_j$  est l'effet de la granulométrie,  $D_i * E_j$  est l'effet de l'interaction entre la température et la granulométrie et  $\varepsilon$  l'erreur résiduelle.

## CHAPITRE III

### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux des essais de caractérisation, des essais de pyrolyse lente du bois traité à l'ACC et des essais d'encapsulation ont été exposés. En premier lieu, les résultats de caractérisation du bois traité (BT) et non traité (BNT) ont été présentés afin d'étudier l'influence des sels métalliques sur le comportement thermochimique de la biomasse contaminée.

Ensuite, les résultats des essais de pyrolyse lente dans le four prototype de pyrolyse ont été analysés pour sélectionner la température et la granulométrie optimales. Finalement, les résultats de lixiviation avant et après traitement (pyrolyse et encapsulation) sont exposés pour évaluer le potentiel de ces différents traitements dans l'inertage du bois traité à l'ACC.

#### 3.1 Caractérisation physique, chimique et anatomique du bois

##### 3.1.1 Classification granulométrique

Selon la répartition granulométrique appliquée sur le déchet de bois traité à l'ACC employé dans cette étude, les fractions granulométriques G1 ( $0,85 < x < 1,4$  mm) et G2 ( $1,4 < x < 2$  mm) représentent des proportions massiques comparables soient 34% et 39%, respectivement, alors que, la proportion des particules grossières G3 ( $2 < x < 3,35$  mm) est de seulement 18%. Cette différence de proportion est due à la taille des

morceaux de bois déchiquetés initialement introduits dans le grand broyeur (type Schutte Buffalo model 1320). Les grosses particules proviennent des morceaux de bois de cœur qui est plus dur et donc difficile à déchiqueter.

### 3.1.2 Analyse élémentaire, teneur en cendre et taux d'humidité

La composition élémentaire, la teneur en cendre et le taux d'humidité sont des propriétés importantes en termes de stockage et de conversion thermique de la matière première (McKendry, 2002). Les teneurs en CHNS, en eau et en cendre présents dans le bois non traité (BNT) et dans le déchet de bois traité à l'ACC (BT) étudié au cours de ce projet sont présentées au Tableau 3.1. Les taux d'humidité de BNT et de déchet de BT sont similaires avec une valeur moyenne de 6,9%. Selon Bridgwater (2012) l'humidité de la biomasse ne doit pas dépasser 10% afin d'améliorer la qualité des produits de pyrolyse. Les pourcentages de C, H, N et S pour l'échantillons du BNT et BT sont également comparables, ce qui démontre que la préservation du bois par un agent métallique (ACC) n'affecte pas sa composition élémentaire. Kim *et al.* (2012) ont mesuré des proportions de C, H et O dans un bois traité à l'ACC comparables avec celles trouvées dans ce projet soient : 45,6% de C, 6,6% d'H et 47,8% d'O. Pour le BT, la teneur en cendres est élevée par rapport à celle du BNT. Cette différence est due à la présence des éléments inorganiques (As, Cr et Cu) non volatils.

Tableau 3.1 Pourcentage massique de CHNS, teneur en cendres et taux d'humidité du bois non traité et bois traité à l'ACC (n= 3)

Échantillons	Analyse élémentaire (% massique)					Taux moyen d'humidité (%)	Teneur moyenne cendres (%)
	C	H	O*	N	S		
<b>BNT</b>	49,61	6,74	35,2	0,17	1,26	6,91	0,08
<b>Écart type</b>	0,10	0,04	0,07	0,04	0,07	0,03	0,04
<b>BT</b>	46,1	6,05	38,38	0,32	0,94	6,85	1,42
<b>Écart type</b>	0,15	0,02	0,09	0,03	0,06	0,03	0,02

\* : par différence

### 3.1.3 Analyse des métaux

Afin de caractériser la biomasse contaminée avant de procéder à la pyrolyse, 9 échantillons de bois ont été analysés par ICP-MS pour déterminer la concentration des métaux (As, Cu et Cr) en question.

Les teneurs en métaux présents dans chaque granulométrie sont présentées au Tableau 3.2, l'analyse des métaux a été réalisé en triplicata (n=3).

Tableau 3.2 Concentration des métaux dans les échantillons de bois traité selon la granulométrie du bois

Granulométrie (mm)	Concentrations (mg/kg) (n=3)		
	As	Cr	Cu
0,85 < x < 1,4	1539 ± 842	2856 ± 171	1585 ± 118
1,4 < x < 2	2850 ± 498	3580 ± 601	2107 ± 353
2 < x < 3,35	2478 ± 839	3461 ± 379	2019 ± 310

Les résultats d'analyse des métaux dans le bois traité en question montrent des concentrations très élevées en As, Cr et Cu. La rétention des métaux dans le bois traité peut être influencée par l'essence du bois, de la formulation initiale utilisée, la perméabilité du bois, la température, le degré d'exposition aux intempéries, l'âge du bois ainsi que du type d'utilisation envisagée (Coudert, 2013; Groenier et Lebow, 2006). Les concentrations initiales en As, Cr et Cu mesurées dans les déchets de bois traité à l'ACC sont différentes aux teneurs indiquées dans la littérature (Christensen *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2012; Mercer et Frostick, 2012; Shiao *et al.*, 2000). Cette différence peut être reliée à différents facteurs affectant le taux de rétention du bois utilisé. Pour des échantillons de bois traité à l'ACC, Kim *et al.* (2012) ont mesuré des concentrations plus élevées que celles trouvées dans la présente étude soit 4300 mg/kg d'As, 4900 mg/kg de Cr et 2800 mg/kg de Cu. Par contre, Mercer et Frostick (2012) ont trouvé des concentrations moins élevées soit 1885 mg/kg d'As, 1243 mg/kg de Cr et 1261 mg/kg de Cu. Selon Coudert (2013), les teneurs initiales en métaux présents dans les déchets de bois traité peuvent avoir un impact direct sur le potentiel de recyclage ou de valorisation des bois remédiés. Les résultats de l'analyse de variance présentés dans le Tableau 3.3 montrent que les échantillons de bois appartenant à la classe de granulométrie G2 sont les plus concentrés en métaux. Tandis que les échantillons de la classe G1 sont les moins concentrés en As, Cr et Cu. D'après les valeurs de la probabilité, il s'avère que le modèle et la granulométrie ont un effet très significatif dans le cas de l'As ( $p = 0,0031$ ). Pour l'As, le coefficient de régression est égal à 0,38 donc 62% des valeurs sont expliquées par d'autres facteurs. Concernant le Cr, le modèle ( $p = 0,0012$ ) et la granulométrie ( $p = 0,0027$ ) ont montré un effet très significatif. Par contre, le coefficient de régression est égal à 0,39 donc 61% des valeurs observées ne sont pas expliquées par le modèle établi. Et enfin pour le Cu, le modèle est non significatif ( $p = 0,8402$ ) tandis que la granulométrie a un effet significatif ( $p = 0,0012$ ) sur sa concentration dans le bois. Le coefficient de régression est égal à 0,43 donc 57% des valeurs sont expliquées par d'autres facteurs. Cette dispersion est relative à l'hétérogénéité des échantillons malgré le broyage et les techniques

d'échantillonnage puisque la concentration et la répartition des métaux dépend de plusieurs facteurs : méthode d'imprégnation, l'âge du bois traité, les conditions de mise en service, la proportion du bois de cœur, etc. (Coudert, 2013; Groenier et Lebow, 2006).

Tableau 3.3 Analyse de variance de la concentration en métaux en fonction de la granulométrie du bois

Sources	DDL	SS	Carré moyen	Valeur F	p
Élément		<b>As (R<sup>2</sup>=0,38)</b>			
Modèle	2	82x10 <sup>5</sup>	41x10 <sup>5</sup>	7,43	0,0031
Granulométrie	2	82x10 <sup>5</sup>	41x10 <sup>5</sup>	7,43	0,0031
Erreur	24	13x10 <sup>6</sup>	55x10 <sup>4</sup>	-	-
Élément		<b>Cr (R<sup>2</sup>=0,39)</b>			
Modèle	2	3,1x10 <sup>0</sup>	1,6x10 <sup>0</sup>	9,07	0,0012
Granulométrie	2	27x10 <sup>5</sup>	13x10 <sup>5</sup>	7,62	0,0027
Erreur	24	4,1x10 <sup>0</sup>	0,2x10 <sup>0</sup>	-	-
Élément		<b>Cu (R<sup>2</sup>=0,43)</b>			
Modèle	2	3,7x10 <sup>0</sup>	1,8x10 <sup>0</sup>	0,18	0,8402
Granulométrie	2	14x10 <sup>5</sup>	70x10 <sup>4</sup>	9,01	0,0012
Erreur	24	2,5x10 <sup>2</sup>	1,1x10 <sup>1</sup>	-	-

\*DDL: degrés de liberté; SS: somme des carrés; Valeur F: test Fischer; p: probabilité

#### 3.1.4 Analyse thermogravimétrique du bois

Le BNT et le BT ont été soumis à l'analyse thermogravimétrique afin d'étudier l'effet du traitement de préservation sur le rendement en biochar et les températures de début et fin de décomposition. Le rendement en biochar des différents échantillons est présenté dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 Rendement en biochar du BNT et BT en fonction de la température

Température (°C)	Rendement en biochar (% massique )	
	BNT	BT
350	72,0	66,6
380	54,7	44,2
400	35,7	32,9
450	18,2	27,8
480	19,0	22,7
500	18,6	20,8
550	16,3	18,8
580	15,6	19,9
600	16,3	16,9

Le rendement en biochar pour les échantillons de BT est plus élevé que celui de BNT. À 500 °C, le rendement était de l'ordre de 18,6% et 20,8% pour le BNT et BT, respectivement. Cette différence de masse est due à la présence des métaux (As, Cu et Cr). Pour comprendre davantage l'effet du traitement ACC sur le comportement thermique du bois (BT, BNT), les courbes de dégradation massique (ATG) et leurs courbes différentielles (DTG) sont présentées dans les Figure 3.1 et 3.2 pour des températures de pyrolyse égales à 350 °C et 600 °C.

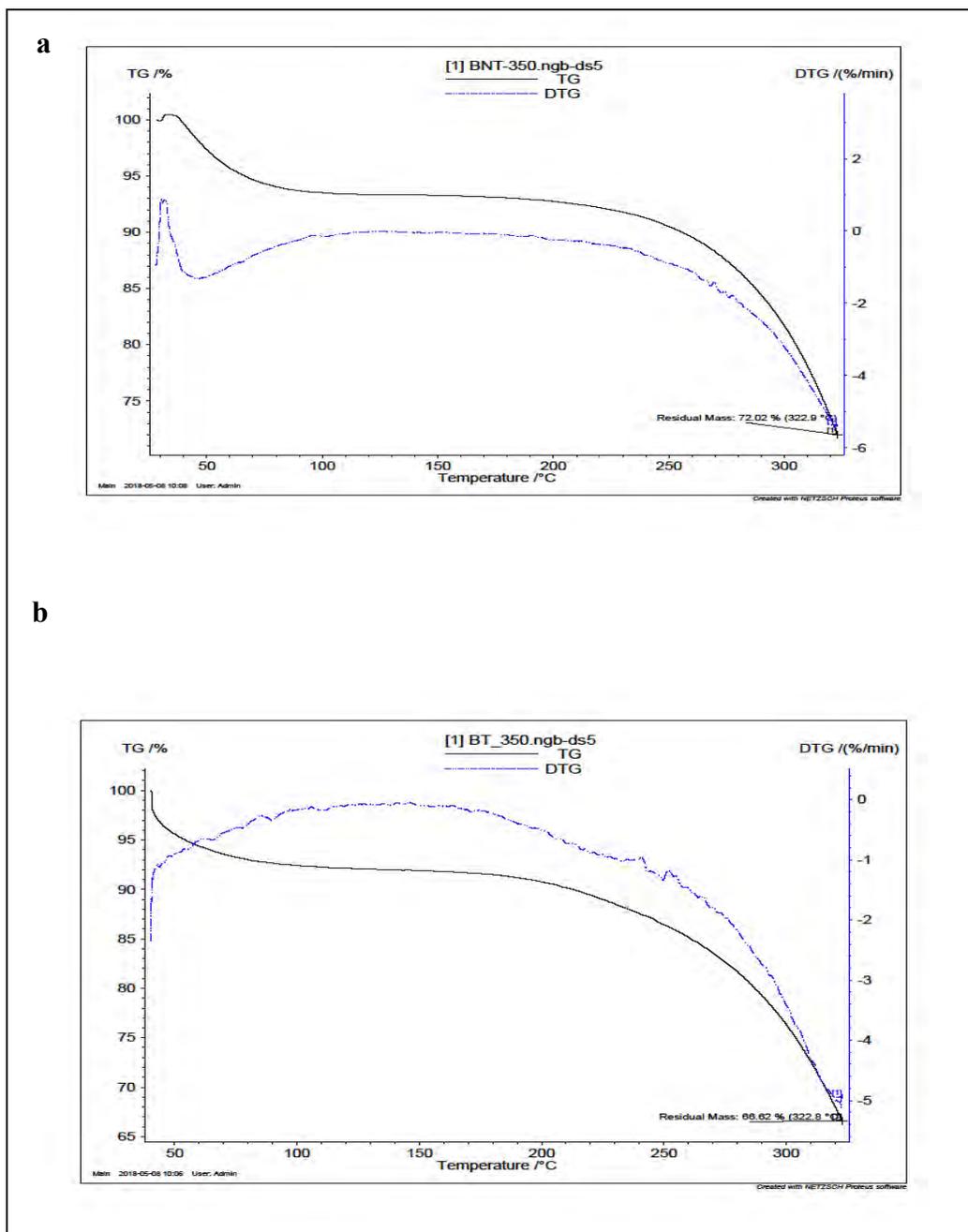


Figure 3.1 Courbes de dégradation massique (ATG) et leurs courbes différentielles (DTG) de pyrolyse à 350 °C du BNT (a) et BT (b) : perte massique en fonction de la température

Les courbes présentées dans la Figure 3.1 montrent qu'à 350 °C, la décomposition thermochimique n'a pas atteint son maximum pour les deux échantillons de bois (BNT, BT). En effet, la perte de masse est encore en croissance et la phase de carbonisation n'est pas atteinte à cette température. Par ailleurs, à des températures inférieures à 50 °C un pic caractéristique apparaît sur les courbes de DTG, ce point d'inflexion représente la perte d'eau de l'échantillon ou la phase de séchage. Par contre, les changements observés à des températures plus élevées peuvent être attribués au processus de pyrolyse. Les courbes ATG, montrent que la pyrolyse du BNT commence à environ 250 °C alors que celle du BT débute à 200 °C. Les courbes ATG présentées dans la Figure 3.2 montrent que la pyrolyse a atteint son maximum à une température d'environ 400 °C pour les deux échantillons de bois (BNT (a), BT (b)). Cela permet de conclure que la région des températures basses (jusqu'à 250 °C) correspond à la décomposition de l'hémicellulose et à des températures plus élevées (à partir de 400 °C) le processus de carbonisation lente du résidu solide (biochar) et également la décomposition de la cellulose prennent place. Quant à la lignine, elle se décompose graduellement sur une très large gamme de températures (Antal et Varhegyi, 1995; Helsen *et al.*, 1999; Stefanidis *et al.*, 2014). Le profil sur la courbe DTG du BNT est différent de celui du BT. Il se distingue par une inflexion de la courbe dans un intervalle donné de température. En effet, ce changement de profil indique comme mentionné ci-dessus que la décomposition de l'hémicellulose et la cellulose s'étale sur une gamme de températures plus grande. Les courbes ATG et DTG de cette étude se rapprochent des courbes obtenues dans des études antérieures utilisant du bois traité avec des sels inorganiques (Fu *et al.*, 2008; Helsen et Van den Bulck, 2000a; Kemiha *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012; Kinata *et al.*, 2012). Selon Helsen et Van den Bulck (2000), la température de début de pyrolyse du bois traité à l'ACC est de l'ordre de 200 °C et celle de la décomposition maximale est de 365 °C pour une vitesse de chauffage de l'ordre de 10 °C/min. En comparant le comportement du bois en absence et en présence des sels CCB (Cuivre, Chrome et Bore), Kinata *et al.* (2012) ont constaté une différence significative dans la dégradation massique : la température de début de pyrolyse du

BNT est d'environ 200 °C et pour le BT, la pyrolyse commence à 150 °C. La température de décomposition maximale ( $T_{peak}$ ) est d'environ 390 °C et le rendement final en biochar est d'environ 20% pour le BNT. Pour le BT au CCB, le  $T_{peak}$  est d'environ 290 °C et le rendement final du biochar est égale à 35% à 600 °C.

Dans une autre étude, Fu *et al.* (2008) ont montré que le bois traité avec les ions  $CrO_3$  présente des températures de décomposition (initiales et maximales) inférieures à celles du bois non traité (Fu *et al.*, 2008). En résumé, le traitement par l'ACC a une influence marquante sur le comportement thermique du bois. La température au début de la pyrolyse, ainsi que la température où la vitesse maximale de décomposition se produit, sont abaissées par le traitement ACC. Le rendement en biochar final (y compris les métaux) est plus élevé pour les échantillons de bois traité à l'ACC. L'As, le Cr et le Cu jouent le rôle de catalyseurs dans le processus de pyrolyse du bois (Helsen *et al.*, 1999).

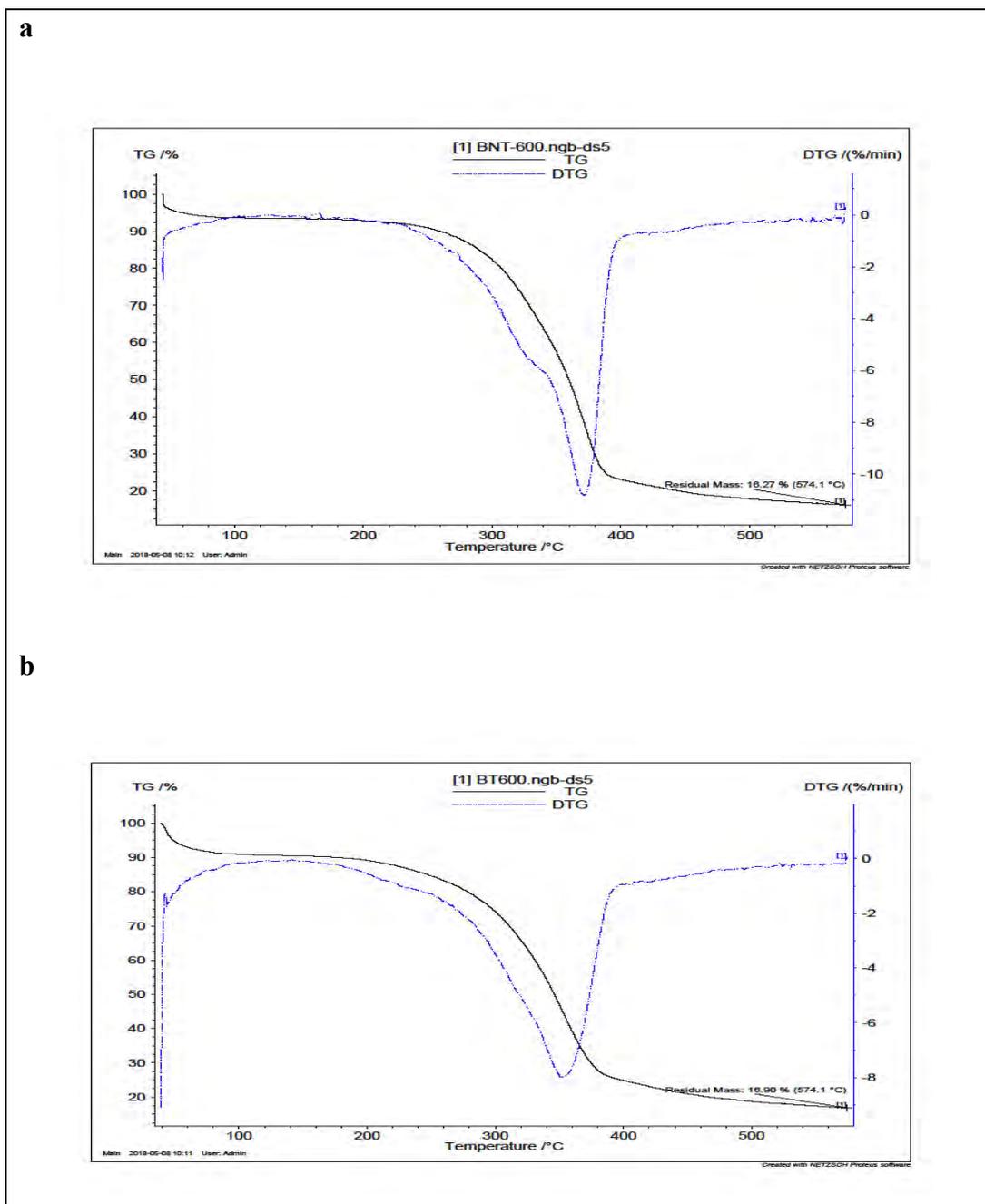


Figure 3. 2 Courbes de dégradation massique (ATG) et leurs courbes différentielles (DTG) de pyrolyse à 600 °C du BNT (a) et BT (b) : perte massique en fonction de la température

### 3.1.5 Analyse microscopique du bois traité à l'ACC

La structure microscopique du BT ainsi que la répartition des métaux (As, Cu et Cr) a été analysée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Les prises effectuées sont présentées par les Figure 3.3.

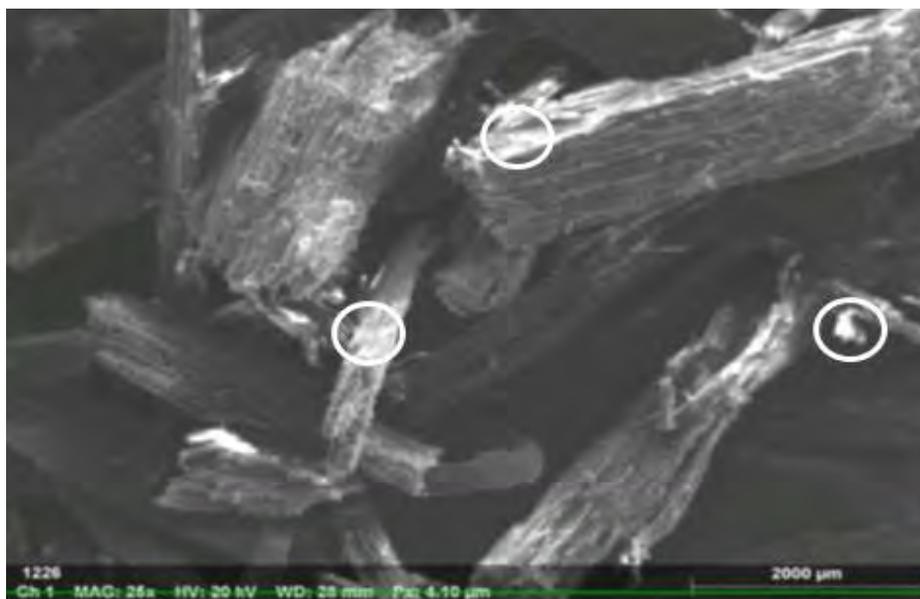


Figure 3.3 Observation du bois traité à l'ACC par la microscopie électronique à balayage : As, Cr et Cr sont identifiés dans les parties claires marquées par les cercles

Des prises effectuées à des endroits aléatoires ont révélé que les trois métaux (Cr, Cu et As) étaient présents dans chacun des volumes microscopiques des échantillons examinés. Les trois métaux sont très dispersés dans la matrice c'est-à-dire ils sont fixés à la lignine et l'hémicellulose ce qui rend leur détection d'une façon concrète difficile. Néanmoins, à la surface de l'échantillon, les zones blanches (contrastes) indiquent la présence de ces métaux (Figure 3.3).

### 3.1.6 Évaluation de la disponibilité des métaux

La lixiviation des métaux à partir du bois traité à l'ACC est un caractère déterminant de la toxicité de cette matière résiduelle. Avant de procéder à la pyrolyse du bois, la disponibilité des métaux dans chaque échantillon a été évaluée selon le test de lixiviation réglementaire «*Toxic Characteristic Leaching Procedure*» (TCLP). Les concentrations moyennes d'As, de Cr et de Cu dans les solutions d'extraction issus des tests TCLP pour chaque fraction granulométrique étudiée ainsi que les concentrations limites sont présentées au Tableau 3.5.

Tableau 3.5 Détermination de la mobilité des métaux présents dans les déchets de bois traité à l'ACC selon le test réglementé par l'USEPA «TCLP»

<b>Granulométrie (mm)</b>	<b>As (mg/L)</b>	<b>Cr (mg/L)</b>	<b>Cu (mg/L)</b>
0,85 < x < 1,4	9,23 ± 1,04	2,24 ± 0,27	13,0 ± 1,44
1,4 < x < 2	7,32 ± 0,61	1,46 ± 0,19	12,2 ± 1,42
2 < x < 3,35	44,2 ± 56,9	1,58 ± 0,64	12,9 ± 5,25
USEPA	5	5	5

Le Tableau 3.5 montre que pour les différentes classes granulométriques, les teneurs en As et en Cu mesurées dans les solutions d'extraction dépassent les concentrations limites établies (> 5 mg/L) avec des concentrations variant de 7,32 à 44,2 mg/L pour l'As et de 12,2 à 13 mg/L pour le Cu. Par contre, le Cr présente un comportement de lixiviation minimale. Malgré la plus grande proportion des oxydes de chrome dans la solution de préservation (ACC type C), le Cr est l'élément le plus stable dont sa concentration dans les lixiviats ne dépasse pas 2,24 mg/L pour les fines particules (G1 : 0,85 < x < 1,4 mm). Cette stabilité a été également constatée dans d'autres travaux (Hingston, Collins, Murphy et Lester, 2001; Lebow, Williams et Lebow, 2003; Shibata

*et al.*, 2007). Le Cr se lie fortement à la lignine du bois en formant les complexes lignine-Cr(VI). Selon Pizzi (1981), ces complexes sont très stables.

Tableau 3.6 Analyse de variance pour la lixiviation des trois métaux en fonction de la granulométrie

Sources	DDL	SS	Carré moyen	Valeur F	p
Élément		<b>As (<math>R^2= 0,23</math>)</b>			
Modèle	2	$77 \times 10^2$	$38 \times 10^2$	3,60	0,0429
Granulométrie	2	$77 \times 10^2$	$38 \times 10^2$	3,60	0,0429
Erreur	24	$25 \times 10^3$	$10 \times 10^2$	-	-
Élément		<b>Cr (<math>R^2= 0,43</math>)</b>			
Modèle	2	$3,15 \times 10^0$	$1,6 \times 10^0$	9,07	0,0012
Granulométrie	2	$3,15 \times 10^0$	$1,6 \times 10^0$	9,07	0,0012
Erreur	24	$4,16 \times 10^0$	$0,2 \times 10^0$	-	-
Élément		<b>Cu (<math>R^2= 0,01</math>)</b>			
Modèle	2	$3,70 \times 10^0$	$1,9 \times 10^0$	0,18	0,8402
Granulométrie	2	$3,70 \times 10^0$	$1,9 \times 10^0$	0,18	0,8402
Erreur	24	$25,3 \times 10^1$	$1,1 \times 10^1$	-	-

\*DDL: degrés de liberté; SS: somme des carrés; Valeur F: test Fischer; p: probabilité

Les résultats de l'analyse de la variance sont présentés dans le Tableau 3.6. Pour l'As, le modèle est significatif avec une probabilité de l'ordre de 0,0429 et le facteur granulométrie a montré un effet significatif également ( $p = 0,0429$ ). Le coefficient de régression est très faible, ce qui mène à conclure que 77% des valeurs observées ne sont pas expliquées par le modèle établi. Cela paraît logique puisque la concentration de l'As dans la solution de lixiviation dépend également de sa concentration initiale dans le bois. Ce paramètre n'était pas inclus dans le modèle parce que le but de cette

analyse est juste de comparer le comportement de lixiviation avant et après le traitement thermique afin d'évaluer le potentiel de la pyrolyse dans la stabilisation des contaminants. En ce qui concerne le Cr, le modèle est significatif ( $p = 0,0012$ ) et la granulométrie a un effet significatif sur la réponse Y ( $p = 0,0012$ ). Par contre, ce n'était pas le cas pour le Cu où sa concentration dans la solution de lixiviation ne dépend pas de la granulométrie des particules de bois ( $p = 0,8402$ ).

Les résultats de la présente étude sont en accord avec plusieurs travaux antérieurs (Coles *et al.*, 2014; Coudert, 2013; Janin, 2009; Mercer et Frostick, 2012; Townsend *et al.*, 2004). Stook *et al.* (2005) ont trouvé 8 mg/L d'As et 3,2 mg/L de Cr dans les solutions de lixiviation des déchets de bois traité à l'ACC. Dans l'étude de Coudert (2013), les concentrations en As et Cr mesurées dans les effluents issus des tests TCLP varient entre 3,98 et 19,8 mg/L et entre 0,37 et 7,96 mg/L, respectivement. La lixiviation de l'As par exemple dépend de plusieurs facteurs y compris le niveau de rétention du chrome et du rapport As/Cu dans la formulation du traitement (Moghaddam et Mulligan, 2008). Les mêmes auteurs ont montré qu'une formulation avec des rapports As/Cu élevés produit moins de Cr hexavalent. Le Cr hexavalent joue le rôle de fixateur de l'As et du Cu à la lignine du bois. Par conséquent, une lixiviation accrue de l'As est expliquée par des faibles concentrations du Cr hexavalent (Mercer et Frostick, 2012; Moghaddam et Mulligan, 2008).

En conclusion, les concentrations en As et Cu mesurées dans les solutions d'extraction des tests TCLP indiquent que les échantillons de bois traité à l'ACC étudiés au cours de ce projet devraient être considérés comme déchets dangereux.

### 3.2 Pyrolyse du bois traité à l'ACC

Pour la pyrolyse du bois en milieu inerte d'azote, un four prototype a été utilisé afin de récupérer du biochar, de l'huile pyrolytique et des gaz incondensables. Deux facteurs ont été pris en considération : la température de pyrolyse et la granulométrie du bois.

La température de pyrolyse a été variée : 300, 400 et 500 °C. Le choix de ces trois températures a été basé sur les résultats des études antérieures (Hata *et al.*, 2003; Helsen *et al.*, 2004; Kercher et Nagle, 2001). Par ailleurs, tous les systèmes conventionnels opèrent le bois traité à l'ACC à basse température pour éviter la libération des vapeurs métalliques tels que l'As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En effet, la température maximale choisie lors de ce projet est de 500 °C. Kercher et Nagle (2001) ont montré que jusqu'à une température de l'ordre de 250 °C la libération des métaux est presque nulle. Mais, au-delà de cette température, la perte est désormais significative (Kercher et Nagle, 2001). Par contre, Hata *et al.*, (2003) ont mentionné que 20% de l'As a été déjà libéré avant d'atteindre 300 °C (Hata *et al.*, 2003). La granulométrie a été considérée comme le deuxième facteur pour évaluer son effet sur le rendement en biochar et le taux de rétention des contaminants (3 fractions granulométriques : G1, G2 et G3). Le temps de séjour de l'échantillon de bois traité dans le four a été fixé à 1 heure pour un débit d'azote de l'ordre de 2 L/min. Pour tous les essais, le biochar a été récupéré avec succès et les gaz incondensables ont été analysés afin d'évaluer la volatilisation des métaux lourds. Par contre, il n'était pas possible de récupérer les bio-huiles. Ces dernières ont été condensées et donc se sont transformées en gaz incondensables à la sortie. Une attention particulière a été accordée au biochar afin de le caractériser et évaluer sa toxicité après l'encapsulation.

Dans cette section, le rendement en biochar, le taux de rétention des métaux et la disponibilité des métaux sont analysés et discutés avec des données rapportées dans la littérature. L'analyse de variance a également permis d'évaluer l'effet des paramètres de pyrolyse sur le rendement en biochar et la distribution des trois métaux (As, Cr et Cu).

### 3.2.1 Analyse élémentaire, teneur en cendre et taux d'humidité

Les résultats de l'analyse élémentaire, du taux d'humidité et du taux de cendres dans le biochar sont présentés dans le Tableau 3.7. La comparaison de ces propriétés pour la biomasse initiale et le biochar a permis de tirer des informations pertinentes.

Tableau 3.7 Pourcentage massique de CHNS, teneur en cendres et taux d'humidité pour le bois traité à l'ACC et le biochar (n=3)

Échantillons	Analyse élémentaire (% massique)					Taux moyen d'humidité (%)	Teneur moyenne cendres (%)
	C	H	O*	N	S		
<b>BT</b>	46,1	6,05	38,38	0,32	0,94	6,85	1,42
<b>Écart type</b>	0,15	0,02	0,09	0,03	0,06	0,03	0,02
<b>Biochar</b>	58,27	4,04	28,94	0,27	0,58	1,86	4,80
<b>Écart type</b>	0,21	0,03	2,37	0,02	0,01	0,01	0,10

\* : par différence

Chimiquement, la principale différence entre la biomasse et le biochar est la teneur en carbone (Chowdhury *et al.*, 2016). Le pourcentage de carbone a augmenté de 46% à 58% pour une pyrolyse à 300 °C. Toutefois, la teneur en O et H a diminué. Ces observations indiquent que la carbonisation de la biomasse a été renforcée par la température de pyrolyse (Chen *et al.*, 2012; Chowdhury *et al.*, 2016). Autrement dit, la fragmentation des faibles liaisons à l'intérieur de la matrice du biochar est la principale cause de la diminution des teneurs en O et en H (Demirbas, 2004). À côté du C et H, le biochar est constitué principalement d'hétéroatomes d'O, de N et de S qui forment des groupes fonctionnels sur les cycles aromatiques (Vantieghem, 2016).

Cependant, dans cette étude, ces éléments sont très faibles (< 1%) voire négligeable dans le bois traité et le biochar. À ces faibles pourcentages, le N et le S ne peuvent pas former des groupes fonctionnels qui affectent les proportions chimiques de biochar. La teneur en cendres reflète l'étendue des matières non volatiles et non combustibles dans le biochar (Angin, 2013). Les résultats montrent que la teneur en cendres dans le biochar (4,80%) est supérieure à celle de la biomasse initiale (1,43%).

### 3.2.2 Analyse des métaux dans le biochar

L'étude de la variance pour la concentration des métaux dans le biochar est indispensable pour pouvoir évaluer le potentiel de la pyrolyse dans la stabilisation de ces contaminants dans la phase solide. Le Tableau 3.8 représente les concentrations moyennes des trois métaux et les écarts types en fonction de la granulométrie et la température de pyrolyse.

Il est recherché de concentrer au maximum les métaux dans le biochar afin d'éviter leur passage dans les gaz dégagés lors de la pyrolyse. Les résultats montrent que la concentration moyenne maximale de l'As est obtenue à 500 °C pour les échantillons de la classe de granulométrie G2. La compréhension de cette distribution est clarifiée beaucoup plus par les résultats de l'ANOVA présentés dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.8 Les concentrations moyennes en métaux dans le biochar et les écarts types en fonction de la granulométrie et la température

Niveau de granulométrie	Niveau de température (°C)	Concentration (mg/kg) (n=3)		
		As	Cr	Cu
G1	300	3335 ± 855,0	4209 ± 1615	2454 ± 791,5
	400	5344 ± 565,0	6862 ± 276,2	3898 ± 142,7
	500	2000 ± 913,7	1663 ± 1042	2350 ± 743,8
G2	300	10475 ± 2972	13418 ± 1043	6814 ± 890,5
	400	11362 ± 1800	12869 ± 1564	8194 ± 927,0
	500	13027 ± 2470	13092 ± 2530	10253 ± 1642
G3	300	6764 ± 1399	8628 ± 928,3	5169 ± 474,6
	400	11475 ± 2087	12640 ± 2043	7849 ± 1190
	500	11638 ± 2104	8012 ± 1411	10630 ± 1919

Les résultats montrent que les modèles établis pour les trois métaux sont très significatifs ( $p < 0,0001$ ). D'autre part, les deux facteurs (température et granulométrie) avaient un effet significatif sur la réponse ainsi que leur interaction. Également, le coefficient de régression est proche de 1 : 0,87 pour la concentration en As et 0,91 pour la concentration en Cr et en Cu. Cela indique que 91% des observations sont expliquées par le modèle établi. Ces résultats seront confirmés davantage par l'ANOVA du taux de rétention des métaux dans le biochar.

Tableau 3.9 Analyse de variance de la concentration des trois métaux dans le biochar en fonction de la granulométrie et la température

Sources	DDL	SS	Carré moyen	Valeur F	p
<b>As (R<sup>2</sup> = 0,87)</b>					
Modèle	8	39,9x10 <sup>7</sup>	49,9x10 <sup>6</sup>	14,6	<,0001
Granulométrie(G)	2	14,8x10 <sup>7</sup>	74,1x10 <sup>6</sup>	72,6	<,0001
Température(T)	2	22,9x10 <sup>6</sup>	11,5x10 <sup>6</sup>	11,3	0,0007
TxG	4	14,8x10 <sup>6</sup>	36,9x10 <sup>5</sup>	3,62	0,0246
Erreur	18	61,6x10 <sup>6</sup>	34,2x10 <sup>5</sup>	-	-
<b>Cr (R<sup>2</sup> = 0,91)</b>					
Modèle	8	44,3x10 <sup>7</sup>	55,4x10 <sup>6</sup>	22,2	<,0001
Granulométrie	2	37,8x10 <sup>7</sup>	18,9x10 <sup>7</sup>	75,8	<,0001
Température	2	29,1x10 <sup>6</sup>	14,5x10 <sup>6</sup>	5,82	0,0112
TxG	4	36,2x10 <sup>6</sup>	90,4x10 <sup>5</sup>	3,63	0,0245
Erreur	18	44,8x10 <sup>6</sup>	24,9x10 <sup>5</sup>	-	-
<b>Cu (R<sup>2</sup>= 0,91)</b>					
Modèle	8	18,6x10 <sup>7</sup>	23,2x10 <sup>6</sup>	22,8	<,0001
Granulométrie	2	14,8x10 <sup>7</sup>	74,0x10 <sup>6</sup>	72,6	<,0001
Température	2	22,9x10 <sup>6</sup>	11,4x10 <sup>6</sup>	11,3	0,0007
TxG	4	14,8x10 <sup>6</sup>	36,9x10 <sup>5</sup>	3,62	0,0246
Erreur	18	18,3x10 <sup>6</sup>	10,1x10 <sup>5</sup>	-	-

\*DDL: degrés de liberté; SS: somme des carrés; Valeur F: test Fischer; p: probabilité

### 3.2.3 Analyse microscopique de biochar

La microscopie électronique à balayage a permis de visualiser la microstructure du biochar obtenu par pyrolyse et la répartition des métaux (Figure 3.4).

La présence de couches protubérantes résultant de la décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose pendant la pyrolyse et des agglomérats de forme et de taille irrégulières ont été observés. Cela peut indiquer une fixation sélective des composés métalliques par les différents composants du bois. La concentration initiale élevée en métal peut expliquer l'abondance de Cr, Cu et As dans le produit de pyrolyse (biochar).

Ces observations mènent à conclure que le traitement thermique a contribué à la concentration des métaux dans le produit solide. Cela sera confirmé également par le taux de rétention des métaux dans le biochar. Des observations microscopiques revenant à des études antérieures confirment que la pyrolyse lente favorise la précipitation et l'agglomération des métaux sur le biochar. Ces éléments inorganiques se libèrent des complexes formés avec la lignine et la cellulose du bois pour encombrer les pores du biochar sous forme d'agglomérats (Helsen et Hacala, 2006; Kemiha *et al.*, 2011; Ottosen *et al.*, 2005).

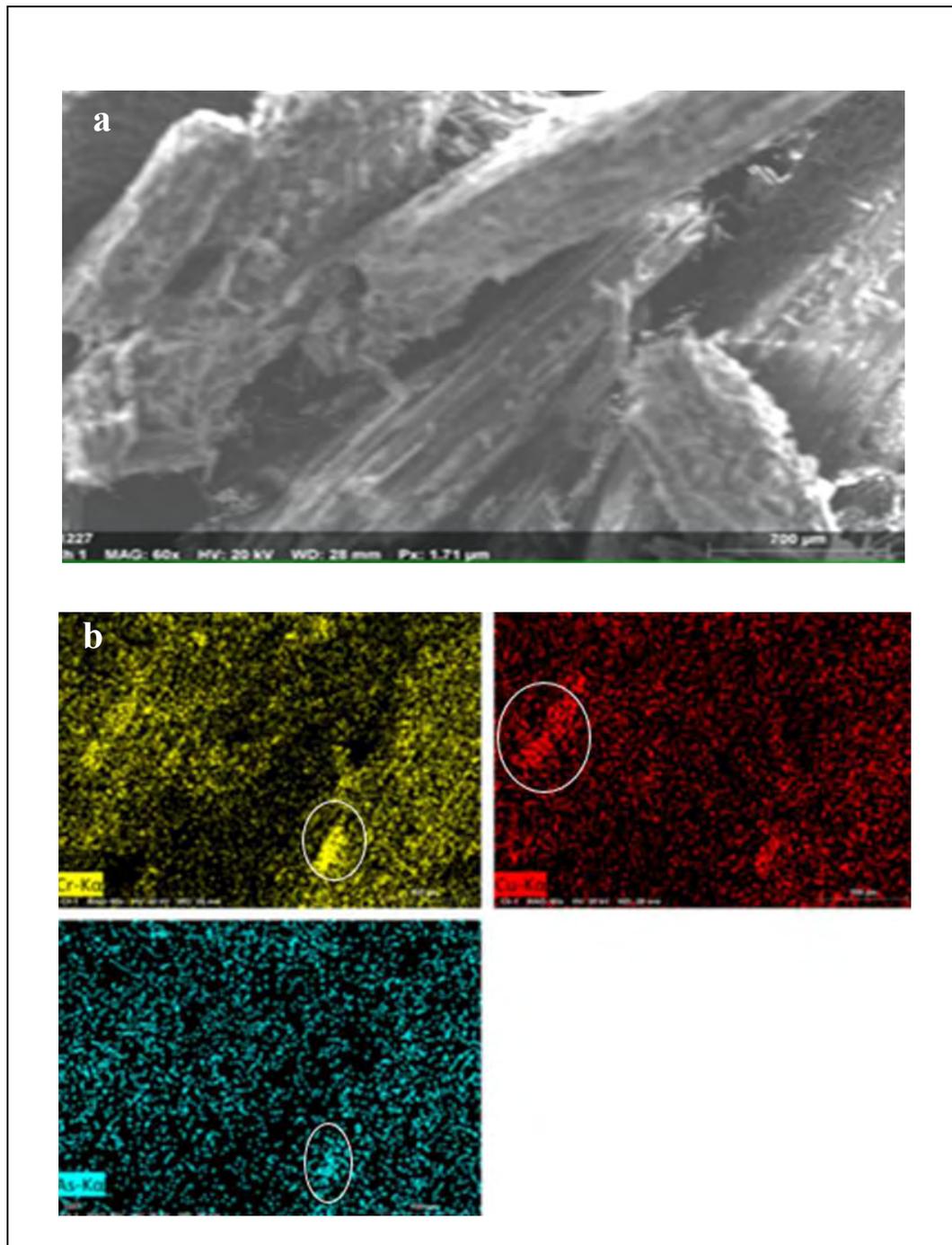


Figure 3.4 Observation du biochar de la pyrolyse à 300 °C par la microscopie électronique à balayage : **a** : prise du biochar, **b** : différenciation entre les niveaux de détection des métaux (Cr en jaune, Cu en rouge et As en bleu)

### 3.2.4 Rendement en biochar

Après chaque essai de pyrolyse, le biochar est récupéré au niveau de la trémie de sortie du four prototype. Les pesées ont permis de déterminer les rendements en biochar pour 9 essais (avec trois répétitions). Les deux facteurs étudiés lors de la pyrolyse du bois ACC sont la température et la granulométrie avec trois niveaux. Les rendements en biochar obtenus lors de la pyrolyse en fonction de la température et la granulométrie sont présentés dans la Figure 3.5. Les résultats montrent que le rendement en biochar obtenu après pyrolyse varie en fonction de la granulométrie du bois pyrolysé ainsi que de la température de pyrolyse. À une température donnée, le rendement le plus élevé est obtenu avec les particules fines ( $0,85 < x < 1,4$  mm, G1). Pour les trois températures étudiées, les rendements en biochar obtenus sont comparables pour les particules moyennes ( $1,4 < x < 2$  mm, G2) et grossières ( $2 < x < 3,35$  mm, G3).

Les variations dans le rendement en biochar ne sont pas seulement dues à l'existence des interactions chimiques entre les polymères du bois (lignines et cellulose), mais aussi à des différences dans le transfert de chaleur et de masse. D'autre part, les interactions dans la phase gazeuse ont une certaine influence, ce qui rend l'interprétation des résultats plus complexe. Une étude antérieure de Patwardhan *et al.*, (2010) a montré que les réactions secondaires telles que le craquage sont catalysées à la surface des éléments inorganiques. Par conséquent, ils entraînent des rendements plus élevés en composés légers d'où un rendement en biochar plus faible (Patwardhan *et al.*, 2010). Dans la présente étude, la diminution du rendement en biochar en fonction de la granulométrie est expliquée par la forte concentration en As, Cr et Cu dans le bois ACC. Pour les particules fines ( $0,85 < x < 1,4$  mm, G1), les concentrations en As, Cr et Cu sont égales à 1539 mg/kg, 2856 mg/kg et 1585 mg/kg, respectivement. Par contre, pour les particules moyennes ( $1,4 < x < 2$  mm, G2), les concentrations en As, Cr et Cu sont plus importantes : 2850 mg/kg 3580 mg/kg et 2107 mg/kg respectivement.

Pendant la pyrolyse, ces fortes concentrations en éléments inorganiques ont favorisé les réactions secondaires et donc, l'augmentation de la phase gazeuse au dépens de la phase solide organique (biochar).

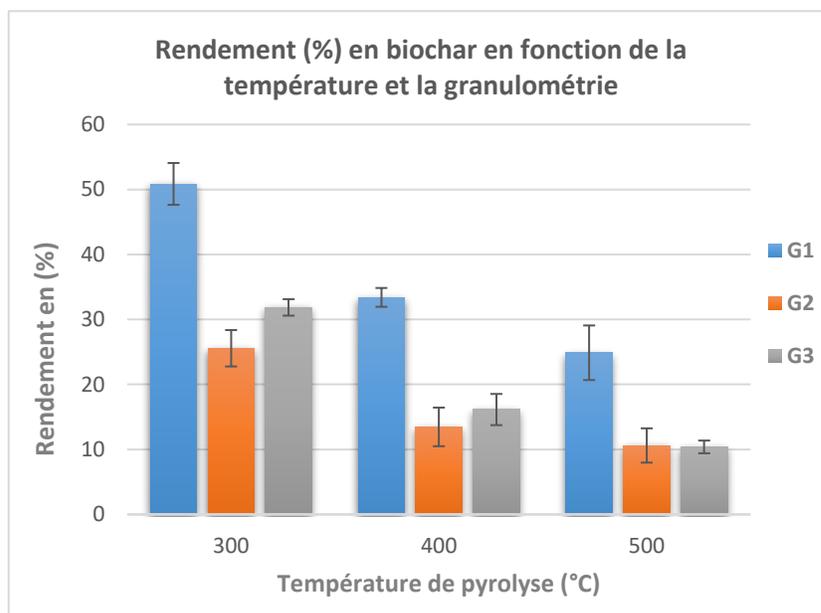


Figure 3.5 Rendement en biochar en fonction de la température et la granulométrie

Une diminution remarquable de ce rendement a été observée en augmentant la température de pyrolyse de 300 °C à 500 °C. Cette diminution est expliquée par la perte de composés volatils condensables libérés principalement suite à la décomposition de l'hémicellulose et de la cellulose (Giudicianni *et al.*, 2017). Diverses interactions ont eu lieu dans la biomasse lors de sa conversion. Les liaisons covalentes et les liaisons hydrogènes entre les constituants influencent la stabilité thermique des polymères et la distribution des produits obtenus par leur conversion. De plus, les substances volatiles libérées par un constituant peuvent réagir avec le biochar formé à partir d'un autre constituant, ce qui entraîne des réactions secondaires supplémentaires (Collard et Blin, 2014).

D'autre part, un rendement élevé en biochar lors de la pyrolyse indique que la transformation du bois n'a pas été achevée comme c'est le cas ici à 300 °C (Tableau 3.10). Ce phénomène est confirmé par l'analyse thermogravimétrique montrant que la carbonisation de l'échantillon n'a pas encore commencé à 350 °C.

Par contre, à des températures proches de 500 °C, la carbonisation des déchets est complète d'où un rendement en biochar plus faible.

Tableau 3.10 Procédure de moyenne pour la variable rendement en biochar en fonction de la granulométrie et la température

<b>Niveau de Granulométrie</b>	<b>Température</b>	<b>Rendement en biochar (%)</b>
G1	300	50,9 ± 3,2
	400	33,4 ± 1,5
	500	24,9 ± 4,2
G2	300	25,6 ± 2,8
	400	13,5 ± 3,0
	500	10,6 ± 2,6
G3	300	31,9 ± 1,3
	400	16,2 ± 2,4
	500	10,4 ± 1,0

Des analyses statistiques (ANOVA,  $\alpha = 0,05$ ) confirmant que la température de pyrolyse et la granulométrie des particules de bois ont un effet très significatif ( $p < 0,0001$ ) sur le rendement en biochar (Tableau 3.11). Par contre, l'effet de l'interaction entre les deux facteurs est négligeable ( $p = 0,0357$ ). Le coefficient de détermination est très proche de 1, ce qui signifie qu'il existe une bonne adéquation entre les valeurs proposées par le modèle et les valeurs mesurées.

Les facteurs étudiés (température et granulométrie) expliquent 97% de la variation et 3% sont dus aux erreurs expérimentales.

Les rendements obtenus dans cette étude sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature (Botomé *et al.*, 2017; Cuypers et Helsen, 2011; Fu *et al.*, 2008; Helsen et Van den Bulck, 2000a; Kakitani *et al.*, 2004; Kinata *et al.*, 2012). Kakitani *et al.* (2004) ont obtenu un rendement de 50% à 300 °C et 35% à 400 °C pour un temps de séjour de 30 minutes (Kakitani *et al.*, 2004). Pour l'étude de Helsen *et al.* (2000), après 20 minutes, le rendement en biochar était de 44% et 39% à 350 °C et 400 °C, respectivement (Helsen et Van den Bulck, 2000a). Dans le cas de bois traité au CCB, pour le même temps de séjour (20 min), Kinata *et al.*, (2012) ont mesuré un rendement plus bas en biochar soit 38,6% à 350 °C (Kinata *et al.*, 2012). Les résultats de cette étude ainsi que ceux reportés dans la littérature montrent que la température, le temps de séjour ainsi que la granulométrie des particules de bois pyrolysé ont un effet significatif sur le rendement en biochar. Pour ce projet, l'étude du comportement thermique du bois traité à l'ACC n'était pas limitée à l'effet de la température et la granulométrie sur le rendement en biochar. Le but était également de maximiser ce rendement en biochar afin de retenir la majorité des métaux dans une même phase et donc éviter leur passage dans la phase gazeuse. En d'autres termes, l'étude du potentiel de la pyrolyse dans la stabilisation du bois traité à l'ACC été l'objectif primordial pour transformer un déchet dangereux en déchet inerte écologiquement stable et possible de le déposer d'une façon sécuritaire dans l'environnement.

Tableau 3.11 Analyse de variance du rendement en biochar en fonction de la température et la granulométrie

Sources	DDL	SS	Carré moyen	Valeur F	p
Modèle	8	42,4x10 <sup>2</sup>	52,9x10 <sup>1</sup>	74,6	<0,0001
Granulométrie (G)	2	20,6x10 <sup>2</sup>	10,3x10 <sup>2</sup>	145	<0,0001
Température (T)	2	20,8x10 <sup>2</sup>	10,4x10 <sup>2</sup>	146	<0,0001
GxT	4	92,3x10 <sup>0</sup>	23,1x10 <sup>0</sup>	3,25	0,0357
R <sup>2</sup> =0,97					
Erreur	18	12,7x10 <sup>1</sup>	7,09x10 <sup>0</sup>	-	-

\*DDL: degrés de liberté; SS: somme des carrés; Valeur F: test Fischer; p: probabilité

### 3.2.5 Taux de rétention des métaux

Les teneurs en métaux dans les biochar obtenus suite à la pyrolyse de bois traité à l'ACC à différentes températures ont été déterminées. Ces teneurs ont servi au calcul du taux de rétention des métaux dans les biochars. Le taux de rétention est calculé selon l'Équation 3.4. Le taux de rétention des métaux sera interprété comme indice d'efficacité du procédé de pyrolyse dans la stabilisation du bois traité à l'ACC.

En d'autres termes, la stabilisation thermique permettra en premier lieu de concentrer dans un volume minime les composés métalliques tels que ceux de l'As, du Cr et du Cu dans une matrice solide (biochar). Cette dernière sera par la suite stabilisée par solidification. Par ailleurs, le biochar est connu par sa porosité élevée ainsi de sa capacité de sorption importante. En effet, l'utilisation de biochar ou de biochar activé dans l'adsorption des composés métalliques est en plein développement (Braghiroli *et al.*, 2018; Stals *et al.*, 2010).

$$\text{Taux de rétention (\%)} = \frac{[\text{Métaux dans le biochar}]}{[\text{Métaux dans le bois}]} \times \gamma_{\text{biochar}} \quad (3.4)$$

$$\gamma_{\text{biochar}} (\%) = \frac{\text{masse de biochar de pyrolyse}}{\text{masse du bois traité pyrolysé}} \times 100 \quad (3.5)$$

Où : [Métaux dans le biochar]: la concentration des métaux dans le biochar (mg/kg) ;  
 [Métaux dans le bois]: la concentration des métaux dans le bois traité (mg/kg) ;  $\gamma$   
 biochar : le rendement de biochar de la pyrolyse du bois traité.

Le taux de rétention des métaux mesurés dans les biochar obtenus en fonction de la température et de la granulométrie sont présentés dans la Figure 3.6. Les métaux sont concentrés dans le biochar après le traitement thermique, ce qui engendre des concentrations plus élevées par rapport à celles dans le bois initial.

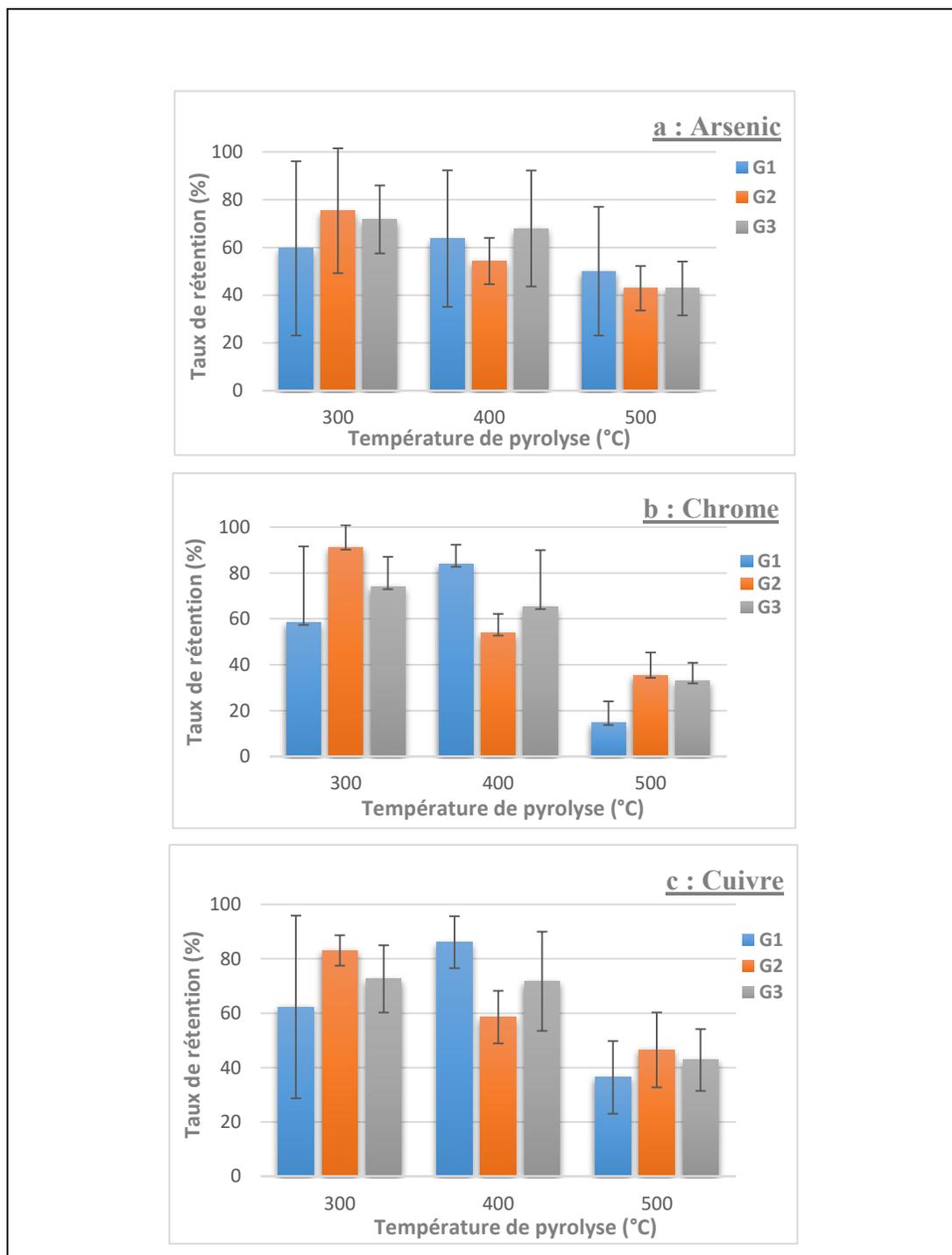


Figure 3.6 Taux de rétention d'As (a), de Cr (b) et de Cu (c) dans les biochar en fonction de la température de pyrolyse et de la granulométrie du bois

Tableau 3.12 Analyse de variance des taux de rétention des métaux dans le biochar en fonction de la granulométrie et la température de pyrolyse

Sources	DDL	SS	Carré moyen	Valeur F	p
Élément	<b>As (R<sup>2</sup>=0,34)</b>				
Modèle	8	85,5x10 <sup>3</sup>	10,7x10 <sup>3</sup>	1,17	0,3662
Granulométrie(G)	2	17,6x10 <sup>3</sup>	88,1x10 <sup>2</sup>	0,97	0,3988
Température(T)	2	59,5x10 <sup>3</sup>	29,7x10 <sup>3</sup>	3,27	0,0614
GxT	4	83,3x10 <sup>2</sup>	20,8x10 <sup>2</sup>	0,23	0,9186
Erreur	18	16,4x10 <sup>4</sup>	90,9x10 <sup>2</sup>	-	-
Élément	<b>Cr (R<sup>2</sup>=0,78)</b>				
Modèle	8	17,1x10 <sup>3</sup>	21,4x10 <sup>2</sup>	8,09	0,0001
Granulométrie	2	10,5x10 <sup>1</sup>	52,8x10 <sup>0</sup>	0,20	0,8209
Température	2	14,1x10 <sup>3</sup>	70,2x10 <sup>2</sup>	26,5	<,0001
GxT	4	29,8x10 <sup>2</sup>	74,5x10 <sup>1</sup>	2,82	0,0562
Erreur	18	47,6x10 <sup>2</sup>	26,4x10 <sup>1</sup>	-	-
Élément	<b>Cu (R<sup>2</sup>=0,64)</b>				
Modèle	8	83,4x10 <sup>2</sup>	10,4x10 <sup>2</sup>	4,03	0,0067
Granulométrie	2	13,8x10 <sup>1</sup>	69,4x10 <sup>0</sup>	0,27	0,7600
Température	2	68,7x10 <sup>2</sup>	34,4x10 <sup>2</sup>	13,3	0,0003
GxT		13,3x10 <sup>2</sup>	33,2x10 <sup>1</sup>	1,28	0,3133
Erreur	18	46,6x10 <sup>2</sup>	25,8x10 <sup>1</sup>	-	-

\*DDL: degrés de liberté; SS: somme des carrés; Valeur F: test Fischer; p: probabilité

Le traitement du bois sous pression offre généralement une pénétration profonde et complète de l'agent de préservation dans la paroi lignocellulosique, ce qui rend la volatilisation des métaux plus difficile à des températures basses (Groenier et Lebow, 2006; Kiese, 2013). Les résultats présentés dans la Figure 3.8 montrent que la rétention

des trois métaux a diminué avec l'augmentation de la température. En effet, l'analyse de variance a déduit que la température avait un effet significatif et voir très significatif pour le Cr ( $p < 0,0001$ ) et le Cu ( $p = 0,0003$ ). Par contre, l'effet de la granulométrie est montré non significatif pour les trois métaux (Tableau 3.12).

En ce qui concerne le coefficient de régression, il s'est avéré que celui du taux de rétention d'As est faible ( $R^2 = 0,34$ ) par rapport à celui du Cr et du Cu. Donc, 66% des valeurs observées sont expliquées par des facteurs autres que ceux étudiés (granulométrie et température de pyrolyse ainsi que leur interaction). L'autre facteur qui peut expliquer le modèle, est la concentration initiale de l'élément inorganique dans le bois traité à l'ACC. Pour les trois échantillons sélectionnés, il y a une différence entre les concentrations initiales en As ou en Cu ce qui explique l'écart type élevé. Ces variations ont été également détectées dans une étude antérieure sur le bois traité à l'ACC (Helsen *et al.*, 1997). Le problème des différentes concentrations de métaux dans des échantillons est transporté par les résidus de pyrolyse (biochar). Cette forte dispersion peut être due au caractère hétérogène de déchiquetage des poteaux traité à l'ACC. Par exemple, l'aubier traité peut fournir des échantillons de bois plus homogènes. Mais pour la présente étude, le bois déchiqueté est un mélange de bois de cœur qui est très concentré en métaux et la couche superficielle qui est faiblement concentrée.

À un temps de séjour de 60 min, la rétention d'As dans le biochar a atteint un maximum de 76% à 300 °C alors qu'à 500 °C, seulement 43% d'As est retenu. Les pourcentages de rétention du Cr et du Cu sont plus importants à 300 °C (91% et 83%, respectivement). Le plus grand volume de biochar avec les plus fortes concentrations de métaux est produit à 300 °C tandis que le plus petit volume de biochar avec les plus faibles concentrations de métaux est produit à une température de pyrolyse de 500 °C. La libération de l'As pendant la pyrolyse du bois est gouvernée par une réaction de réduction de l'arséniate ( $As_2O_5$ ) en arsénite ( $As_2O_3$ ).

Helsen et Van den Bulck (2003) ont signalé que cette réaction a lieu à une température de l'ordre de 327 °C. Donc d'après leurs résultats expérimentaux, une pyrolyse à 300 °C pendant 20 minutes est sécuritaire puisque la libération des métaux est nulle. Dans cette étude, les taux de rétention pour les trois éléments n'ont pas atteint le 100% à 300 °C. Cette différence est expliquée par la prolongation du temps de séjour dans le four.

Une heure de pyrolyse conduit à une volatilisation plus accrue des contaminants inorganiques. À ce propos, Helsen et Van den Bulck (2003) ont mentionné que la rétention de l'As et le Cr a diminué de 10% pour un temps de séjour croissant de 20 à 60 minutes. Mais en totalité, les rétentions de métaux lourds déterminés dans la présente étude sont en accord avec la plupart des données reportées dans la littérature (Cuypers et Helsen, 2011; Hata *et al.*, 2003; Helsen et Van den Bulck, 2003; Kinata *et al.*, 2012; Kitamura et Katayama, 2000).

Il est important aussi de mentionner que le taux de rétention diminue légèrement jusqu'à 400 °C, mais, c'est à 500 °C que la diminution devient plus accrue. Cette observation mène à conclure que la volatilisation des composés métalliques se produit en deux étapes : une volatilisation limitée à des températures basses et une volatilisation plus élevée à des températures plus importantes (Cuypers et Helsen, 2011). Donc en résumé, l'As constitue le composé problématique à cause de sa volatilisation même à des températures basses. Il est présent sous forme de pentoxyde d'arsenic dans le bois traité. Sous l'effet de la température, il se réduit en trioxyde d'arsenic qui reste retenu dans le résidu de pyrolyse. À des températures supérieures à 400 °C, il se forme l'As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> qui n'est plus stable et donc responsable de la volatilisation importante de l'As total. D'autre part, il y a le trioxyde de chrome, qui représente le produit de la décomposition de l'arséniate de chrome et qui se volatilise à des températures plus basses que l'As suite à la formation de composés organochlorés (Cuypers et Helsen, 2011).

### 3.2.6 Analyse des métaux dans les émissions gazeuses

L'analyse des émissions gazeuses lors de la pyrolyse est une étape nécessaire, notamment, en présence des éléments toxiques tels que l'As et le Cr dans la matrice à pyrolyser. Une combinaison de filtre et d'une solution de barbotage (acide nitrique) a été jugée efficace pour piéger les vapeurs d'oxyde d'As (Helsen *et al.*, 2003). Parmi les différentes méthodes d'échantillonnage décrites dans la littérature, la méthode basée sur la norme NIOSH est la plus simple et efficace (Cornfield *et al.*, 1993; Hirata *et al.*, 1992; Lindroos, 1999; McMahon *et al.*, 1986b; Smith, 1979; Wallingford, 1987; Wauters, 1998).

L'observation visuelle après les expériences de pyrolyse a permis de constater un changement de couleur pour la solution de barbotage et la section du filtre. La solution d'acide nitrique qui était transparente au début est devenue jaune à orangée à cause de la présence des produits de condensation. Le filtre à membrane est devenu de couleur brune avec quelques gouttes d'huile pyrolytique. La répartition de l'As, du Cr et du Cu sur les différentes unités du système de récupération des gaz était différente et les concentrations ont augmenté en fonction de la température (Tableau 3.13). Selon la norme NIOSH, le filtre d'ester de cellulose peut être utilisé imprégné ou non imprégné.

Dans cette étude, les filtres incorporés n'ont pas été imprégnés par une solution de carbonate de calcium. De plus, la pression à la sortie du condensateur était un peu élevée, ce qui empêche le filtre de capter la totalité des vapeurs inorganiques. En outre, la concentration élevée surtout d'As dans l'échantillon à l'entrée du four nécessite une autre section pour capturer toute la vapeur d'oxyde d'As.

Tableau 3.13 Teneur en métaux dans les filtres et les barboteurs en fonction de la température de pyrolyse

Température (°C)	Teneurs en métaux (mg/L)					
	Filtre			Barboteur		
	As	Cr	Cu	As	Cr	Cu
300	<0,0005	0,35	0,20	0,010	0,13	0,20
400	0,0020	0,02	0,12	0,003	0,02	0,02
500	0,1200	0,02	0,12	5,110	0,04	0,22

À 400 °C, 40% d'As a été retenu par le filtre et 60% par la solution de barbotage. Les résultats de cette étude sont différents de celles de Helsen *et al.* (2003) qui ont utilisé des filtres imprégnés avec une solution de carbonate de sodium et deux sections successives de barbotage. Ils ont constaté que la concentration d'As captée sur le filtre est plus élevée que celle captée dans le barboteur. Cette différence de distribution entre les différentes sections peut être expliquée par l'utilisation des filtres imprégnés, par la pression à la sortie du refroidisseur et par la concentration initiale des métaux dans l'échantillon de bois traité. Mais, quelles que soient les conditions, la section de filtre ne peut pas capturer la totalité des oxydes qui sont acheminés dans la vapeur de pyrolyse ce qui recommande l'ajout d'une section de barbotage comme étant une section complémentaire. Helsen *et al.* (2003) suggèrent que la section de barbotage doit être présente par sécurité en cas de défaillance du filtre. En résumé, pour améliorer la rétention des contaminants acheminés dans la vapeur de pyrolyse, il est préférable d'utiliser des filtres imprégnés avec une solution de carbonate de sodium et/ou deux sections de barbotage. Il est également possible d'utiliser des agents tensioactifs tels que les biochars actifs et le gel de silice qui absorbent fortement les vapeurs d'oxyde

d'arsenic. La température avait un effet sur la volatilisation des métaux notamment dans le cas de l'As : à 500 °C, le barboteur a pu piéger 5,11 mg/L d'As.

Cette concentration élevée est due à la libération du  $As_3O_6$  qui a une température d'ébullition de l'ordre de 457,2 °C et aussi la formation du  $As_2O_6$ . La pyrolyse à 300 °C semble être plus sécuritaire de point de vue libération des vapeurs toxiques.

### 3.2.7 Effet de la pyrolyse sur la lixiviation des métaux

Afin d'évaluer la toxicité des biochar produits par la pyrolyse de bois traité à l'ACC, des essais de lixiviation acide ont été appliqués selon le test réglementaire TCLP. Les concentrations moyennes de l'As, de Cr et de Cu dissous dans les solutions de lixiviation issues sont déterminées par ICP-MS permettront d'évaluer le potentiel de la pyrolyse dans l'inertage du bois (Tableau 3.14).

Tableau 3.14 Détermination de la mobilité des métaux présents dans le biochar selon le test réglementé par l'USEPA « TCLP »

<b>Granulométrie (mm)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>As (mg/L)</b>	<b>Cr (mg/L)</b>	<b>Cu (mg/L)</b>
0,85 < x < 1,4	300	18,1 ± 5,46	0,99 ± 0,84	5,99 ± 2,20
	400	6,23 ± 0,55	0,11 ± 0,03	5,63 ± 0,79
	500	8,18 ± 2,77	0,14 ± 0,11	2,86 ± 1,06
1,4 < x < 2	300	25,95 ± 19,8	0,99 ± 0,84	9,96 ± 5,23
	400	92,14 ± 14,9	0,11 ± 0,03	10,96 ± 1,60
	500	139,7 ± 33,5	0,14 ± 0,11	9,44 ± 4,75
2 < x < 3,35	300	51,36 ± 3,27	2,86 ± 2,08	9,19 ± 1,44
	400	80,84 ± 64,1	1,94 ± 0,46	11,3 ± 1,25
	500	139,3 ± 23,5	3,47 ± 0,56	10,20 ± 1,23

D'après les valeurs moyennes présentées dans le Tableau 3.14, il s'avère que plus la température de pyrolyse est élevée, plus l'As est lixivié pour les granulométries G2 et G3. Cela est confirmé par les résultats de l'ANOVA présentés dans le Tableau 3.15 où la température présente un effet significatif sur la réponse ( $p = 0,0003$ ). Cependant, pour le Cr et le Cu le facteur 'température' n'a aucun effet sur la réponse ( $p > 0,05$ ).

D'après les valeurs des coefficients de régression, 84% des valeurs observées pour la lixiviation de l'As sont expliquées par le modèle établi. Pour le Cr, seulement 34% des valeurs observées ne sont pas expliquées par le modèle. L'écart type élevé est relatif à l'hétérogénéité des échantillons malgré le broyage et les techniques d'échantillonnage puisque la concentration initiale des métaux dans le bois dépend de plusieurs facteurs : méthode d'imprégnation, l'âge du bois traité, les conditions de mise en service, la proportion du bois de cœur, etc. (Coudert, 2013; Groenier et Lebow, 2006). Par exemple, un échantillon de bois provenant d'un poteau moins vieux et soumis à des faibles précipitations en service ou dans les aires d'entreposage présentera une lixiviation plus importante des métaux qu'un bois très vieux et qui a cédé plus que 80% de l'agent de préservation ACC.

Tableau 3.15 Analyse de variance pour la lixiviation des métaux à partir du biochar en fonction de la température et la granulométrie

Sources	DDL	SS	Carré moyen	Valeur F	p
Élément		<b>As (R<sup>2</sup>= 0,84)</b>			
Modèle	8	67,8x10 <sup>3</sup>	84,8x10 <sup>2</sup>	11,9	<,0001
Granulométrie (G)	2	36,1x10 <sup>3</sup>	18,1x10 <sup>3</sup>	25,2	<,0001
Température (T)	2	18,5x10 <sup>3</sup>	92,5x10 <sup>2</sup>	12,9	0,0003
GxT	4	13,4x10 <sup>3</sup>	33,4x10 <sup>2</sup>	4,67	0,0093
Erreur	18	12,9x10 <sup>3</sup>	71,5x10 <sup>1</sup>	-	-
Élément		<b>Cr (R<sup>2</sup>= 0,76)</b>			
Modèle	8	39,6x10 <sup>0</sup>	4,95x10 <sup>0</sup>	7,07	0,0003
Granulométrie	2	33,1x10 <sup>0</sup>	16,5x10 <sup>0</sup>	23,6	<,0001
Température	2	3,61x10 <sup>0</sup>	1,81x10 <sup>0</sup>	2,58	0,1031
GxT	4	2,92x10 <sup>0</sup>	0,73x10 <sup>0</sup>	1,04	0,4125
Erreur	18	12,6x10 <sup>0</sup>	0,70x10 <sup>0</sup>	-	-
Élément		<b>Cu (R<sup>2</sup>= 0,61)</b>			
Modèle	8	19,9x10 <sup>1</sup>	24,9x10 <sup>0</sup>	3,49	0,0131
Granulométrie	2	17,1x10 <sup>1</sup>	85,7x10 <sup>0</sup>	12,0	0,0005
Température	2	14,5x10 <sup>0</sup>	7,24x10 <sup>0</sup>	1,02	0,3822
GxT	4	13,3x10 <sup>0</sup>	3,33x10 <sup>0</sup>	0,47	0,7520
Erreur	18	12,8	7,14x10 <sup>0</sup>	-	-

\*DDL: degrés de liberté; SS: somme des carrés; Valeur F: test Fischer; p: probabilité

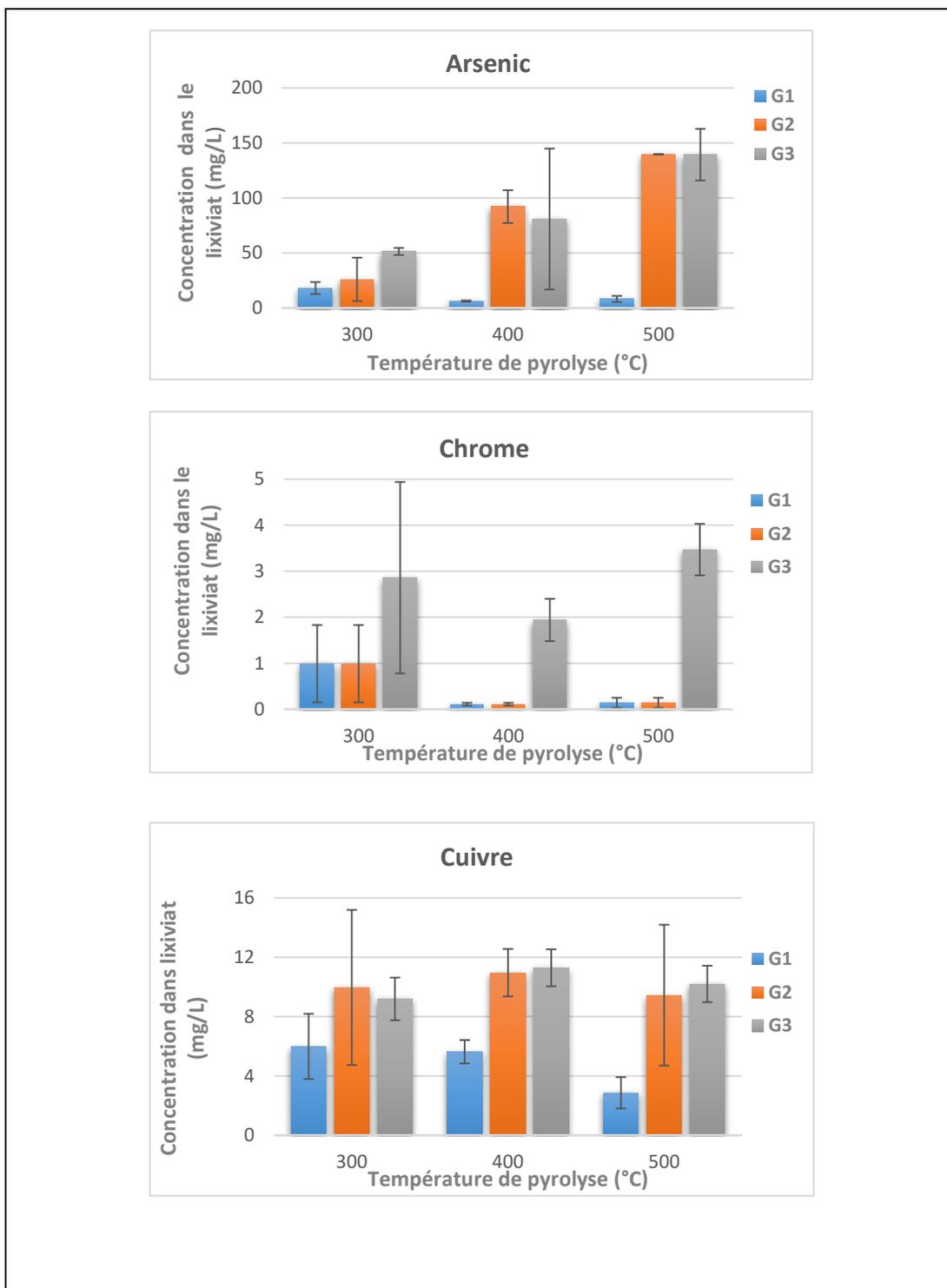


Figure 3.6 Taux de lixiviation des trois métaux à partir du biochar

La température de pyrolyse et la granulométrie du bois ont montré un effet sur la lixiviation des métaux à partir du biochar (Figure 3.7). En conclusion, ces résultats confirment que le biochar représente un déchet dangereux même après la stabilisation thermique. Ainsi, un traitement de stabilisation supplémentaire est nécessaire pour emprisonner les métaux. Parmi plusieurs procédés de stabilisation/solidification des matières résiduelles, le choix s'est orienté vers l'encapsulation du biochar contaminé dans une matrice de polyéthylène haute densité afin de pouvoir le déposer d'une façon sécuritaire dans les sites d'enfouissement final.

### 3.3 Encapsulation du biochar

La rétention des métaux dans le biochar a été accomplie par la pyrolyse du bois à 300 °C. Néanmoins, les tests de lixiviation (TCLP) ont prouvé que le biochar constitue un déchet dangereux à cause de la forte teneur d'As et Cr dans les solutions de lixiviation. Avant l'enfouissement, un déchet dangereux doit être stabilisé et solidifié selon les lignes directives du Ministère de Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP, 2011b).



Figure 3.7 Échantillon de biochar encapsulé dans le polyéthylène haute densité

D'après les résultats de taux de rétention des métaux, il a été démontré qu'une température égale à 300 °C et une granulométrie G2 ( $1,4 < x < 2$  mm) représentent les paramètres optimaux pour la stabilisation des métaux dans le biochar. Ces échantillons de biochar ont été soumis aux essais d'encapsulation afin de les rendre inertes. L'efficacité du procédé d'encapsulation a été testée par les teneurs en métaux dissous dans les solutions de lixiviation. Le Tableau 3.16 présente les teneurs en As, Cr et Cu dans les solutions de lixiviation pour les échantillons de bois avant la pyrolyse, les échantillons de biochar et les échantillons de biochar encapsulés dans le PEHD à 80%.

Tableau 3.16 Concentrations moyennes des métaux dans les solutions de lixiviation du bois avant pyrolyse et du biochar avant et après encapsulation selon le test TCLP

	<b>Concentration de métaux (mg/L) (n = 3)</b>		
	As	Cr	Cu
Bois avant pyrolyse	9,23 ± 1,04	2,24 ± 0,27	13,0 ± 1,44
Avant encapsulation	25,95 ± 19,73	0,99 ± 0,84	9,96 ± 5,20
Après encapsulation	0,63 ± 0,10	0,05 ± 0,02	0,52 ± 0,04
Réduction (%)	88,4	95,0	94,8

Les résultats démontrent une réduction importante de concentrations de l'As, du Cr, et du Cu dans les solutions de lixiviation issues de test TCLP avant et après encapsulation en les comparant aux concentrations dans les échantillons de bois avant la pyrolyse. L'ajout du PEHD au biochar suivi par une agglomération sous pression (encapsulation) constitue donc une option fiable pour stabiliser les métaux dans cette matrice solide. En effet, les teneurs résiduelles en métaux dans les solutions de lixiviation respectent les limites tolérées (<5 mg/L). Les résultats obtenus dans cette étude concordent avec ceux reportés dans la littérature sur l'encapsulation des déchets contenant de l'As en

employant d'autres types de liant (Conner et Lear, 1993; Rechichi, 2000, 2002; Unger *et al.*, 1989). Pour des essais réalisés sur des sols contaminés, Conner et Lear (1993) ont montré que la lixiviation de l'As à partir d'un déchet stabilisé/solidifié été égale à 0,016 mg/L alors que celle d'un déchet non traité a été plus élevée (4,20 mg/L). Pour sa part, Rechichi (2000) a constaté que le taux de lixiviation de l'As est inférieur à 5 mg/L lorsque le déchet a été encapsulé dans un mélange de sulfate d'aluminium, de chlorure de fer et de carbonate de calcium. Dans le cadre de cette étude, une seule formulation a été testée : 80% de PEHD et 20% de biochar pour évaluer le potentiel de l'encapsulation dans l'immobilisation des trois métaux. À titre indicatif, le PEHD est non biodégradable et donc il peut prendre des siècles pour se décomposer.

Les teneurs en métaux dans les solutions de lixiviation confirment la faisabilité de cette option de stabilisation, mais une étude complémentaire peut aller plus loin. En d'autres termes, cette étude primaire peut pousser à tester d'autres formulations de PEHD/biochar en variant les proportions. Il sera possible de diminuer la proportion du PEHD dans la formulation pour obtenir des teneurs en métaux acceptables dans les solutions de lixiviation. D'autre part, il est possible voir recommandé d'utiliser des déchets de plastique pour encapsuler ce biochar contaminé. Ainsi, deux importants problèmes de déchets pourront être minimisés par cette solution écologique.

En résumé, le biochar encapsulé peut désormais être un déchet écologiquement stable et inerte et par conséquent, il est possible de le déposer d'une façon sécuritaire dans les sites d'enfouissement final.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Cette étude avait pour objectif d'évaluer le potentiel du procédé de pyrolyse et d'encapsulation dans l'inertage du bois traité à l'ACC. Le choix de la technologie de conversion thermique s'est porté sur la pyrolyse lente afin de diminuer le volume de déchets de bois traité et de concentrer les contaminants inorganiques dans le résidu solide carboné (biochar).

Avant de procéder à la conversion thermochimique de la biomasse contaminée, plusieurs questions ont été posées au sujet de la matière première qui semble être sans identité. À cet égard et afin de répondre à ces questions, on a eu recours à une caractérisation chimique, physique et thermique du bois traité à l'ACC employé dans cette étude. La compréhension du comportement des métaux lourds dans le bois était indispensable. Ainsi, l'analyse thermogravimétrique effectuée dans les conditions opératoires de pyrolyse lente a permis de tirer des conclusions pertinentes. Il s'avère que le traitement par l'ACC a une influence marquante sur le comportement thermique du bois. La température au début de la pyrolyse a été déplacée de 250 °C pour le bois non traité à 200 °C pour le bois traité. Également, la température où la vitesse maximale de décomposition se produit est abaissée par le traitement ACC. Le rendement de biochar final (y compris les métaux) est plus élevé pour les échantillons traités. En effet, l'As, le Cu et le Cr jouent le rôle de catalyseurs dans le processus de conversion thermique du bois. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique ont été confirmés par les tests de pyrolyse. L'optimisation du procédé de pyrolyse dans un intervalle de température de 300 à 500 °C et pour trois classes de granulométrie a permis de conclure que le rendement en biochar diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, un

rendement optimal (51%) a été obtenu à 300 °C pour la classe de granulométrie variant de 0,85 à 1,4 millimètres.

L'efficacité du procédé de pyrolyse dans la stabilisation du bois traité à l'ACC a été évaluée par le taux de rétention des métaux dans le biochar obtenu. Les résultats découlant de ce travail montrent que l'objectif de l'étude a été atteint puisque la rétention d'As dans le biochar a atteint un maximum de 75% à 300 °C et celle du Cr et du Cu a été également élevée à 91% et 83%, respectivement pour la classe de granulométrie moyenne soit  $1,4 < x < 2$  mm. En effet, le biochar obtenu a réussi à accomplir le rôle d'un adsorbant organique des métaux initialement présents dans le bois traité.

Les données de la rétention des métaux dans le biochar ont permis de confirmer le potentiel de la pyrolyse dans la stabilisation des métaux. Néanmoins, ces métaux se trouvent à l'état libre et sous une forme plus mobile. Cette observation a été confirmée par les teneurs élevées en métaux dans les fluides des tests TCLP appliqués aux biochars. En effet, pour l'As, sa teneur a dépassé la limite tolérée (5 mg/L) quelle que soit la température de pyrolyse. Pour le Cu, les valeurs s'approchent de la limite : 5,99 mg/L dans le biochar issu de la pyrolyse à 300 °C pour la classe de granulométrie faible soit  $0,85 < x < 1,4$  mm. Cependant, le Cu garde sa stabilité même à 500 °C où sa concentration dans le lixiviat ne dépasse pas le 2 mg/L.

En dernier lieu, les résultats de l'encapsulation ont permis de répondre à l'hypothèse qui suppose qu'après l'encapsulation, le liant utilisé (PEHD) permettra d'immobiliser les contaminants inorganiques et par conséquent limiter leur lixiviation. Effectivement, l'encapsulation a réduit la lixiviation de 96, 95 et 91% d'As, de Cr et de Cu, respectivement. Ainsi, le biochar encapsulé est désormais un déchet écologiquement stable et inerte et par conséquent, il est possible de le déposer de façon sécuritaire dans

les sites d'enfouissement. Au regard de tous ces résultats, les objectifs de l'étude ont été atteints.

En d'autres termes, les résultats de ce projet de maîtrise ont permis de développer de nouvelles connaissances théoriques et pratiques indispensables pour le développement et l'application de la technologie de pyrolyse des déchets de bois traité à l'échelle industrielle. En effet, le procédé de pyrolyse optimisé au cours de ce projet et l'encapsulation du biochar s'avère une piste prometteuse pour résoudre le problème de gestion des matières résiduelles en fin de cycle de vie.

Les travaux de cette recherche donnent lieu à plusieurs perspectives entre autres :

- le dispositif expérimental de la pyrolyse peut être amélioré en diminuant le temps de résidence et en augmentant la puissance de chauffage afin de concentrer beaucoup plus les contaminants dans le biochar;
- pour le système de récupération des gaz de pyrolyse, utiliser des filtres imprégnés par une solution de carbonate de calcium afin de capter la totalité des vapeurs inorganiques.
- tester le potentiel de l'activation du biochar contaminé dans la libération des métaux afin de pouvoir valoriser ce résidu organique;
- tester d'autres formulations de PEHD/biochar et évaluer la mobilité des trois métaux.

Pour terminer, l'exploitation de ces résultats à l'échelle industrielle permettra de résoudre le problème de gestion des biomasses contaminées disponibles au Québec et par conséquent la protection de l'environnement.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Akhtar, J., & Saidina Amin, N. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 5101-5109.
- Angın, D. (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource technology*, 128, 593-597.
- Antal, M. J. J., & Varhegyi, G. (1995). Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(3), 703-717.
- ARLA. (2010). *Agents de préservation du bois de qualité industrielle créosote, pentachlorophénol, arséniate de cuivre chromaté et arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal*. (9781100939889). Ottawa: Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire. Disponible sur: [http://epe.lac-bac.gc.ca/100/200/301/hcan-scan/pmra-arla/proposed\\_re-evaluation\\_decision-f/prvd2010-03/PRVD2010-03-fra.pdf](http://epe.lac-bac.gc.ca/100/200/301/hcan-scan/pmra-arla/proposed_re-evaluation_decision-f/prvd2010-03/PRVD2010-03-fra.pdf), consulté le 13/01/2017.
- ASTM STP 1033. (1996). Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes. In T. M. Gilliam & C. C. Wiles (Eds.): U.S.A.
- Belalia, R. (2006). *Synthèse d'un biocide par modification chimique de chitosane* Préservation du bois , préservation des aliments. Mémoire de thèse, Université de Bordeaux, 231p.
- Blanco López, M. C., Blanco, C. G., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2002). Composition of gases released during olive stones pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(2), 313-322.
- Bolz, R. E. (1973). *CRC Handbook of tables for applied engineering science*: CRC press, U.S.A, 1119 p.

- Botomé, M. L., Poletto, P., Junges, J., Perondi, D., Dettmer, A., & Godinho, M. (2017). Preparation and characterization of a metal-rich activated carbon from CCA-treated wood for CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 321, 614-621.
- Bowyer, J. L., Shmulsky, R., & Haygreen, J. G. (2005). Le bois et ses usages. Centre collégial de développement de matériel didactique, Montréal, Canada, 528 p.
- Braghiroli, F. L., Bouafif, H., Hamza, N., Bouslimi, B., Neculita, C. M., & Koubaa, A. (2018). The influence of pilot-scale pyro-gasification and activation conditions on porosity development in activated biochars. *Biomass and Bioenergy*, 118, 105-114.
- Brassard, P. (2012). *Étude des émissions gazeuses et particulières de la combustion de biomasses agricoles et forestières*. Mémoire de maîtrise, Université Laval, 108 p.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.
- Büchler, P., Hanna, R. A., Akhtet, H., Cartledge, F. K., & Tittlebaum, M. E. (1996). Solidification/stabilization of arsenic: Effects of arsenic speciation. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31(4), 747-754.
- CAREX. (2009). Agents cancérogènes: L'arsenic et ses composés. Groupe de recherche à School of Environmental Health de l'Université de la Colombie-Britannique, Canada. Disponible sur le site: <https://www.carexcanada.ca/fr/arsenic.pdf>, consulté le 22/02/2017.
- Chang, Y.-C., Choi, D., & Kikuchi, S. (2012). Enhanced extraction of heavy metals in the two-step process with the mixed culture of *Lactobacillus bulgaricus* and *Streptococcus thermophilus*. *Bioresource technology*, 103(1), 477-480.
- Chen, Y., Yang, H., Wang, X., Zhang, S., & Chen, H. (2012). Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature. *Bioresource technology*, 107, 411-418.
- Chirenje, T., Ma, L., Clark, C., & Reeves, M. (2003). Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environmental pollution*, 124(3), 407-417.

- Chowdhury, Z. Z., Karim, M. Z., Ashraf, M. A., & Khalid, K. (2016). Influence of carbonization temperature on physicochemical properties of biochar derived from slow pyrolysis of durian wood (*Durio zibethinus*) sawdust. *BioResources*, *11*(2), 3356-3372.
- Christensen, Pedersen, A. J., Ottosen, L. M., & Ribeiro, A. (2004). *Electrodialytic remediation of CCA-treated wood in larger scale*. Paper presented at the Proceedings of Environmental Impacts of Preservative-treated wood Conference, Orlando, Florida.
- Christensen, Pedersen, A. J., Ottosen, L. M., & Ribeiro, A. B. (2006). Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in a 2 m<sup>3</sup> pilot plant. *Science of the Total Environment*, *364*(1-3), 45-54.
- Coles, C. A., Arisi, J. A., Organ, M., & Veinott, G. I. (2014). Leaching of chromium, copper, and arsenic from CCA-treated utility poles. *Applied and Environmental Soil Science*, vol (2014), 1-11.
- Collard, F.-X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *38*, 594-608.
- Conner, J., & Lear, P. (1993). Treatment of Landban-Varianced Arsenic Wastes at TSDFs. *Pollution Technology Review*, *214*, 110-110.
- Conseil Canadien du Bois. (2017a). Durabilité par le Bois Traité. Disponible sur le site: <http://cwc.ca/fr/proprietes-du-bois/durabilite/solutions-pour-la-durabilite/durabilite-par-le-bois-traite/>, consulté le 25/01/2017.
- Conseil Canadien du Bois. (2017b). Types de Produits de Préservation. Disponible sur le site: <http://cwc.ca/fr/produits-du-bois/bois-traite/bois-traite-dun-agent-preservatif/types-de-produits-de-preservation/>, consulté le 25/01/2017.
- Cooper, P. (1994). Leaching of CCA: Is It a Problem? Environmental Considerations in the Manufacture, Use and Disposal of Pressure Treated Wood. *Forest Products Society, Madison, Wis, USA*.

- Cooper, P., Ung, Y., & Aucoin, J. (1997). Environmental impact of CCA poles in service. *Document-the International Research Group on Wood Preservation Sweden*.
- Cornfield, J., Vollam, S., & Fardell, P. (1993). Recycling and disposal of timber treated with waterborne copper based preservatives. *Document-the International Research Group on Wood Preservation, Sweden*.
- Coudert, L. Q., (2013). Décontamination de déchets de bois traité à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation. Mémoire de thèse, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Doctorat en sciences de l'eau, 320 p.
- Cuypers, F., & Helsens, L. (2011). Pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste at elevated pressure: Influence of particle size, heating rate, residence time, temperature and pressure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1), 111-122.
- Deglise, X. (1982). «Les conversions thermo-chimiques du bois» *Revue Forestière Française*. no 4, p.249-269.
- Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243-248.
- Dobbs, A., & Grant, C. (1978). The volatilisation of arsenic on burning Copper-Chrome-Arsenic (CCA) treated wood. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 32(1), 32-35.
- Environnement Canada. (2004a). Document d'orientation à l'intention des utilisateurs de bois traité industriel, (Version 1 ed.): Environnement Canada. Edmonton. 95p.
- Environnement Canada. (2014a). *Installations de préservation du bois à l'arséniate de cuivre et de zinc ammoniacal (ACZA)*. PartieII: Informations et recommandations propres aux agents de préservation, chapitre C. 33p. Canada. Disponible sur le site: <https://www.ec.gc.ca/pollution/default.asp?lang=Fr&n=CC5190B4-1&offset=4>, consulté le 12/05/2017.

- Environnement Canada. (2014b). *Installations de préservation du bois au pentachlorophénol sous pression (PCPP)*. PartieII: Informations et recommandations propres aux agents de préservation, chapitre E. 40p. Canada. Disponible sur le site: <http://ec.gc.ca/pollution/default.asp?lang=Fr&n=49B173AE-1&offset=3>, consulté le 12/05/2017.
- Environnement Canada. (1993). *Liste des substances d'intérêt prioritaire. L'arsenic et ses composés*. Ottawa, Canada. 68p. Disponible sur le site: <http://bibvir1.uqac.ca/archivage/000169314.pdf>, consulté le 13/05/2017.
- Environnement Canada. (2004b). *Politique de gestion des substances toxiques*. Ottawa - Ontario. Disponible sur le site: <http://www.publications.gc.ca/site/eng/9.657708/publication.html>, consulté le 13/06/2017.
- EPA. (2008). *Reregistration Eligibility Decision for Pentachlorophenol*. U.S.A.103p Disponible sur le site : [http://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/reg\\_actions/reregistration/red\\_PC-063001\\_25-Sep-08.pdf](http://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-063001_25-Sep-08.pdf), consulté le 13/05/2017.
- Evans, R. J., & Milne, T. A. (1987). Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. *Energy & fuels*, 1(2), 123-137.
- Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Darvell, L. I., Jones, J. M., Yates, N., Thain, S., & Donnison, I. S. (2007). The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel*, 86(10), 1560-1569.
- Fortin Y. (1985). 'Séchage et préservation du bois'. Notes de cours. Faculté de Foresterie et de géomatique. Université Laval.
- Freeman, M. H., Shupe, T. F., Vlosky, R. P., & Barnes, H. (2003). Past, present, and future of the wood preservation industry: wood is a renewable natural resource that typically is preservative treated to ensure structural integrity in many exterior applications. *Forest Products Journal*, 53(10), 8-16.
- Fu, Q., Argyropoulos, D. S., Tilotta, D. C., & Lucia, L. A. (2008). Understanding the pyrolysis of CCA-treated wood: Part II. Effect of phosphoric acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 140-144.

- Giudicianni, P., Pindozi, S., Grottola, C. M., Stanzione, F., Faugno, S., Fagnano, M., Raguccia, R. (2017). Effect of feedstock and temperature on the distribution of heavy metals in char from slow steam pyrolysis of contaminated biomasses. *Chemical Engineering Transactions*, 58, 505-510.
- Gouvernement Canada. (2013). *Installations de préservation du bois, recommandations techniques de 2013 : chapitre 1*. Ministère de l'Environnement et Changement Climatique. Disponible sur le site: <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/gestion-substances-toxiques/publications/recommandations-environnementales-installations-preservation-bois/techniques-2013/chapitre-2.html>, consulté le 07/12/2018.
- Gouvernement Canada. (2012). *Guide de spécification du bois traité selon les normes – applications non résidentiels*. 18p. Disponible sur le site: <http://www.woodpreservation.ca/images/pdf/toolbox/fr/Non-Residentielle/Fiche%20de%20Specification/3-Introduction%20au%20guide%20de%20specification%20REV.pdf>, consulté le 02/03/2017.
- Gouvernement du Québec. (2012). *Règlement sur les matières dangereuses*. Québec, Canada. 72p. Disponible sur le site: <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/pdf/cr/Q-2,%20R.%2032.pdf>, consulté le 27/02/2017.
- Goyal, H. B., Seal, D., & Saxena, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 504-517.
- Groenier, J. S., & Lebow, S. (2006). Preservative-treated wood and alternative products in the Forest Service. *Missoula, MT: US Dept. of Agriculture, Forest Service, Technology & Development Program*, 44 p.
- Gu, X., Ma, X., Li, L., Liu, C., Cheng, K., & Li, Z. (2013). Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 16-23.
- Hata, T., Bronsveld, P., Vystavel, T., Kooi, B., De Hosson, J. T. M., Kakitani, T., . . . Imamura, Y. (2003). Electron microscopic study on pyrolysis of CCA (chromium, copper and arsenic oxide)-treated wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68, 635-643.

- Hayes, C., Curran, P., & Hynes, M. (1994). Preservative leaching from softwoods submerged in Irish coastal waters as measured by atomic absorption spectrophotometry. In: Walter de Gruyter, *Holzforschung*, 48 , 463-473.
- Helsen, & Hacala, A. (2006). Formation of metal agglomerates during carbonisation of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste: Comparison between a lab scale and an industrial plant. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1438-1452.
- Helsen, & Van den Bulck. (2000a). Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 53(1), 51-79.
- Helsen, & Van den Bulck. (2000b). Metal behavior during the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood waste. *Environmental Science & Technology*, 34(14), 2931-2938.
- Helsen, & Van den Bulck, E. (2003). Metal retention in the solid residue after low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *Environmental Engineering Science*, 20(6), 569-580.
- Helsen, Van den Bulck, E., Cooreman, H., & Vandecasteele, C. (2003). Development of a sampling train for arsenic in pyrolysis vapours resulting from pyrolysis of arsenic containing wood waste. *Journal of environmental monitoring*, 5(5), 758-765.
- Helsen, Van den Bulck, E., Mullens, S., & Mullens, J. (1999). Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52(1), 65-86.
- Helsen, Van den Bulck, E., Van Bael, M. K., Vanhoyland, G., & Mullens, J. (2004). Thermal behaviour of arsenic oxides ( $As_2O_5$  and  $As_2O_3$ ) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon). *Thermochimica Acta*, 414(2), 145-153.
- Henke, K. (2009). *Arsenic: environmental chemistry, health threats and waste treatment*: John Wiley & Sons Ltd, New York, NY, USA, 569 p.
- Hirata, T., Inoue, M., & Fukui, Y. (1992). Pyrolysis and combustion toxicity of wood treated with CCA. *Wood Science and Technology*, 27(1), 35-47.

- Horne, P. A., & Williams, P. T. (1996). Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel*, 75(9), 1051-1059.
- Jakab, E., Faix, O., Till, F., & Székely, T. (1995). Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35(2), 167-179.
- Jambeck, J., Weitz, K., Solo-Gabriele, H., Townsend, T., & Thorneloe, S. (2007). CCA-treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs with waste-to-energy and MSW landfill disposal. *Waste Management*, 27(8), S21-S28.
- Janin, A. (2009). *Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arseniate de cuivre chromaté*. Mémoire de thèse, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 244p.
- Janin, A., Blais, J.-F., Mercier, G., & Drogui, P. (2009). Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 136-145.
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T., & Imamura, Y. (2006). Designing a purification process for chromium-, copper- and arsenic-contaminated wood. *Waste Management*, 26(5), 453-458.
- Kakitani, T., Hata, T., Kajimoto, T., & Imamura, Y. (2004). Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1), 247-252.
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- Kartal, S. N., Kakitani, T., & Imamura, Y. (2004). Bioremediation of CCA-C treated wood by *Aspergillus niger* fermentation. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 62(1), 64-68.
- Kartal, S. N., Katsumata, N., & Imamura, Y. (2006). Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood by organic acids released by mold and staining fungi. *Forest Products Journal*, 56(9), 33.
- Kartal, S. N., & Kose, C. (2003). Remediation of CCA-C treated wood using chelating agents. *Holz als roh-und Werkstoff*, 61(5), 382-387.

- Kartal, S. N., Munir, E., Kakitani, T., & Imamura, Y. (2004). Bioremediation of CCA-treated wood by brown-rot fungi *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana*, and *Laetiporus sulphureus*. *Journal of Wood Science*, 50(2), 182-188.
- Kemiha, M., Nzihou, A., & Mateos, D. (2011). Thermal valorization of wood waste by pyrolysis at low temperature. *Chemical Engineering Transactions*, 25, 545-550.
- Kennedy, M., & Collins, P. (2001). Leaching of preservative components from pine decking treated with CCA and copper azole, and interactions of leachates with soils, in: 32nd Annual Meeting of the International Research Group on Wood Preservation, Naru, Japan.
- Kercher, A. K., & Nagle, D. C. (2001). TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste. *Wood Science and Technology*, 35(4), 325-341.
- Kiesse, S. E. S. (2013). *Valorisation énergétique des déchets de bois traités par voies thermochimiques (pyrolyse et hydroliquéfaction): Application aux bois traités aux sels de CCB (cuivre-chrome-bore)*. Mémoire de thèse, Ecole Nationale Supérieure de l'Ecole des Mines de Nantes, 241p.
- Kim, J.-Y., Kim, T.-S., Eom, I.-Y., Kang, S. M., Cho, T.-S., Choi, I. G., & Choi, J. W. (2012). Characterization of pyrolytic products obtained from fast pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)- and alkaline copper quaternary compounds (ACQ)-treated wood biomasses. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 445-452.
- Kinata, S. E., Loubar, K., Bouslamti, A., Belloncle, C., & Tazerout, M. (2012). Influence of impregnation method on metal retention of CCB-treated wood in slow pyrolysis process. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, 172-176.
- Kitamura, T., & Katayama, H. (2000). Behavior of copper, chromium and arsenic during carbonization of CCA treated wood. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 46(6), 587-595.
- Kotaś, J., & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental pollution*, 107(3), 263-283.
- Larfeldt, J., Leckner, B., & Melaaen, M. C. (2000). Modelling and measurements of the pyrolysis of large wood particles. *Fuel*, 79(13), 1637-1643.

- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X., & Yang, H. (2007). Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor. *Energy & fuels*, 21(4), 2398-2407.
- Lindroos, L. (1999). *Recycling of impregnated timber. Part 2: Combustion trial*. Paper presented at the 30th annual IRG meeting, Rosenheim, Germany
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- McMahon, C. K., Bush, P. B., & Woolson, E. A. (1986a). How much arsenic is released when CCA wood is burned? *Forest Products Journal*, 36 (11/12), 45-50.
- McQueen, J., & Stevens, J. (1998). Disposal of CCA-treated wood. *Forest Products Journal*, 48(11/12), 86.
- MDDELCC. (2017). *Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère Québec*, Québec.
- MDDEP. (2011a). *Lignes directrices relatives à la gestion du bois traité*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec.
- MDDEP. (2011b). *Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification*, Québec.
- Mercer, T. G., & Frostick, L. E. (2012). Leaching characteristics of CCA-treated wood waste: A UK study. *Science of the Total Environment*, 427-428, 165-174.
- Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., & Stoepler, M. (2004). *Elements and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance: vol. 1*. Weinheim, Allemagne: Wiley-VCH.
- Mermoud, F. (2006). *Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau: de la particule isolée au lit fixe continu*. Mémoire de thèse, Université de Toulouse , Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT (France), 256p.

- Mezerette, C., & Girard, P. (1991). Environmental aspects of gaseous emissions from wood carbonisation and pyrolysis processes. In *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*, 263-287.
- Morf, P., Hasler, P., & Nussbaumer, T. (2002). Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81(7), 843-853.
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., & Gómez-Barea, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(5), 611-630.
- Nicholas, D. D., & Loos, W. E. (1982). *Wood deterioration and its prevention by preservative treatments*. Syracuse, N.Y.: Syracuse University Press.
- Ottosen, L. M., Pedersen, A. J., & Christensen, I. V. (2005). Characterization of residues from thermal treatment of treated wood and extraction of Cu, Cr, As and Zn. *Wood Science and Technology*, 39(2), 87-98.
- Pan, W.-P., & Richards, G. N. (1989). Influence of metal ions on volatile products of pyrolysis of wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16(2), 117-126.
- Patwardhan, P. R., Satrio, J. A., Brown, R. C., & Shanks, B. H. (2010). Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource technology*, 101(12), 4646-4655.
- Peters, B., & Bruch, C. (2003). Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2), 233-250.
- Pizzi, A. (1981). The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. I. Fixation of chromium on wood. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19(12), 3093-3121.
- Pizzi, A. (1982a). The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. II. Fixation of the Cu/Cr system on wood. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20(3), 707-724.

- Pizzi, A. (1982b). The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. III. Fixation of a Cr/As system on wood. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20(3), 725-738.
- Pizzi, A. (1982c). The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. IV. Fixation of CCA to wood. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20(3), 739-764.
- Pizzi, A. (1983). A new approach to the formulation and application of CCA preservatives. *Wood Science and Technology*, 17(4), 303-319.
- Rechichi. (2000). Encapsulation de déchets dangereux. Disponible sur le site : <https://patents.google.com/patent/EP0989965A4/fr>, consulté le 30/07/2017.
- Rechichi. (2002). Encapsulation of hazardous waste materials. Disponible sur le site : <https://patents.google.com/patent/US6399848B1/en?inventor=Dino+Rechichi>, consulté le 30/07/2017.
- Ribeiro, A. B., Mateus, E. P., Ottosen, L. M., & Bech-Nielsen, G. (2000). Electrodealytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate-treated timber waste. *Environmental Science & Technology*, 34(5), 784-788.
- Sadhukhan, A. K., Gupta, P., & Saha, R. K. (2008). Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(2), 183-192.
- Salehi, E., Abedi, J., & Harding, T. (2009). Bio-oil from Sawdust: Pyrolysis of Sawdust in a Fixed-Bed System. *Energy & fuels*, 23(7), 3767-3772.
- Seebauer, V., Petek, J., & Staudinger, G. (1997). Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 76(13), 1277-1282.
- Şensöz, S., Angin, D., & Yorgun, S. (2000). Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.): fuel properties of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*, 19(4), 271-279.
- Shaaban, A., Se, S.-M., Dimin, M. F., Juoi, J. M., Mohd Husin, M. H., & Mitan, N. M. M. (2014). Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 31-39.

- Shafizadeh, F. (1984). The Chemistry of Pyrolysis and Combustion. In *The Chemistry of Solid Wood* (Vol. 207, pp. 489-529): American Chemical Society. Washington, U.S.A.
- Shalat, S., Solo-Gabriele, H., Fleming, L., Buckley, B., Black, K., Jimenez, M., Stephan, W. (2006). A pilot study of children's exposure to CCA-treated wood from playground equipment. *Science of the Total Environment*, 367(1), 80-88.
- Shen, J., Wang, X.-S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M. J., & Li, C.-Z. (2009). Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88(10), 1810-1817.
- Shiau, R., Smith, R., & Avellar, B. (2000). Effects of steam explosion processing and organic acids on CCA removal from treated wood waste. *Wood Science and Technology*, 34(5), 377-388.
- Shibata, T., Solo-Gabriele, H. M., Fleming, L. E., Cai, Y., & Townsend, T. G. (2007). A mass balance approach for evaluating leachable arsenic and chromium from an in-service CCA-treated wood structure. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 624-635.
- Sierra-Alvarez, R. (2007). Fungal bioleaching of metals in preservative-treated wood. *Process biochemistry*, 42(5), 798-804.
- Sierra-Alvarez, R. (2009). Removal of copper, chromium and arsenic from preservative-treated wood by chemical extraction-fungal bioleaching. *Waste Management*, 29(6), 1885-1891.
- Smith, J. R. (1979). Estimating overall sample train efficiency. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 29(9), 969-970.
- Solo-Gabriele, H., Townsend, T., Penha, J., Tolaymat, T., & Calitu, V. (1999). Disposal-end management of CCA-treated wood. *Proceedings, 95th Annual Meeting of the American Wood Preservers' Association*, 65-73.
- Stals, M., Thijssen, E., Vangronsveld, J., Carleer, R., Schreurs, S., & Yperman, J. (2010). Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(1), 1-7.

- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A., & Lappas, A. A. (2014). A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *105*, 143-150.
- Stilwell, D., & Gorny, K. (1997). Contamination of soil with copper, chromium, and arsenic under decks built from pressure treated wood. *Bulletin of Environmental Contamination and toxicology*, *58*(1), 22-29.
- Syrjanen, T., & Kangas, E. (2001). *Recycling of pressure impregnated timber and preservatives–incineration techniques*. Paper presented at the IRG Symposium: Environment and Wood Preservation, Cannes-Mandelieu, France.
- Trubetskaya, A., Jensen, P. A., Jensen, A. D., Garcia Llamas, A. D., Umeki, K., Gardini, D., Glarborg, P. (2016). Effects of several types of biomass fuels on the yield, nanostructure and reactivity of soot from fast pyrolysis at high temperatures. *Applied Energy*, *171*, 468-482.
- Unger, S. L., Telles, R. W., & Lubowitz, H. R. (1989). Surface encapsulation process for stabilizing intractable contaminants. In *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Hazardous and Radioactive Wastes*: ASTM International. Philadelphia, U.S.A.
- USEPA (2007). Treatment technologies for site cleanup: Annual status report, 12th Edition. Soil Waste and Emergency Response, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 66p.
- USEPA (1992). Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311, United States Environmental Protection Agency. U.S.A. 35p. Disponible sur le site: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf> consulté le 10/09/2017.
- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, *35*(1), 232-242.
- Vantieghem, S. (2016). Carbon dioxide sequestration by means of biochar: analytical pyrolysis as a stability proxy method. Mémoire de master, Faculté de Génie Bioscientifique, 57p.

- Villeneuve, F., & Vergnet, A. (1988). Techniques analytiques applicables aux liquides et aux gaz de pyrolyse de la biomasse tropicale. *Bois et Forêt des Tropiques. Cahier Scientifique* (9).
- Wallingford, K. (1987). *NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) indoor air quality in office buildings*, Technical Report, Cincinnati, Ohio, USA.
- Wang, F., Wang, H., Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2015). The performance of blended conventional and novel binders in the in-situ stabilisation/solidification of a contaminated site soil. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 46-52.
- Wauters, G. (1998). Case study: the behaviour of heavy metals in a waste incineration process. International Solid Waste Association (ISWA) Yearbook. In: James and James, London.
- Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H., & Liu, S. (2006). Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Processing Technology*, 87(10), 863-871.
- Williams, P. T., & Besler, S. (1996). The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*, 7(3), 233-250.
- Yliniemi, J., Pesonen, J., Tiainen, M., & Illikainen, M. (2015). Alkali activation of recovered fuel–biofuel fly ash from fluidised-bed combustion: Stabilisation/solidification of heavy metals. *Waste Management*, 43, 273-282.
- Yorgun, S., & Yıldız, D. (2015). Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 68-78.