



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Rapport de projet de fin
d'études
- INGE3 -**

**Bilan azoté dans les procédés de valorisation de
la biomasse**

LERMAB



**Mathilde Bensch
Laura Flouzat
2011 / 2012**

Enseignant(s) responsable(s) :

- Pierre Girods
- Jérôme Lemonon

AVANT PROPOS

Ce projet fut pour nous l'occasion de découvrir le monde de la recherche de l'intérieur. Un monde où il faut être à la fois bricoleur et rigoureux, respecter des règles strictes de méthodologie et suivre son intuition, scruter avec attention et prendre du recul. En un mot, découvrir la recherche, c'est acquérir un mode de pensée particulier, à la fois méthodique et aventurier.

Mener à bien ce projet nous a donc demandé beaucoup d'efforts et de remises en question. Aussi, nous tenons à remercier toutes les personnes qui nous ont soutenus dans la réalisation de ce travail et sans qui nous ne pourrions vous présenter ce rapport.

Tout d'abord, merci à Jérôme Lemonon pour sa disponibilité. Les conseils pratiques qu'il nous a prodigués pour notre recherche bibliographique et l'aide apportée dans la mise en place de nos expériences ont été indispensables.

Merci ensuite à Pierre Girods pour son encadrement de qualité. Il a su nous diriger et nous montrer la voie à suivre quand nous ne savions plus comment avancer.

Merci à Marie-Laure Antoine pour nous avoir expliqué le fonctionnement du matériel et comment appliquer une méthode Kjeldahl. Sa connaissance des expériences nous a évité de nombreux écueils.

Merci enfin à tout le personnel du laboratoire de chimie pour nous avoir assisté et permis que nos expériences se déroulent dans d'excellentes conditions.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| - PARTIE 1 - L'APPLICATION DE LA MÉTHODE KJELDAHL AU MATÉRIAU BOIS | 2 |
| 1. LA PYROLYSE DES DÉCHETS DE PANNEAUX DE PARTICULES ET PARQUETS STRATIFIÉS | 2 |
| 2. LE BUT DU PROJET : LE DOSAGE DE L'AZOTE | 5 |
| 3. LA MÉTHODE KJELDAHL DANS LA BIBLIOGRAPHIE | 6 |
| 4. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DÉJÀ EXISTANT | 9 |
| 4.1. <i>Une méthode déjà testée avant le projet.....</i> | 9 |
| 4.2. <i>Protocole expérimental</i> | 9 |
| - PARTIE 2 - MISE EN PLACE DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL | 14 |
| 1. LES PRINCIPES DU PLAN D'EXPÉRIENCE..... | 14 |
| 2. LES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX À FAIRE VARIER | 16 |
| 2.1. <i>Choix des facteurs d'études.....</i> | 16 |
| 2.2. <i>Définition des niveaux des facteurs non contrôlés</i> | 18 |
| 3. MÉTHODE D'EXPÉRIMENTATION..... | 19 |
| 3.1. <i>Détermination de la méthode d'expérimentation</i> | 19 |
| 3.2. <i>Déroulement de la méthode.....</i> | 20 |
| 3.3. <i>Calcul des masses pour obtenir 10 mg d'azote</i> | 20 |
| 4. DÉTERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES POUR LA MÉTHODE KJELDAHL..... | 21 |
| 4.1. <i>Calcul de la masse d'azote titrée.....</i> | 21 |
| 4.2. <i>Intérêt du catalyseur.....</i> | 22 |
| 4.3. <i>Influence de la température de minéralisation.....</i> | 22 |
| 4.4. <i>Test de répétabilité sur la glycine.....</i> | 22 |
| 4.5. <i>Test sur la durée de minéralisation et le volume d'acide.....</i> | 23 |
| 4.6. <i>Conditions expérimentales optimales.....</i> | 25 |
| 4.7. <i>Test sur des sources d'azote différentes</i> | 26 |
| - PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE..... | 29 |
| 1. RÉSULTAT SUR DES ÉCHANTILLONS DE PARQUET STRATIFIÉ..... | 29 |
| 1.1. <i>Titration de copeaux de parquets stratifiés par la méthode déterminée précédemment.....</i> | 29 |
| 1.2. <i>Adaptation du protocole au titrage de copeaux de parquets stratifiés</i> | 30 |
| 2. LE CHOIX DU SOLVANT POUR LES CONDENSATS DE LA PYROLYSE | 33 |
| 2.1. <i>Comment piéger les condensats issus de la pyrolyse ?.....</i> | 33 |
| 2.2. <i>Le dispositif expérimental de piégeage.....</i> | 35 |
| 2.3. <i>Résultats du spectromètre à infrarouge.....</i> | 37 |
| 2.4. <i>Le titrage de l'azote des solvants</i> | 42 |

SOMMAIRE

| | | |
|----------------------------|--|-----------|
| 3. | ANALYSE DES PRODUITS DE PYROLYSE | 44 |
| 4. | PISTE DE PROLONGEMENT DE L'ÉTUDE | 46 |
| CONCLUSION | | 48 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 49 |
| RÉSUMÉ | | 52 |
| ABSTRACT | | 52 |

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Table des figures :

| | |
|--|----|
| Figure 1 : composition d'un revêtement de sol stratifié vendu dans le commerce (source : Réso)..... | 2 |
| Figure 2 : courbe DTG du bois et de la colle UF (Girods, 2008)..... | 4 |
| Figure 3 : montage expérimental de la pyrolyse | 4 |
| Figure 4 : barbotage des produits de pyrolyse dans le bulleur | 4 |
| Figure 5 : Portique des 6 tubes à essai utilisés | 9 |
| Figure 6 : Scrubber utilisé pour évacuer les gaz pendant la minéralisation | 10 |
| Figure 7 : dispositif de minéralisation..... | 11 |
| Figure 8 : Système de distillation..... | 12 |
| Figure 9 : titrage de l'ammoniac dans l'acide borique..... | 12 |
| Figure 10 : étapes du processus d'acquisition de connaissance. (Goupy et Creighton, 2006). 14 | |
| Figure 11 : représentation topologique de la glycine (gauche) et de son zwitterion (droite). (WIKIPÉDIA, Glycine (acide aminé))..... | 16 |
| Figure 12 : formule topologique de la molécule de mélamine (WIKIPÉDIA, Mélamine)..... | 26 |
| Figure 13 : formule topologique de la molécule d'urée (WIKIPÉDIA, Urée) | 27 |
| Figure 14 : aspect des solutions à titrer après 1h30 de minéralisation | 31 |
| Figure 15 : Dispositif du bulleur | 34 |
| Figure 16 : Dispositif expérimental de test des solvants..... | 35 |
| Figure 17 : spectromètre infrarouge à transformée de Fourier..... | 36 |
| Figure 18 : spectre d'absorbance d'un gaz contenant 5 % d'ammoniac | 38 |
| Figure 19 : % volumique d'ammoniac dans les gaz analysés en utilisant de l'eau à 0 °C comme solvant..... | 38 |
| Figure 20 : % volumique d'ammoniac dans les gaz analysés en utilisant de l'isopropanol à 0 °C comme solvant | 39 |
| Figure 21 : spectre d'absorbance des gaz de sortie du bulleur avec de l'isopropanol à 0 °C comme solvant..... | 39 |
| Figure 22 : spectre d'absorbance de l'isopropanol à 25 °C..... | 40 |
| Figure 23 : % volumique d'ammoniac dans les gaz analysés en utilisant de l'isopropanol à -30 °C comme solvant | 41 |
| Figure 24 : spectre d'absorbance des gaz de sortie avec de l'isopropanol à -30 °C comme solvant | 41 |
| Figure 25 : illustration du calcul du pouvoir solvant | 42 |
| Figure 26 : aspect des solutions après minéralisation | 43 |
| Figure 27 : aspect du condensat de pyrolyse..... | 44 |

Toutes les photographies ont été prises par Laura Flouzat.

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Table des tableaux :

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Comparaison des émissions de polluants ramenées à l'unité d'énergie entrante dans les installations de combustion de puissance inférieure à 50 MW du secteur industriel ou du chauffage (ADEME, 2007) | 3 |
| Tableau 2 : synthèse des recherches bibliographiques effectuées sur les conditions de minéralisation | 7 |
| Tableau 3 : facteurs et domaine d'étude..... | 18 |
| Tableau 4 : Calcul des masses d'échantillon..... | 21 |
| Tableau 5 : résultats des expériences menées sur l'influence du catalyseur | 22 |
| Tableau 6 : résultats des expériences de répétabilité..... | 23 |
| Tableau 7 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h | 24 |
| Tableau 8 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h30 | 24 |
| Tableau 9 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 2h | 25 |
| Tableau 10 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur de la poudre d'urée..... | 27 |
| Tableau 11 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur de la poudre de mélamine. | 27 |
| Tableau 12 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur des copeaux de parquet stratifié bruts..... | 30 |
| Tableau 13 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h30 | 31 |
| Tableau 14 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 2h | 32 |
| Tableau 15 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h30 avec trempage tout une nuit dans l'acide..... | 32 |
| Tableau 16 : pouvoir de captation des différents solvants | 42 |
| Tableau 17 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur les solvants de bulleur utilisés pour le piégeage de l'ammoniac. | 43 |
| Tableau 18 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur les condensats de pyrolyse | 45 |
| Tableau 19 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur un condensat de pyrolyse sans minéralisation. | 46 |

INTRODUCTION

Créés en 1989 en Suède (*EPLF, informations stratifié*), les revêtements de sol stratifiés font partie des revêtements les plus prisés en Europe. Les stratifiés se distinguent par une pose rapide et facile, et permettent une grande diversité d'idées de design individuelles tout en affichant un excellent rapport qualité prix. C'est pourquoi l'utilisation de parquet bois naturel recule de nos jours, au profit des parquets stratifiés. En 2010, 487 millions de m² de parquet stratifié issus de la production européenne ont été vendus, 443 millions en 2009 (*EPLF, statistiques*). Cela correspond à une croissance de l'ordre de 9,9 % du chiffre d'affaires.

Les déchets de parquets stratifiés sont pour l'heure retraités uniquement dans des chaudières bois industrielles et ne peuvent être valorisés énergétiquement dans les autres circuits de production d'énergie hors industrie. En effet, la combustion de bois adjuvanté avec des colles azotées entraîne la production d'oxydes d'azotes NO_x, gaz à effet de serre toxique pour la santé humaine à faible dose (*INERIS, 2011*), et de gaz toxiques et écotoxiques comme les acides isocyanique HNCO et cyanhydrique HCN. Il est donc obligatoire d'installer des filtres en sortie de chaudière pour piéger ces molécules, filtres inexistants dans les appareils de chauffage au bois pour les particuliers, tels que les foyers fermés ou les chaudières à bois hors industrie.

Ce projet entre dans le cadre de la thèse de doctorat de Jérôme Lemonon qui vise à faciliter la valorisation des revêtements de sols grâce à leur dépollution par pyrolyse sous azote. Cette pyrolyse sélective permet de libérer l'azote contenu dans le parquet stratifié dans les fumées et goudrons de pyrolyse, et ce sans trop dégrader le bois. Il est donc possible de récupérer un charbon de bois sain, valorisable énergétiquement en combustion.

Notre projet portera sur la détermination de l'efficacité de cette phase de dépollution grâce à la mise en place d'une méthode précise de titrage de l'azote.

Nous nous sommes basés sur la méthode Kjeldahl de titrage de l'azote pour définir notre protocole. Dans un premier temps, nous avons dû passer par une étape d'appropriation de cette méthode et avons recherché dans la bibliographie les meilleures conditions expérimentales à appliquer. Nous nous sommes ensuite adaptées au titrage de l'azote sur des substrats simples comme la poudre de glycine. Cela nous a permis de déterminer la méthodologie optimale pour le titrage de l'azote, méthodologie que nous avons appliquée sur les produits de pyrolyse en vue de déterminer le pourcentage d'azote éliminé.

- PARTIE 1 - L'APPLICATION DE LA MÉTHODE KJELDAHL AU MATÉRIAU BOIS

1. LA PYROLYSE DES DÉCHETS DE PANNEAUX DE PARTICULES ET PARQUETS STRATIFIÉS

Les revêtements de sol stratifiés bois vendus communément sur le marché sont composés d'un décor imitation bois, d'un support en aggloméré ou en panneau de fibres et d'un contre-balancement mélaminé qui évite les déformations du revêtement de sol et stabilise l'ensemble du revêtement. Ils peuvent aussi intégrer une couche anti-choc à leur surface et une sous-couche anti-bruit (*Erreur ! Référence non valide pour un signet.*).



Figure 1 : composition d'un revêtement de sol stratifié vendu dans le commerce (source : Réso)

Les déchets de parquets stratifiés associent donc des particules de bois à des résines urée formaldéhyde (UF) et mélamine urée formaldéhyde (MUF), composés riches en azote. La présence de ces composés rend difficile la valorisation énergétique de ces parquets stratifiés, sans émettre de polluants nocifs pour la santé humaine et l'environnement.

Les oxydes d'azote, couramment regroupés sous la formule NO_x , comprennent les composés suivants : le monoxyde d'azote NO , le dioxyde d'azote NO_2 , le protoxyde d'azote N_2O , le tétraoxyde de diazote N_2O_4 , le trioxyde d'azote N_2O_3 . Les NO_x sont des gaz odorants, très toxiques dès lors que la teneur en volume dépasse 0,0013% (début de l'irritation des muqueuses). Ils résultent de l'oxydation de l'azote de l'air ou du carburant avec l'oxygène de l'air ou du carburant dans des conditions de température élevée (INERIS, 2011). Les principaux effets des oxydes d'azote sont :

- Effet sur la santé : pénétration dans les plus fines ramifications respiratoires pouvant entraîner une dégradation de la respiration, une hyperréactivité des bronches chez les asthmatiques, une augmentation de la sensibilité des bronches aux infections microbiennes chez les enfants.

- Effet sur l'environnement : intervention dans le processus de formation de l'ozone (effet de serre), contribution au phénomène des pluies acides.

D'après le *Tableau 1*, la combustion de bois en industrie conduit au dégagement d'oxyde d'azote NO_x . Il s'agit de bois de différentes origines, dont une partie étant des déchets bois adjuvés.

Tableau 1 : Comparaison des émissions de polluants ramenées à l'unité d'énergie entrante dans les installations de combustion de puissance inférieure à 50 MW du secteur industriel ou du chauffage collectif (ADEME, 2007)

| | Charbon | Fuel lourd | Fuel domestique | Gaz naturel | Bois |
|--------------------------|---------|------------|-----------------|-------------|------|
| SO_2 (g/GJ) | 618 | 819 | 95 | 0,5 | 20 |
| NO_x (g/GJ) | 160 | 170 | 100 | 60 | 200 |
| COVM (g/GJ) | 15 | 3 | 1,5 | 4 | 4,8 |
| CO (g/GJ) | 200 | 15 | 15 | 19 | 250 |
| Poussières (g/GJ) | 100 | 48 | 3 | 0 | 100 |
| Dioxines (ng i-TEQ /GJ) | 3,85 | 2,5 | 0 | 0 | 40 |
| HAP (μg /GJ) | 1920 | 5 | 0 | 0 | 8000 |

Le bois sain, sans adjuvé, ne contient que très peu d'azote. Le dégagement de NO_x lors de la combustion est donc dû à la présence de colle azotée UF ou MUF. Ces colles conduisent à la production de gaz polluants (ammoniac NH_3 , acides isocyanique HCNO et cyanhydrique HCN, NO_x ...) lors de leur valorisation énergétique (combustion, pyrolyse, gazéification).

La thèse de doctorat de Pierre Girods a démontré qu'il était possible de dégrader la colle UF sans dégrader le bois lors d'une pyrolyse sélective de panneaux de particules (Girods, 2008). La thèse de doctorat de Jérôme Lemonon, effectuée au LERMAB (Laboratoire d'Études et de Recherche sur la Matériau Bois), s'intéresse aux revêtements de sol stratifiés. Le procédé proposé vise à éliminer l'azote contenu dans les déchets de parquet pour produire un solide de type bois chauffé ou charbon dont la valorisation énergétique peut se faire sans production de molécules dangereuses pour la santé humaine ou pour l'environnement.

Les essais préliminaires de pyrolyse réalisés par Pierre Girods sur thermo-balance ont démontré que la colle UF se dégrade avant le panneau bois (*Figure 2*). Le différentiel thermogravimétrique (DTG) représente le pourcentage de masse perdu en une minute. La courbe de DTG de la colle UF est en vert, celle du bois en noir.

Nous voyons que la cinétique d'élimination de la colle est maximale à une température de 260°C alors que celle du bois est maximale à 320°C. Entre 260°C et 300°C, la colle UF se dégrade fortement alors que la perte de masse du bois est limitée. Il est donc possible de réaliser une pyrolyse sélective des déchets bois et de récupérer un charbon de bois dans lequel la colle, et donc l'azote, a été éliminé.

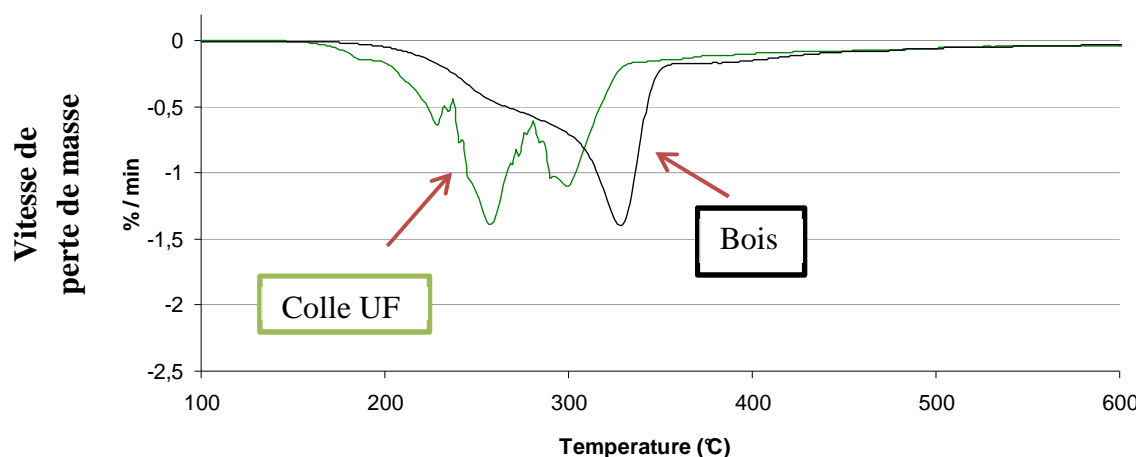


Figure 2 : courbe DTG du bois et de la colle UF (Girods, 2008)

La thèse de doctorat de Jérôme Lemonon vise à déterminer les conditions de pyrolyse optimales pour dégrader la colle UF le plus vite possible sans dégrader le parquet stratifié. Le montage consiste à faire pyrolyser des copeaux de parquets dans un réacteur comme illustré en Figure 3.



Figure 3 : montage expérimental de la pyrolyse

Les copeaux sont déposés dans une cuillère qui s'insère ensuite dans le réacteur. Le charbon de pyrolyse peut ainsi être récupéré. Les produits de pyrolyse passent ensuite dans un bulleur rempli de solvant (Figure 4). Suivant l'affinité du solvant pour l'azote sous toutes ses formes, nous pouvons espérer capter la majeure partie des produits azotés gazeux et liquides. Ainsi, nous pouvons retrouver l'intégralité des composés azotés dans les deux catégories de produits de la pyrolyse : le charbon solide, et les gaz et liquides (goudrons) contenus dans le condensat du bulleur. Le terme condensat regroupe les gaz et liquides dissous dans un solvant.

Figure 4 : barbotage des produits de pyrolyse dans le bulleur



Pour connaître le pourcentage massique d'azote dans les déchets de parquets, des échantillons sont envoyés au LRGP à Nancy et au Service central d'analyse du CNRS à Vernaison pour y faire une analyse élémentaire. Les échantillons y sont entièrement brûlés et une chromatographie gazeuse permet de reconstituer la composition des fumées. Ainsi, nous pouvons avoir accès à la composition élémentaire des échantillons originels et donc au pourcentage massique d'azote.

Après pyrolyse, les charbons sont analysés avec la même méthode : nous savons donc quel est le pourcentage massique d'azote restant dans les charbons. Le pourcentage massique d'élimination de l'azote est donc égal à :

$$\frac{\% \text{ massique d'azote}_{\text{échantillon original}} \times \text{masse}_{\text{échantillon original}} - \% \text{ massique d'azote}_{\text{charbon}} \times \text{masse}_{\text{charbon}}}{\% \text{ massique d'azote}_{\text{échantillon original}} \times \text{masse}_{\text{échantillon original}}}$$

2. LE BUT DU PROJET : LE DOSAGE DE L'AZOTE

Des difficultés sont apparues au cours des expérimentations de pyrolyse sur la détermination de la quantité d'azote dans chaque composant.

Tout d'abord, les analyses élémentaires des échantillons de parquets stratifiés donnent des résultats très dispersés. Les pourcentages massiques d'azote dans les échantillons originels non pyrolysés varient de 7 % à 10 %, ce qui traduit une différence de près de 43 % de la masse d'azote contenue dans les échantillons ! De la même manière, le pourcentage massique d'azote dans les charbons varient de 3 % à 5 %.

Cela peut être dû à la méthode d'analyse qui introduit des biais. De plus, il est difficile d'obtenir des échantillons de parquet stratifié broyé homogènes. Le parquet étant constitué de couches différentes, certains échantillons contiennent plus de particules de colle que d'autres, ce qui influence énormément le taux d'azote dans l'échantillon.

Ces analyses coûtent cher et prennent beaucoup de temps. Il serait donc intéressant d'avoir une méthode de détermination de la masse d'azote dans le bois qui pourrait être réalisée à l'ENSTIB dans un temps limité, avec le matériel disponible et un protocole simple.

D'autre part, la masse d'azote éliminée est déterminée par soustraction entre la masse d'azote initiale dans l'échantillon original et la masse d'azote dans le charbon après pyrolyse, déterminées toutes deux par analyses élémentaires. Comme expliqué précédemment, il existe de nombreuses imprécisions sur ces mesures. Il nous faut donc déterminer une méthode pour titrer l'azote résiduel dans les condensats de pyrolyse. Ainsi, le bilan pourra être bouclé entre l'azote à l'entrée (parquets) et l'azote à la sortie (condensat et charbon résiduel).

Notre projet de fin d'études consistera donc à trouver une méthode de titrage de l'azote contenu dans les condensats et dans les échantillons de parquets stratifiés qui puisse atteindre une précision de moins de 5 % et qui puisse être réalisable dans les locaux de l'ENSTIB.

Ainsi, nous pourrions constituer rapidement et à moindre coût un point de comparaison fiable pour les analyses élémentaires. De plus, grâce à l'analyse de l'azote contenu dans les condensats, il sera possible de corriger le bilan de pyrolyse pour respecter la règle de conservation de la masse.

3. LA MÉTHODE KJELDAHL DANS LA BIBLIOGRAPHIE

Il existe différentes méthodes existantes de dosage de l'azote. Les deux plus importantes sont la méthode **Kjeldahl** et la méthode de **Dumas**. La méthode de Dumas est basée sur la combustion de l'échantillon avant analyse, alors que la méthode de Kjeldahl utilise l'acide sulfurique pour briser les molécules de l'échantillon. Pour des raisons matérielles, la méthode de Kjeldahl a été préférée, bien que la méthode de Dumas soit dite plus précise dans la bibliographie (Williams, 1998).

La méthode de dosage de l'azote Kjeldahl est ancienne. Elle date de 1883 (1^{ère} publication dans le *Chemical Analysis*) et a été créée par un scientifique suédois du même nom, dans le domaine agroalimentaire. Relativement simple, elle s'est très vite répandue pour s'adapter à différentes applications, principalement l'agroalimentaire et la médecine.

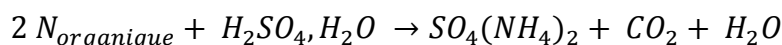
Elle est applicable pour le dosage de l'azote de différents composés azotés tels que les amines et les sels d'ammonium quaternaires. Elle ne permet pas le dosage direct des nitrates, nitrites, nitrosyles et cyanures, qu'il faut d'abord réduire en ammoniac (Hepburn, 1908).

Les différentes étapes de la méthode Kjeldahl sont (Keys, 1939) :

- 1^{ère} étape : minéralisation

Quand l'azote est sous forme organique, il faut d'abord procéder à la minéralisation du composé pour passer à de l'azote minéral (Nozawa, 2005). La molécule organique est détruite par oxydation lors d'une ébullition avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, en présence de catalyseur : le carbone s'élimine sous forme de dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sous forme d'eau et l'azote reste en solution sous forme d'ion ammonium (NH_4^+).

Équation de minéralisation :



Le pH acide permet au sel d'ammonium d'apparaître sous sa forme acide de l'ammonium NH_4^+ . La dégradation de la matière organique azotée se fait à l'aide d'un catalyseur et de l'acide sulfurique à haute température.

La minéralisation peut être réalisée selon différentes conditions décrites dans le *Tableau 2*.

- PARTIE 1 - L'APPLICATION DE LA MÉTHODE KJELDAHL AU MATÉRIAU BOIS

Tableau 2 : synthèse des recherches bibliographiques effectuées sur les conditions de minéralisation

| Auteur | Année de publication | Catalyseur | température de minéralisation | durée de minéralisation |
|-----------------|-----------------------------|---|--|---|
| Hepburn | 1908 | 1 g de mercure, 0,5 g de sulfate de cuivre anhydre et 2 g d'acide phosphorique anhydre pour 0,5 g d'échantillon | température d'ébullition de l'acide ou du mélange d'acide ajouté | temps nécessaire pour l'apparition de fumées / 2h |
| Markley | 1925 | | pas au-dessus de 50 °C | |
| Osborn | 1933 | sélénium, oxyde de mercure et sulfate de cuivre purs. Le meilleur catalyseur est l'oxyde de mercure | | |
| Miller | 1945 | 500 mg de sulfate de potassium et 50 mg d'oxyde de mercure pour 1,5 mL d'acide sulfurique concentré | température d'ébullition de l'acide ou du mélange d'acide ajouté | 6h |
| Hiller | 1945 | oxyde de mercure | température d'ébullition de l'acide ou du mélange d'acide ajouté | 2h |
| Shaw | 1948 | 50 % de sulfate de potassium pur ou 2 % de sulfate de cuivre et 0,6 % de sélénium par gramme de substrat | | 5h |
| Miller | 1955 | 10 mL de sulfate de potassium par gramme de matière sèche dosée | | |
| Minagawa | 1984 | oxyde de mercure, sélénium et sulfate de potassium | 200 °C | 5h |
| Tryzell | 1997 | 7 g de sulfate de potassium pour 1 g de matière sèche | 420 °C | 1h |
| Marco | 2002 | 0,48 g d'oxyde de mercure et 4,52 g de sulfate de potassium pour 30 mL d'acide sulfurique ajouté | 420 °C | 2h30 |
| Meseguer | 2005 | 0,5 g d'oxyde de mercure et 6,7 g de sulfate de potassium pour 10 mL d'acide sulfurique | 370 °C | 2h |
| Nozawa | 2005 | 10 g de sulfate de potassium et 1 mL d'une solution de sulfate de cuivre à 20 % | | 80 min |
| Hakoda | 2009 | 9 g de sulfate de potassium et 1 g de sulfate de cuivre pour 2,7 mL d'acide sulfurique | | 1h30 |

Les données sont très hétérogènes et aucune condition expérimentale commune ne se dégage entre les différents articles. Après analyse des différents substrats dosés, nous avons choisi les conditions d'expérimentation des substrats solides organiques, caractéristiques qui se rapprochaient le plus de celles des copeaux de parquet stratifié.

D'après la bibliographie, nos conditions de minéralisation pour nos expériences devraient donc être :

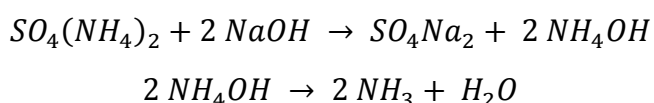
- Température de minéralisation : 410 °C minimum
- Durée de minéralisation : 1h minimum

Le choix du catalyseur était plus problématique. Nous ne voulions pas utiliser d'oxyde de mercure en raison de sa toxicité. Nous avons donc demandé l'avis du fabricant du minéralisateur qui nous a conseillé un mélange composé de 1,5 % de sulfate de cuivre, de 96,5 % de sulfate de potassium et de 1,5 % de sélénium (pourcentage massique).

- 2e étape : distillation

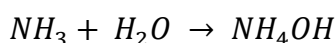
La deuxième étape est la distillation à froid de l'ammonium par l'ajout d'un excès de soude : le but est de transformer l'ammonium sous sa forme volatile, l'ammoniac.

Équation de distillation :



La soude est ajoutée en excès afin de changer le pH acide en un pH basique, ce qui a pour effet d'obtenir de l'ammoniac. L'ammoniac NH_3 est entraîné par la vapeur d'eau pendant la distillation. Les vapeurs d'ammoniac sont ensuite condensées au contact d'un réfrigérant. L'eau piège ainsi l'ammoniac sous forme d'hydroxyde d'ammonium.

Équation de rétention de l'acide :

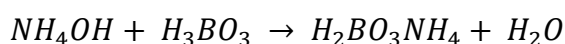


- 3e étape : le titrage proprement-dit

La troisième étape est le titrage colorimétrique direct de l'ammoniac complexé avec de l'acide borique par une solution titrante d'acide sulfurique. Il existe également une méthode de titrage indirect, mais elle est plus complexe et non adaptée au matériel présent à l'ENSTIB.

Les vapeurs d'hydroxyde d'ammonium sont recueillies dans une solution contenant un indicateur coloré et de l'acide borique. L'acide borique est un acide faible qui se complexe avec l'hydroxyde d'ammonium.

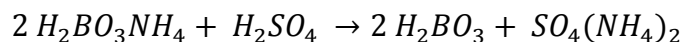
Équation de complexation :



Le complexe réagit chimiquement de la même manière que l'ammoniac NH_3 .

La solution est maintenant titrée par de l'acide sulfurique peu concentré.

Équation de titrage :



L'équivalence est visible par le virage de l'indicateur coloré du vert au rose. L'acide borique est un acide faible, il ne libère pas d'ions H^+ et n'interfère donc pas avec le pH.

4. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DÉJÀ EXISTANT

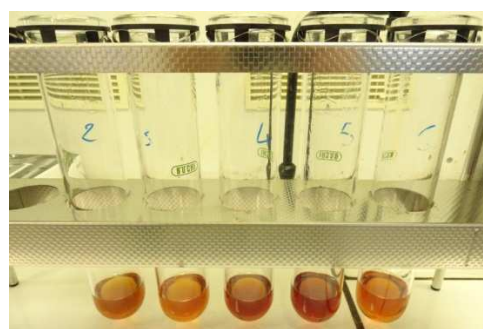
4.1. Une méthode déjà testée avant le projet

Avant le démarrage de notre projet, la méthode Kjeldhal avait déjà été testée par Jérôme Lemonon et Marie-Laure Antoine avec le matériel mis à disposition dans les laboratoires de l'ENSTIB. Des essais ont été réalisés depuis mars 2011, jusqu'à aboutir à un protocole expérimental qui évolue à chaque conclusion des tests.

4.2. Protocole expérimental

Il se décompose en plusieurs étapes : une préparation, la minéralisation des échantillons, la distillation et enfin le titrage. Le matériel à disposition est le suivant :

- Verrerie ;
- Minéralisateur automatique 6 tubes Buchi avec les tubes correspondants (*Figure 5*) ;
- Distillateur semi-automatique Buchi.



*Figure 5 : Portique des 6 tubes à essai utilisés
(ici après minéralisation d'un échantillon de parquet stratifié)*

4.2.1. Étapes préliminaires

- Allumer le minéralisateur sur le thermostat 7 (410 °C), et attendre au moins 15 min avant de mettre le support et les 6 tubes à essai spécifiques (*Figure 5*).

- Peser l'échantillon à doser de manière à avoir environ 10 mg d'azote et relever la masse (la vraie valeur de la masse d'azote sera recalculée expérimentalement).
- Déposer l'échantillon pesé dans les tubes à essai, en rinçant le récipient à l'eau distillé.

4.2.2. Minéralisation : transformation des composés azotés en ammoniac

- Ajouter l'acide sulfurique H_2SO_4 , dosé à 98 % (attention aux brûlures chimiques !). La quantité dépend du protocole, entre 5 mL et 15 mL.
- Ajouter 1 mg de catalyseur en poudre, mélange de sélénium, sulfate de cuivre et sulfate de potassium (SeO_2 , $CuSO_4$ et K_2SO_4). Le dosage du catalyseur dépend de ce que l'on souhaite. Ici, c'est le mélange fourni par le constructeur du minéralisateur qui a été utilisé : 1,5 % de $CuSO_4$, 2 % de SeO_2 et 96,5 % de K_2SO_4 .
- Placer les tubes dans le minéralisateur (*Figure 7*) et brancher au système d'évacuation des gaz, le scrubber (*Figure 6*).



Figure 6 : Scrubber utilisé pour évacuer les gaz pendant la minéralisation

- Laisser minéraliser le temps voulu.
- Lorsque le temps est écoulé, retirer les tubes à essai et laisser les refroidir en veillant à laisser branché le scrubber (gaz acides dangereux).
- Débrancher le scrubber en veillant à placer les tubes sous une hôte en marche.

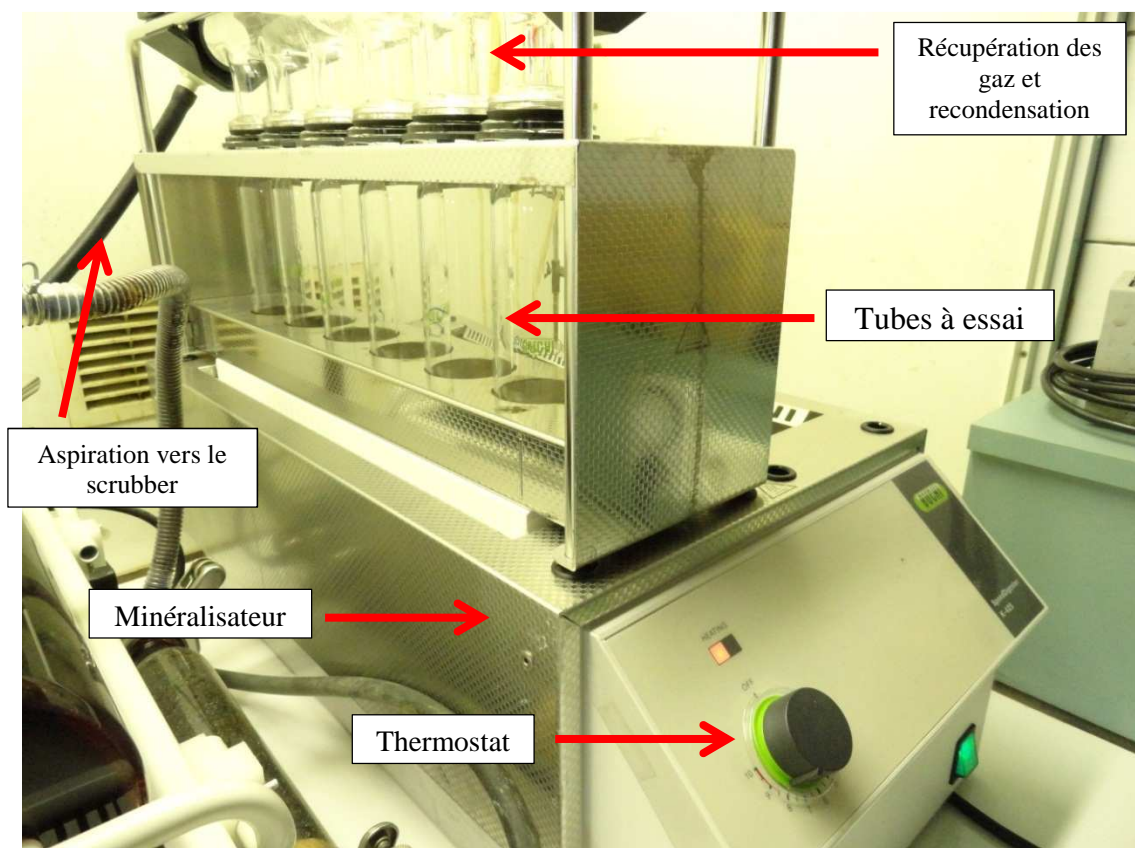


Figure 7 : dispositif de minéralisation

4.2.3. Distillation : extraction de l'ammoniac de l'échantillon.

- Ajouter 30 mL d'eau distillée dans chaque tube, puis 5 gouttes de phénolphtaléine dosée à 1 % dans un solvant composé à 10 % d'éthanol. Ce colorant est utilisé pour savoir si l'ajout de soude est suffisant dans l'étape de distillation. Il est incolore en milieu acide et vire au rose violet lorsque le milieu devient basique.
- Allumer le distillateur et ouvrir l'alimentation en eau.
- Faire un tour de nettoyage du distillateur de 5 minutes avec un tube d'eau distillée et sans ajout de soude.
- Brancher le tube sur le distillateur (*Figure 8*). En sortie, placer un bécher contenant 40 mL d'acide borique à 40 g/L et 5 gouttes d'indicateur coloré.
- Ajouter la soude (NaOH) jusqu'à ce que la phénolphtaléine vire au rose (environ 3 fois le volume d'acide). Elle neutralise l'acide du mélange minéralisé.
- Lancer la distillation pendant 5 minutes. Il est important de vérifier que l'alimentation en eau est ouverte. De la vapeur d'eau injectée va extraire l'ammoniac de l'échantillon. L'acide borique réagit avec l'ammoniac pour former une nouvelle espèce qui sera dosée ensuite. L'indicateur coloré, rose dans l'acide borique, vire au vert lorsque l'ammoniac s'ajoute.

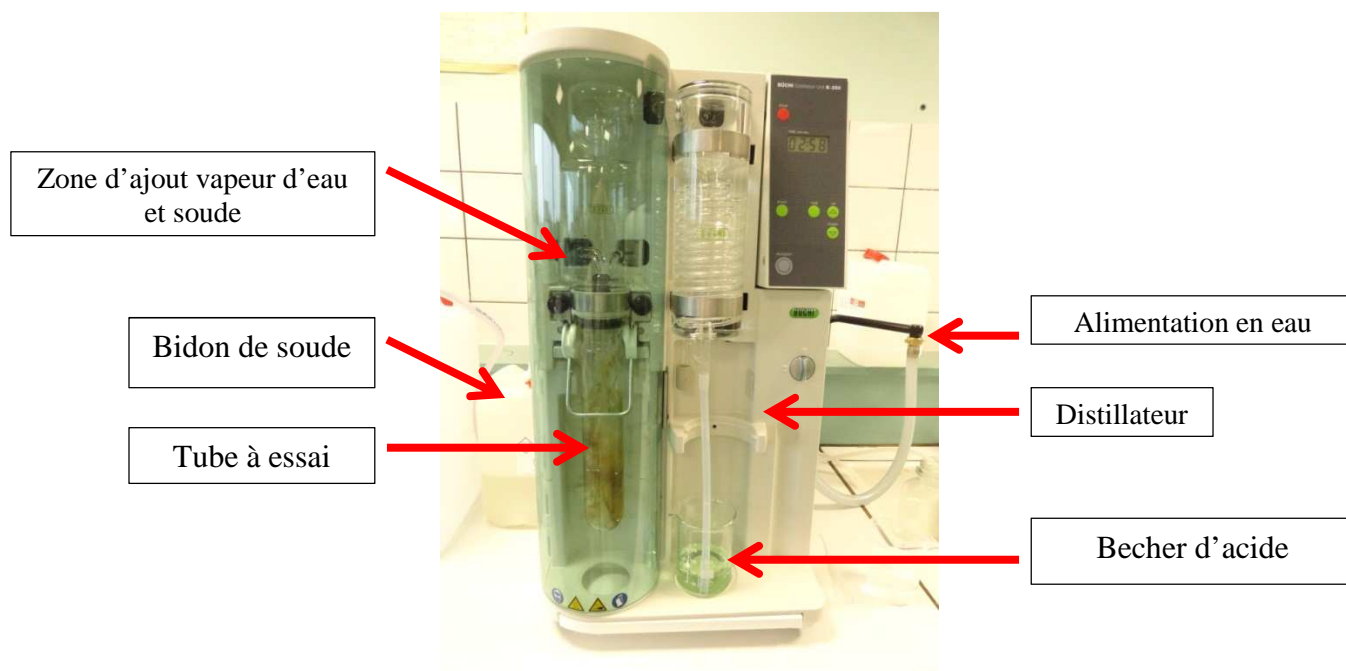


Figure 8 : Système de distillation

4.2.4. Titrage de l'ammoniac

- Après distillation, récupérer le bécher d'acide borique. Faire un titrage avec une solution titrante d'acide sulfurique à 0,025 mol/L (*Figure 9*). Noter le résultat du titrage lorsque l'indicateur vire au rose franc.
- Reproduire la distillation pour chaque tube.

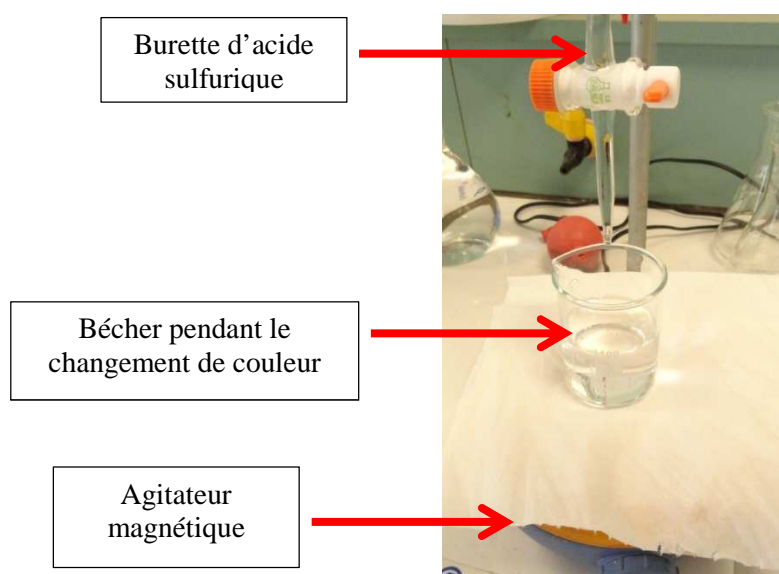


Figure 9 : titrage de l'ammoniac dans l'acide borique

4.2.5. Critiques du protocole d'expérimentation

Nous pouvons exprimer quelques critiques concernant la précision du protocole expérimental. Tout d'abord, nous avons un doute sur l'homogénéité de la température dans le minéralisateur. En effet, Marie-Laure Antoine a remarqué au cours de ses essais que, pour un même substrat sur des conditions de minéralisation identiques, la couleur des solutions dans les six tubes à essais d'un même porte-tube étaient différentes (*Figure 5*). La minéralisation casse les molécules organiques par oxydation. En fin de minéralisation, les solutions dans les tubes devraient donc être translucides. Si une couleur subsiste, cela signifie que l'oxydation est incomplète et que des molécules organiques sont encore intactes.

Cela peut venir de deux facteurs : une température de minéralisation trop basse ou une durée de minéralisation trop courte pour un substrat donné. Dans notre cas, les six tubes étaient positionnés sur le même porte-tube, ils ont donc subi la même durée de minéralisation. Le substrat testé étant identique dans chaque tube, notre conclusion est que les tubes ont minéralisé à une température différente. Cette possible **hétérogénéité de température dans le minéralisateur** introduit un biais dans nos manipulations dont nous ne pouvons pas nous soustraire.

Toutefois, la principale source d'erreur est sans nul doute l'étape du titrage. Nous utilisons un titrage colorimétrique avec ajout de la solution titrante par une burette graduée. L'erreur provient de trois facteurs :

- **Imprécision sur la détermination de l'équivalence** : l'équivalence a lieu quand la solution passe au rose franc. Mais entre une solution incolore rosée, une solution rose grisé et une solution d'un rose franc, la frontière est mince et difficile à fixer d'une personne à l'autre.
- **Imprécision sur le volume de solution titrante versé** : même si la couleur d'équivalence était fixée de manière univoque, il est difficile de contrôler avec exactitude le volume d'acide sulfurique versé. La burette ne nous permet que de faire du goutte-à-goutte. Ainsi, si le volume à ajouter pour atteindre l'équivalence est inférieur au volume d'une goutte, nous dépasserons automatiquement l'équivalence.
- **Imprécision sur la lecture du volume équivalent** : de la même manière, même si nous arrivions à verser le volume exact de solution titrante pour atteindre l'équivalence, la graduation de la burette ne nous permet de lire ce volume qu'avec une précision de 0,1 mL. Cela peut paraître suffisant, mais les calculs de la masse d'azote sont très sensibles à la précision du volume à l'équivalence.

Le titrage est donc une étape qui engendre une imprécision importante dans nos manipulations. Pour résoudre ce problème, un titrateur automatique a été acheté. Malheureusement, ce matériel est arrivé trop tard pour que nous puissions l'utiliser. Lors de notre détermination des conditions expérimentales optimales pour le dosage de l'azote par la méthode Kjeldahl, nous avons tenté de réduire l'influence de ces sources d'erreur en réalisant au moins deux essais pour chaque combinaison de conditions expérimentales.

- PARTIE 2 - MISE EN PLACE DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

1. LES PRINCIPES DU PLAN D'EXPÉRIENCE

Notre projet de fin d'études porte sur un processus d'acquisition de connaissances par expérimentation. Le temps d'expérimentation étant limité, nous avons cherché à ne faire que les expériences les plus pertinentes, c'est-à-dire celles qui nous apportent la meilleure information expérimentale pour un nombre restreint de mesures.

Cette volonté d'optimisation nous a conduit à suivre les étapes d'un plan d'expérience comme décrit dans la *Figure 10*.

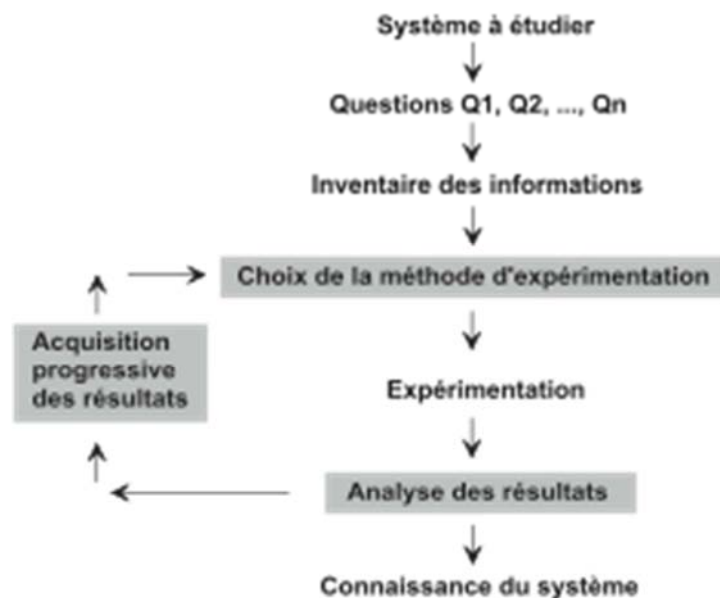


Figure 10 : étapes du processus d'acquisition de connaissance. (Goupy et Creighton, 2006)

Les plans d'expériences optimisent les trois parties encadrées du processus d'acquisition des connaissances.

La méthode d'expérimentation choisie doit faciliter l'interprétation des résultats. Elle doit également minimiser le nombre d'essais sans toutefois sacrifier la qualité. L'analyse des résultats d'expériences est facilitée par le choix initial des expériences.

Nous ne connaissons pas *a priori* les résultats de notre étude, il est donc préférable d'avancer progressivement pour pouvoir réorienter les essais en fonction des premiers résultats. Une première ébauche permettra de mieux orienter les essais vers les seuls aspects intéressants de l'étude et d'abandonner les voies sans issues. Les premières séries d'expériences conduisent à des conclusions provisoires ; en fonction de ces conclusions, une nouvelle série d'essais peut être lancée.

L'ensemble des deux séries d'expériences est utilisé pour obtenir un contour précis des résultats d'étude. L'expérimentateur accumule ainsi les seuls résultats dont il a besoin et s'arrête dès qu'il a obtenu ce qu'il cherche.

Augmenter ses connaissances, c'est trouver la réponse à une **question** posée. La première étape d'un plan d'expérience est donc de définir précisément les questions auxquelles il nous faudra répondre. Ces questions délimitent le problème à résoudre et fixent les travaux à exécuter. Il est donc important de se poser les questions qui correspondent réellement au problème. Notre étude sera réussie si nous pouvons répondre aux questions suivantes pour les différents substrats utilisés :

- La méthode est-elle plus précise si un catalyseur est ajouté ?
- La méthode est-elle plus précise si la minéralisation est plus longue ? Si elle s'effectue à une température plus élevée ?
- La méthode est-elle plus précise si le volume d'acide ajouté est plus important ?

Nous ainsi défini les **objectifs** de notre étude. Il nous faut maintenant décrire les **éléments** sur lesquels va porter l'expérimentation, c'est-à-dire les conditions d'expérimentations. Les recherches bibliographiques présentées précédemment ont permis à Marie-Laure Antoine et Jérôme Lemonon de choisir le matériel adéquat pour pouvoir appliquer la méthode Kjeldahl en toute sécurité. Les essais utilisent une machine de minéralisation automatique, une machine de distillation semi-automatique et un titrage colorimétrique. Ils seront réalisés par deux personnes différentes, les deux auteures de ce projet de fin d'étude.

Les essais ainsi effectués doivent permettre de répondre aux questions posées. Pour pouvoir juger de cette capacité d'explication, il faut définir une **réponse** qui mesure si les objectifs sont atteints. Cette réponse sera pour nous la précision de la détermination du taux d'azote sous la forme de **l'erreur relative** :

$$erreur\ relative = \frac{masse\ azote_{théorique} - masse\ azote_{mesurée}}{masse\ azote_{théorique}} \times 100$$

Cette formule ne peut s'appliquer que si l'on connaît avec précision la quantité d'azote élémentaire dans le produit testé, ce qui n'est pas le cas avec les échantillons de parquet stratifié et les produits de pyrolyse (condensats et charbons résiduels), c'est pourquoi nous avons d'abord choisi de tester d'autres produits, dont la teneur en azote est connue avec précision, pour calibrer notre protocole. Ces essais sont décrits dans une partie ultérieure.

Il nous faut maintenant rechercher les **facteurs** qui pourraient être influents sur la réponse.

2. LES PARAMÈTRES EXPÉRIEMENTAUX À FAIRE VARIER

2.1. Choix des facteurs d'études

Cette étape est essentielle dans le processus d'acquisition des connaissances. Il est important de bien faire le tour du problème et de lister l'ensemble des facteurs qui pourraient influencer la réponse. Il n'est pas nécessaire d'étudier tous ces facteurs. Les facteurs qui ne seront pas étudiés dans le plan d'expériences seront fixés à un niveau constant pendant toute l'expérimentation, ceux sont des **facteurs contrôlés**.

Tous les autres facteurs qui ne sont pas fixés sont les **facteurs non contrôlés**. Les facteurs non contrôlés sont à l'origine de l'erreur expérimentale.

La liste des facteurs d'influence est la suivante :

- Type de substrat testé ;
- Type de catalyseur ;
- Volume de catalyseur ;
- Volume d'acide sulfurique ajouté avant minéralisation ;
- Temps de repos avant le début de minéralisation ;
- Durée de minéralisation ;
- Température de minéralisation ;
- Temps de repos après minéralisation ;
- Volume de soude ajouté au début de distillation ;
- Concentration de l'acide sulfurique utilisée pour le titrage ;
- Choix de la couleur témoin de l'équivalence ;

D'après nos recherches bibliographiques et les expérimentations de Jérôme Lemonon et de Marie-Laure Antoine, nous avons choisi de faire varier dans notre étude préliminaire le **volume de catalyseur, le volume d'acide sulfurique ajouté avant minéralisation, la durée de minéralisation et la température de minéralisation**. Ce sont les facteurs *à priori* les plus influents.

Les autres facteurs seront donc des facteurs contrôlés. Nous allons expliquer pour chacun d'eux comment nous les avons fixés.

- Substrat utilisé

Le substrat utilisé pour notre étude préliminaire est de la poudre de glycine. La glycine est un acide α -aminé hydrophobe. Il s'agit du plus simple et du plus petit des acides aminés, comme nous pouvons le voir sur la *Figure 11*.



*Figure 11 : représentation topologique de la glycine (gauche) et de son zwitterion (droite).
(WIKIPÉDIA, Glycine (acide aminé))*

Il est très facile d'extraire le groupement latéral NH_3^+ de la glycine, c'est donc un substrat idéal pour tester notre méthode de dosage de l'azote.

- Type de catalyseur

Le catalyseur est un catalyseur défini d'après la bibliographie et recommandé par le constructeur du minéralisateur. Il est constitué d'un mélange de sélénium à 2 %, de sulfate de cuivre à 1,5 % et de sulfate de potassium à 96,5 %. Les pourcentages sont des pourcentages massiques.

- Temps de repos avant minéralisation

L'extraction du groupement ammoniac est aisée, il n'est donc pas nécessaire de faire reposer le substrat dans l'acide sulfurique concentré avant de débiter la minéralisation. Le temps de repos avant minéralisation sera donc considéré comme nul lors de notre étude préliminaire.

- Temps de repos après minéralisation

Le temps de repos après minéralisation est fixé comme le temps nécessaire à l'évacuation de toutes les fumées dans les tubes à essai. Ce temps n'est donc pas fixe mais dépend du substrat utilisé, du volume d'acide sulfurique concentré ajouté, de la durée et de la température de minéralisation.

Nous avons choisi ce critère pour homogénéiser nos échantillons : les fumées peuvent contenir de l'azote, en éliminant les fumées nous nous assurons de doser uniquement l'azote contenu dans le liquide de minéralisation restant. Les fumées contenant de l'acide sulfurique concentré, nous avons considéré qu'il était aussi plus sûr pour nous d'attendre l'évacuation totale des fumées.

- Volume de soude ajoutée avant distillation

Le volume de soude ajouté avant distillation dépend du volume d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation. Il correspond au volume de soude nécessaire pour neutraliser cet acide. Ce volume est visualisé grâce au changement de couleur de la phénolphthaléine. Il est à peu près égal à trois fois le volume d'acide ajouté avant minéralisation.

- Concentration de l'acide sulfurique utilisée pour le titrage

L'acide sulfurique utilisé pour le titrage colorimétrique est à une concentration de 0,025 mol/L. Cette concentration permet d'atteindre une précision du volume d'acide versé suffisante pour déterminer avec exactitude le volume versé à l'équivalence. De plus, la concentration est suffisamment élevée pour ne pas avoir à remplir la burette de titrage une deuxième fois pour atteindre l'équivalence, ce qui augmenterait les imprécisions de mesures. Nous pouvons néanmoins remarquer que cette concentration entraîne un volume versé à

l'équivalence d'environ 13 mL pour 10 mg d'azote dosé. Ce volume est assez important pour diluer la solution titrée et rendre difficile l'appréciation de la couleur témoin de l'équivalence.

- Choix de la couleur témoin de l'équivalence

L'indicateur coloré utilisé est celui fourni avec le distillateur. Il s'agit de l'indicateur mix n°5 pour titrage de l'ammoniac de la marque Merck.

À l'équivalence, la solution à titrer passe de vert à incolore puis rose grisé et enfin rose franc. Pour des raisons de reproductibilité des essais, nous avons choisi de prendre comme volume équivalent le volume d'acide ajouté pour que la solution à titrer devienne rose franc, couleur plus tranchée et plus facile à déterminer.

2.2. Définition des niveaux des facteurs non contrôlés

La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée **niveau**. Pour chaque facteur, il faut déterminer ses niveaux haut, moyen et bas.

Les niveaux des différents facteurs ont été fixés grâce à nos recherches bibliographiques et aux expérimentations préliminaires de Jérôme Lemonon et Marie-Laure Antoine. Ils sont présentés dans le *Tableau 3*.

Tableau 3 : facteurs et domaine d'étude

| FACTEUR | NIVEAU | |
|---|--------|---------|
| Volume de catalyseur | bas | Absence |
| | haut | 1 mg |
| Volume d'acide sulfurique ajouté avant minéralisation | bas | 5 mL |
| | moyen | 10 mL |
| | haut | 15 mL |
| Durée de minéralisation | bas | 1 h |
| | moyen | 1h30 |
| | haut | 2h |
| Température de minéralisation | bas | 410°C |
| | haut | 450°C |

Il était conseillé d'effectuer une minéralisation à 410 °C. Cela constituera donc notre niveau bas et correspond au thermostat 7 du minéralisateur. Le thermostat 8, soit 450 °C, constituera notre niveau haut. De même, nos recherches bibliographiques nous ont conduit à prendre comme niveau bas 1h de minéralisation ; 1h30 et 2h constitueront nos niveaux moyen et haut.

Ces niveaux permettent de définir le **domaine d'étude**, défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs.

Les **contraintes** sont des limitations du domaine d'étude. Elles apparaissent quand des niveaux de deux facteurs différents sont incompatibles. Par exemple, si le niveau haut d'un facteur n°1 empêche le facteur n°2 d'atteindre son niveau haut. Dans le cadre de notre étude, aucune contrainte entre les facteurs n'a été mise à jour.

3. MÉTHODE D'EXPÉRIMENTATION

3.1. Détermination de la méthode d'expérimentation

Nous avons considéré de prime abord que notre réponse suivait un modèle de **premier degré**. Dans de tel modèle, la réponse est de la forme (*Goupy et Creighton, 2006*) :

$$y = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_0 + a_i \times x_i + a_{ij} \times x_i x_j + a_{ijk} \times x_i x_j x_k + \dots$$

Avec :

- y la réponse ;
- n le nombre de facteurs
- a_0 le coefficient constant. Il est égal à la réponse au centre du domaine d'étude ;
- x_i le niveau du facteur i ;
- a_i l'influence du facteur i ;
- a_{ij} l'influence de l'interaction des facteurs i et j ;
- a_{ijk} l'influence de l'interaction des facteurs i, j et k.

Dans les plans d'expériences basiques à n facteurs et p niveaux par facteur, il faut faire un nombre d'essai égal à p^n , soit ici $3^4 = 81$ essais. Notre temps d'expérimentation étant limité, nous avons opté pour un **plan fractionnaire** nous permettant de réduire à 9 le nombre d'essais nécessaire.

Cependant, une des hypothèses des plans fractionnaires est que les interactions du troisième ordre (coefficient a_{ijk}) peuvent être négligées (*Goupy et Creighton, 2006*). Or, les expériences préliminaires de Jérôme Lemonon ont démontré que l'interaction d'ordre trois entre le volume d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation, la durée et la température de minéralisation a le coefficient d'influence le plus élevé. Il était donc impossible de réaliser notre étude avec un plan fractionnaire.

Nous avons donc opté avec Jérôme Lemonon sur un plan d'expérience de **Doehlert**. Ce type de plan d'expérience permet d'introduire facilement de nouveaux facteurs et les différents facteurs ont des nombres de niveau différents.

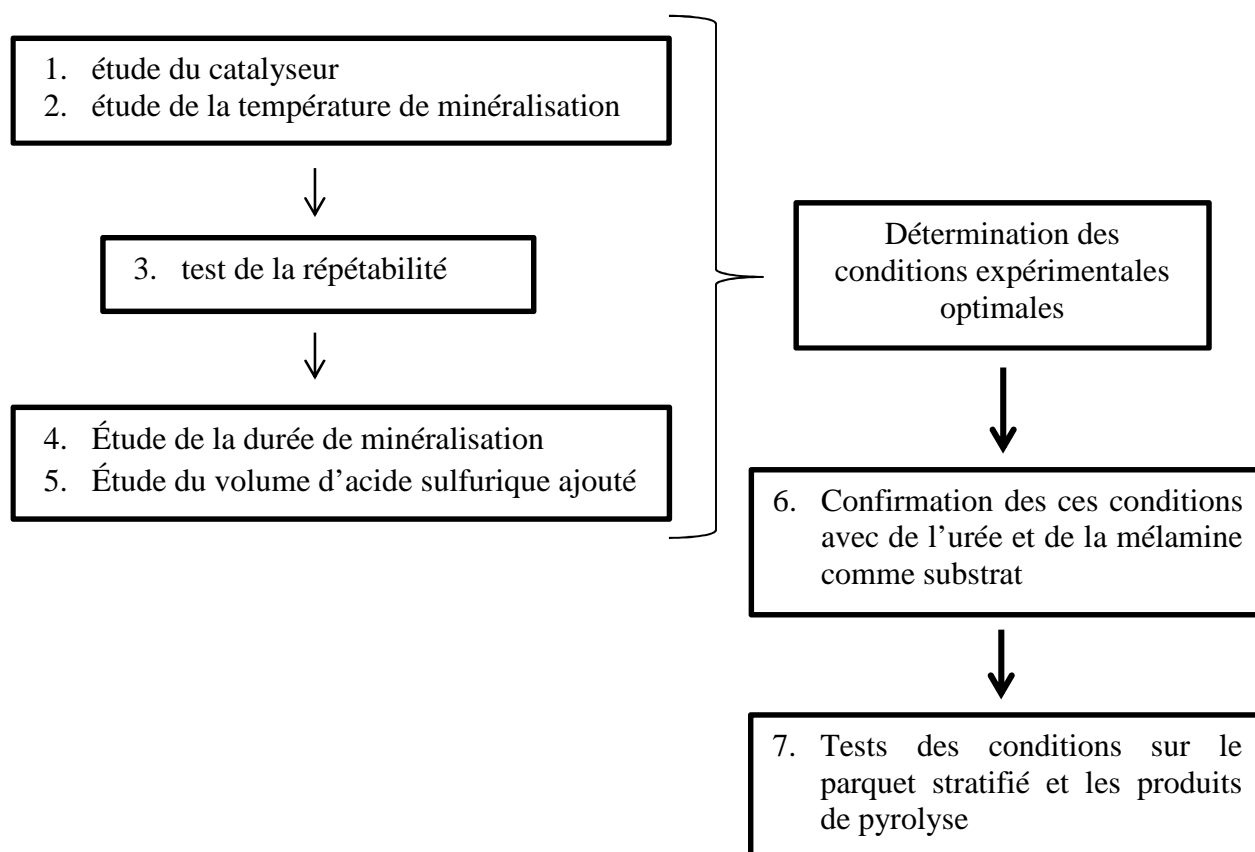
Nos points d'expériences remplissent donc deux objectifs :

- Ils nous permettront de réaliser notre étude et de trouver des conditions optimales pour la méthode Kjeldahl.
- Ils permettront aussi à Jérôme Lemonon de compléter son domaine d'étude.

3.2. Déroulement de la méthode

Notre but est de trouver des conditions expérimentales de la méthode Kjeldahl qui permettent d'atteindre la plus grande précision dans le dosage de l'azote. Nous avons donc effectué une série de tests de titrage sur de la poudre de glycine en faisant varier les facteurs d'étude décrit précédemment.

Notre méthode se déroule en sept étapes :



3.3. Calcul des masses pour obtenir 10 mg d'azote

Ce projet d'étude nous a été proposé pour aider Jérôme Lemonon dans sa thèse de doctorat. Dans le cadre de ses expériences, il pyrolyse 100 mg de déchets de parquet stratifié. La teneur en azote dans ces parquets est d'environ 10 % en masse. Les conditions expérimentales que nous allons déterminer serviront donc à titrer 10 mg d'azote.

- PARTIE 2 - MISE EN PLACE DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Pour assurer une plus grande précision de notre méthode, nous avons donc testé des masses de substrat telles que la masse d'azote à titrer est de 10 mg. Nous avons donc calculé le pourcentage de l'élément azote contenu dans chaque produit testé pour déterminer cette masse. Le calcul de la masse d'échantillon est décrit dans le *Tableau 4*. Le pourcentage d'azote contenu dans le produit est égal à la masse molaire de l'azote divisée par la masse molaire totale de la molécule.

Tableau 4 : Calcul des masses d'échantillon

| | Glycine | Urée | Mélatamine |
|-------------------------|---|---|---|
| Formule chimique | $C_2H_5NO_2$ | CH_4N_2O | $C_3H_6N_6$ |
| % azote | $\frac{14.1}{2 \times 12 + 5 + 14.1 + 2 \times 16} = 0.187$ | $\frac{2 \times 14.1}{12 + 4 + 2 \times 14.1 + 16} = 0.468$ | $\frac{6 \times 14.1}{3 \times 12 + 6 + 6 \times 14.1} = 0.668$ |
| Masse testée | $10/0.187 = 53.5 \text{ mg}$ | $10/0.468 = 21.4 \text{ mg}$ | $10/0.668 = 15.0 \text{ mg}$ |
| Masse choisie (arrondi) | 50 mg | 20 mg | 15 mg |

Après pesée des échantillons, il est nécessaire de recalculer la vraie masse d'azote, toujours à l'aide des pourcentages calculés dans le *Tableau 4* : la masse d'azote réelle sera égale à la masse de l'échantillon pesé multipliée par le pourcentage massique d'azote du substrat.

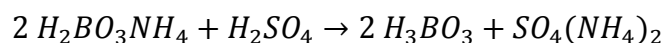
4. DÉTERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES POUR LA MÉTHODE KJELDAHL

4.1. Calcul de la masse d'azote titrée

Après titrage, nous obtenons le volume à l'équivalence d'acide sulfurique $V_{H_2SO_4}$

La concentration de l'acide sulfurique est égale à : $C_{H_2SO_4} = 0.025 \text{ mol/L}$

L'équation de titrage est :



Nous pouvons donc calculer $n_{H_2SO_4} = V_{H_2SO_4} \times C_{H_2SO_4}$

Or, $n_{SO_4(NH_4)_2} = n_{H_2SO_4}$

Avec $m_{SO_4(NH_4)_2} = M_{SO_4(NH_4)_2} \times n_{SO_4(NH_4)_2}$

$$\text{et } M_{SO_4(NH_4)_2} = 32.04 + 4 \times 16 + 2 \times 14 + 2 \times 4 \times 1 = 132.07 \frac{g}{mol}$$

Calcul du pourcentage d'azote : $\%N = \frac{2 \times 14.1}{132.07} = 0.212$

La formule de calcul de la quantité d'azote dosée est donc :

$$m_N \text{ titrée (mg)} = 21.2 \% \times 132.07 \times C_{H_2SO_4}(\text{mol/L}) \times V_{H_2SO_4}(\text{mL})$$

4.2. Intérêt du catalyseur

Une première série d'expériences va nous permettre de déterminer l'influence du catalyseur sur la précision du titrage de l'azote par la méthode Kjeldahl.

Conditions d'expérimentation :

- Température de minéralisation : 410 °C
- Substrat : 50 mg de glycine
- 10 mL d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation

Tableau 5 : résultats des expériences menées sur l'influence du catalyseur

| Catalyseur | Sans | Sans | 1 mg | 1 mg |
|-------------------------|------------|------------|-------------|------------|
| Temps de minéralisation | 1h | 1h30 | 1h | 1h30 |
| Taux d'erreur | 6 % | 1 % | 19 % | 5 % |

Le *Tableau 5* nous montre que le catalyseur n'est peut-être pas d'une grande influence sur la précision de la méthode Kjeldahl. Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait faire plus de points d'expérience pour déterminer le coefficient d'influence du catalyseur sur notre réponse. Toutefois, les essais préliminaires réalisés par Jérôme Lemonon et Marie-Laure Antoine ont confirmé la faible influence du catalyseur. Nous avons décidé de poursuivre nos expériences sans utiliser de catalyseur.

4.3. Influence de la température de minéralisation

Les différentes expériences menées pour déterminer l'influence de la température de minéralisation sur la précision de la méthode Kjeldahl ont été réalisées par Jérôme Lemonon et Marie-Laure Antoine. Leurs essais ont démontré que le niveau haut du facteur température, soit 450 °C, augmentait la précision du dosage de l'azote. Dans la suite de notre méthode d'expérimentation, nos tests seront donc réalisés avec une température de minéralisation de 450 °C.

Les facteurs *volume de catalyseur* et *température de minéralisation* deviennent donc dès maintenant des facteurs contrôlés fixes. Cependant, il nous faut tester la **répétabilité** de ces conditions pour pouvoir conclure.

4.4. Test de répétabilité sur la glycine

La répétabilité d'une expérience scientifique est une des conditions qui permettent d'inclure les observations réalisées durant une expérience dans le processus d'amélioration perpétuelle des connaissances scientifiques. Cette condition part du principe qu'on ne peut tirer de conclusions que d'un événement bien décrit, qui est apparu plusieurs fois.

- PARTIE 2 - MISE EN PLACE DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Les tests de répétabilité sont réalisés sur des échantillons identiques dans le même laboratoire par le même opérateur sur le même matériel suivant la même méthode dans un court intervalle de temps. Cette condition permet de s'affranchir d'effets aléatoires venant fausser les résultats ainsi que des erreurs de manipulations de la part des opérateurs.

Pour tester la répétabilité de nos conditions, nous avons réalisé six essais selon les conditions expérimentales suivantes :

- 5 mL d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation
- 1h30 de minéralisation
- Température de minéralisation : 450°C
- Substrat : 50 mg de glycine

Tableau 6 : résultats des expériences de répétabilité

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Masse glycine pesée (mg) | 50,7 | 49,7 | 50,7 | 50,3 | 50,1 | 50,4 |
| Masse azote théorique (mg) | 9,46 | 9,27 | 9,46 | 9,38 | 9,34 | 9,40 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 13,05 | 13,50 | 13,35 | 13,30 | 13,20 | 13,20 |
| Masse azote mesurée (mg) | 9,13 | 9,45 | 9,34 | 9,31 | 9,24 | 9,24 |
| Taux d'erreur | 3,39% | -1,95% | 1,17% | 0,76% | 1,11% | 1,70% |

D'après le *Tableau 6*, la moyenne est de 1,03 % d'erreur pour un écart-type de 0,39 %. Nous pouvons donc dire que la **répétabilité de notre protocole est concluante**.

La valeur négative du taux d'erreur pour l'essai n°2 s'explique difficilement. Nous pouvons avancer comme explications l'imprécision du dosage colorimétrique ou une contamination de la solution titrée par une source extérieure d'azote. L'eau du robinet contenant de l'azote, il se peut que le tube à essais ait été nettoyé avec de l'eau du robinet et que le rinçage à l'eau distillée n'ait pas été suffisant pour effacer toutes traces d'azote résiduel.

En suivant à la lettre les principes de la méthode expérimentale, nous aurions dû faire un test de **reproductibilité** de notre méthode sur de la poudre de glycine venant d'un autre pot, dans un laboratoire différent par des opérateurs différents et des machines différentes mais avec une méthode identique. Cela nous aurait permis d'écarter les aléas dus à l'opérateur, à l'environnement et aux machines utilisées. Cependant, nous ne disposions que d'un autre laboratoire pour réaliser nos tests. Nous n'avons donc pas pu déterminer le comportement en reproductibilité de notre protocole.

4.5. Test sur la durée de minéralisation et le volume d'acide

Les facteurs *volume de catalyseur* et *température de minéralisation* sont fixés. Notre plan d'expérience devient donc un plan à 2 facteurs, le *volume d'acide sulfurique ajouté avant minéralisation* et la *durée de minéralisation*, dont chacun possède trois niveaux. Dès lors, le

- PARTIE 2 - MISE EN PLACE DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

nombre essais nécessaires pour connaître précisément notre réponse est de 3^2 , soit 9 essais. Ce nombre étant abordable, nous pouvons réaliser la totalité des points du domaine d'étude.

Le porte-tube peut contenir six tubes à essais qui subissent donc obligatoirement la même durée de minéralisation. Nous avons donc réalisé trois séries d'essais avec des durées de minéralisation différentes. Pour chacun de ces essais, les six tubes à essais ont été testés avec des volumes d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation différents : deux tubes avec 5 mL, deux tubes avec 10 mL, deux tubes avec 15 mL

Tableau 7 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Quantité d'acide ajouté (mL) | 5 | 5 | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Masse glycine pesée (mg) | 50 | 50,6 | 50 | 49,9 | 50,7 | 50,6 |
| Masse azote théorique (mg) | 9,33 | 9,44 | 9,33 | 9,31 | 9,46 | 9,44 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 13,25 | 13,20 | 13,05 | 13,20 | 13,40 | 13,30 |
| Masse azote mesurée (mg) | 9,27 | 9,24 | 9,13 | 9,24 | 9,38 | 9,31 |
| Taux d'erreur | 0,54% | 2,09% | 2,04% | 0,72% | 0,80% | 1,35% |

D'après le Tableau 7, la moyenne est de 1,26 % d'erreur sur les six essais pour un écart-type de 0,61 %. Notre répétabilité est donc satisfaisante sur cet essai. Pour une même température de minéralisation, nous remarquons que la précision de notre dosage est peu influencée par le volume d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation.

Tableau 8 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h30

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Quantité d'acide ajouté (mL) | 5 | 5 | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Masse glycine pesée (mg) | 51,7 | 51 | 50,3 | 50 | 50,2 | 50,3 |
| Masse azote théorique (mg) | 9,64 | 9,51 | 9,38 | 9,33 | 9,36 | 9,38 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 13,40 | 13,45 | 13,15 | 13,05 | 13,20 | 13,35 |
| Masse azote mesurée (mg) | 9,38 | 9,41 | 9,20 | 9,13 | 9,24 | 9,34 |
| Taux d'erreur | 2,72% | 1,02% | 1,88% | 2,04% | 1,31% | 0,39% |

D'après le Tableau 8, la moyenne est de 1,56 % d'erreur sur les 6 essais pour un écart-type de 0,48 %. Notre répétabilité est aussi satisfaisante sur cet essai. Nous voyons qu'ici aussi l'acide sulfurique n'a pas une grande importance pour la précision du dosage.

Tableau 9 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 2h

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Quantité d'acide ajouté (mL) | 5 | 5 | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Masse glycine pesée (mg) | 50,3 | 49,9 | 50,3 | 49,9 | 49,8 | 50,3 |
| Masse azote théorique (mg) | 9,38 | 9,31 | 9,38 | 9,31 | 9,29 | 9,38 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 10,65 | 11,25 | 12,85 | 13,00 | 12,80 | 13,10 |
| Masse azote mesurée (mg) | 7,45 | 7,87 | 8,99 | 9,10 | 8,96 | 9,17 |
| Taux d'erreur | 20,53% | 15,38% | 4,12% | 2,22% | 3,53% | 2,25% |

D'après le Tableau 9, la moyenne est de 8,01 % d'erreur sur les six essais pour un écart-type de 7,91 %. La répétabilité du protocole est ici plus discutable. De plus, contrairement aux essais précédents, le volume d'acide sulfurique ajouté avant minéralisation a ici une influence non négligeable sur la précision du dosage de l'azote.

4.6. Conditions expérimentales optimales

Ces neuf tests nous permettent d'apprécier la précision du dosage de l'azote suivant les niveaux de nos deux facteurs. Nous pouvons faire les conclusions suivantes :

- Augmenter la durée de minéralisation de 1h à 1h30 n'augmente pas de façon significative la précision du dosage.
- Augmenter la durée de minéralisation de 1h à 2h fait baisser la précision du dosage.

➔ Nous supposons qu'en augmentant la durée de minéralisation, une partie de l'azote pouvait partir dans les fumées. Ces pertes d'azote lors de la minéralisation sont responsables de la diminution de la précision du titrage par la méthode Kjeldahl.

- Pour une durée de minéralisation de 1h ou 1h30, l'augmentation du volume d'acide sulfurique concentré avant minéralisation ne permet pas d'avoir une précision plus importante.
- Pour une durée de minéralisation de 2h, ajouter seulement 5 mL d'acide sulfurique concentré avant minéralisation ne donne pas une précision de titrage satisfaisante.
- Pour une durée de minéralisation de 2h, ajouter 10 mL ou 15 mL d'acide sulfurique concentré avant minéralisation ne change pas de façon significative la précision du dosage.

Nous pouvons donc conclure qu'une durée de minéralisation de 2h est à écarter. Une minéralisation de 1h ou 1h30 avec 5 mL, 10 mL ou 15 mL d'acide sulfurique concentré donne des résultats équivalents. Dans un souci de rapidité de la mesure, nous avons retenu une

minéralisation de 1h. De même, pour limiter l'usage d'acide concentré corrosif, dangereux pour l'environnement et les manipulateurs des tubes, nous nous limiterons à un ajout de 5 mL d'acide sulfurique concentré avant minéralisation.

Nous avons ainsi répondu à nos questions initiales :

- La méthode est-elle plus précise si un catalyseur est ajouté ? ➔ **NON**
- La méthode est-elle plus précise si la minéralisation est plus longue ? ➔ **NON**
- Si elle s'effectue à une température plus élevée ? ➔ **OUI**
- La méthode est-elle plus précise si le volume d'acide ajouté est plus important ? ➔ **NON**

Cela nous permet de déterminer les conditions d'expérimentation de la méthode Kjeldahl qui optimisent la précision de nos mesures :

- **Absence de catalyseur ;**
- **Ajout de 5 mL d'acide sulfurique concentré avant minéralisation ;**
- **Température de minéralisation de 450 °C ;**
- **Durée de minéralisation de 1h.**

Ces conditions optimales ont été déterminées avec comme substrat de la poudre de glycine. Il nous faut maintenant les confirmer avec d'autres composés comme source d'azote.

4.7. Test sur des sources d'azote différentes

La mélamine et l'urée entrent dans la composition des colles UF et MUF utilisées dans les parquets stratifiés. L'urée est le composé principal de ces deux colles. Notre protocole doit s'appliquer à des déchets de parquets stratifiés adjuvantés par ces colles. Nous l'avons donc testé avec de la poudre de mélamine et d'urée comme source d'azote.

Nous remarquons d'après la formule topologique de la mélamine (*Figure 12*) que l'azote fait partie ou est rattaché à un cycle hexagonal très stable. Nous pouvons donc supposer que l'étape de minéralisation sera difficile. En effet, cette étape consiste à casser par oxydation la molécule organique originelle. Nous pouvons donc craindre que les conditions expérimentales définies par rapport à la glycine ne soient pas adaptées au titrage de l'azote sur de la mélamine.

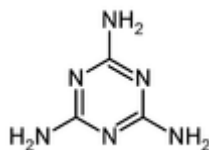


Figure 12 : formule topologique de la molécule de mélamine (WIKIPÉDIA, Mélamine)

- PARTIE 2 - MISE EN PLACE DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Cette crainte est moins présente pour l'urée. D'après la formule topologique de la molécule (Figure 13), l'urée est moins stable que la mélamine et pourra s'oxyder plus facilement. Nous nous attendons donc à avoir une meilleure précision sur les tests avec l'urée que sur la mélamine.

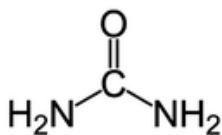


Figure 13 : formule topologique de la molécule d'urée (WIKIPÉDIA, Urée)

Tableau 10 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur de la poudre d'urée.

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| Masse glycine pesée (mg) | 21,4 | 21 | 21 | 21,4 |
| Masse azote théorique (mg) | 10,02 | 9,83 | 9,83 | 10,02 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 14,05 | 13,75 | 14,05 | 13,75 |
| Masse azote mesurée (mg) | 9,83 | 9,62 | 9,83 | 9,62 |
| Taux d'erreur | 1,80% | 2,07% | -0,07% | 3,90% |

D'après le Tableau 10, le taux d'erreur moyen est de 1,93 % pour un écart-type de 1,62 %. Notre protocole de la méthode Kjeldahl est donc **valide** pour titrer l'azote avec l'urée comme substrat.

Tableau 11 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur de la poudre de mélamine.

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| Masse glycine pesée (mg) | 14,7 | 15,3 | 15,2 | 14,9 |
| Masse azote théorique (mg) | 9,82 | 10,22 | 10,15 | 9,95 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 13,55 | 14,25 | 13,55 | 14,25 |
| Masse azote mesurée (mg) | 9,48 | 9,97 | 9,48 | 9,97 |
| Taux d'erreur | 3,41% | 2,41% | 6,59% | -0,21% |

D'après le Tableau 11, le taux d'erreur moyen est de 3,05 % pour un écart-type de 2,81 %. Le taux d'erreur moyen pour la mélamine est légèrement supérieur à celui obtenu avec l'urée. Cela confirme nos hypothèses.

Toutefois, le taux d'erreur moyen pour la mélamine est inférieur à 5 %, notre protocole de la méthode Kjeldahl est donc **valide** pour titrer l'azote avec la mélamine comme substrat.

Notre protocole est donc valide pour de la poudre de glycine, de la poudre d'urée pure et de la poudre de mélamine pure. Toutefois, il ne s'agit pas des composés présents dans les échantillons de parquets stratifiés. En effet, l'urée et la mélamine sont incorporés sous forme de colle UF (Urée Formaldéhyde) ou MUF (Mélamine Urée Formaldéhyde). Les molécules azotées réellement présentes dans les échantillons pyrolysés seront donc beaucoup plus complexes. Nous pouvons supposer qu'il sera plus difficile de les minéraliser. Nous pouvons donc nous attendre à une précision de dosage de l'azote moindre.

De plus, les poudres de glycine, urée et mélamine sont solubles dans l'eau et dans l'acide. L'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation a donc accès aux molécules azotées, l'oxydation est ainsi grandement facilitée. Ce n'est pas le cas de nos échantillons de parquets stratifiés qui sont des composés solides non solubles dans l'eau ou l'acide. Il faut donc s'attendre à ce qu'une minéralisation de 1h avec 5 mL d'acide sulfurique ne soit pas suffisante pour oxyder la totalité de l'échantillon.

Il nous faut donc maintenant tester sur des copeaux de parquets stratifiés le protocole que nous avons établi précédemment, voir s'il est valide et l'adapter le cas échéant.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

1. RÉSULTAT SUR DES ÉCHANTILLONS DE PARQUET STRATIFIÉ

Nous avons voulu tester ici le protocole établi précédemment avec des copeaux de parquet stratifié bruts (non pyrolysés) comme source d'azote.

Les échantillons se présentent sous forme broyée. Sans analyse élémentaire en laboratoire d'analyse, il est impossible de connaître la teneur massique en azote. Cependant, nos échantillons de parquets stratifiés sont très hétérogènes : la position des copeaux dans l'épaisseur du parquet stratifié fait varier leur teneur en colle des copeaux, la teneur en azote n'est pas donc identique d'un échantillon à l'autre. Il faudrait réaliser une moyenne sur plusieurs tests d'analyse élémentaire, ce qui est long et coûteux.

Dans ces conditions, il nous est difficile de comparer les valeurs obtenues lors du titrage de l'azote avec une valeur théorique fiable. Néanmoins, dans le cadre de la thèse où s'insère ce projet, les analyses élémentaires ont déjà été effectuées nous ont permis de déterminer que la teneur en azote contenu dans le parquet stratifié était comprise entre 7 % à 10 % (pourcentage massique).

1.1. Titrage de copeaux de parquets stratifiés par la méthode déterminée précédemment

L'échantillon a d'abord été testé avec les conditions établies précédemment à l'aide de la glycine. Nous voulons ainsi vérifier si notre protocole est valide pour ce type de substrat.

Nous avons considéré ici que le pourcentage d'azote contenu dans le panneau est de 10 %. Pour titrer une masse d'azote de 10 mg environ, il nous faut donc prélever 100 mg de copeaux de panneaux à la base.

Suivant notre protocole, les paramètres expérimentaux sont donc :

- Absence de catalyseur ;
- Ajout de 5 mL d'acide sulfurique concentré avant minéralisation ;
- Température de minéralisation de 450 °C ;
- Durée de minéralisation de 1h.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Tableau 12 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur des copeaux de parquet stratifié bruts.

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| Masse d'échantillon pesé (mg) | 107,8 | 100 | 100,7 | 100,2 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 8,10 | 7,05 | 8,10 | 7,05 |
| Masse azote mesurée (mg) | 5,67 | 4,93 | 5,67 | 4,93 |
| %N | 5,26% | 4,93% | 5,63% | 4,92% |
| Moyenne %N | 5,19 % | | | |

Après le titrage, nous avons directement calculé le pourcentage massique d'azote en divisant la masse d'azote mesurée par la masse d'échantillon pesé. Nous ne pouvions calculer le taux d'erreur puisque les valeurs exactes ne sont pas connues. D'après le *Tableau 12*, nous pouvons néanmoins observer que l'ensemble de l'azote n'est pas dosé puisque nous trouvons un pourcentage moyen de 5,19 %, loin du pourcentage minimum de 7% trouvé en analyse élémentaire.

En sortie de minéralisation, les solutions dans les tubes à essais contenaient encore des morceaux de parquets : la minéralisation n'a donc pas été complète. L'azote contenu dans l'échantillon n'a donc pas été totalement oxydé, d'où notre pourcentage d'azote plus faible. Nous avons donc durci les conditions de minéralisation, en allongeant le temps et en testant des volumes d'acide sulfurique plus élevés.

1.2. Adaptation du protocole au titrage de copeaux de parquets stratifiés

Notre protocole n'étant pas valide pour des copeaux de parquets stratifiés bruts (non pyrolysés), nous avons refait une la même série d'analyse sur les facteurs *durée de minéralisation* et *volume d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation* que pour les tests sur la poudre de glycine :

- sans ajout de catalyseur
- durée minéralisation de 1h, 1h30 et 2h
- température de minéralisation de 450 °C
- deux tubes à essai où 5 mL d'acide ont été ajoutés, deux tubes à 10 mL et deux tubes à 15 mL.

Le test avec 1h de minéralisation ayant déjà été effectué, il nous restait à faire un test de minéralisation de 1h30 et un test de 2h.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Tableau 13 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h30

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Quantité d'acide ajouté (mL) | 5 | 5 | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Masse d'échantillon pesé (mg) | 100,6 | 102,7 | 101,4 | 101,3 | 105,8 | 102,3 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 8,00 | 9,65 | 9,35 | 8,50 | 8,00 | 7,85 |
| Masse azote mesurée (mg) | 5,60 | 6,75 | 6,54 | 5,95 | 5,60 | 5,49 |
| %N | 5,57% | 6,58% | 6,45% | 5,87% | 5,29% | 5,37% |
| Moyenne %N | 6,07 % | | 6,16 % | | 5,33 % | |
| | 5,86 % | | | | | |

Nous voyons d'après le *Tableau 13* que le pourcentage d'azote est plus grand que précédemment. L'allongement du temps de minéralisation a donc amélioré l'extraction de l'azote. En revanche, il est difficile de savoir si l'ajout d'acide a un effet positif ou négatif. Il semblerait qu'un ajout de 15 mL d'acide diminue la précision de titrage, mais la différence entre 5 mL et 10 mL n'est pas significative.

L'amélioration de la précision s'explique par une meilleure oxydation des molécules lors de la minéralisation. En effet, les solutions dans les tubes à essais ne contenaient plus de copeaux solides après cette étape comme nous pouvons le voir dans la *Figure 14*.

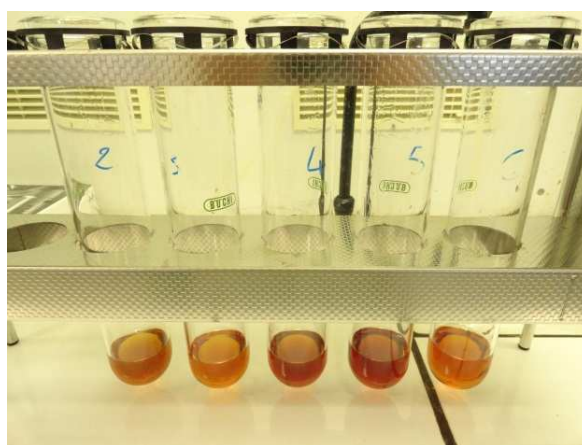


Figure 14 : aspect des solutions à titrer après 1h30 de minéralisation

Cependant, la couleur brun translucide des solutions signifie que des molécules organiques sont encore intactes. L'oxydation n'a donc pas été complète. Nous avons donc allongé le temps de minéralisation dans la troisième série d'expérience.

Lors de cette expérience, le premier tube à essai n'a pas bénéficié d'un ajout de soude suffisant pendant l'étape de distillation, la distillation ne s'est donc pas faite correctement. Aussi, il n'a pas été compté dans la moyenne.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Tableau 14 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 2h

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Quantité d'acide ajouté (mL) | 5 | 5 | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Masse d'échantillon pesé (mg) | 102,3 | 103,7 | 100,5 | 100,8 | 101,5 | 100,9 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 0,00 | 7,05 | 6,20 | 6,35 | 6,45 | 7,40 |
| Masse azote mesurée (mg) | 0,00 | 4,93 | 4,34 | 4,44 | 4,51 | 5,18 |
| %N | 0,00% | 4,76% | 4,32% | 4,41% | 4,45% | 5,13% |
| Moyenne %N | 4,76 % | | 4,36 % | | 4,79 % | |
| | 4,61 % | | | | | |

Le pourcentage moyen d'azote trouvé dans le *Tableau 14* est inférieur au pourcentage moyen du *Tableau 13*. Nous voyons donc que, comme pour les tests précédents sur la glycine, les résultats sont moins bons après 2h de minéralisation qu'après 1h30. Il est probable que l'azote déjà extrait dès l'ajout d'acide s'échappe par les gaz aspirés sur le dispositif.

Il est donc préférable de s'arrêter à 1h30 de minéralisation. Toutefois, cela n'est pas suffisant pour extraire l'ensemble de l'azote. Il a été proposé de laisser tremper l'échantillon dans l'acide toute une nuit avant de commencer la minéralisation afin que l'ensemble de l'échantillon soit bien imprégné et que le cassage des molécules ait commencé avant la mise en chauffe des échantillons.

Tableau 15 : résultats des tests de titrage de l'azote par méthode Kjeldahl pour une durée de minéralisation de 1h30 avec trempage tout une nuit dans l'acide

| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Quantité d'acide ajouté (mL) | 5 | 5 | 10 | 10 | 15 | 15 |
| Masse d'échantillon pesé (mg) | 104,5 | 108,2 | 100 | 101,3 | 100,5 | 104,1 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 8,45 | 10,25 | 10,55 | 8,10 | 9,35 | 8,52 |
| Masse azote mesurée (mg) | 5,91 | 7,17 | 7,38 | 5,67 | 6,54 | 5,96 |
| %N | 5,66% | 6,63% | 7,38% | 5,60% | 6,51% | 5,73% |
| Moyenne %N | 6,15 % | | 6,49 % | | 6,12 % | |
| | 6,25 % | | | | | |

Dans le *Tableau 15*, la précision du titrage a été considérablement améliorée par rapport aux résultats obtenus dans le *Tableau 13* (1h30 de minéralisation sans trempage préalable). La valeur moyenne d'azote dosée dans les échantillons se rapproche de la valeur théorique basse

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

de 7 %. C'est donc la meilleure méthode sur cette série d'essai sur les copeaux de parquet stratifié bruts (non pyrolysés).

Cependant, nous obtenons un taux d'erreur moyen de 10,7 % si nous considérons que le taux d'azote réel dans les copeaux de parquet stratifié est de 7 %. Le taux d'erreur moyen est au-dessus de 5 %, le protocole doit donc encore être amélioré.

Nous pouvons noter que le tube 3 présente une valeur d'azote nettement supérieure aux autres tubes. Deux raisons sont possibles : soit il y a eu un apport d'azote extérieur, soit l'échantillon est hétérogène et les copeaux du tube 3 contenaient plus de colle, donc plus d'azote, que les copeaux des autres tubes. Pour une raison inconnue, certains tubes semblaient réagir plus rapidement à l'ajout d'acide que d'autres (aspect brûlé immédiat). Dans cette série, l'échantillon du tube 4, qui a le pourcentage d'azote le plus faible, ne semblait pas brûlé par l'acide au moment de l'ajout. Il est possible que ce soit dû à l'hétérogénéité du matériau, certains tubes contenant plus de colles que d'autres.

Notre méthode d'expérimentation sur les copeaux de parquet stratifié bruts a dû s'arrêter ici par manque de temps pour compléter plus en avant nos expériences. Toutefois, nous avons pu dégager des pistes prometteuses que Jérôme Lemonon et Marie-Laure Antoine pourront explorer par la suite :

- Le volume d'acide sulfurique concentré ajouté avant minéralisation n'influe pas sur la précision du dosage de l'azote, comme pour la poudre de glycine.
- Le facteur limitant est l'oxydation des molécules organiques lors de la minéralisation : l'oxydation est incomplète avec 1h et 1h30 de minéralisation.
- Une minéralisation de 2h laisse s'échapper de l'azote dans les fumées.
- **La solution est donc de commencer l'oxydation à froid en laissant tremper les échantillons dans l'acide sulfurique concentré avant l'étape de minéralisation.**

De plus, nos points d'expériences serviront à compléter le domaine d'étude de Jérôme Lemonon et donc lui permettront d'avoir un modèle de réponse plus précis.

Nous avons maintenant utilisé le protocole établi dans la PARTIE 2 sur de la poudre de glycine pour déterminer quel est le meilleur solvant pour la captation des produits azotés de la pyrolyse.

2. LE CHOIX DU SOLVANT POUR LES CONDENSATS DE LA PYROLYSE

2.1. Comment piéger les condensats issus de la pyrolyse ?

Le but étant de boucler le bilan azoté de la pyrolyse, nous avons besoin de doser l'azote contenu dans les gaz et goudrons issus de la pyrolyse. Pour cela, nous devons piéger cet azote

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

afin qu'il soit testable par notre méthode Kjeldahl. La pyrolyse des colles UF présentes dans le parquet stratifié conduit principalement à la production d'ammoniac NH_3 , d'acide isocyanique HNCO , d'acide cyanhydrique HCN et des oxydes d'azote NO_x ...

La solution retenue a été de dissoudre ces espèces azotées dans un solvant à la sortie du four de pyrolyse grâce au bulleur. Mais il faut choisir le solvant. Le plus important pour le solvant est sa capacité à piéger l'azote, les autres composés ne nous intéressant pas. À la sortie de la pyrolyse, il est difficile de savoir sous quelle forme se trouve l'azote. D'après Jérôme Lemonon, la plus grande partie ressort sous forme d'oxydes d'azote, 20 % sous forme d'ammoniac. De plus, il est possible qu'une partie de l'azote soit contenue dans les goudrons, difficilement solubles.

Le piégeage des gaz se fera dans un bulleur, pour que l'ensemble passe par le solvant, comme indiqué dans la *Figure 15*.

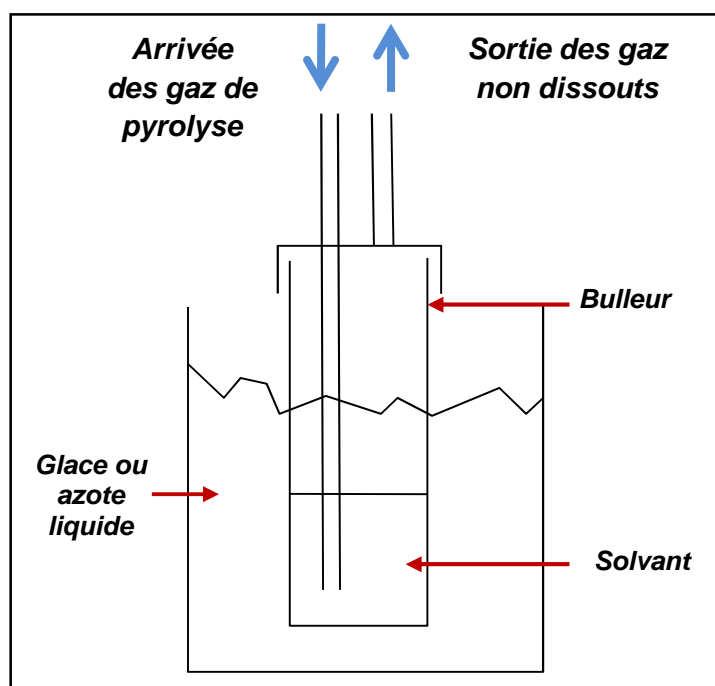


Figure 15 : Dispositif du bulleur

Notre choix s'est porté sur deux types de solvant, l'eau et l'isopropanol :

- **L'eau** est très facile d'utilisation. C'est un bon solvant pour l'azote, mais il est difficile de savoir s'il sera suffisamment efficace avec les oxydes d'azotes, plus difficiles à piéger. De plus, les goudrons sont supposés insolubles dans l'eau : il y aurait donc deux phases dans le condensat. Cela pourrait compliquer l'étape de minéralisation et donc l'application de notre méthode de dosage.

- **L'isopropanol** est un meilleur solvant que l'eau pour les goudrons, car il a un pouvoir dissolvant plus grand, mais pas pour l'azote gazeux. De plus, il est très volatile à température ambiante, sa manipulation en est donc plus compliquée.

L'éthanol a été un temps envisagé car il possède le plus grand pouvoir solvant. Cependant, il est encore plus volatile que l'isopropanol et a donc été écarté. Il a été décidé de tester l'isopropanol à 0 °C et à -30 °C, le but étant d'empêcher l'évaporation excessive de l'isopropanol. Le refroidissement de l'isopropanol à -30 °C a été obtenu en introduisant de l'azote liquide au lieu de la glace dans le récipient isotherme qui contient le bulleur.

2.2. Le dispositif expérimental de piégeage

Avant d'être appliqué en sortie de la pyrolyse, le système de piégeage est testé à l'aide d'ammoniac à 5 %. Le système est décrit dans la *Figure 16*.

Pendant une première étape, le débit d'ammoniac est réglé de manière à obtenir 10 mg d'azote dans le condensat. L'ammoniac est ensuite envoyé directement au spectromètre de masse (voie 1), afin d'enregistrer le profil témoin, lorsque 100 % de l'ammoniac arrive jusqu'au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

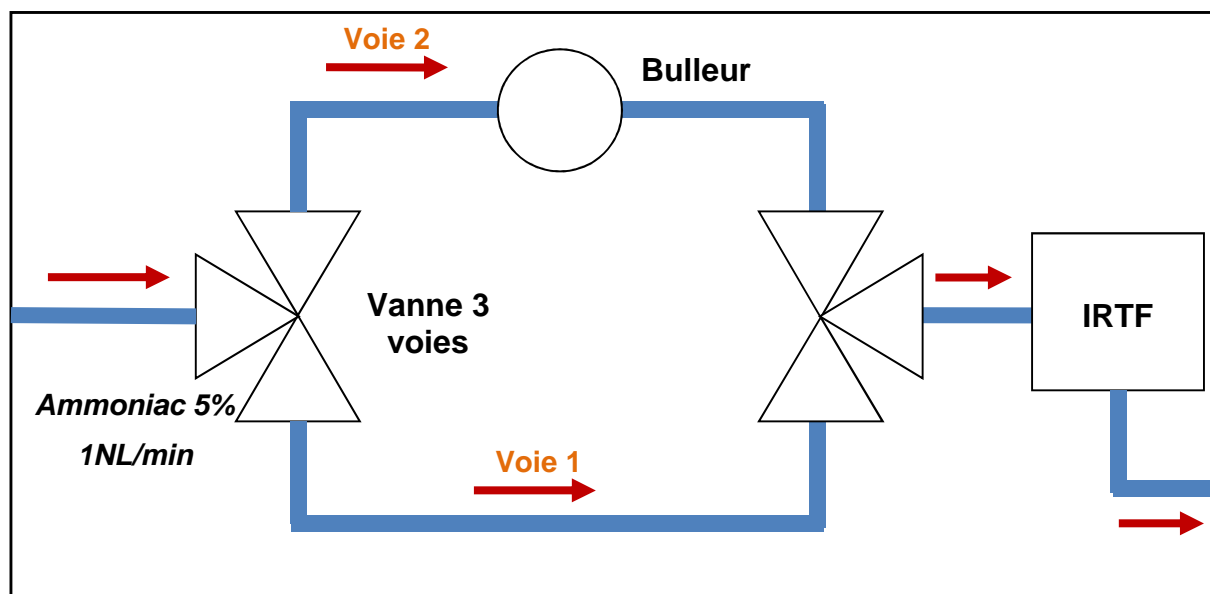


Figure 16 : Dispositif expérimental de test des solvants

Dans une deuxième étape, le gaz est ensuite envoyé à l'aide d'une vanne 3 voies dans le bulleur (voie 2) avant de passer par le spectromètre (*Figure 17*).

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE



Figure 17 : spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le volume du bulleur est $V_{ep} = 50 \text{ mL}$

Nous souhaitons pouvoir tester avec ce volume de solvant trois éprouvettes selon notre protocole de méthode Kjeldahl, chacune comprenant 10 mg d'azote. En considérant un volume prélevé pour nos tests de 15 mL, nous obtenons :

$$\frac{10}{15} \times 50 = 33.33 \approx 35 \text{ mg d'azote dans le bulleur}$$

Le débit de NH_3 est fixé à 1 NL/min avec un pourcentage de volumique de NH_3 de 5 %. Le débit réel de NH_3 est donc de 50 NmL/min.

C'est un gaz donc son volume molaire est égal à 22,4 L/mol, ce qui nous donne un débit molaire de $0.05/22.4 = 0.002232 \text{ mol/min}$

En multipliant par la masse molaire de l'azote, nous obtenons le débit massique d'azote : 0.03125 g/min d'azote. Il nous faut donc 1 minute et 8 secondes pour obtenir une masse de 0.035 g d'azote dans 50 mL de solvant.

Le volume de solvant introduit dans le bulleur doit être connu avec précision. Or, il est plus facile de mesurer avec précision une masse qu'un volume. Nous avons donc besoin de connaître la masse de solvant nécessaire qui corresponde à ce volume. Pour cela, il suffit de multiplier le volume désiré par la masse volumique du solvant.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

$$m_{eau} = 1 \text{ g/mL} \times 50 \text{ mL} = 50 \text{ g}$$

$$m_{isopropanol} = 785 \text{ g/L} \times 0.050 \text{ L} = 39.250 \text{ g}$$

Nous avons maintenant toutes les données nécessaires pour réaliser notre expérience de captation d'ammoniac qui se déroulera comme suit :

1. Envoi du gaz étalon à 5 % d'azote en voie 1 pour initialiser le spectromètre ;
2. Envoi du gaz étalon à 5 % d'azote dans le bulleur (voie 2) pendant 1 minute et 8 secondes.
3. Passage en voie 1 et envoi du gaz étalon à 5 % d'azote directement dans le spectromètre.

Le spectromètre peut nous donner une approximation de la quantité de NH_3 arrivé jusqu'à lui, et donc la quantité piégée dans le bulleur. Le but est de savoir avant dosage par notre protocole de méthode Kjeldahl si le bulleur a été efficace.

2.3. Résultats du spectromètre à infrarouge

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*Figure 17*) est branché en sortie du circuit (*Figure 16*). Il permet d'avoir des données **d'absorbance**. L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Elle se définit comme suit :

$$A_l = \epsilon_l \times l \times c$$

Avec

- A_l l'absorbance
- ϵ_l le coefficient d'extinction molaire. Il dépend uniquement de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde choisie et de la température.
- l la longueur de la cuve de mesure
- c la concentration des gaz dans la cuve

En étape 1, un test à blanc est réalisé avec de l'ammoniac gazeux à 5 % afin de régler le spectromètre sur l'ammoniac (*Figure 18*). Nous savons quel pourcentage volumique d'ammoniac a traversé le spectromètre durant le test blanc (5 %), nous pouvons donc attribuer à ce spectre d'absorbance un pourcentage volumique d'ammoniac. Grâce à ce calibrage, nous pourrions savoir quel est le pourcentage volumique d'ammoniac dans le gaz après passage dans le bulleur.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

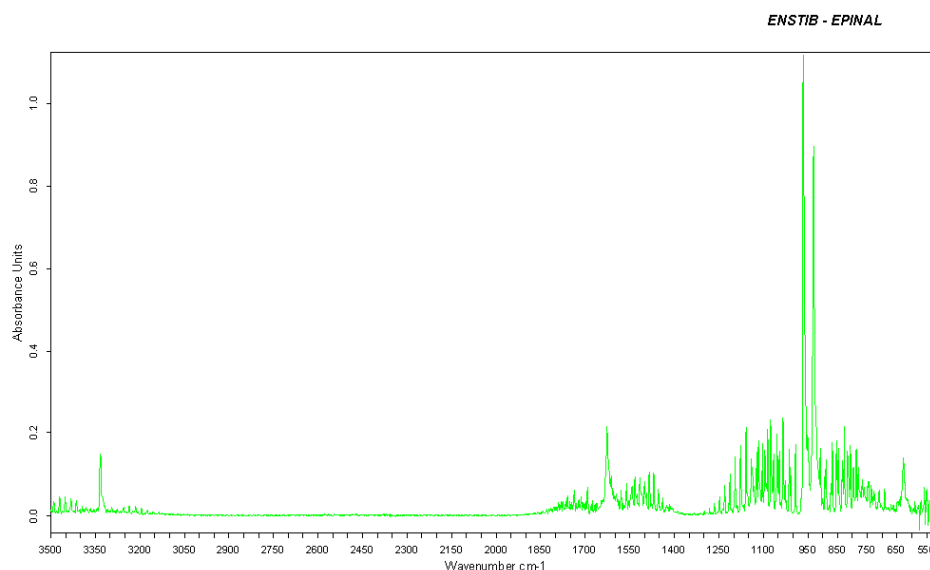


Figure 18 : spectre d'absorbance d'un gaz contenant 5 % d'ammoniac

La première série de mesure a été réalisée avec de l'eau comme solvant. La prise de mesure de l'absorbance est réalisée toutes les 20 secondes.

Le 1^{er} solvant testé, l'eau, présente un profil prometteur. Lorsque le gaz étalon est envoyé dans le bulleur (voie 2), le pourcentage d'ammoniac dans le gaz en sortie est très faible (Figure 19). L'ammoniac est donc bien piégé par l'eau.

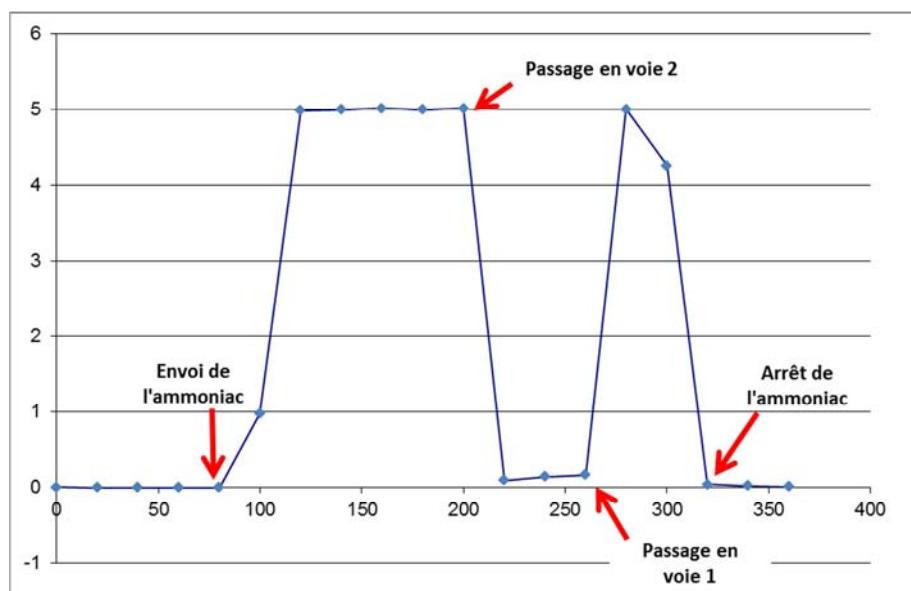


Figure 19 : % volumique d'ammoniac dans les gaz analysés en utilisant de l'eau à 0 °C comme solvant

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Nous voyons ici qu'une mesure d'absorbance toutes les 20 secondes ne nous donne pas grande une précision dans les courbes de pourcentage volumique. Nous avons donc décidé d'effectuer les expériences suivantes avec une prise de mesure toutes les 5 secondes.

D'après la *Figure 20*, l'isopropanol ne capte pas l'ensemble de l'ammoniac : de l'ammoniac apparaît dans les gaz de sortie au fur et à mesure de l'expérience. Les gaz de sortie réchauffent l'isopropanol, il est possible que l'isopropanol soit un moins bon solvant lorsqu'il augmente en température.

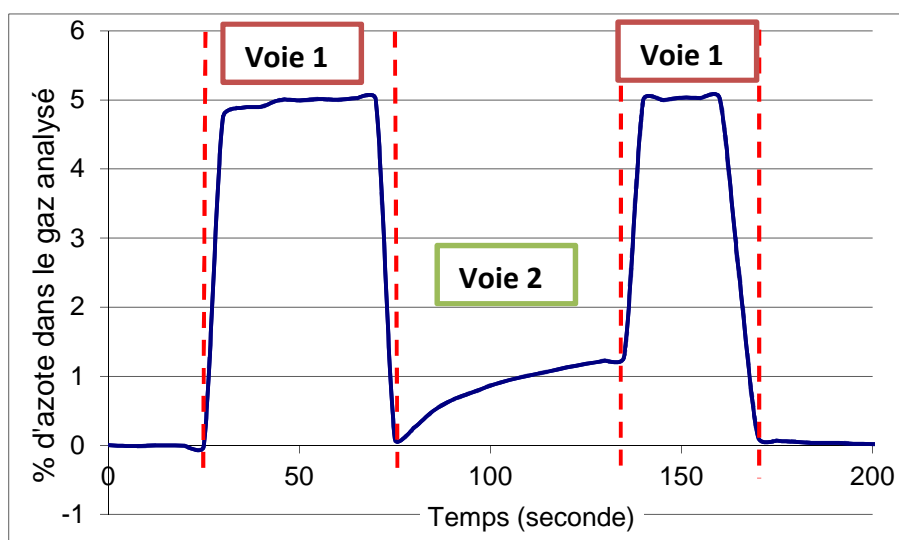


Figure 20 : % volumique d'ammoniac dans les gaz analysés en utilisant de l'isopropanol à 0 °C comme solvant

De plus, un pic est apparu à $3\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre d'absorbance après le branchement du bulleur (*Figure 21*).

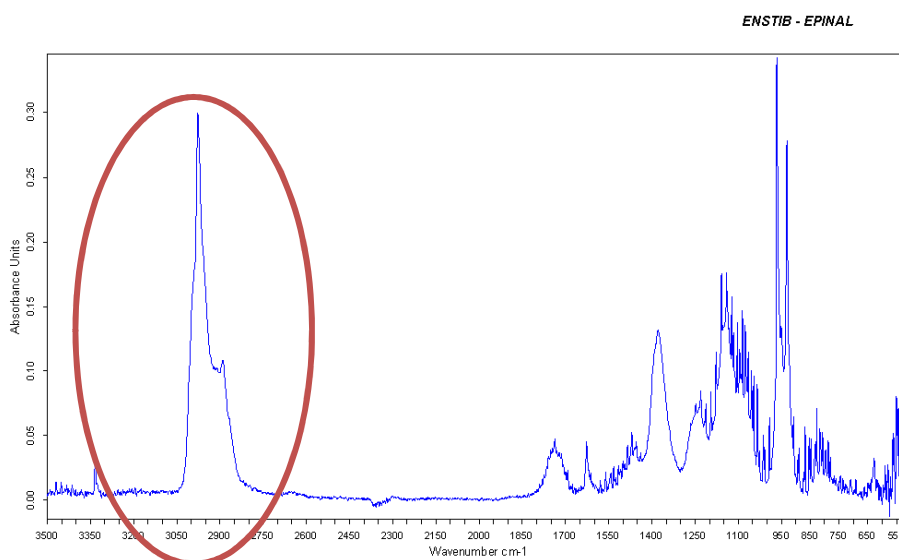


Figure 21 : spectre d'absorbance des gaz de sortie du bulleur avec de l'isopropanol à 0 °C comme solvant

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Nous avons donc supposé qu'il s'agissait de l'isopropanol qui se réchauffe et s'évapore à mesure que le gaz étalon passe. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons comparé ce spectre d'absorbance avec un spectre d'absorbance de l'isopropanol en mémoire dans le spectromètre (*Figure 22*).

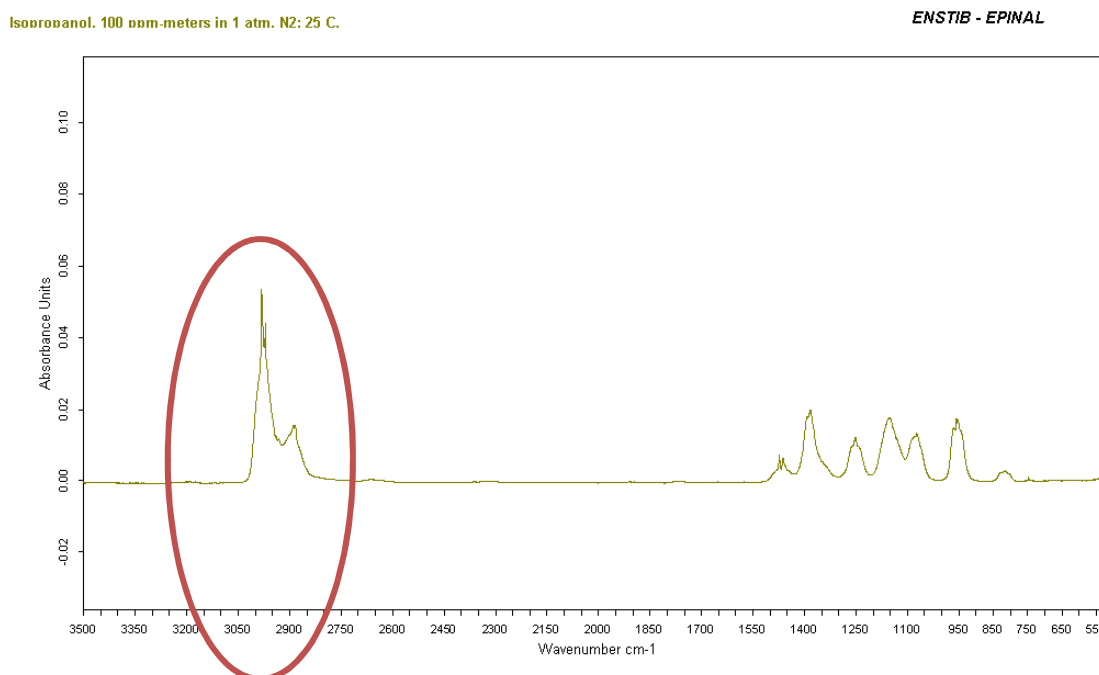


Figure 22 : spectre d'absorbance de l'isopropanol à 25 °C

D'après la *Figure 21* et la *Figure 22*, nous voyons que les deux pics correspondent. L'isopropanol s'évapore donc et, le volume de solvant diminuant, le pourcentage d'ammoniac capté diminue lui-aussi. Nous avons voulu savoir si refroidir l'isopropanol à - 30 °C améliorerait le pouvoir solvant de celui-ci.

Comme prévu, l'isopropanol à - 30 °C (*Figure 23*) laisse passer moins d'ammoniac qu'à 0 °C (*Figure 20*). Toutefois, nous voyons ici aussi que de plus en plus d'ammoniac se retrouve dans les gaz de sorti au fur et à mesure de l'expérience.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

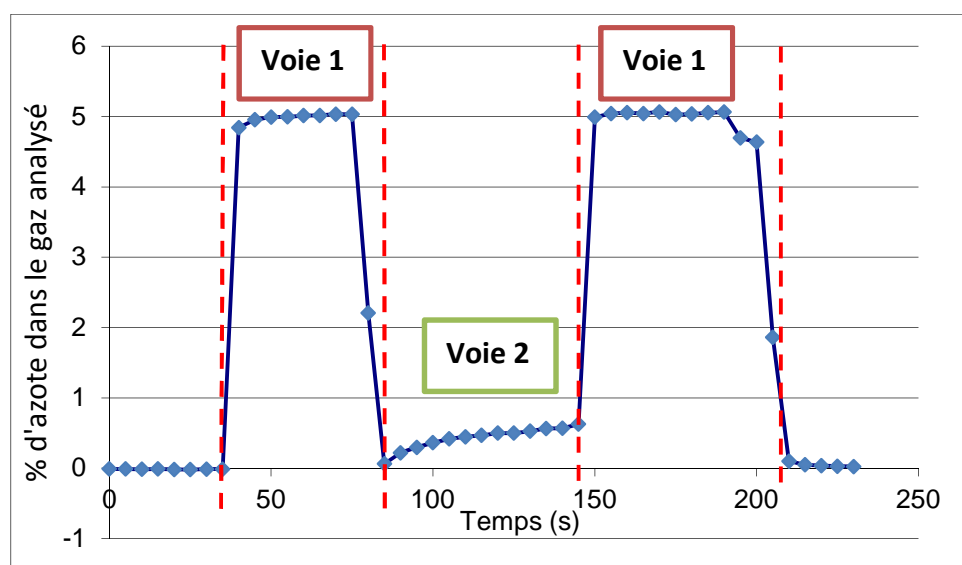


Figure 23 : % volumique d'ammoniac dans les gaz analysés en utilisant de l'isopropanol à -30 °C comme solvant

L'isopropanol s'évapore donc avec la température qui remonte, ce qui est confirmé par l'apparition d'un pic d'isopropanol dans le spectre d'absorbance (Figure 24).

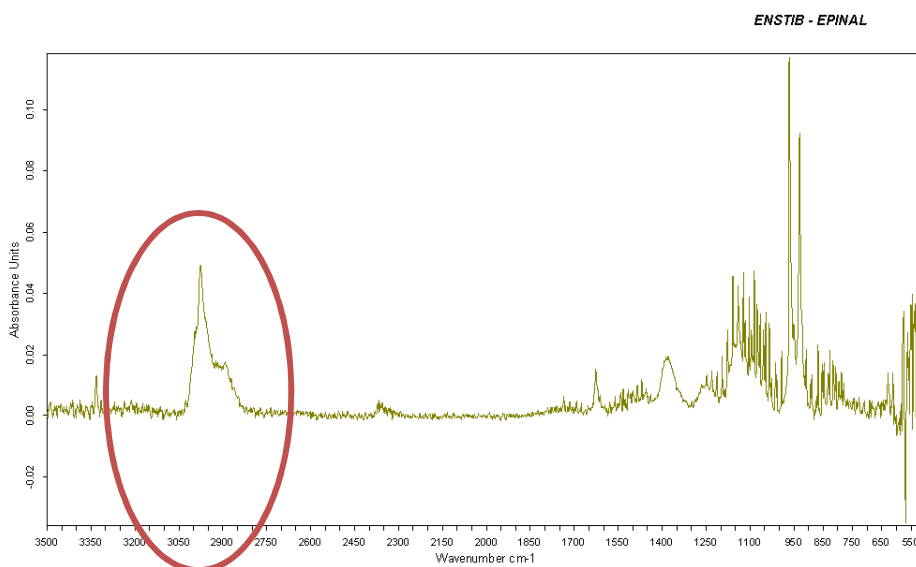


Figure 24 : spectre d'absorbance des gaz de sortie avec de l'isopropanol à -30 °C comme solvant

Pour pouvoir comparer les trois expériences réalisées, nous avons calculé le pouvoir de captation de chaque solvant. Le pouvoir solvant est défini comme :

$$\frac{\text{aire sous la courbe théorique}_{\text{sans captation}} - \text{aire sous la courbe réelle}_{\text{avec captation}}}{\text{aire sous la courbe théorique}_{\text{sans captation}}}$$

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Sans captation, le pourcentage volumique d'ammoniac est de 5 %. L'aire sous la courbe théorique sans captation est donc égale à 5 multiplié par la durée de passage du gaz étalon dans le bulleur (voie 2) comme illustré en *Figure 25*.

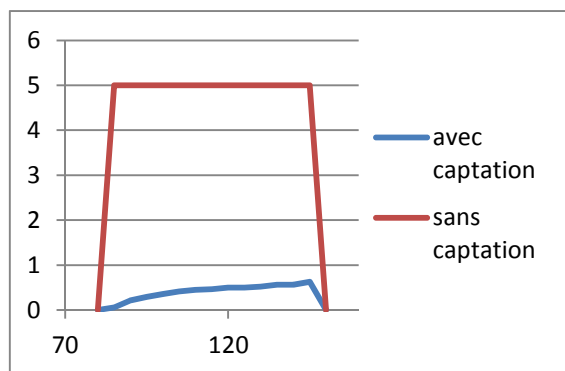


Figure 25 : illustration du calcul du pouvoir solvant

Tableau 16 : pouvoir de captation des différents solvants

| | Eau | Isopropanol à 0°C | Isopropanol à - 30°C |
|-----------------------------|--------------|-------------------|----------------------|
| aire sous la courbe | 5,44 | 82,16 | 41,68 |
| aire théorique | 200 | 300 | 300 |
| pouvoir de captation | 97,3% | 72,6% | 86,1% |

D'après le *Tableau 16*, l'eau est donc un meilleur solvant pour l'ammoniac gazeux que l'isopropanol à 0 °C ou à - 30 °C.

Des tests de titrage d'azote sur les solvants de bulleur récupérés après cette manipulation sont effectués pour confirmer ou non ces conclusions.

2.4. Le titrage de l'azote des solvants

Nous avons utilisé le protocole mis en place en partie 1 sur la poudre de glycine. Les conditions d'expérimentation seront donc :

- Absence de catalyseur ;
- Ajout de 5 mL d'acide sulfurique concentré avant minéralisation ;
- Température de minéralisation de 450 °C ;
- Durée de minéralisation de 1h.

Le *Tableau 17* nous montre que le meilleur solvant pour la captation d'ammoniac est l'eau. L'eau permet un taux d'erreur inférieur à 6 %, ce qui est satisfaisant. En effet, même si l'eau est bon solvant pour l'ammoniac gazeux, la totalité n'a pas été captée. De plus, les phases de transvasement sont nombreuses et il peut exister des imprécisions sur le débit du gaz étalon à 5 % d'ammoniac et sur le temps de « bullage ». Ceci explique pourquoi le taux d'erreur est supérieur à celui des tests précédents.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Tableau 17 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur les solvants de bulleur utilisés pour le piégeage de l'ammoniac.

| Solvant | eau | | Isopropanol à 0°C | | Isopropanol à -30°C | |
|------------------------------|---------------|--------------|-------------------|---------------|---------------------|----------------|
| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Masse solvant prélevée (mg) | 14,61 | 14,58 | 11,83 | 11,54 | 11,56 | 11,48 |
| Masse azote théorique (mg) | 10,23 | 10,21 | 10,54 | 10,29 | 10,30 | 10,23 |
| Volume équivalent (mL) | 13,85 | 14,15 | 0,50 | 0,35 | 1,05 | 0,00 |
| Masse azote mesurée (mg) | 9,69 | 9,90 | 0,35 | 0,24 | 0,73 | 0,00 |
| Taux d'erreur | 5,21% | 2,96% | 96,68% | 97,62% | 92,87% | 100,00% |
| Moyenne taux d'erreur | 4,08 % | | 97,15 % | | 96,43 % | |

Le titrage de l'azote dans l'isopropanol à 0°C et à -30°C avec la méthode Kjeldahl établie n'a pas fonctionné. Plusieurs hypothèses sont possibles. D'abord, l'isopropanol est un moins bon solvant pour l'ammoniac que l'eau, il est donc normal de trouver une masse d'azote inférieure à la masse théorique qui est calculée selon l'hypothèse d'une captation totale de l'ammoniac lors du « bullage ». À cela s'ajoute que, pendant l'essai de captation, l'isopropanol s'évapore très rapidement. Or, la masse de solvant, considérée constante dans le temps, entre en compte dans les calculs. Refroidir l'isopropanol à -30°C n'a pas changé ce fait puisque de l'isopropanol se retrouve dans les gaz de sorti (*Figure 24*). De plus, la minéralisation se déroule à une température de 450 °C, l'intégralité de l'isopropanol s'est évaporée lors de cette étape comme nous pouvons le voir sur la *Figure 26*.

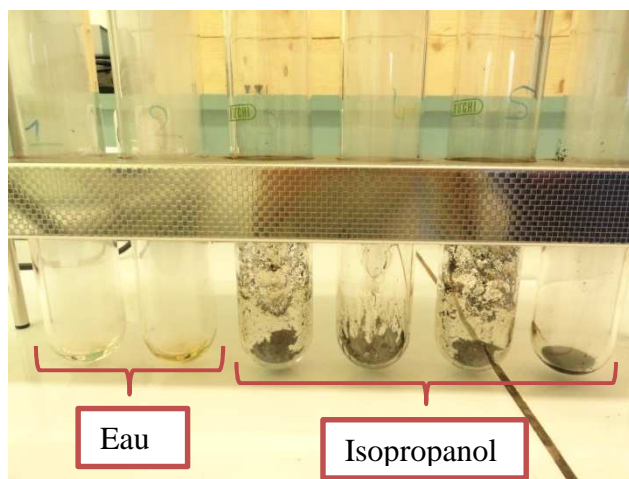


Figure 26 : aspect des solutions après minéralisation

L'isopropanol n'est donc pas satisfaisant. L'eau sera utilisée comme solvant pour capter les produits de pyrolyse.

La méthode Kjeldahl établie semble fonctionner sur les condensats d'eau. L'analyse élémentaire peut nous donner une approximation de la teneur en azote dans les copeaux de parquet stratifié bruts. Nous pouvons donc maintenant essayer de boucler un essai de pyrolyse

en utilisant notre protocole pour déterminer le pourcentage d'azote initialement présent dans l'échantillon puis la part qui s'évacue dans les gaz et goudrons de pyrolyse. Nous pourrions ainsi déterminer l'efficacité de cette phase de dépollution des déchets de parquet.

3. ANALYSE DES PRODUITS DE PYROLYSE

Des essais de pyrolyse ont été réalisés suivant les mêmes conditions de pyrolyse que celles expliquées dans le paragraphe *La pyrolyse des déchets de panneaux de particules et parquets stratifiés*. Le condensat est dosé par le protocole mis en place précédemment.

Nous voulons comme précédemment une masse d'environ 30 mg d'azote dans le solvant, l'eau. Il a pris comme hypothèse que le parquet stratifié contenait 10 % d'azote. Par expérimentations préliminaires, il est estimé que 60 % à 70 % de l'azote part dans la phase gazeuse. Nous avons donc besoin d'un échantillon de $30 / (0.1 \times 0.6) = 500 \text{ mg}$ de parquet pour obtenir environ 30 mg d'azote dans le condensat, si tout est dissous dans le solvant.

Après avoir obtenu la masse absolue d'azote, ce qui nous intéresse est de savoir le pourcentage massique par rapport à l'échantillon initial de parquet. Cela nous permettra de savoir si notre dosage est cohérent ou non. Les pourcentages attendus ne sont pas connus avec précision mais devrait se situer entre 4 % (7 % d'azote dans le parquet et 60 % qui part dans les fumées) et 7 % (10 % d'azote dans le parquet et 70 % qui part dans les fumées).

Les copeaux de parquet stratifié ont été pyrolysés à 350°C pendant 7 min et les condensats ont été récupérés pour être dosés. Le condensat après pyrolyse est translucide et constitué d'une seule phase (*Figure 27*). Les goudrons sont donc solubles dans l'eau, contrairement à ce qui avait été craint.



Figure 27 : aspect du condensat de pyrolyse avec utilisation d'eau comme solvant

Nous avons effectué deux pyrolyses pour avoir le matériel suffisant pour six tests de dosage d'azote. Afin de garantir une bonne répétabilité des essais, nous devions nous assurer que les pyrolyses avaient elles-mêmes une bonne répétabilité. Pour cela, nous avons comparé les masses de charbon résiduel en sortie de pyrolyse. Pour des échantillons initiaux de 499mg et 505mg respectivement, les masses de charbon résiduel sont de 309mg et 322mg, soit 61.9% et 63.8% de la masse initiale. Il y a donc seulement un écart de 4% entre les deux masses de charbon résiduel. Les deux pyrolyses sont considérées dans les mêmes conditions et avec des résultats similaires.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Nous avons utilisé le protocole mis en place en PARTIE 1 sur la poudre de glycine. Les conditions d'expérimentation seront donc :

- Absence de catalyseur ;
- Ajout de 5 mL d'acide sulfurique concentré avant minéralisation ;
- Température de minéralisation de 450 °C ;
- Durée de minéralisation de 1h.

Tableau 18 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur les condensats de pyrolyse

| Essai de pyrolyse | N°1 | | | | N°2 | |
|----------------------------------|---------------|-------|-------|-------|---------------|------|
| Essais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Masse de condensat prélevée (mg) | 15,65 | 15,73 | 17,39 | 15,87 | 16,11 | 16,2 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 1,40 | 1,40 | 1,50 | 1,50 | 1,55 | 1,75 |
| Masse azote mesurée (mg) | 0,98 | 0,98 | 1,05 | 1,05 | 1,08 | 1,22 |
| Masse azote totale mesurée (mg) | 3,010 | | | | 3,360 | |
| Masse initiale des copeaux (mg) | 499 | | | | 505 | |
| %N | 0,60 % | | | | 0,67 % | |

Seul 0,6 % de l'azote initialement présent dans l'échantillon a été dosé (*Tableau 18*). Il est possible que seul l'ammoniac ait été dosé, et non les oxydes d'azote et les goudrons. D'après Jérôme Lemonon, il n'y a que 20 % de l'azote des gaz sous forme d'ammoniac. En reprenant les calculs de pourcentage, le taux d'azote attendu serait entre compris 0,8% et 1,33%, ce qui est beaucoup plus proche de ce qui a été trouvé.

Le problème est donc maintenant de savoir pourquoi seul l'ammoniac a été dosé. Deux explications sont envisageables :

- Seul l'ammoniac a été dissout dans le solvant.
- Toutes les espèces azotées ont été dissoutes dans le solvant mais notre méthode ne réussit à doser que l'ammoniac.

Pour déterminer quelle explication est valide, une nouvelle pyrolyse a été effectuée afin de récupérer un autre condensat de pyrolyse. Pour coller au plus près des résultats de la thèse de Jérôme Lemonon, la pyrolyse a été réalisée à 275°C pendant 11 min.

Nous avons supposé que, si toutes les espèces azotées sont dissoutes dans le solvant, certaines peuvent être plus volatiles que l'ammoniac et s'évaporer avec les vapeurs d'acides lors de la minéralisation. Cela serait donc à l'origine de notre problème, à savoir que nous ne dosons que l'ammoniac du condensat. Ainsi, nous avons réalisé un dosage sans étape de minéralisation. Nous ajoutons toujours 5 mL d'acide mais nous passons directement à la distillation sans étape de minéralisation.

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

Tableau 19 : résultats des tests de titrage de l'azote par le protocole de méthode Kjeldahl établi précédemment sur un condensat de pyrolyse sans minéralisation.

| Essais | 1 | 2 | 3 |
|----------------------------------|---------------|-------|-------|
| Masse de condensat prélevée (mg) | 15,35 | 15,97 | 17,23 |
| Volume à l'équivalence (mL) | 1,70 | 1,85 | 2,05 |
| Masse azote mesurée (mg) | 1,19 | 1,29 | 1,43 |
| Masse azote totale mesurée | 3,920 | | |
| Masse initiale des copeaux (mg) | 509,3 | | |
| %N | 0,77 % | | |

Les résultats du *Tableau 19* sont légèrement meilleurs mais très proches du *Tableau 18*. Néanmoins, nous avons la preuve que seul l'ammoniac est dosé, puisqu'il ne nécessite pas d'étape de minéralisation avant d'être distillé. Si le problème avait été que l'étape de minéralisation avait été trop agressive pour les autres espèces azotées, celles-ci auraient été dosées dans cette dernière expérience. Il est également possible que le seul ajout d'acide n'ait pas été suffisant. Il faudrait donc retenter une expérience où la minéralisation ne durerait que 30 minutes.

4. PISTE DE PROLONGEMENT DE L'ÉTUDE

Ce projet lance beaucoup de pistes de prolongation afin d'aboutir au cycle azoté complet de la pyrolyse de bois adjuvanté.

L'erreur induite par le dosage colorimétrique sera considérablement diminuée à la mise en service du titrateur automatique. Les données seront obtenues avec beaucoup plus d'exactitude et, de ce fait, la détermination de la réponse sera plus précise.

Il faudrait également déterminer si le solvant eau capte les autres composants azotés que l'ammoniac. Si c'est le cas, cela signifie que c'est notre méthode de dosage qui n'est pas adaptée aux condensats. Des bouteilles de HCN existent, il est donc possible de faire un essai de captation sur ce gaz. En revanche, aucune bouteille n'est disponible pour le composé HNCO. Il faudrait donc fabriquer ce gaz soi-même. Il serait néanmoins difficile d'être sûr de la pureté du gaz et du pourcentage volumique de l'élément, deux données indispensables pour valider l'essai de captation.

Des essais sur les copeaux de parquets stratifiés peuvent être faits afin d'améliorer encore la technique. Mais sans des données précises sur le pourcentage d'azote contenu dans l'échantillon testé, il est impossible de conclure sur la réelle efficacité du dosage. Un changement d'1 % de la teneur en azote théorique sur notre 1^{er} tube à essai de panneau de particules fait passer le taux d'erreur de 34,26 % pour un taux théorique de 8 % d'azote, à 24,86 % pour un taux théorique de 7 %. Mais la méthode utilisée par les laboratoires

- PARTIE 3 - ADAPTATION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE OBTENUE AU PROCÉDÉ DE PYROLYSE

d'analyse est destructive. Il faudrait donc un échantillon homogène, dont une partie serait testée en laboratoire et l'autre avec la méthode de Kjeldahl. Cette démarche, longue et coûteuse, devrait être réalisée prochainement par Jérôme Lemonon.

Il reste enfin le cas des charbons résiduels qui n'ont pas été testés. Nous savons que la méthode fonctionne mal pour des composés solides complexes comme le parquet stratifié. Nous n'avions pas voulu « gâcher » ces échantillons en les titrant avec une méthode pas encore mise au point précisément. Néanmoins, les molécules dans le charbon sont déjà en partie brisées par la pyrolyse. Il est possible que l'azote contenu dedans soit plus facile à extraire.

CONCLUSION

La nécessité de valoriser les déchets de parquets stratifiés implique leur dépollution préalable du fait d'un rejet de gaz à effet de serre et de gaz toxiques lors de la combustion des colles azotées. Cette dépollution peut être effectuée grâce à une pyrolyse sélective des copeaux de parquet. Toutefois, il n'existe pour l'heure aucune méthode fiable et rapide pour titrer l'azote dans le bois.

Nous nous sommes donc basé sur une analyse de la bibliographie disponible sur la méthode Kjeldahl et sur les essais préliminaires de Jérôme Lemonon et Marie-Laure Antoine pour adapter cette méthode au titrage de l'azote contenu dans des substrats simples comme la poudre de glycine. Nous avons ainsi pu déterminer qu'une minéralisation courte mais de température élevée était le facteur essentiel pour augmenter la précision du titrage. Néanmoins, pour des substrats plus complexes, la minéralisation doit être précédée d'une oxydation à froid.

Pour quantifier l'efficacité de la dépollution par pyrolyse, il est cependant obligatoire de poursuivre les études sur le processus de captation des gaz et goudrons.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADEME et OFME. *Les émissions atmosphériques de la combustion de biomasse en 2007* [en ligne] disponible sur : http://www.ofme.org/bois-energie/documents/Environnement/etude_ademe_emission_atmo6_07_2007.pdf [consulté le 06 février 2012]
- [2] AJAZ, A. G. Technical Note Estimation of ammonium perchlorate in HTPB based composite solid propellants using Kjeldahl method. *Journal of Hazardous Materials*. 1995, n°42, p. 303-306.
- [3] EPLF. *Statistiques de ventes des panneaux stratifiés* [en ligne]. Disponible sur : www.eplf.com [consulté le 09 février 2012]
- [4] ETHERIDGE, R. D., PESTI, G. M., FOSTER, E. H. A comparison of nitrogen values obtained utilizing the Kjeldahl nitrogen and Dumas combustion methodologies (Leco CNS 2000) on samples typical of an animal nutrition analytical laboratory. *Animal Feed Science and Technology*. 1998, n°73, p. 21-28.
- [5] GIRODS Pierre, *Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules* [en ligne]. Thèse de doctorat. Nancy : Université Henri Poincaré, 2008. Disponible sur : http://petale.univ-lorraine.fr/thematic-search.html?menuKey=these&submenuKey=authors&id=girods_pierre [consulté le 07 février 2012]
- [6] GOUPY, Jacques, CREIGHTON, Lee. *Introduction aux plans d'expériences*. 3^e édition. Paris : Dunod, 2006, 336 p.
- [7] HAKODA, A., IR, Y., SUZUKI, T., YASUI, A., Interlaboratory Study on the Determination of Crude Protein in Macaroni Products on JAS by Kjeldahl Method Using Copper Catalysts. *Food Science and Technology Research*. Mai 2009, Vol.15 (5), p. 531-536.
- [8] HEPBURN, Joseph Samuel. The Modifications of the Kjeldahl Method For the Quantitative Determination of Nitrogen. *Journal of the Franklin Institute*. Août 1908, Vol.CLXVI, n°982, p. 82-99.
- [9] HILLER, Alma, PLAZIN, John, VAN SLYKE, Donald D. A Study of Conditions for Kjeldahl Determination of Nitrogen in Proteins. *The Journal of Biological Chemistry*. Juillet 1948, n°176, p. 1401-1420.
- [10] INERIS. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques des oxydes d'azote NO_x* [en ligne]. Disponible sur : www.ineris.fr/substances/fr/ [consulté le 07 février 2012]
- [11] KEYS, Ancel. A Rapid Micro-Kjeldahl Method. *The Journal of Biological Chemistry*. Janvier 1940, n°132, p. 181-187.
- [12] MARCO, Alejandro, RUBIO, Roser, COMPANO, Ramon, CASALS, Isidre. Comparison of the Kjeldahl method and a combustion method for total nitrogen determination in animal feed. *Talanta*. 2002, n°57, p. 1019-1026.

- [13] MARKHAM, Roy. A Steam Distillation Apparatus Suitable for Micro-Kjeldahl Analysis. *Biochemical Journal*. Décembre 1942, n°36, p. 790-791.
- [14] MARKLEY, K. S., HANN, R. M. Direct Titration of the Ammonia in the Kjeldahl Method. *Jour. Asso. Off. Agri. Chem.* 1925, n°8, p. 455-467.
- [15] MESEGER LLORET, S., VERDU ANDRES, J., MOLINS LEGUA, C., CAMPINS FALCO, P. Determination of ammonia and primary amine compounds and Kjeldahl nitrogen in water samples with a modified Roth's fluorimetric method. *Talanta*. Août 2004, n°65, p. 869-875.
- [16] MILLER, D. S., BENDER, A. E. The Determination of the Net Utilization of Proteins by a Shortened Method. *British Journal of Nutrition*. 1955, Vol.9, n°4, p. 382-388.
- [17] MILLER, Lila, HOUGHTON, Jean Anne. The Micro-Kjeldahl Determination of the Nitrogen Content of Amino Acids and Proteins. *The Journal of Biological Chemistry*. Mars 1945, n°159, p. 373-383.
- [18] MINAGAWA, Masao, WINTER, David A., KAPLAN, Isaac R. Comparison of Kjeldahl and Combustion Methods for Measurement of Nitrogen Isotope Ratios in Organic Matter. *Analytical Chemistry*. 1984, n°56, p. 1859-1861.
- [19] NOZAWA, S., HAKODA, A., SAKAIDA, K., SUZUKI, T., YASUI, A. Method Performance Study of the Determination of Total Nitrogen in Soy Sauce by the Kjeldahl Method. *Analytical sciences*. Septembre 2005, Vol.21, p. 1129-1132.
- [20] OSBORN, R. A., KRASNITZ, A. Use of Catalysts in the Kjeldahl Method for the Quantative Determination of Nitrogen. *Jour. Asso. Off. Agri. Chem.* 1933, n°16, p. 110-113.
- [21] RÉSO. *Les sols stratifiés* [en ligne] disponible sur : <http://www.reso.fr/sols-stratifies.php> [consulté le 07 février 2012]
- [22] SHAW, J., BEADLE, L. C. A Simplified Ultra-Micro Kjeldahl Method for the Estimation of Protein and Total Nitrogen in Fluid Samples of less than 1.0 µl. *Clinica chimica acta international journal of clinical chemistry*. 1979, Vol.94, p. 129-135.
- [23] THOMPSON, M., OWEN, L., WILKINSON, K., WOOD, R., DAMANT, A. A comparison of the Kjeldahl and Dumas methods for the determination of protein in foods, using data from a proficiency testing scheme. *The Analyst*. Octobre 2002, n°127, p. 1666-1668.
- [24] THOMPSON, M., OWEN, L., WILKINSON, K., WOOD, R., DAMANT, A. Testing for bias between the Kjeldahl and Dumas methods for the determination of nitrogen in meat mixtures, by using data from a designed interlaboratory experiment. *Meat Science*. May 2004, n°68, p. 631-634.
- [25] TRYZELL, Robert, KARLBERG, Bo. Calibration methods for determination of ammonium and excess acid in Kjeldahl digests by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*. 1997, n°343, p. 183-190.

BIBLIOGRAPHIE

- [26] WIKIPÉDIA. *Glycine (acide aminé)* [en ligne]. Article mis à jour le 28 janvier 2012. Disponible sur : http://fr.wikipedia.org/wiki/Glycine_%28acide_amin%C3%A9%29 [consulté le 06 février 2012]
- [27] WIKIPÉDIA. *Mélatamine* [en ligne]. Article mis à jour le 1^{er} juillet 2011. Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9latamine> [consulté le 08 février 2012]
- [28] WIKIPÉDIA. *Urée* [en ligne]. Article mis à jour le 25 janvier 2012. Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ur%C3%A9e> [consulté le 08 février 2012]
- [29] WILLIAMS, P., SOBERING, D., ANTONISZYN, J. *Méthodes de détermination de la teneur en protéines à la Commission canadienne des grains*. Compte rendu du Wheat Protein Symposium du 9 et 10 mars 1998, à Saskatoon SK. Commission canadienne des grains. 12 p.

RÉSUMÉ

Bilan azoté dans les procédés de valorisation de la biomasse

La valorisation énergétique des déchets de panneaux bois est limitée. En effet, la combustion des colles et finitions utilisées engendrent un dégagement d'oxydes d'azote, gaz à effet de serre toxiques pour la santé humaine à faible dose. La thèse de doctorat de Jérôme Lemonon vise à pyrolyser les lattes de parquet afin de libérer l'azote sous forme de NH_4^+ , HCN et HNCO, piégés dans les gaz ou les goudrons. Le charbon résiduel peut ainsi être valorisé en combustion sans danger. Cependant, il n'existe pas de méthode précise de titrage de l'azote pour le bois. Il est impossible de réaliser le bilan azoté complet de la pyrolyse pour vérifier la concentration en azote dans le charbon.

Notre travail vise à adapter au bois la méthode Kjeldahl de titrage de l'azote, utilisée principalement en médecine et en agroalimentaire. Les facteurs étudiés sont le volume d'acide ajouté, la durée et la température de minéralisation, première étape de la méthode. La méthode est d'abord calibrée avec de la poudre de glycine comme source d'azote. Sa reproductibilité a ensuite été testée avec succès. Ces conditions sont confirmées en utilisant de la poudre de mélamine et d'urée comme source d'azote. La méthode déterminée est d'abord testée sur un échantillon de parquet stratifié afin d'être ajustée. Ensuite, elle est appliquée sur un cycle de pyrolyse : l'azote contenu dans le charbon résiduel et les gaz et goudrons piégés sont dosés avec la méthode retenue.

En parallèle une étude des solvants utilisés dans le piégeage des gaz et des goudrons de pyrolyse a été réalisée en vue de déterminer le plus apte à capter l'azote.

Mots-clés : méthode Kjeldahl, bilan azoté, pyrolyse, valorisation énergétique, parquet stratifié, biomasse.

ABSTRACT

Nitrogen balance in the processes of biomass conversion

The energetic promotion of wood panels waste is limited. Indeed, the combustion of the adhesives and finishes used generate nitrogen oxide, a greenhouse effect gas toxic for human health at low doses. Jerome Lemonon's doctoral thesis aims at the pyrolysis of board parquet in order to liberate nitrogen in the form of NH_4^+ , HCN and HNCO, trapped in the gas or tar. The residual coal can then be used harmlessly for combustion. However, there isn't any precise method to titrate nitrogen for wood. It is impossible to carry out the complete nitrogen balance of the pyrolysis to check the nitrogen concentration in the coal.

Our work aimed at fitting to wood the Kjeldahl method of nitrogen titration, mainly used in medicine and in the food processing industry. The studied factors which are the first step of this method are the volume of added acid, the length and the temperature of mineralization. The method is first calibrated with glycine powder as nitrogen source. Its reproducibility has been tested successfully. These conditions are confirmed by using melamine and urea powder as a nitrogen source. The method was first tested on a laminated parquet sample in order to be tared. Then, it was applied to a pyrolysis cycle: nitrogen contained in the residual coal and the trapped gas and tar were measured with the method retained.

Besides, a study of solvents used in the trap of gas and tar in pyrolysis has been carried out with an eye to work out the most suitable to collect nitrogen.

Keywords: Kjeldahl method, nitrogen balance, pyrolysis, energetic promotion, laminated parquet, biomass. 1