

Variations dimensionnelles accompagnant le traitement thermique de la cellulose sous atmosphère inerte

F. Kifani-Sahban^{a,*}, A. Kifani^b, L. Belkbir^a, S. Bouhlassa^c, A. Zoulalian^d, J. Arauzo^e, T. Cordero^f

^a *Laboratoire de la Réactivité des Systèmes Solide-Gaz, Faculté des Sciences, B.P. 1014, Rabat, Morocco*

^b *Laboratoire de mécanique et des matériaux, Faculté des Sciences, B.P. 1014, Rabat, Morocco*

^c *Laboratoire de Radiochimie, Faculté des Sciences, B.P. 1014, Rabat, Morocco*

^d *Laboratoire du Génie des Procédés, Université H. Poincaré-Nancy-I, B.P. 239, Nancy cedex, France*

^e *Département de Génie Chimique, Institut Polytechnique d'Ingénieurs, Université de Saragosse, Saragosse, Spain*

^f *Département de Génie Chimique, Faculté des Sciences, Université de Malaga, Malaga, Spain*

Received 30 September 1996; accepted 19 August 1997

Abstract

In this paper, we study the dimensional variations accompanying the thermal decomposition of cellulose, under nitrogen atmosphere, from the ambient temperature to different final temperatures of the reaction. Consequently, two series of tests are achieved. In the first set, the residue of cellulose is cooled, once the desired temperature is reached. In the second set, when the desired temperature is reached, the residue of cellulose is maintained at this temperature for a duration of time varying from zero to two hours. The dimensional variations are measured on cylinders of 3 mm in diameter and 9 mm in height, prepared from the cellulose powder. The cellulose residues are then analysed using scanning electron microscopy. The results show that the dimensions of cellulose cylinders change in the longitudinal as well as in the transversal direction. Furthermore, the dimensional variations of the first set of these tests reveal the ranges where the cellulose contracts and then dilates. The results of the second set indicate that, when the residue is maintained two hours at the final temperature of reaction, the evolution observed in the first series of tests is hidden. The difference observed in the results of the two series of tests can be explained by the measurements performed, as a function of time, at 300°C and 380°C. These measurements show the influence of residue residence time on the dimensional variations of cellulose. A physical explanation of the exothermic effect accompanying the last stage of cellulose pyrolysis can be provided on basis of the concept of the fracture mechanics, with the dimensional variations and fractographics taken by scanning electron microscopy. © 1997 Published by Elsevier Science B.V.

Keywords: Cellulose; Contraction; Cracks; Dilation; Dimensional variations; Pyrolysis

Résumé

Dans ce travail, nous étudions les variations dimensionnelles accompagnant la décomposition thermique de la cellulose, sous atmosphère d'azote, de la température ambiante à différentes températures finales de réaction. Deux séries d'essais sont réalisées à cet effet. Dans la première, le résidu solide est refroidi une fois que la température de la réaction a atteint la valeur désirée. Dans la seconde, une fois la température finale désirée atteinte, le résidu solide est maintenu à cette température pendant un temps variant de zéro à deux heures. Les variations dimensionnelles sont mesurées sur des cylindres d'environ

*Corresponding author. Fax: 00 33 7 77 89 73

3 mm de diamètre et 9 mm de hauteur, préparés à partir de la cellulose en poudre. Les résidus de cellulose sont ensuite analysés au microscope électronique à balayage.

Les résultats montrent que les cylindres de cellulose changent de dimensions aussi bien dans le sens longitudinal que dans le sens transversal. De plus, les variations dimensionnelles de la première série d'essais mettent en évidence des zones où la cellulose subit une contraction volumique et des zones où elle subit une dilatation volumique. Les résultats de la deuxième série d'essais indiquent que lorsque le résidu est maintenu deux heures à la température finale de réaction, les tendances observées au cours de la première série d'essais sont masquées. La différence constatée entre les résultats des deux séries d'essais est mise en évidence par les mesures effectuées, en fonction du temps, à 300° et à 380°C et qui indiquent l'influence du temps de séjour du résidu sur les variations dimensionnelles de la cellulose.

Une explication physique de l'effet exothermique qui accompagne la dernière étape de la pyrolyse de la cellulose est donnée en se basant sur les concepts de la mécanique de la rupture, sur les variations dimensionnelles et sur les fractographies prises au microscope électronique à balayage.

Mot-clés: Cellulose, Contraction, Dilatation, Fissures, Pyrolyse, Variations dimensionnelles

1. Introduction

La cellulose a fait l'objet de nombreuses études comparée à la biomasse et même aux autres constituants principaux de la biomasse. Ceci est, en partie, dû au fait que la cellulose est le constituant majeur de la biomasse et aussi parce qu'elle a une composition et une structure beaucoup moins complexe que celle des autres constituants de la biomasse.

Concernant son traitement thermique, il est connu que la cellulose subit sous l'effet de la température des changements chimiques, physiques et structuraux.

Sous atmosphère inerte et avec de faible vitesse de montée en température dans le temps, les mesures de perte de masse [1–3] montrent que la cellulose est stable jusqu'à 300°C. Elle se décompose ensuite brutalement dans un intervalle restreint de température d'environ 50°C [2]. La dégradation de la cellulose conduit à une grande proportion de produits volatils et à une faible proportion de résidu carbonneux. D'après Shafizadeh et Bradbury [1], Ramiah [3] et Beall [4], la pyrolyse de la cellulose est un phénomène endothermique.

Par ailleurs, La pyrolyse de fibres de cellulose indique que la surface de la fibre n'est pas dramatiquement altérée par le traitement thermique [5]. Néanmoins, la fibre se tord, la torsion s'accroît sous l'effet de la température et la fibre présente des fissures perpendiculairement à son axe [5]. Les travaux de Bacon et Tang [6] ont montré qu'au cours de sa pyrolyse, une fibre de cellulose passe par un stade amorphe et retrouve sa structure de départ dans les derniers stades de la pyrolyse. Toujours pour des fibres

de cellulose, Tang et Bacon [7] ont étudié la variation longitudinale de la fibre et ont constaté que la perte de masse s'accompagne d'un rétrécissement de la fibre.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux variations longitudinale, transversale et globale occasionnées par le traitement thermique de la cellulose sous atmosphère d'azote de la température ambiante à 600°C. A défaut de fibre de cellulose, nous avons quantifié les changements dimensionnels sur des pastilles fabriquées à partir de la cellulose en poudre. Nous avons utilisé, à cet effet, la même méthodologie que celle qui est employée dans la dégradation thermique de la lignine [8].

2. Théorie

Les variations dimensionnelles accompagnant la pyrolyse de la cellulose et celle du bois sont représentées par la variation relative ou par la déformation dans une seule ou dans chacune des directions de l'échantillon [7,9], ce qui ne renseigne pas sur la déformation totale de l'échantillon.

En mécanique des milieux continus, il est connu que la variation volumique d'un solide est le rapport du volume à un instant donné (V) au volume initial (V_0). Ce rapport est représenté par le Jacobien de la transformation traduisant la variation dimensionnelle globale du solide. Le Jacobien s'écrit comme suit:

$$J = V/V_0$$

$$J = 1 + \text{div } \vec{u} = 1 + u_{i,i}$$

où \vec{u} est le vecteur déplacement.

Le détail des démonstrations aboutissant à l'expression de J est donné dans la référence [10]. Nous avons utilisé cette caractéristique dans l'évaluation des déformations thermiques de la lignine [8] du xylane et de l'Eucalyptus [11].

3. Partie expérimentale

La cellulose, sous forme de poudre, commercialisée par Aldrich (France), est offerte par le Prof. A. Zoullalian de l'Université de Nancy 1, France. Les mesures de perte de masse et d'analyse thermique différentielle sont effectuées sur "TA Instruments 2000 Thermal Analysis" au laboratoire du Prof. J. Arauzo à l'Université de Saragosse, Espagne. La description de cet instrument et les caractéristiques de la cellulose sont données dans un précédent travail [12]. Rappelons tout de même que le débit d'azote est de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, que la vitesse de montée en température est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et que la masse des échantillons est d'environ 5 mg.

La mesure des variations dimensionnelles que subit la cellulose au cours de sa pyrolyse est faite sur des pastilles cylindriques préparées à partir de la poudre et évaluées par leur Jacobien. Les pastilles sont mesurées et pesées avant et après pyrolyse réalisée dans un four dans des conditions opératoires identiques à celles qui sont utilisées en thermobalance [12], notamment le débit d'azote et la vitesse de montée en température. Les échantillons sont placés dans la partie centrale du four où ils sont refroidis après réaction. Les dimensions longitudinale et transversale sont mesurées au $1/100$ de mm près. Pour chacune des températures finales de réaction étudiées, les essais sont répétés trois fois sur les cylindres de cellulose et les résultats donnés représentent la moyenne des valeurs obtenues pour chacun des essais.

Les fractographies des échantillons pyrolysés sont prises au microscope électronique à balayage, GEOL JSM T330.

4. Résultats et discussions

Les tracés de perte de masse, de vitesse de perte de masse et d'analyse thermique différentielle sont donnés sur les Figs. 1 and 2 respectivement.

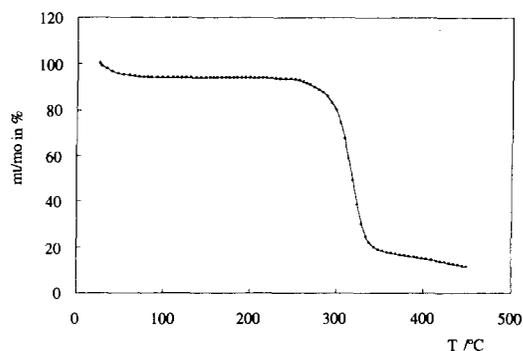


Fig. 1. Tracé de perte de masse de la cellulose en fonction de la température.

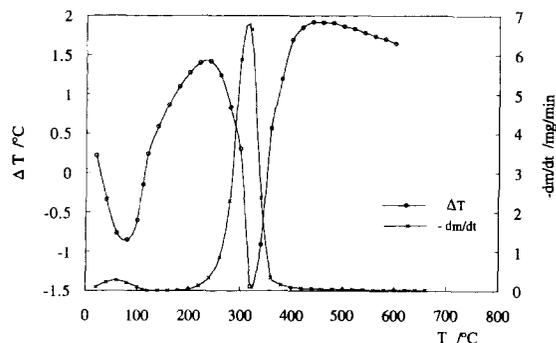


Fig. 2. Tracés de vitesse de perte de masse et d'analyse thermique différentielle de la cellulose en fonction de la température.

Les résultats montrent que, après une étape de déshydratation, la pyrolyse de la cellulose commence à 280°C . La vitesse de perte de masse est maximale à 320°C et le pourcentage de charbon est de 14% sur base sèche. Après l'étape de déshydratation, la perte de masse s'accompagne d'un premier effet exothermique, suivi d'un effet endothermique, et enfin d'un autre effet exothermique (Fig. 2).

D'après la littérature, l'effet exothermique initial traduit les réarrangements qui se produisent dans la cellulose suite à la déshydratation [13]. L'effet endothermique est lié aux réactions de dépolymérisation et de volatilisation des produits [1,14]. Quant au deuxième effet exothermique, Beall [4] estime qu'il est dû aux impuretés contenues dans la cellulose. Mais comme la cellulose Whatman, considérée comme étant la cellulose la plus pure, présente également un pic exothermique à la suite du pic endothermique [15], il semblerait que l'exothermicité de la fin de la réaction ne serait pas due aux impuretés. D'ailleurs,

Baker [16] se base sur les travaux de Tang et Bacon [7] pour expliquer l'effet exothermique constaté non pas par analyse thermique différentielle mais par mesure des profils de température au cours de la pyrolyse de la cellulose. Tout comme Tang et Bacon [7], Baker [16] estime que l'exothermicité de la réaction est causée par les réactions de polymérisation du carbone donnant naissance aux chaînes de carbone dans le résidu charbonneux. Les propos de Dollimore et Heal [13] et de Back et al. [17] vont dans le même sens.

Parallèlement à la perte de masse, Tang et Bacon [7] ont également étudié la déformation longitudinale d'une fibre de cellulose et ont montré que cette substance subit une contraction sous l'effet de la température. A défaut de fibre de cellulose, nous avons utilisé de la poudre de cellulose sous forme de pastilles cylindriques. Les variations dimensionnelles relatives dans les sens longitudinal et transversal des cylindres de cellulose pyrolysée à différentes températures finales de réaction sont données sur la Fig. 3. A des températures inférieures à 300°C, aucune tendance ne se dégage des variations dimensionnelles relatives dans le sens longitudinal et dans le sens transversal. Par contre, au-delà de 300°C, la variation longitudinale est plus importante que la variation transversale. Par ailleurs, la variation dimensionnelle globale des cylindres de cellulose, représentée par le Jacobien J de la transformation, est donnée sur la Fig. 4. Comme on peut le constater, après chaque diminution de J il s'ensuit une augmentation de celui-ci aussi bien au cours de la déshydratation qu'au cours de l'étape où la perte de masse est active. La diminution de J traduit

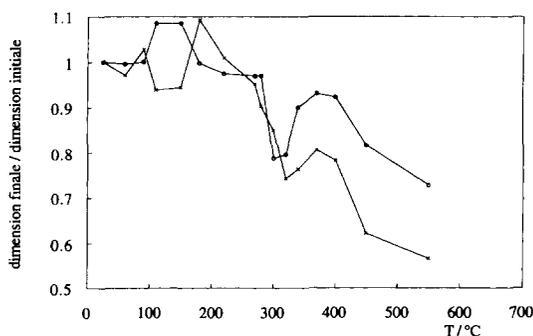


Fig. 3. Variation relative des dimensions longitudinale (x) et transversale (o) des cylindres de cellulose en fonction de la température.

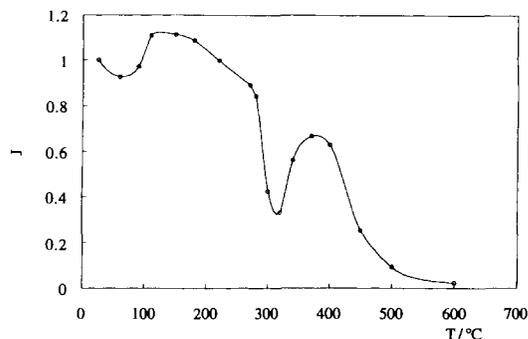


Fig. 4. Evolution du Jacobien de la transformation de la cellulose en fonction de la température pour un temps de séjour nul à la température finale de la réaction.

une contraction alors que son augmentation traduit une dilatation de la substance.

Dans la mesure où l'effet endothermique de la pyrolyse de la cellulose est lié aux réactions de dépolymérisation et puisque l'allure de la déformation volumique de la cellulose en fonction de la température est semblable à celle du tracé d'analyse thermique différentielle, il est possible de faire un lien entre la contraction de la cellulose, la dépolymérisation et l'effet endothermique. Les fractographies des résidus de pyrolyse de la cellulose obtenus à 270 et 320°C (Figs. 5 and 6) mettent en évidence la dévolatilisation puisque la surface du résidu comporte plus de vides lorsque la température passe de 270 à 320°C.

Quant à l'augmentation de volume, elle exprime, quelque soit la contrainte mécanique ou thermique ou les deux à la fois, une déformation plastique par

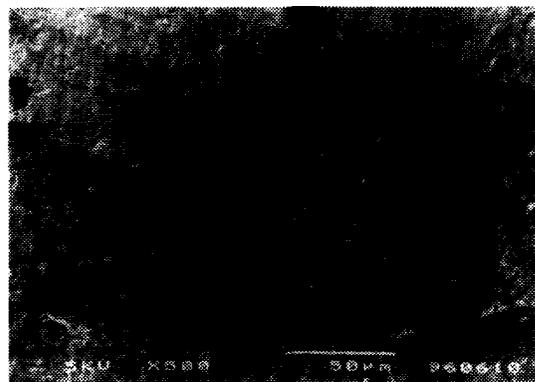


Fig. 5. Fractographie prise au microscope électronique à balayage du résidu de la cellulose obtenu à 270°C.



Fig. 6. Fractographie prise au microscope électronique à balayage du résidu de la cellulose obtenu à 320°C.

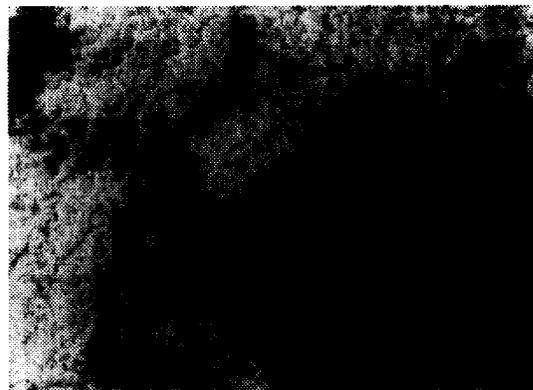


Fig. 8. Fractographie prise au microscope électronique à balayage du résidu de la cellulose obtenu à 400°C.



Fig. 7. Fractographie prise au microscope électronique à balayage du résidu de la cellulose obtenu à 340°C.

craquelures [18]. En d'autres termes, la dilatation de la cellulose après 320°C est liée à la formation d'une porosité et à une plastification des parois correspondant à des réactions de polymérisation. D'ailleurs, la fractographie (Fig. 7) du résidu de pyrolyse de la cellulose obtenu à 340°C montre la formation de microcavités dans les agglomérats de cellulose.

Les craquelures sont des microcavités entourées de matière dont l'origine, dans le cas du traitement thermique de la cellulose, proviendrait de dégagements gazeux qui ont lieu sous l'effet de la température [19]. La formation et le développement des microcavités nécessitent un apport de chaleur [20,21]. Cette dernière est emmagasinée dans la structure jusqu'à un certain seuil où la structure rompt [20,21]. L'apparition de fissures s'accompagne du

dégagement de la chaleur emmagasinée dans la structure [18,20,22] et d'une relaxation des contraintes. Sur la fractographie de la Fig. 8, on observe des fissures sur la surface du résidu de cellulose indiquant la rupture de la structure. Ainsi, l'exothermicité de fin de réaction de pyrolyse de la cellulose est liée à la chaleur emmagasinée dans la structure et libérée après fissuration. La diminution du Jacobien à partir de 380°C (Fig. 4) est due à une relaxation des contraintes après fissuration. Compte tenu des explications avancées dans la littérature [7,13,16,17] et du mode de déformation révélé par les mesures des variations dimensionnelles réalisées dans ce travail, un lien peut être fait entre dilatation de la cellulose, effet exothermique, recombinaison et polymérisation.

Nos résultats ne sont en accord ni avec ceux de Tang et Bacon [7] ni avec ceux de Moore et al. [9], qui ont constaté un rétrécissement de tendance similaire à celle de la perte de masse d'une fibre de cellulose et de cylindres de bois respectivement. La divergence dans les résultats est liée aux conditions de pyrolyse qui sont différentes de celles qui sont réalisées dans notre travail. En effet, dans nos essais, les cylindres de cellulose sont refroidis dans le four aussitôt que la température finale de réaction est atteinte. Par contre, dans les travaux de Tang et Bacon [7], l'échantillon de cellulose est maintenu 12 h à la température finale désirée et 2 h dans les essais réalisés par Moore et al. [9]. A ce sujet, plusieurs travaux ont mis l'accent sur l'influence sur la perte de masse du temps de séjour du résidu solide à une température donnée [23,24], mais pas sur la déformation accompagnant le traitement

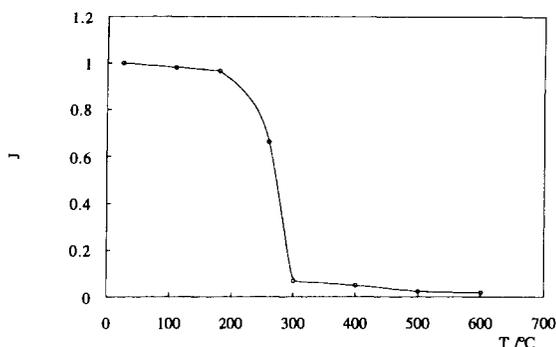


Fig. 9. Evolution du Jacobien de la transformation de la cellulose en fonction de la température pour un temps de séjour de deux heures à la température finale de la réaction.

thermique. Pour mettre en évidence l'influence du temps de pyrolyse sur la perte de masse et sur les variations dimensionnelles des cylindres de cellulose, une deuxième série d'essais est réalisée en laissant le résidu séjourner deux heures à chaque température finale de réaction (Fig. 9). La différence entre les Jacobiens des échantillons refroidis après un temps de séjour nul et un temps de séjour de deux heures est très nette. De plus, l'évolution du Jacobien de la deuxième série d'essais masque celle de la première série. L'évolution du Jacobien de la deuxième série d'essais semble suivre l'évolution de la perte de masse et est en accord avec les résultats des travaux de Tang et Bacon [7] et avec ceux de Moore et al. [9]. Par ailleurs, dans la première série d'essais, à 300°C, le Jacobien présente un minimum relatif alors qu'à 380°C il présente un maximum relatif. A ces températures, nous avons également examiné l'évolution du Jacobien en fonction du temps de séjour du résidu. A 300°C, le Jacobien diminue d'abord, puis et au bout d'un temps de séjour de 5 min, il atteint une valeur maximale (Fig. 10). A partir de cette valeur, le Jacobien diminue et après un temps de séjour de 30 min, il atteint une valeur de même ordre de grandeur que celle qui est obtenue à 460°C pour un échantillon n'ayant pas séjourné à cette température. Au bout de deux heures, le Jacobien atteint une valeur proche de celle qui est obtenue à 500°C. Par contre, à 380°C, le Jacobien diminue en fonction du temps de séjour du résidu pour atteindre, après deux heures de traitement, une valeur pratiquement identique à celle qui est obtenue à 500°C (Fig. 11). Il apparaît donc que les conditions de pyrolyse peuvent mettre en évidence ou

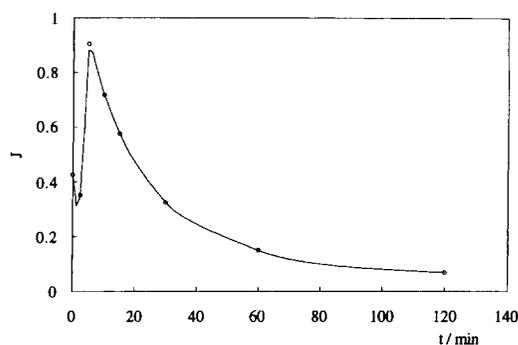


Fig. 10. Evolution du Jacobien de la transformation de la cellulose en fonction du temps de séjour du résidu à 300°C.

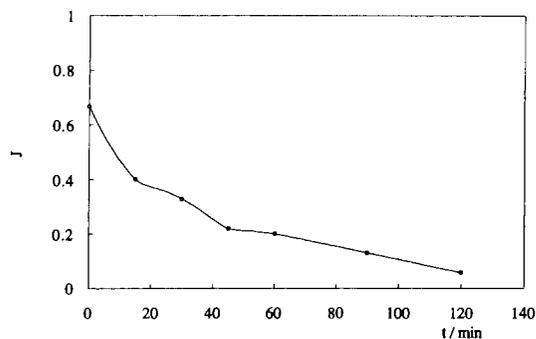


Fig. 11. Evolution du Jacobien de la transformation de la cellulose en fonction du temps de séjour du résidu à 380°C.

masquer les variations dimensionnelles accompagnant la pyrolyse de la cellulose. Les mêmes résultats et constatations ont été trouvés sur des cylindres d'Eucalyptus [11].

5. Conclusion

L'étude des variations dimensionnelles globales de pastilles de cellulose nous a permis de mettre en évidence les différentes zones de déformation de cette substance. De plus, nous avons montré qu'il existe une corrélation entre la variation volumique et l'analyse thermique différentielle de la cellulose. Ainsi, l'effet endothermique et la contraction de la cellulose sont dus à la dépolymérisation alors que l'effet exothermique et la dilatation sont dus à la polymérisation.

L'exothermicité de fin de pyrolyse de la cellulose serait due à la chaleur emmagasinée dans la structure lors de la recombinaison et restituée après la rupture

de la structure conformément aux concepts de la mécanique de la rupture.

Par ailleurs, nous avons montré que les déformations de la cellulose dépendent du temps de séjour du résidu à la température finale de la réaction.

References

- [1] F. Shafizadeh, G.W. Bradbury, *J. Appl. Polymer Sci.* 23 (1979) 1431.
- [2] T.A. Milne, Solar Energy Research Institute, SERI/TR-33-239, Vol. II of III UC-61 (1979).
- [3] M.V. Ramiah, *J. Appl. Polymer Sci.* 14 (1970) 1323.
- [4] F.C. Beall, *Wood Sci. and Techn.* 5 (1971) 159.
- [5] C. Fairbridge, R.A. Ross, S.P. Spood, *J. Appl. Polymer Sci.* 22 (1978) 479.
- [6] R. Bacon, M.M. Tang, *Carbon* 2 (1964) 211.
- [7] M.M. Tang, R. Bacon, *Carbon* 2 (1964) 221.
- [8] F. Kifani-Sahban, A. Kifani, L. Belkbir, A. Zoulalian, J. Arauzo, T. Cordero, A physical approach in the understanding of phenomena accompanying the thermal degradation of Lignin, *Thermochim. Acta*, Mastercopy 3270 (1979).
- [9] G.R. Moore, P.R. Blankenhorn, F.C. Beall, D.E. Kline, *Wood and Fiber* 6 (1974) 193.
- [10] A. Kifani, cours de Mécanique des milieux continus, Bibliothèque Générale, 445/97, Rabat, Maroc.
- [11] F. Kifani-Sahban, Thèse de Doctorat d'Etat (1997) Faculté des Sciences, Rabat.
- [12] F. Kifani-Sahban, L. Belkbir, A. Zoulalian, *Thermochim. Acta* 284 (1996) 341.
- [13] D. Dollimore, G.R. Heal, *Carbon* 5 (1967) 65.
- [14] D.F. Arsenau, *Can. J. Chem.* 49 (1970) 632.
- [15] R. Capart, Thèse de Doctorat d'Etat (1991) UTC, Compiègne, France.
- [16] R.R. Baker, *J. Thermal Anal.* 8 (1975) 163.
- [17] E.L. Back, M.T. Htun, M. Jackson, F. Johanson, *Tappi* 50 (1967) 5425.
- [18] K. Friedrich, *Advances in Polymer Science* 52/53, *Crazing in Polymers*, Springer-Verlag. (1983).
- [19] G.M. Swallowe, P.C. Dawson, T.B. Tang, Q.L. Xu, *J. Materials Science* 30 (1995) 3853.
- [20] J.G. Williams, *Linear Fracture Mechanics, Advances in Polymer Science, Failure in Polymers*, Vol. 27, Springer-Verlag (1978).
- [21] F.X. Decharentenay, Conférence plénière C2, Polymères à l'Etat Solide, 15^e Colloque National du Groupe Français des Polymères, Lille, France, (1985).
- [22] J.G. Williams, *Polym. Eng. and Sci.* 17 (1977) 144.
- [23] R.M. Knudson, R.B. Williamson, *Wood Sci. and Techn.* 5 (1971) 176.
- [24] T. Cordero, Faculté des Sciences, Université de Malaga, Ph.D. (1987).