

Short communication  
Etude dilatométrique de la pyrolyse du xylane  
en régime non isotherme

A. Zeriouh\*, L. Belkbir

*Laboratoire de la Réactivité des Systèmes Solide/Gaz. Département de Chimie, Faculté des Sciences,  
Avenue Ibn Battouta, B.P. 1014, Rabat, Morocco*

Received 11 October 1999; received in revised form 3 January 2000; accepted 10 January 2000

---

**Abstract**

The thermal decomposition of xylan in a nitrogen environment have been studied by dilatometry analysis. The data from this study are analysed in the light of previous conclusions obtained from thermogravimetric analysis of the same materials. The dimensional change measurements indicate that chemical structure of xylan was strongly altered by this process and the temperature phase transformations and the thermal stability of the studied samples become easily accessible. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Résumé**

L'étude de la décomposition thermique du xylane sous atmosphère d'azote a été réalisée par analyse dilatométrique. Les données de cette étude ont été analysées en tenant compte des résultats de l'analyse thermogravimétrique de la même substance. Les mesures des variations dimensionnelles indiquent que la structure chimique du xylane se trouve altérée, et que la température de transformation de phase et la stabilité thermique deviennent facilement accessibles grâce à cette technique. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Pyrolysis; Xylan; Dimensional changes; Dilatometry

*Mots Clefs:* Pyrolyse; Xylane; Variation dimensionnelle; Dilatométrie

---

**1. Introduction**

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude du traitement thermique des produits lignocellulosiques. La plupart des auteurs ont noté la complexité de ces produits, de leurs études lors de tout traitement thermique et notamment au cours de la pyrolyse

[1–11]. Des études d'analyse thermique des produits lignocellulosiques, en thermogravimétrie (TG), en analyse thermique différentielle (ATD) et en calorimétrie différentielle (DSC), ont été largement publiées. Cependant, les travaux relatifs aux aspects physiques comme les variations dimensionnelles accompagnant la pyrolyse de ces produits, sont très peu nombreux.

Les processus de dégradation des produits lignocellulosiques, sous l'effet de la chaleur, sont dûs à des

---

\* Corresponding author. Fax: +212-775440.

réactions chimiques à la suite desquelles la structure physique peut évoluer en fonction de la température imposée.

La dilatation fournit des informations sur les variations dimensionnelles de la biomasse en fonction de la température. Ces informations peuvent contribuer à l'avancement de la science des macromolécules de la biomasse [12]. Par ailleurs, l'élévation de température n'a pas pour effet seulement la réduction de la résistance mécanique, mais peut aussi provoquer plusieurs phénomènes tel que l'agitation moléculaire, la dégradation, la polymérisation etc.

Les hémicelluloses constituent un réservoir de sucres à cinq et six atomes. Le premier, et le principal d'entre eux est le xylose. Il existe généralement sous forme de xylane qui est un enchaînement de polymères de type  $\beta$ -1, 4 enroulé en triple hélice de poids moléculaire d'environ 10000. Ce dernier est lié à la cellulose et à la lignine par quelques liaisons chimiques et surtout par des liaisons hydrogènes.

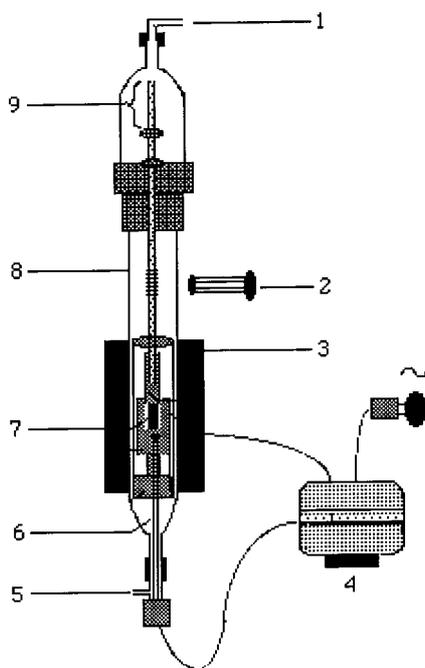
Les matériaux précités ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études. Au cours du traitement thermique, ces constituants présentent des changements chimiques, physiques et structuraux. En effet, les travaux de la littérature [13–17] soulignent que la surface du résidu carbonneux présente des fissures indiquant la rupture de la structure du produit lignocellulosique en question sous l'effet de la torsion des fibres.

Dans ce travail, nous sommes intéressés au développement d'une méthode dilatométrique adéquate permettant de déterminer quantitativement les variations dimensionnelles que subit l'un des trois principaux constituants du bois (xylane) au cours de son traitement thermique et plus précisément la détermination de ses caractéristiques.

## 2. Partie expérimentale

L'étude expérimentale concerne la mesure en parallèle de la variation dimensionnelle et les pertes de masse d'un échantillon de xylane dans des conditions identiques.

Pour mesurer les variations dimensionnelles, une nouvelle installation dilatométrique (Fig. 1) a été réalisée. Elle est basée essentiellement sur la détection de la variation monodirectionnelle d'un échantillon



1- Arrivée de gaz ; 2- Système optique ; 3- Four électrique ; 4- Système de régulation de température ; 5- Sortie des gaz ; 6- Thermocouple ; 7- Echantillon ; 8- Enceinte ; 9- Support des masses.

Fig. 1. Appareil dilatométrique.

placé entre une butée et une tige mobile. La butée en acier inoxydable est constituée d'un cylindre creux à fond plat de 5 mm de diamètre intérieur. Une tige en quartz repose sur l'échantillon par son bout cylindrique de section droite de 4 mm de diamètre. L'ensemble butée, échantillon et une partie de la tige en quartz plongent dans un four électrique à température contrôlée. La variation de dimension d'un échantillon, suite à un traitement thermique, peut être contrôlée, après étalonnage, en suivant la variation de la position de la partie supérieure de la tige en quartz. Afin d'augmenter la sensibilité du dispositif de mesure, on lui associe une lunette micrométrique pour suivre le déplacement d'un marqueur fixé sur la partie supérieure de la tige (Fig. 1). En procédant ainsi on obtient les variations de dimension  $\Delta L = L - L_0$  d'un échantillon donné en fonction des variables imposées telles que la température, la contrainte mécanique, la nature des gaz etc. ( $L$  et  $L_0$  représentent les longueurs de l'échantillon aux températures  $T$  et  $T_0$ ).

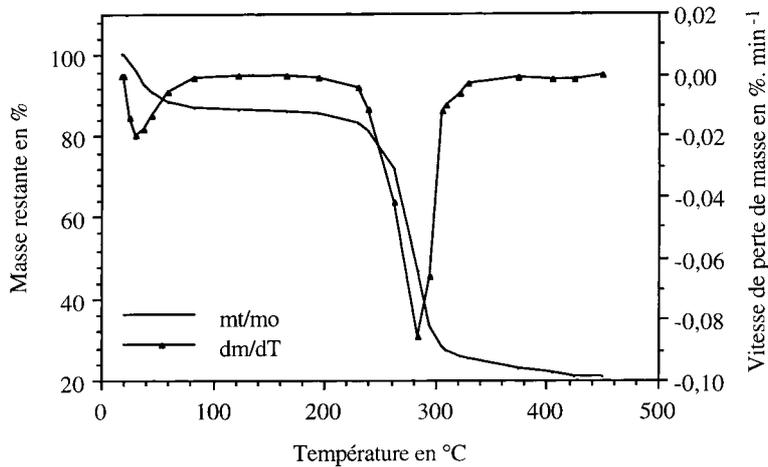


Fig. 2. Tracés de perte de masse et de vitesse de perte de masse en fonction de la température.

Les mesures de perte de masse des échantillons analogues sont effectuées à l'aide d'une thermobalance du type Mac Bain et Baker dont la description est donnée dans un précédent travail [1].

Dans ce travail, nous avons réalisé des essais thermomécaniques sur des pastilles de poudre de xylane, de granulométrie inférieure à 0063 mm, en les comprimant sous une pression mécanique de  $9.96 \times 10^7$  Pa. Les pastilles cylindriques obtenues (4 mm de diamètre et 2.25 mm de hauteur) sont traitées de l'ambiante jusqu'à 570°C avec une montée linéaire en température de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  et sous un débit

d'azote de  $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . L'analyse de  $\Delta L/L_0$  en fonction des variables imposées renseigne sur les transformations physico-chimiques qui ont lieu au sein du solide étudié lors de son traitement thermique.

### 3. Résultats et discussion

L'analyse des thermogrammes relatifs à la perte de masse (Fig. 2) ( $m/m_0=f(T)$ ;  $d(m/m_0)/dt$ ) d'une part et à la variation dimensionnelle (Fig. 3) d'autre part, montre que le solide au moment de la perte de poids, se

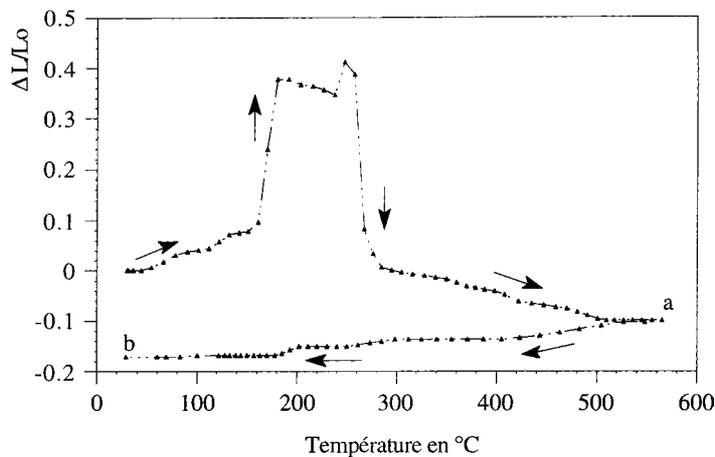


Fig. 3. Evolution de la déformation du xylane en fonction de la température.

dilate ou se contracte selon le domaine de température considéré. Nous pouvons alors affirmer que la perte de poids de l'échantillon se traduit par des changements au niveau de sa structure laquelle est responsable de sa variation dimensionnelle. Il est à noter que la perte en poids et la variation dimensionnelle ne se manifestent pas avec la même intensité le long de la pyrolyse de l'échantillon. Cette observation montre l'importance de la perte d'un groupement, quel que soit sa quantité, dans la stabilité du solide. Il serait alors bon de discuter les deux types de résultats obtenus en fonction de la température afin de comprendre la synchronisation entre les deux phénomènes, perte de masse et variation dimensionnelle.

### 3.1. Domaine ambiante — 180°C

Dans cette zone de température la perte totale de masse est de l'ordre de 14%. Généralement, cette perte où le maximum est atteint à 80°C est attribuée à la déshydratation. Elle se fait d'une manière monotone et croissante (Fig. 2) et lui correspond une dilatation également croissante uniforme jusqu'à 160°C ( $\Delta L/L_0=8\%$ ). Au-delà de cette température est jusqu'à 180°C la perte semble arrêtée alors que la dilatation augmente brusquement et  $\Delta L/L_0$  passe de 8 à 38%.

Selon Racaboy [18], en général lorsqu'on élève la température d'un matériau polymérique, les chaînes moléculaires de ce dernier acquièrent de plus en plus de l'énergie. Ce gain d'énergie se traduit par des vibrations de plus en plus grandes, ainsi certains éléments vont se libérer des contraintes qui empêchent le mouvement des molécules. En effet la perte d'eau (45°C < T < 160°C) conduit à la rupture de la liaison hydrogène de faible énergie liant l'eau aux centres hydrophiles, des chaînes polymériques se libèrent pour former la matière organique légère responsables de l'augmentation rapide du volume du solide (160°C < T < 180°C). Ce dernier semble ne pas être trop affecté par le départ d'eau même au moment où cette perte est maximale (T=80°C). Par contre l'augmentation rapide du volume du solide sans perte masse ne peut donc être que le résultat des transformations intramoléculaires. En effet d'après Racaboy [18], des éléments plus importants qui se trouvent en position latérale ou de courts segments de la chaîne principale, inclus dans les zones amorphes, entrent en mouvement assez vite lorsque la température

s'élève. Ce sont ces modifications qui altèrent la structure des molécules, c'est à dire détruisent ou créent des liens entre atomes rendant ainsi les molécules différentes dans leurs agencements et leurs compositions (160°C < T < 180°C).

### 3.2. Domaine 180–250°C

Dans cette large domaine de température, une perte de masse de l'ordre de 8 % entraîne des modifications légères du solide c'est à dire une contraction suivie d'une dilatation. En tenant compte du comportement ultérieur, nous pouvons avancer que dans cette zone le solide est en état instable.

### 3.3. Domaine 250–280°C

Dans cette zone la perte de masse et la contraction sont brutales, mais cette dernière ralentit et devient linéaire au moment où la vitesse de perte de masse passe par un maximum. La chute brutale de la courbe dilatométrique indique une contraction très importante, du fait que l'échantillon se trouve fragilisé [19] par la formation de la phase plastique. En effet, les mesures de perte de masse montrent que le xylane se décompose brutalement dans cet intervalle de température. Cette décomposition conduit à une grande proportion de produits volatils.

D'après Swallowe et al. [20], le dégagement gazeux ou bien la dépolymérisation conduit à la formation de microspores dans la structure du polymère. Ce phénomène traduit la phase finale de la pyrolyse du xylane et c'est ce que nous observons au-delà de 380°C où la perte de masse et la contraction ralentissent en même temps. Ce parallélisme continue jusqu'à 520°C avant de se stabiliser. L'échantillon s'adapte alors aux contraintes (thermiques et mécaniques) et ses propriétés mécaniques s'améliorent.

Au-delà de 500°C, aucune réaction ne semble se produire dans le résidu solide, on observe un arrêt des variations dimensionnelles. L'élévation de température n'a pratiquement pas d'influence sur les dimensions du résidu solide dans cette zone de température. Le retour à l'ambiante du résidu solide est accompagné d'un léger rétrécissement (branche 'ab' de la Fig. 3) qui peut être attribué à une relaxation des contraintes suite à la formation des fissures qui se produisent dans la substance.

#### 4. Conclusions

Il ressort de cette étude que la méthodologie employée dans ce travail contribue à une meilleure compréhension des processus de pyrolyse de ce produit lignocellulosique. En effet, l'étude de la variation dimensionnelle du xylane associée à sa perte en poids nous a permis de mettre en évidence les différents types de sa déformation en relation avec ses pertes en poids. Le xylane semble ne pas être affecté par le départ d'eau, Par contre la formation des produits organiques pyrolytiques gazeux peut conduire à une stabilisation, à une déformation progressive ou brutale du solide restant, selon le domaine de température considéré. Un lien peut être établi entre la dépolymérisation du xylane et de sa déformation en tenant compte de la nature chimique des produits gazeux formés. La perte totale en poids sous l'effet thermique crée au sein du solide restant des contraintes mécaniques qui peuvent être résorbées par l'apparition des fissures lorsque la température baisse.

#### References

- [1] A. Zeriouh, L. Belkbir, *Thermochim. Acta* 258 (1995) 248.
- [2] A. Zeriouh, L. Belkbir, in: *Proc. 1st Int. Therm. Ener. Cong.*, Marrakech, 1993, pp. 793–796.
- [3] M.C. Samolada, I.A. Vasalos, *Fuel* 70 (1991) 883–889.
- [4] D. Radlein, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 19 (1991) 41–63.
- [5] R. Bilbao, A. Millera, J. Arauzo, *Thermochim. Acta* 165 (1990) 103–112.
- [6] R. Capart, L. Falk, M. Gelus, *Appl. Energy* 30 (1989) 1–13.
- [7] J. Bourgois, M.C. Bartholin, R. Guyonnet, *Wood Sci. Technol.* 23 (1989) 303–310.
- [8] S.S. Alves, J.L. Figueiredo, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 13 (1988) 123–134.
- [9] J. Piskorz, D.S. Scotte, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 32 (1987) 215–222.
- [10] M.A. Connor, C.M. Salazar, in: *Proc. Symp. Forest Products, Res. Int. Ach. in the Futur, Pretoria, S. Africa* 5 (1985) 12–2–12–15.
- [11] R. Dumon, M. Gélus, *La valorisation chimique du bois*, Masson, 1982.
- [12] T. Hirata, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 23 (1992) 175–193.
- [13] K. Friedrich, *Advances in polymer science* 52/53, *Crazing in Polymers*, Springer-Verlag, 1983.
- [14] F. Kifani-Sahban, A. Kifani, L. Belkbir, A. Zoulalian, J. Arauzo, T. Cordero, *Thermochim. Acta* 298 (1997) 199–204.
- [15] F. Kifani-Sahban, A. Kifani, L. Belkbir, S. Bouhlassa, A. Zoulalian, J. Arauzo, T. Cordero, *Thermochim. Acta* 307 (1997) 135–141.
- [16] P. Germain, in: *Masson, Cie, (Ed.), Mécanique Des Milieux Continus*, 1962.
- [17] C. Fairbridge, R.A. et S.P. Sood, *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (1978) 479–510.
- [18] F. Rocaboy, in: *Masson, Cie (Ed.), Comportement Thermique Des Polymères Synthétiques t.1.*, Paris, 1972.
- [19] F.X. De Charentenay, J.B. Rieunier, *Rapport Interne, Université de Technologie de Compiègne, France*, 1979.
- [20] G.M. Swallowe, P.C. Dawson, T.B. Tang, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3853–3855.