

Titre: Dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde
Title:

Auteur: Philippe Leclerc
Author:

Date: 2018

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Leclerc, P. (2018). Dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde
[Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/2982/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2982/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Jamal Chaouki, & Jocelyn Doucet
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉPOLYMÉRISATION DU POLYSTYRÈNE PAR PYROLYSE MICRO-ONDE

PHILIPPE LECLERC
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE CHIMIQUE)
JANVIER 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

DÉPOLYMÉRISATION DU POLYSTYRÈNE PAR PYROLYSE MICRO-ONDE

présentée par : LECLERC Philippe
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

- M. TAVARES Jason R., Ph. D., président
M. CHAOUKI Jamal, Ph. D., membre et directeur de recherche
M. DOUCET Jocelyn, Ph. D., membre et codirecteur de recherche
M. FAVIS Basil D., Ph. D., membre
M. DUFOUR Anthony, Ph. D., membre externe

DÉDICACE

À mes parents,

Claudine et Jean-Yves

CITATION

« *Dans les champs de l'observation, le hasard ne favorise que les esprits préparés.* »

-Louis Pasteur

« *Obey the principles without being bound by them.* »

-Bruce Lee

« *The world ain't all sunshine and rainbows. It's a very mean and nasty place and I don't care how tough you are it will beat you to your knees and keep you there permanently if you let it. You, me, or nobody is gonna hit as hard as life. But it ain't about how hard you hit. It's about how hard you can get hit and keep moving forward. How much you can take and keep moving forward. That's how winning is done!* »

-Robert « Rocky » Balboa, Sr.

REMERCIEMENTS

Je dois tout d'abord remercier ma famille, plus particulièrement mes parents, Claudine et Jean-Yves. Merci de m'avoir supporté durant toutes ces années d'études et de m'avoir toujours encouragé à persévérer et à donner le meilleur de moi-même. Pour tout ce que vous avez fait pour moi, je vous remercie et je vous en serai à jamais reconnaissant.

J'aimerais également remercier mes directeurs de recherche, Jamal Chaouki et Jocelyn Doucet. Je les remercie d'avoir eu confiance en moi et de m'avoir donné la latitude dont j'avais besoin pour mener à terme ce projet de recherche. Ils ont toute ma gratitude pour leur écoute, leur patience et les nombreux conseils prodigués, autant sur le plan professionnel que personnel. Je tiens également à les remercier de m'avoir laissé beaucoup de liberté pour accomplir mon projet doctoral. Les nombreuses charges de travaux dirigés/charges de cours, les nombreux stagiaires, les nombreuses conférences, etc., m'ont permis de parfaire mes habiletés communicationnelles, organisationnelles et personnelles.

Je désire aussi souligner le rôle clé que ma conjointe Sarah Qiabi a joué dans l'accomplissement de cette thèse. Au-delà de son support moral indéfectible et de ses encouragements, sa rationalité a été une source de remise en question constante qui m'a permis d'avancer autant sur le plan personnel que scientifique.

Mon passage au doctorat n'aurait pas été aussi plaisant sans la rencontre de mes collègues et amis Jean-Philippe Laviolette, Sepehr Hamzehlouia, Majid Rasouli, Wendell Raphael, Jean-Christophe St-Charles, Mathieu Gosselin et Fabrice Tanguay-Rioux. Je dois également mentionner mes amis d'enfance qui sont très importants pour moi : Jessy, Axel, Math, Coll, Raph, Pico, Tipi, Gab et Hugo.

Un merci tout particulier à mon grand ami Wendell Raphael pour avoir pris le temps de réviser et de commenter chaque chapitre de la thèse.

J'aimerais aussi remercier tout le personnel de soutien ainsi que tous les techniciens du département de génie chimique sans qui mon passage à Polytechnique aurait été beaucoup plus difficile : Hélène Chatillon, Lyne Henley, Louise Beaudry-Parent, Valérie Baudart, Mariia Kopach, Josée Rivest, Carmen Elena Membreño Aguilar, Évelyne Rousseau, Karine Pilon, Kalonji Mbelu, Brigitte Gagnon, Michelle McNicoll, Mehdi Bentounes, Sylvain Simard Fleury, Daniel Pilon, Robert Delisle, Jean Huard, Sylvie Taillon, Anic Desforges, Yanik Landry-Ducharme, Yazid Belkhir. Un merci tout spécial à Gino Robin et à Martine Lamarche, mes complices de laboratoire. Merci pour votre aide inestimable durant ces cinq dernières années.

Finalement, je remercie les entités suivantes pour leur support financier par l'entremise de bourses tout au long de mon parcours doctoral : Hydro-Québec, l’Institut de l’énergie Trottier, l’Institut de l’environnement, du développement durable et de l’économie circulaire, la Banque TD, M Neil R. Mitchell et Mme Danièle Dumais et la Fondation Polytechnique.

RÉSUMÉ

Cette thèse présente le développement de nouveaux outils ainsi que de nouvelles connaissances fondamentales sur le recyclage du polystyrène par pyrolyse micro-onde, sans toutefois se limiter exclusivement à ce matériau.

Tout d'abord, la cinétique de la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde est étudiée. Pour ce faire, un analyseur thermogravimétrique micro-onde suivant les recommandations du *Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) sur la collecte des données est développé. Cet appareil permet de mesurer la masse et la température d'un échantillon durant sa pyrolyse micro-onde. L'utilisation d'une microcellule de charge permet une analyse précise de la masse avec des valeurs aussi petites que 0.3 g et une erreur inférieure à 5 %. Pour ce qui est de la température, il est nécessaire d'utiliser un appareil de mesure adéquat pour un environnement micro-onde. C'est pourquoi un thermomètre muni d'une thermopile infrarouge a été conçu sur mesure. Afin de mesurer la température de la réaction elle-même et non la température du réacteur et de son environnement, deux filtres optiques sont ajoutés à la thermopile. L'isothermicité du milieu réactionnel est atteinte avec une masse de récepteurs micro-ondes (carbure de silicium) de 3 g et le taux de chauffe est contrôlé en ajustant manuellement la puissance des micro-ondes. Une fois calibrées, la microcellule de charge et la thermopile infrarouge permettent de collecter des données de qualité nécessaires au développement cinétique de la pyrolyse micro-onde. Ces caractéristiques font de cet analyseur thermogravimétrique micro-onde le plus précis et le plus fiable disponible dans la littérature. Bien qu'utilisé dans cette thèse pour l'étude cinétique de la pyrolyse micro-onde du polystyrène, cet appareil peut être utilisé pour n'importe quel type de matériau.

Ensuite, c'est avec ce nouvel analyseur que les paramètres cinétiques (énergie d'activation, E , facteur préexponentiel, $\ln(A)$, et modèle de réaction, $f(\alpha)$) sont déterminés en suivant, cette fois-ci, les recommandations de l'ICTAC sur l'analyse des données thermogravimétriques. Premièrement, des expériences utilisant trois taux de chauffe linéaires différents sont réalisées : 24.5, 38.5 et 49.5 °C min⁻¹. Deuxièmement, afin d'estimer ces paramètres, une méthode de *model-fitting* est appliquée sur les données expérimentales pour des conversions entre 0.05 et 0.95. Différents modèles de réactions sont comparés et le choix du modèle se fait en fonction de deux tests statistiques : le coefficient de détermination (R^2) et la somme des carrés des résidus (RSS). Appliqués aux données expérimentales et aux données prédites, ces tests ont permis d'estimer que l'énergie d'activation de la décomposition du polystyrène par pyrolyse

micro-onde E est de 45 kJ mol^{-1} , que le facteur préexponentiel $\ln(A)$ est de 3.6 et que le modèle de réaction est un *random scission* représenté par la fonction $f(\alpha) = 2(\alpha^{1/2} - \alpha)$. Des analyses conjointes de thermogravimétrie conventionnelle montrent que le modèle de réaction de la pyrolyse conventionnelle du polystyrène est le même que pour la pyrolyse micro-onde. C'est son énergie d'activation qui est différente : 4.5 fois plus élevée. Cette différence majeure soulève plusieurs questionnements, notamment quant à l'impact réel des micro-ondes sur la pyrolyse.

Pour y répondre, les propriétés diélectriques (constante diélectrique, ϵ' , facteur de pertes diélectriques, ϵ'' , et facteur de dissipation, $\tan \delta$) du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse sont mesurées en fonction de la température. La première hypothèse est de dire que les intermédiaires de polystyrène, et/ou ses produits, formés durant la pyrolyse réagissent avec les micro-ondes et participent à la réaction de dépolymérisation. Malgré certaines tendances observées dans les résultats, les petites valeurs ainsi que les faibles variations dans les propriétés diélectriques ne peuvent justifier la diminution marquée de l'énergie d'activation de la pyrolyse micro-onde. La deuxième hypothèse est de dire que la température locale de la réaction n'est pas celle mesurée durant les expériences thermogravimétriques, mais qu'elle est en réalité beaucoup plus élevée. En fixant le ratio E/T dans la loi d'Arrhénius et en considérant l'énergie d'activation de la pyrolyse conventionnelle comme étant la seule et unique, des températures de réaction atteignant les 3000°C sont possibles. Ce sont des expériences menées dans l'unité de pyrolyse micro-onde industrielle de Pyrowave inc. qui ont permis de confirmer cette hypothèse. La réponse réside dans l'observation suivante : des expériences de pyrolyse micro-onde opérant à un certain ratio de puissance micro-onde sur surface de récepteur micro-onde donnent des résultats identiques à des expériences de pyrolyse conventionnelle, et ce, pour une température de réaction de 100°C inférieure. L'explication la plus plausible est que les deux réactions se produisent à la même température. Un simple bilan d'énergie sur une particule de récepteur montre que sa température de surface peut être très différente de celle du volume réactionnel. Le polystyrène fondu entourant les particules de récepteur agit comme un isolant thermique, mais pas diélectrique. Cela veut dire que les micro-ondes traversent le polystyrène et se rendent aux récepteurs sans toutefois que l'énergie absorbée par ces derniers ne puisse s'en échapper. La conséquence directe de cette isolation est une augmentation de la température des particules de récepteur micro-onde et, par le fait même, de la vitesse de réaction. En effet, selon le ratio de puissance micro-onde sur surface de récepteur, elle peut augmenter jusqu'à 10 ordres de grandeur. Les analyses thermogravimétriques, le développement cinétique et les expériences industrielles prouvent ainsi que l'effet des micro-ondes sur la pyrolyse du polystyrène est exclusivement thermique et non athermique.

Finalement, une réalité industrielle touchant directement la pyrolyse micro-onde du polystyrène est traitée : la présence de contaminants dans les flux de déchets, plus particulièrement le papier. Pour en étudier son comportement, de la fibre de cellulose est utilisée comme modèle. Bien que la pyrolyse micro-onde puisse être effectuée avec une certaine quantité de contaminants dans le flux de polystyrène, la quantité et la qualité des produits sont affectées. Afin de quantifier ces derniers, des copyrolyses de polystyrène et de cellulose sont effectuées avec des ratios massiques de polystyrène : cellulose allant de 100 : 0 à 50 : 50. Les résultats montrent une synergie considérable entre les deux matières premières. D'abord, il y a une importante diminution dans la quantité des huiles produites, passant d'une fraction massique de 58.9 % pour la pyrolyse du polystyrène seul à 30.2 % pour une copyrolyse avec un ratio de 50 : 50. Ensuite, la présence de cellulose a un impact direct sur la composition des huiles, notamment au niveau du styrène, le produit d'intérêt dans la pyrolyse micro-onde du polystyrène, et de l'éthylbenzène, un sous-produit de la pyrolyse. La fraction massique de styrène dans les huiles passe de 60.3 % pour la pyrolyse du polystyrène seul à 43.1 % pour une copyrolyse avec un ratio de 50 : 50, alors que celle de l'éthylbenzène passe de 0.32 % à 7.25 % dans les mêmes conditions. L'apport d'hydrogène par la pyrolyse de la cellulose favorise l'hydrogénéation du styrène en éthylbenzène et est le principal responsable de ce changement dans la composition des huiles. Finalement, l'augmentation ou la diminution dans la production de certains dimères et trimères de styrène, tels que le *1-Phenyltetralin*, le *1,4-Diphenyl-2-butene* et le *1,3-Diphenyl-1-butene*, montre qu'il y a une compétition pour l'utilisation du styrène hydrogéné.

ABSTRACT

This thesis aims to develop new tools and fundamental knowledge on polystyrene microwave pyrolysis, without being limited to this material.

Polystyrene depolymerization kinetics by microwave pyrolysis was studied using a microwave thermogravimetric analyzer that was developed following recommendations based on thermal data collection from the Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC). A micro load cell measured small masses (0.3 g) with excellent precision (<5%), while for temperature measurements, a thermometer appropriate for a microwave environment and made from an infrared thermopile, was designed and built. To measure the reaction temperature and not the reactor wall temperature and its environment, two optical filters were added to the device. The isothermicity of the reaction was achieved with a mass of 3 g of microwave receptors (silicon carbide) and the heating rate was controlled by manually adjusting the microwave power. Once calibrated, the micro load cell and the infrared thermopile were able to collect quality data for polystyrene microwave pyrolysis kinetics development. The above characteristics make the microwave thermogravimetric analyzer the most precise and reliable analyzer of its kind in the literature. Applied to polystyrene in this thesis, it can be used with any pyrolysable material.

Using this new analyzer, kinetics parameters (activation energy, E , pre-exponential factor, $\ln(A)$, and reaction model, $f(\alpha)$) were determined following the ICTAC recommendations on thermal data analysis. First of all, experiments using three different linear heating rates were carried out: 24.5, 38.5 et 49.5 °C min⁻¹. Secondly, to estimate the kinetics parameters, a model fitting method was applied to the experimental data over conversions of 0.05 to 0.95. Many reaction models were compared and two statistical tests were used to determine the correct one: the coefficient of determination (R^2) and the residual sum of squares (RSS). Applied to the experimental and predicted data, the tests made it possible to estimate an activation energy E of 45 kJ mol⁻¹, a pre-exponential factor $\ln(A)$ of 3.6 and a random scission reaction model with the function $f(\alpha) = 2(\alpha^{1/2} - \alpha)$. When compared to conventional pyrolysis, they both had the same reaction model, but their activation energies were quite different: 45 kJ mol⁻¹ for microwave pyrolysis and 200 kJ mol⁻¹ for conventional pyrolysis. The difference was major and raised many questions, mainly on the real impact of microwaves on pyrolysis.

To answer the above questions, polystyrene dielectric properties (dielectric constant, ϵ' , dielectric loss factor, ϵ'' , and dielectric loss tangent, $\tan \delta$) were measured over the pyrolysis

temperatures. In the first hypothesis, polystyrene intermediates and/or its products formed during pyrolysis interacted with microwaves and participated in the reaction. The small values of their dielectric properties, however, could not justify the decrease in activation energy between microwave and conventional pyrolysis. Based on the second hypothesis, the reaction temperature was not the same as the one measured during the experiments, but was actually much higher. By fixing the E/T ratio in the Arrhenius equation and considering that the only real activation energy was the conventional one, temperatures as high as 3000 °C could be reached. Experiments carried out on the industrial microwave pyrolysis unit of Pyrowave Inc. confirmed this hypothesis. The key observation was the following: under certain conditions of microwave power and receptor area, microwave pyrolysis results were the same as those from conventional pyrolysis, although at a reaction temperature 100 °C lower. This could only be the result of identical reaction temperatures. A simple energy balance on a microwave receptor particle showed that its surface temperature could be very different from the bulk temperature. Being a good thermal insulator, but a bad dielectric material, melted polystyrene around the receptor particle let the microwaves pass through, but did not allow the energy to escape. The consequence was an increase in the reaction temperature and, as a result, an increase of the reaction rate. Depending on the pyrolysis conditions, the reaction rate could increase up to 10 orders of magnitude. The thermogravimetric analysis, the kinetics development and the industrial experiments proved that the effects of microwaves on polystyrene pyrolysis were exclusively thermal and not athermal.

In conclusion, a current issue for industries concerning polystyrene microwave pyrolysis was studied: the presence of contaminants in the waste stream, more specifically of paper. Celulose fiber was chosen as a model material. Even though microwave pyrolysis can support some contaminants in the feed, the quantity and the quality of its products may be affected. To quantify it, polystyrene and cellulose copyrolysis was performed with mass ratios of polystyrene : cellulose going from 100 : 0 to 50 : 50. Results showed a synergy between the two materials. First of all, a significant reduction in oil production passing from a mass fraction of 58.9 % when polystyrene was pyrolysed alone to 30.2 % for a 50 : 50 copyrolysis. Secondly, cellulose had a direct impact on the quality of the oil by changing its composition, mainly styrene and ethylbenzene. The mass fraction of styrene in the oil decreased from 60.3 % for polystyrene pyrolysis alone to 43.1 % for a 50 : 50 copyrolysis, while ethylbenzene increased from 0.32 % to 7.25 % under the same conditions. The hydrogen coming from the cellulose pyrolysis was responsible for the hydrogenation of styrene into ethylbenzene. Finally, the increase or decrease in certain dimer and trimer productions, like 1-Phenyltetralin, 1,4-Diphenyl-2-butene and 1,3-Diphenyl-1-butene, demonstrated that there was some competition for the hydrogenated styrene.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
CITATION	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES	xii
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES FIGURES	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xviii
LISTE DES ANNEXES	xx
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION	 1
1.1 Contexte	1
1.1.1 Les plastiques	1
1.1.2 Le polystyrène	2
1.2 Objectif principal de la thèse	5
 CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE GÉNÉRALE	 6
2.1 Pyrolyse	6
2.2 Pyrolyse conventionnelle du polystyrène	7
2.3 Pyrolyse micro-onde assistée	14
2.3.1 Micro-ondes	15
2.3.2 Chauffage par micro-onde	16
2.4 Pyrolyse micro-onde assistée du polystyrène	21
2.5 Question et objectifs spécifiques de la thèse	24
2.5.1 Question	24
2.5.2 Objectifs spécifiques	24

2.6 Plan de la thèse	24	
 CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT D'UN ANALYSEUR THERMOGRAVIMÉTRIQUE MICRO-ONDE		26
3.1 Mise en contexte	26	
3.2 Revue de littérature	26	
3.2.1 Recommandations du ICTAC <i>Kinetics Committee</i> pour la collecte de données	27	
3.2.2 Analyseurs thermogravimétriques micro-ondes dans la littérature	29	
3.3 Matériel et méthodes	32	
3.3.1 Matériel	32	
3.3.2 Méthodes	34	
3.4 Résultats et discussions	34	
3.4.1 Analyseur thermogravimétrique micro-onde	34	
3.4.2 Validation de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde	36	
3.4.3 Application de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde	42	
3.5 Conclusion	43	
 CHAPITRE 4 DÉVELOPPEMENT CINÉTIQUE DE LA PYROLYSE MICRO-ONDE DU POLYSTYRÈNE		45
4.1 Mise en contexte	45	
4.2 Revue de littérature	45	
4.2.1 Recommandations du ICTAC <i>Kinetics Committee</i> pour l'analyse de données	45	
4.2.2 Développement cinétique	46	
4.2.3 Méthodes d'estimation des paramètres cinétiques	48	
4.2.4 Développement cinétique de la pyrolyse micro-onde dans la littérature	50	
4.3 Matériel et méthodes	50	
4.3.1 Matériel	50	
4.3.2 Méthodes	51	
4.4 Résultats et discussions	53	
4.5 Conclusion	56	
 CHAPITRE 5 AVANTAGE DE L'UTILISATION DES MICRO-ONDES DANS LA PY- ROLYSE DU POLYSTYRÈNE		57
5.1 Mise en contexte	57	
5.2 Revue de littérature	57	

5.2.1	Avantages des micro-ondes dans d'autres domaines	59
5.2.2	Effets thermiques versus effets micro-ondes/athermiques	60
5.3	Matériel et méthodes	61
5.3.1	Matériel	61
5.3.2	Méthodes	61
5.4	Résultats et discussions	62
5.4.1	Température micro-onde versus conventionnelle	68
5.4.2	Pyrowave	69
5.5	Conclusion	76
 CHAPITRE 6 EFFETS DE LA CONTAMINATION PAR LE PAPIER SUR LA PY- ROLYSE MICRO-ONDE DU POLYSTYRÈNE		78
6.1	Mise en contexte	78
6.2	Revue de littérature	78
6.3	Matériel et méthodes	81
6.3.1	Matériel	81
6.3.2	Méthodes	82
6.4	Résultats et discussions	86
6.5	Conclusion	96
 CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		97
7.1	Conclusion générale	97
7.2	Travaux futurs	99
 RÉFÉRENCES		101
 ANNEXES		117

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Classification des différents plastiques et leurs utilisations	1
Tableau 1.2	Produits majoritaires de la pyrolyse du polystyrène	5
Tableau 2.1	Caractéristiques des différents types de pyrolyse	7
Tableau 2.2	Pyrolyse conventionnelle du polystyrène dans la littérature	9
Tableau 2.3	Effets qualitatifs de l'augmentation de certaines conditions opératoires sur la distribution des produits et des composés chimiques principaux	13
Tableau 2.4	Mécanismes de polarisation	17
Tableau 2.5	Types d'interactions des micro-ondes avec les matériaux	18
Tableau 2.6	Propriétés diélectriques et distance de pénétration de différents matériaux à 2.45 GHz	20
Tableau 2.7	Pyrolyse micro-onde du polystyrène dans la littérature	22
Tableau 3.1	Sommaire des différents analyseurs TG micro-ondes disponibles dans la littérature	29
Tableau 3.2	Caractéristiques problématiques des analyseurs TG micro-onde de la littérature et commentaires	33
Tableau 3.3	Analyse élémentaire et immédiate du polystyrène	34
Tableau 4.1	Modèles de réaction	48
Tableau 4.2	Méthodes pour déterminer les paramètres cinétiques	49
Tableau 4.3	Méthodes d'estimation des paramètres cinétiques de pyrolyse micro-onde de la littérature et commentaires	51
Tableau 4.4	Modèles de réaction, énergies d'activation et facteurs préexponentiels potentiels pour modéliser la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde	53
Tableau 5.1	Sommaire des résultats cinétiques de la pyrolyse micro-onde par rapport à la pyrolyse conventionnelle dans la littérature	58
Tableau 5.2	Observations tirées des expériences menées dans l'unité industrielle de pyrolyse micro-onde de Pyrowave	70
Tableau 6.1	Copyrolyse de la biomasse et du polystyrène dans la littérature	80
Tableau 6.2	Analyses élémentaires et immédiates du polystyrène et de la cellulose	82
Tableau 6.3	Résultats de la copyrolyse du polystyrène et de la cellulose	86
Tableau 6.4	Composés chimiques identifiés dans les huiles de copyrolyse micro-onde du polystyrène et de la cellulose	87

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Polymérisation du polystyrène à partir de monomères de styrène	3
Figure 1.2	Différentes classes de recyclage du polystyrène	4
Figure 2.1	Exemple de la pyrolyse d'une molécule quelconque	6
Figure 2.2	Nombre de publications sur la pyrolyse micro-onde en fonction des années	14
Figure 2.3	Schématisation d'une onde électromagnétique	15
Figure 2.4	Spectre électromagnétique	15
Figure 2.5	Méthode de chauffage conventionnel versus micro-onde	17
Figure 3.1	Schéma de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde développé dans cette thèse	35
Figure 3.2	Loi de Planck de l'émission énergétique des corps noirs dans la plage de détection de la thermopile infrarouge	37
Figure 3.3	Courbe de calibration de la thermopile	38
Figure 3.4	Comparaison entre la température de la thermopile et la température d'un thermocouple	39
Figure 3.5	Analyse thermogravimétrique conventionnelle du polystyrène pour différentes tailles de particules avec un taux de chauffe de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. .	40
Figure 3.6	Simulation COMSOL sur une particule de polystyrène de $500\text{ }\mu\text{m}$ avec un taux de chauffe de $100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	41
Figure 3.7	Différents taux de chauffe de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde	42
Figure 3.8	Profil de perte de masse et de température d'une expérience thermogravimétrique micro-onde	43
Figure 4.1	Conversion en fonction de la température pour les données expérimentales et les données prédictives par le modèle cinétique	54
Figure 4.2	Exemple de la voie de décomposition du polystyrène par pyrolyse . .	55
Figure 5.1	Voie réactionnelle simplifiée de la pyrolyse du polystyrène	63
Figure 5.2	Propriétés diélectriques du polystyrène durant la pyrolyse	65
Figure 5.3	Constantes diélectriques du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse	66
Figure 5.4	Facteurs de pertes diélectriques du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse	66
Figure 5.5	Facteurs de dissipation du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse	67

Figure 5.6	Profil de température hypothétique dans le cas où l'énergie d'activation de la pyrolyse micro-onde du polystyrène est la même que celle de sa pyrolyse conventionnelle	69
Figure 5.7	Schématisation du chauffage des particules de SiC par les micro-ondes à l'intérieur du réacteur	71
Figure 5.8	Schématisation d'une particule de SiC entourée d'une couche de polystyrène fondu	72
Figure 5.9	Température de la surface des particules de SiC ($T_{surface}^*$) en fonction du ratio $Q_{micro-ondes} / Q_{base}$	74
Figure 5.10	Ratio de la vitesse de réaction r_i / r_{base} en fonction de $T_{surface}$ et du ratio $Q_{micro-ondes} / Q_{base}$	75
Figure 6.1	Schéma du montage expérimental de pyrolyse micro-onde utilisé pour l'étude de la contamination du papier sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène	83
Figure 6.2	Exemple de chromatogramme de l'huile produite par la copyrolyse du polystyrène et de la cellulose	88
Figure 6.3	Fraction massique (%) du styrène et de l'éthylbenzène selon les différents ratios polystyrène : cellulose	89
Figure 6.4	Rendement des différents composés en $\text{g g}_{polystyrène}^{-1}$ en fonction du ratio polystyrène : cellulose	91
Figure 6.5	Voie réactionnelle simplifiée de la pyrolyse du polystyrène	92
Figure 6.6	Mécanisme d'hydrogénéation en phase gazeuse du styrène en éthylbenzène	93
Figure 6.7	Mécanismes proposés pour les changements de composition chimique des huiles de copyrolyse	94

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

SIGLES

\vec{E}	Champ électrique
ϵ^*	Permittivité complexe
ϵ'	Constante diélectrique
ϵ''	Facteur de pertes diélectriques
$\tan \delta$	Facteur de dissipation
μ^*	Perméabilité complexe
d	Distance de pénétration
f	Fréquence
μ_0	Constante magnétique
μ'	Perméabilité magnétique
ϵ_0	Permittivité du vide
b	Valeur de la thermopile à la température ambiante
α	Conversion
t	Temps
$k(T)$	Constante de vitesse de réaction
$f(\alpha)$	Modèle de réaction
A	Facteur préexponentiel
E	Énergie d'activation
R	Constante des gaz parfaits
T	Température
m_0	Masse initiale
$m(t)$	Masse à un temps t
m_∞	Masse restante à la fin de la pyrolyse
y_{exp}	Données expérimentales
$y_{préd}$	Données prédites
\bar{y}	Moyenne des données expérimentales observées
Q	Énergie thermique
h	Coefficient de transfert thermique
A	Surface
r	Vitesse de réaction

ABRÉVIATIONS

ICTAC	International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry
TG	Thermogravimétrique
R ²	Coefficient de détermination
RSS	Somme des carrés des résidus
PS	Polystyrène
GC	Chromatographe en phase gazeuse
MS	Spectromètre de masse
FID	Détecteur à ionisation de flamme
TCD	Détecteur à conductivité thermique
IS	Étalon interne
RF	Facteur de réponse
RRF	Facteur de réponse relatif

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	AVENUES « EXOTIQUES » POSSIBLES POUR LE POLYSTYRÈNE ET SES PRODUITS DE PYROLYSE	117
----------	----------------------------------------------------------------------------------------------	-----

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Les plastiques sont omniprésents dans nos vies, et pour cause ! Que l'on regarde à gauche, à droite, en haut ou en bas, il est facile de les repérer. Que ce soit dans un stylo, un cellulaire, un ordinateur, une table ou une chaise, on réalise rapidement qu'il serait difficile d'imaginer le monde dans lequel nous vivons sans eux.

1.1 Contexte

1.1.1 Les plastiques

Les plastiques se retrouvent sous différentes compositions et sont utilisés dans une vaste gamme d'applications. Ils peuvent être classés dans 7 catégories distinctes différencierées par un code de résine (Tableau 1.1) (ACC, s.d.; ASTM-D7611/D7611M-13^{e1}, 2013).

Tableau 1.1 Classification des différents plastiques et leurs utilisations

Code de résine	Nom	Utilisation
 PET	Polyéthylène Téréphthalate	- Bouteilles (eau, jus, boisson gazéifiée et énergisante, etc.) - Contenants alimentaires (beurre d'arachide, confiture, etc.) - Textile, tapis, films, etc.
 HDPE	Polyéthylène haute densité	- Bouteilles (lait, cosmétiques, shampoing, détergent, etc.) - Sacs (épicerie, céréales, etc.)
 PVC	Polychlorure de vinyle	- Sacs de literie - Tuyaux, cadres de fenêtre, etc.
 LDPE	Polyéthylène basse densité	- Sacs (poubelle, pain, aliments congelés, aliments frais, etc.) - Jouets - Bouteilles à presser (miel, moutarde)
 PP	Polypropylène	- Contenants (yaourt, margarine, sirop, ketchup, etc.) - Bouteilles de médicament - Bouchons de bouteille
 PS	Polystyrène	- Service alimentaire (assiette, plateau, pot de yaourt, etc.) - Protection pour transport - Boîtes à CD, bouteilles d'aspirine, etc.
 OTHER	Autres plastiques : acryliques, nylon, polycarbonate, poly-lactique, multicouche, etc.	- Bouteilles, bois en plastique, lunettes de sécurité, etc.

Depuis le début de la production à grande échelle jusqu'au moment d'écrire cette thèse, la production globale de plastique vierge s'élève à environ 8300 millions de tonnes métriques (Mt) (Geyer *et al.*, 2017). Plus concrètement, la production mondiale de plastique en 2015 était de 322 Mt alors que 26 ans plus tôt, en 1989, cette production s'élevait à seulement 100 Mt (Statista, 2016). Depuis la fin de la Deuxième Guerre mondiale, la demande pour les matières plastiques s'accroît d'année en année. En effet, de 1950 à 2012, l'augmentation de la production de plastique se moyenne à une fraction massique de 8.7 % par année (Gourmelon, 2015). De nos jours, les plastiques sont tellement omniprésents qu'un indicateur géographique de l'Anthropocène utilisant les composantes laissées par ceux-ci dans les strates a été proposé (Zalasiewicz *et al.*, 2016). Cet indicateur fait état d'un problème majeur concernant les matières plastiques : la génération d'une grande quantité de déchets. En 2015, des 6300 Mt de déchets plastiques générées globalement depuis le début de la production à grande échelle de plastique, une fraction massique d'environ 9 % a été recyclée, 12 % incinérée et 79 % jetée dans les sites d'enfouissement ou dans l'environnement (Geyer *et al.*, 2017). Ces déchets plastiques peuvent être très envahissants et surtout, ils sont néfastes pour l'écologie et la santé humaine lorsque disposés de façon inadéquate (SEP, 2011). En effet, les déchets plastiques sont ubiquistes, autant sur la terre ferme que dans l'eau. En 2014, ils constituaient une fraction massique d'environ 18 % des déchets municipaux enfouis aux États-Unis pour un total de 24.5 Mt (USEPA, 2016). Il y aurait également quelques trillions de particules de plastique à la surface des océans, et ce chiffre pourrait continuer d'augmenter jusqu'à un ordre de grandeur d'ici 2025 (Rochman, 2016).

1.1.2 Le polystyrène

Parmi ces catégories de plastiques, une est particulièrement envahissante et difficile à recycler : le polystyrène (code de résine 6 - Tableau 1.1). Le polystyrène est un polymère thermoplastique synthétisé à partir de la polymérisation de monomères de styrène (Figure 1.1). Il est très versatile puisqu'il peut être utilisé sous forme rigide ou expansée (mousse). Il est aussi peu dispendieux à produire, très léger et possède d'excellentes propriétés (p. ex. barrière à l'humidité, clarté optique, faible conductivité thermique et isolant sous sa forme expansée (ACC, s.d.)).

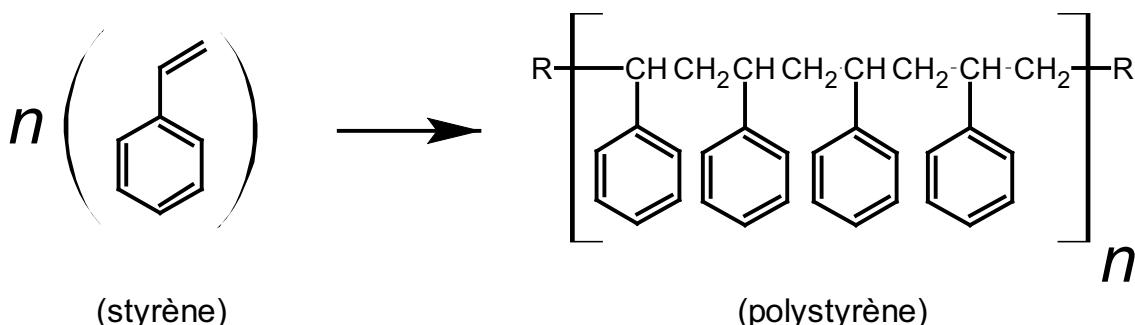


Figure 1.1 Polymérisation du polystyrène à partir de monomères de styrène

En 2010, la demande mondiale pour le polystyrène était de 15 Mt, une augmentation de 15 % par rapport à 2000 (Plastemart, 2013). Pour 2020, les prévisions sont de 23.5 Mt, une augmentation cette fois-ci de 36 % par rapport à 2010 (MR, 2012). Cette augmentation de la demande pour le polystyrène crée inévitablement des déchets. Issu de ressources pétrolières, ce plastique n'est pas dégradable et contamine les sols et l'air lorsqu'il se retrouve dans les sites d'enfouissement (Maharana *et al.*, 2007). Aux États-Unis, 2.3 Mt de déchets de polystyrène ont été générées en 2013 et seulement une fraction massique de 1.3 % a été récupérée (USEPA, 2015). La situation est cependant bien meilleure au Canada. Effectivement, 70 % des Canadiens ont accès à la collecte sélective de récupération du polystyrène rigide (RQ, 2016). Malheureusement, seulement 18 % de la population du Québec a accès à ce type de service contre 93 % en Ontario et 100 % en Nouvelle-Écosse (RQ, 2016). En fait, le Québec se retrouve bon dernier des provinces canadiennes quant à l'accès au recyclage du polystyrène rigide. Pour ce qui est de l'accès au recyclage du polystyrène expansé, le Québec fait un peu mieux avec 36 % de la population, mais il est loin des 100 % des habitants de la Colombie-Britannique (RQ, 2016). Au Québec, des 22 kt de polystyrène générées en 2012-2013, seulement une fraction massique de 20 % a été récupérée alors que le reste a pris le chemin du site d'enfouissement (ÉEQ-RQ, 2015a). La principale raison pour ce faible taux de récupération est l'incapacité de traiter le polystyrène de façon à ce qu'il puisse être réintroduit dans des applications vierges telles que les emballages alimentaires et d'autres biens de consommation (USFDA, 2006). À cela s'ajoutent d'autres facteurs tels que les couts élevés associés à son transport dus à sa faible masse volumique, les couts de tri, sa contamination avec des matières organiques et sa faible valeur de revente (CTTÉI, 2008).

Certaines initiatives sont toutefois en développement au Québec afin d'augmenter le taux de récupération et de recyclage du polystyrène (RQ, 2016). Beaucoup de ces initiatives font partie d'un type de recyclage dit mécanique, aussi appelé recyclage primaire ou secondaire (Figure 1.2) (Hopewell *et al.*, 2009). Le recyclage mécanique inclut le lavage, le séchage,

la compression, la fonte et/ou le moulage du polystyrène (Maharana *et al.*, 2007). Il n'y a donc aucun changement chimique du polystyrène et le polystyrène recyclé ainsi produit ne peut être réutilisé dans des applications alimentaires. De plus, le polystyrène utilisé dans ce type de recyclage ne doit pas être contaminé (matières organiques, poussières, autres plastiques, etc.) (Al-Salem *et al.*, 2009; Patni *et al.*, 2013). Il est alors clair que les initiatives de recyclage primaire ou secondaire ne sont pas suffisantes pour contrer le problème des déchets de polystyrène. Le recours à d'autres méthodes s'impose donc.

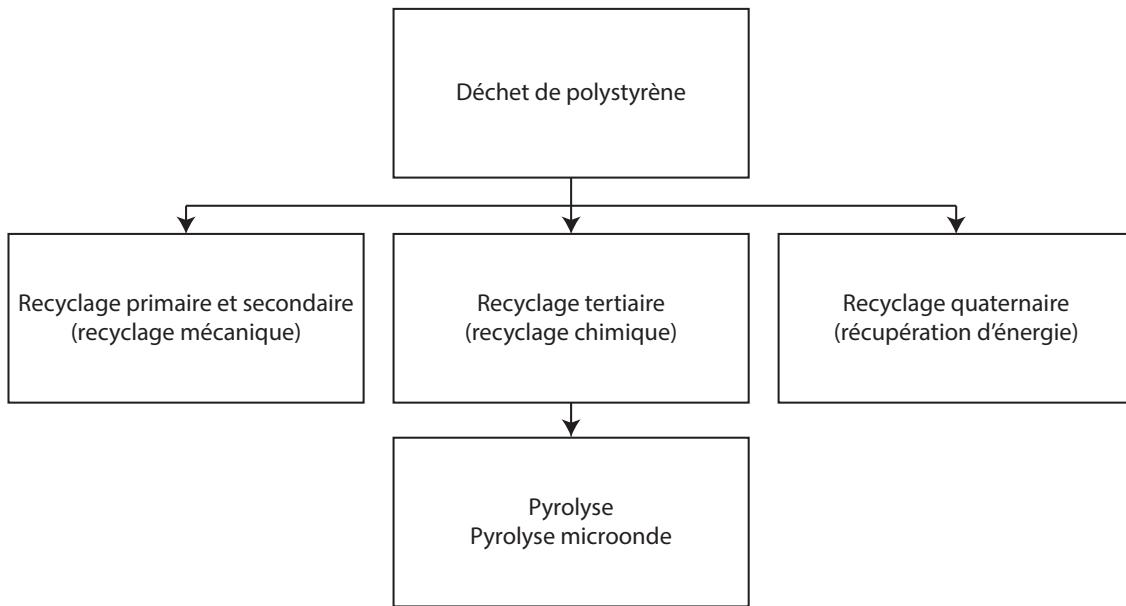


Figure 1.2 Différentes classes de recyclage du polystyrène

Un autre type de recyclage, le recyclage quaternaire, est principalement utilisé pour la récupération d'énergie (Figure 1.2) (Hopewell *et al.*, 2009). L'incinération pour produire de l'énergie est l'une des techniques de recyclage quaternaire. Par contre, lorsque l'incinération du polystyrène n'est pas adéquatement contrôlée, des substances dangereuses sont libérées dans l'atmosphère (Kajiwara *et al.*, 2017). Dans le cas du polystyrène, cette technique de recyclage est plus ou moins intéressante.

Un dernier type de recyclage est le recyclage tertiaire, aussi appelé recyclage chimique (Figure 1.2) (Hopewell *et al.*, 2009). Parmi les techniques de recyclage tertiaire, la pyrolyse se taille une place comme étant une technologie de recyclage du polystyrène prometteuse (Geyer *et al.*, 2017). Contrairement aux méthodes de recyclage primaire et secondaire, la pyrolyse permet l'utilisation de matières premières contaminées, ce qui est très avantageux dans le cas du polystyrène (Doucet *et al.*, 2013). La pyrolyse permet de briser aléatoirement les longues

chaines de polystyrène (dépolymérisation) en trois produits : un résidu solide, un liquide et un gaz. Chacun de ces produits peut être utilisé comme source d'énergie. Bien que la phase liquide puisse être une source potentielle d'énergie, elle est composée majoritairement de molécules aromatiques simples (monomères) à hautes valeurs ajoutées telles que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le styrène et l' α -méthylstyrène (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 Produits majoritaires de la pyrolyse du polystyrène

Benzène	Toluène	Éthylbenzène	Styrène	α -méthylstyrène

La production de ces composés à hautes valeurs ajoutées, plus particulièrement le styrène, est intéressante d'un point de vue industriel. En effet, le styrène fait partie des 10 principaux produits chimiques de base (Irún *et al.*, 2013). C'est donc dans cette optique de production de monomères à hautes valeurs ajoutées que la pyrolyse, plus spécifiquement la pyrolyse micro-onde, sera étudiée dans cette thèse.

1.2 Objectif principal de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est donc d'expliquer et de quantifier les phénomènes impliqués durant la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde et d'en optimiser les conditions opératoires.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE GÉNÉRALE

Ce chapitre se veut un survol général de la littérature. La pyrolyse au sens large sera expliquée. Ensuite, l'application de la pyrolyse conventionnelle et micro-onde dans le recyclage du polystyrène sera présentée. La théorie du chauffage micro-onde sera également présentée afin de mieux comprendre les mécanismes derrière son utilisation conjointe avec la pyrolyse. Finalement, à la lumière de cette revue de littérature, la question de recherche ainsi que les objectifs spécifiques de la thèse seront formulés. Des revues de littérature plus spécifiques à chacun de ces objectifs seront présentées dans les Chapitres 3 à 6.

2.1 Pyrolyse

La pyrolyse fait partie de la famille des méthodes de conversion thermochimique au même titre que la combustion et de la gazéification. Contrairement à ces deux dernières techniques, la pyrolyse est réalisée en absence complète d'oxygène, permettant ainsi le craquage thermique de la matière en différents produits (Figure 2.1) :

- Solide : résidus carbonés, métaux, etc. ;
- Liquide : hydrocarbures linéaires ou cycliques, cires, tar/goudron, acides, eau, etc. ;
- Gaz : CO_2 , H_2O , CO, C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , etc.

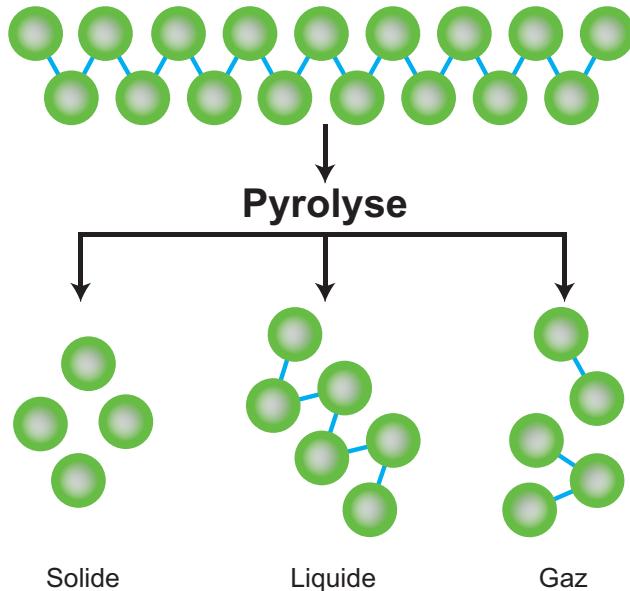


Figure 2.1 Exemple de la pyrolyse d'une molécule quelconque

La proportion des différents produits de la pyrolyse dépend de plusieurs facteurs tels que le temps de résidence des gaz, le taux de chauffe et la température de pyrolyse. Selon l'objectif, la pyrolyse peut être utilisée aussi bien pour produire des combustibles (Kunwar *et al.*, 2016) que des produits chimiques à hautes valeurs ajoutées (Attia *et al.*, 2016). Le Tableau 2.1 classe les différents types de pyrolyse en fonction de leurs caractéristiques (Basu, 2010).

Tableau 2.1 Caractéristiques des différents types de pyrolyse

Type de pyrolyse	Temps de résidence	Taux de chauffe	Température de pyrolyse (°C)	Produits principaux
Carbonisation	Jours	Très lent	400	Charbon de bois
Conventionnel	5 à 30 min	Lent	600	Noir de carbone, huile, gaz
Rapide	< 2 s	Très rapide	~ 500	Huile
Flash	< 1 s	Rapide	< 650	Huile, produits chimiques, gaz
Ultra rapide	< 0.5 s	Très rapide	~ 1000	Produits chimiques, gaz
Sous-vide	2 à 30 s	Moyenne	400	Huile
Hydropyrolyse	< 10 s	Rapide	< 500	Huile
Méthanopyrolyse	< 10 s	Rapide	> 700	Produits chimiques

La littérature s'est beaucoup intéressée à la pyrolyse de la biomasse (Bridgwater, 2012; Părpăriță *et al.*, 2014; Tripathi *et al.*, 2016). Pour ce qui est des plastiques, ce sont ceux de consommation quotidienne (codes 1 à 6, Tableau 1.1) qui ont reçu la plus grande attention. Néanmoins, certains auteurs se sont penchés sur la pyrolyse de déchets plastiques moins traditionnels tels que des circuits imprimés (Atasever *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015), des déchets médicaux (Dash *et al.*, 2015; Deng *et al.*, 2014), des polymères renforcés avec fibres de verre (Kim *et al.*, 2015; Kim et Dembsey, 2015), des pneus usés (Lanteigne *et al.*, 2013), etc. Toutefois, cette thèse se penche plus spécifiquement sur les déchets de polystyrène.

2.2 Pyrolyse conventionnelle du polystyrène

Les problèmes reliés au recyclage du polystyrène en ont fait un plastique de choix pour les chercheurs depuis les 20 dernières années. Alors que plusieurs auteurs ont étudié le polystyrène sous sa forme pure (Tableau 2.2), d'autres se sont plutôt intéressés aux mélanges de polystyrène avec d'autres polymères. En effet, la grande sélectivité de la pyrolyse du polystyrène pour la production de composés aromatiques (Artetxe *et al.*, 2015), couplée au faible rendement en composés aromatiques de la pyrolyse d'autres sources de plastiques (polypropylène, polyéthylène, polychlorure de vinyle) (Pinto *et al.*, 1999; Russell *et al.*, 2012), fait du polystyrène un polymère de copyrolyse de choix (Grause *et al.*, 2011; Kaminsky et Kim,

1999; Miskolczi *et al.*, 2006; Miskolczi et Nagy, 2012; Siddiqui et Redhwi, 2009).

Plusieurs types de réacteurs ont été utilisés pour la pyrolyse conventionnelle du polystyrène : lit fluidisé, lit fixe, réacteur agité ou non, discontinu (*batch*), semi-discontinu (*semi-batch*), continu, etc. (Tableau 2.2). Malgré l'utilisation de plusieurs types de réacteurs (Tableau 2.2 et Bridgwater (2012)), aucune étude concernant leurs effets spécifiques sur la distribution des produits n'a été recensée. Cependant, tous s'entendent pour dire que la configuration du réacteur joue un rôle important sur la pyrolyse sans qu'il y ait nécessairement de consensus sur sa configuration optimale (Bridgwater, 2012).

Une vaste gamme de conditions opératoires ont également été étudiées : température, pression, temps de réaction, débit de gaz de purge, taux de chauffe, vitesse d'agitation, etc. (Tableau 2.2). Parmi ces conditions, la vitesse d'agitation est la seule qui ne semble pas avoir d'effets significatifs sur les produits de la pyrolyse du polystyrène (Kim *et al.*, 1999). Dans le but de déterminer l'influence de la vitesse d'agitation du réacteur sur son profil de température, les auteurs ont procédé à des essais avec des vitesses d'agitation allant de 80 à 500 rpm. Ils sont arrivés à la conclusion que ce paramètre n'avait aucun effet significatif sur le profil de température et que, peu importe la vitesse, la réaction était isotherme. Dans un procédé industriel, l'agitation du réacteur durant la pyrolyse permettrait malgré tout de garder un environnement isotherme et ainsi de mieux contrôler la pyrolyse et la qualité des produits formés. Parmi les autres conditions opératoires, certaines permettent une plus grande sélectivité du styrène (Achilias *et al.*, 2007; Mo *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2003; Scott *et al.*, 1990; Zhang *et al.*, 1995), alors que d'autres favorisent la production d'autres composés aromatiques simples comme le toluène, l'éthylbenzène, l' α -méthylstyrène, le cumène, etc. (Carniti *et al.*, 1991; Onwudili *et al.*, 2009; Wong et Broadbelt, 2001).

De plus, la taille des particules de polystyrène ne semble pas jouer un rôle déterminant dans la pyrolyse de celui-ci (Karaduman *et al.*, 2001). Les auteurs ont montré qu'elle n'avait pratiquement aucune influence sur la proportion de solide, de liquide et de gaz produits. En effet, les tailles de polystyrène utilisées dans cette étude (< 75, 75-150, 150-212 et 212-300 μm) modifient le rendement des produits d'environ seulement 5 %. Dans ce contexte, l'effet de la taille des particules sur la composition des huiles, notamment sur le rendement du styrène, serait une information plus intéressante à étudier. Il est important de noter que des problèmes pourraient survenir lorsqu'elles deviennent trop grosses. Dans ce cas, la résistance au transfert de chaleur pourrait créer plusieurs zones de températures différentes, rendant ainsi difficile le contrôle de la pyrolyse et de la qualité des produits.

Tableau 2.2 Pyrolyse conventionnelle du polystyrène dans la littérature

Matière première	Réacteur utilisé	Conditions d'opérations	Rendement des produits (fraction massique, %)	Produits principaux (fraction massique du liquide, %)	Référence
Déchet de polystyrène commercial ($\overline{M}_n=100\ 000$)	<i>Pyroprobe 190 filament pyrolyser</i>	T : 500-975 °C Temps de réaction : 20 s	Solide : ND Liquide : ND Gaz : ND	Styrène : 66.8-78.7 Toluène : 0.7-2.1 Éthylbenzène : trace-0.6 α -méthylstyrène : 0.2-1.1	Bouster <i>et al.</i> (1989)
Polystyrène (< 0.5 mm)	<i>Bench-scale fluidized-bed (sand)</i>	T : 532-708 °C P : atmosphérique Débit de PS : 30-60 g h ⁻¹ Gaz de purge : N ₂	Solide : 0-1.5 Liquide : 82.9-88.5 Gaz : 11.5-15.2	Styrène : 72.3-76.2 Autres aromatiques : 7.7-12.3	Scott <i>et al.</i> (1990)
Polystyrène (EDISTIR 1280)	<i>Sealed tube under vacuum</i>	T : 360-420 °C P : 5 Pa Temps de réaction : 10-460 min	Solide : ND Liquide : ND Gaz : ND	Styrène : 0.2-13.5 Toluène : 15.6-43.8 Éthylbenzène : 13.3-41.2	Carniti <i>et al.</i> (1991)
Polystyrène (HH-30)	<i>Flow reactor</i>	T : 350 °C P : atmosphérique Temps de réaction : 3 h Gaz de purge : N ₂	Solide : 16.1 Liquide : 80.1 Gaz : 3.8	Styrène : 70.0 Toluène : 5.1 Éthylbenzène : 2.4 α -méthylstyrène : 8.6	Zhang <i>et al.</i> (1995)
Polystyrène	<i>Fixed-bed batch reactor</i>	T : 700 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂ (200 mL min ⁻¹)	Solide : 3.5 Liquide : 83.8 Gaz : 3.4	ND	Williams et Williams (1997)
Déchet de polystyrène	<i>Hastelloy C276 autoclave</i>	T : 430 °C P : 3.5 MPa Temps de réaction : 20 min	Solide : ~3 Liquide : ~96 Gaz : ~1	Styrène : ND Toluène : ~27 %v/v Éthylbenzène : ~15 %v/v	Pinto <i>et al.</i> (1999)
Polystyrène (HF-2660)	<i>Batch stirred-tank reactor</i>	T : 370-400 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂ (400 mL min ⁻¹) Agitation : 80 rpm	Solide : 0 Liquide : 94.8-96.4 Gaz : 3.6-5.2	Styrène : 65.4 Toluène : 1.41-2.17 α -methylstyrène : 1.05-3.46	Kim <i>et al.</i> (1999)

Tableau 2.2 Pyrolyse conventionnelle du polystyrène dans la littérature (suite)

Matière première	Réacteur utilisé	Conditions d'opérations	Rendement des produits (fraction massique, %)	Produits principaux (fraction massique du liquide, %)	Référence
Polystyrène	<i>Fluidized-bed</i> <i>(Hamburg process)</i> <i>(quartz sand)</i>	T : 515 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂	Solide : <0.05 Liquide : 99.7 Gaz : 0.3	Styrène : 61.0 Toluène : 3.7 Éthylbenzène : 2.3 α-méthylstyrène : 4.8	Mertinkat <i>et al.</i> (1999)
Déchet de polystyrène	<i>Laboratory fluidized-bed</i> <i>(quartz sand)</i>	T : 450-700 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂	Solide : 0.5-7.5 Liquide : 90.2-97.6 Gaz : 0.04-3.54	Styrène : 60.7-78.7 Toluène : ~1-6	Liu <i>et al.</i> (2000)
Déchet de polystyrène	<i>Fixed-bed reactor</i> <i>(Gray-King)</i>	T : 600 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂	Solide : ND Liquide : 88 Gaz : ND	Styrène : 37 Toluène : ~13	Kiran <i>et al.</i> (2000)
Polystyrène (REPSOL)	<i>Batch reactor</i>	T : 375 °C P : atmosphérique Taux de chauffe : 25 °C min ⁻¹ Temps de réaction : 30 min	Solide : ND Liquide : ND Gaz : ND	Styrène : ~58 Toluène : ~1.5 Éthylbenzène : ~0.5	Serrano <i>et al.</i> (2000)
Déchet de mousse de polystyrène	<i>Under vacuum free-fall reactor</i>	T : 700-875 °C P : 10 kPa Gaz de purge : N ₂	Solide : ~22-82 Liquide : ~8-35 Gaz : ~7-45	Styrène : ~18-34 Toluène : ~2-18 Benzène : ~2-48	Karaduman <i>et al.</i> (2001)
Polystyrène (synthétisé par les auteurs)	<i>Batch reactor</i>	T : 350-420 °C Temps de réaction : 1-120 min	Conversion : 0-90	Styrène : ~3-72 Éthylbenzène : ~2-47 Toluène : ~2-19	Wong et Broadbelt (2001)
Déchet de polystyrène expansé	<i>Semi-batch reactor</i>	T : 350-480 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂ (30 mL min ⁻¹)	Solide : ND Liquide : 24.3-96.7 Gaz : ND	Styrène : 49.4-76.7 Toluène : 1.1-4.4 Éthylbenzène : 0.2-2.2 α-méthylstyrène : 0.7-5.4	Park <i>et al.</i> (2003)

Tableau 2.2 Pyrolyse conventionnelle du polystyrène dans la littérature (suite)

Matière première	Réacteur utilisé	Conditions d'opérations	Rendement des produits (fraction massique, %)	Produits principaux (fraction massique du liquide, %)	Référence
Déchet de polystyrène expansé	<i>Batch stirred tank reactor</i>	T : 375 °C Taux de chauffe : 10 °C min ⁻¹ Agitation : 200 rpm Gaz de purge : N ₂ (50 mL min ⁻¹)	Solide : 38.5 Liquide : 56.5 Gaz : 5.0	Styrène : 63.6 Toluène : 8.6 Éthylbenzène : 5.5 α-méthylstyrène : 12.0	Kim <i>et al.</i> (2003)
Déchet de polystyrène	<i>Swirling fluidized-bed</i>	T : 450 °C P : atmosphérique Temps de réaction : 30 min	Solide : ND Liquide : ~90 Gaz : ND	Styrène : 64.0 Éthylbenzène : 1.28 α-méthylstyrène : 5.2	Lee <i>et al.</i> (2003)
Polystyrène	<i>Fluidized-bed Hamburg process (sand)</i>	T : 520-580 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂	Solide : 0.1-0.6 Liquide : 89.5-99.8 Gaz : 0.1-9.9	Styrène : 64.9-76.8 Oligomères de styrène : 18.6	Kaminsky <i>et al.</i> (2004)
Déchet de polystyrène expansé	<i>Batch reactor</i>	T : 350-425 °C P : atmosphérique Gaz de purge : N ₂	Solide : 7.3-36.0 Liquide : 50.5-83.5 Gaz : 8.3-13.5	Styrène : 61.0-64.7 Toluène : 4.4-6.4 Éthylbenzène : 2.6-13.1 α-méthylstyrène : 6.0-13.1	Chumbhale <i>et al.</i> (2004)
Déchet de polystyrène	<i>SS tube</i>	T : 352-602 °C	Solide : ND Liquide : ND Gaz : ND	Styrène : 52-63 Toluène : ~6 Benzène : ~5	Demirbaş (2005)
Polystyrène modèle (Aldrich)			Solide : 5.7 Liquide : 91.8 Gaz : 2.5	Styrène : 63.9 Toluène : 2.0 α-méthylstyrène : 2.1	
Déchet de polystyrène expansé (verres)	<i>Bench scale fixed-bed reactor</i>	T : 510 °C Temps de réaction : 17 min Gaz de purge : N ₂	Solide : 3.5 Liquide : 90.5 Gaz : 6.0	Styrène : 53.3 Toluène : 5.6 α-méthylstyrène : 5.9	Achilias <i>et al.</i> (2007)
Déchet de polystyrène (contenants)			Solide : 18.6 Liquide : 77.8 Gaz : 3.6	Styrène : 70.0 Toluène : 2.5 α-méthylstyrène : 2.3	

Tableau 2.2 Pyrolyse conventionnelle du polystyrène dans la littérature (suite)

Matière première	Réacteur utilisé	Conditions d'opérations	Rendement des produits (fraction massique, %)	Produits principaux (fraction massique du liquide, %)	Référence
Polystyrène	ND	T : 400 °C P : atmosphérique Temps de réaction : 30 min Gaz de purge : N ₂ (15 mL min ⁻¹)	Solide : ND Liquide : 78.3 Gaz : ND	Styrène : 73.1	Xie <i>et al.</i> (2008)
Pellets de polystyrène	<i>Batch stirred pressurized autoclave</i>	T : 300-500 °C P : 0.31-1.60 MPa Temps de réaction : 1 h	Solide : 1.0-30.4 Liquide : 67-97 Gaz : x-2.5	Styrène : 0.39-1.09 Toluène : 8.7-28.4 Éthylbenzène : 9.5-36.6	Onwudili <i>et al.</i> (2009)
Polystyrène	ND	T : 370 °C P : 0.1 MPa Temps de réaction : 80 min	Solide : ND Liqide : 72.0 Gaz : ND	Styrène : 61.6	Jianfeng <i>et al.</i> (2010)
Déchet de polystyrène et de polystyrène expansé (1 :1)	<i>Semi-batch horizontal tube furnace</i>	T : 375-493 °C P : atmosphérique Taux de chauffe : 10-40 °C min ⁻¹ Gaz de purge : N ₂ (50-200 mL min ⁻¹)	Solide : ND Liquide : 56.4-86.9 Gaz : ND	Styrène : 66.4-75.3	Mo <i>et al.</i> (2014)
Pellets de polystyrène (Dow Chemical)	<i>Conical spouted bed reactor</i>	T : 450-600 °C Débit de PS : 1.5 g/ min Temps de réaction : 20 min Gaz de purge : N ₂ (24 L min ⁻¹)	Solide : ND Liquide : ND Gaz : ND	Styrène : 55.9-70.6 Toluène : 2.4-5.1 Éthylbenzène : 0.6-1.3 α-méthylstyrène : 2.0-4.6	Artetxe <i>et al.</i> (2015)

D'autres auteurs sont arrivés à la même conclusion quant à la taille des particules sur les produits de la pyrolyse (Darivakis *et al.*, 1990). Selon eux, le poids moléculaire du polystyrène serait plutôt le paramètre qui joue un rôle sur les rendements des produits. En augmentant de 2100 à 850 000 Da, la perte de masse a augmenté d'une fraction massique de 82 à 98 % et la production de liquide a diminué d'une fraction massique de 22 à 12 %.

Le Tableau 2.3 présente une récapitulation qualitative de la littérature sur les effets de l'augmentation de certaines conditions opératoires sur les produits de la pyrolyse et sur la distribution des principaux composés présents dans la phase liquide.

Tableau 2.3 Effets qualitatifs de l'augmentation de certaines conditions opératoires sur la distribution des produits et des composés chimiques principaux

Condition	Liquide	Gaz	Styrène	Éthylbenzène	$\alpha\text{-ms}^*$	Référence
Température	↓	↑	↓	-	-	Scott <i>et al.</i> (1990)
	-	-	↓	↑	↓	Carniti <i>et al.</i> (1991)
	↑	-	↑	-	-	Simard <i>et al.</i> (1995)
	↓	↑	↑	↓	↓	Kim <i>et al.</i> (1999)
	↓	↑	optimum**	↑	↑	Liu <i>et al.</i> (2000)
	optimum	↑	optimum	-	-	Karaduman <i>et al.</i> (2001)
	↑	-	↓	↓	↓	Park <i>et al.</i> (2003)
	↑	↓	↑	↓	↓	Chumbhale <i>et al.</i> (2004)
	-	-	optimum	stable***	-	Demirbaş (2005)
Pression	↓	-	↓	↑	↓	Onwudili <i>et al.</i> (2009)
	-	-	↑	-	-	Mo <i>et al.</i> (2014)
	-	-	optimum	-	-	Mo <i>et al.</i> (2014)
Temps de réaction	-	-	↓	↑	↓	Carniti <i>et al.</i> (1991)
	↑	-	↓	-	-	Simard <i>et al.</i> (1995)
	-	-	↓	↑	-	Onwudili <i>et al.</i> (2009)

* α -méthylstyrène

** Atteint un maximum à une certaine condition

*** N'a pas d'effet significatif

À première vue, il ne semble pas y avoir de tendances claires entre les différentes conclusions. En regardant la section température, aucune déduction logique ne peut en être tirée. Tantôt le liquide augmente, tantôt il diminue. Tantôt le styrène augmente, tantôt il diminue. Pour les sections sur la pression, le taux de chauffe et le débit de gaz de purge, l'échantillon n'est pas assez grand pour pouvoir tirer de solides conclusions. Pour ce qui est du temps de réaction,

la littérature semble s'entendre sur le fait que plus il augmente, moins de styrène est formé. La pyrolyse du polystyrène semble donc dépendre de nombreux facteurs interreliés difficiles à isoler les uns des autres.

2.3 Pyrolyse micro-onde assistée

Outre les sources de chaleur conventionnelles, il est possible d'utiliser les micro-ondes pour fournir l'énergie nécessaire à la pyrolyse. Lorsque les matériaux pyrolysés ne réagissent pas avec les micro-ondes, un récepteur micro-onde doit être ajouté afin d'assister la pyrolyse, d'où le terme pyrolyse « assistée ». Ce terme ne sera cependant pas utilisé dans cette thèse afin d'alléger le texte. Les recherches sur la pyrolyse micro-onde ont commencé au milieu du 20^e siècle. C'est toutefois au début du 21^e siècle que l'application des micro-ondes pour la pyrolyse a pris son essor (Figure 2.2). Depuis, le nombre d'articles sur le sujet ne cesse d'augmenter.

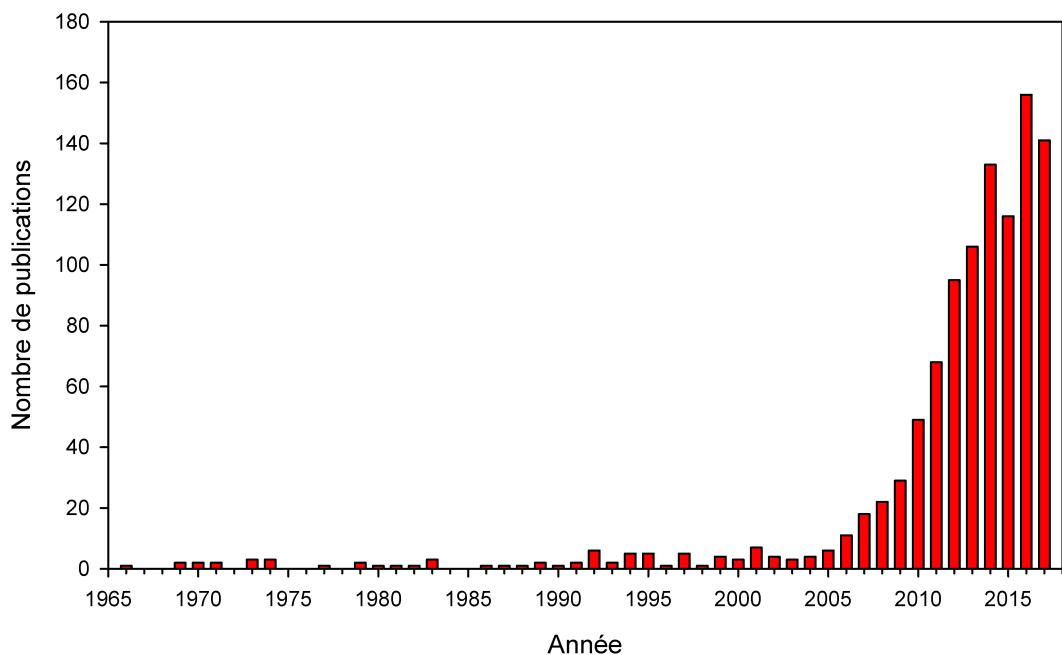


Figure 2.2 Nombre de publications sur la pyrolyse micro-onde en fonction des années incluant les brevets (la recherche a été faite le 11 octobre 2017 dans SciFinder avec les termes de recherche « microwave AND pyrolysis »)

Pour bien comprendre comment les micro-ondes interagissent avec la matière, quelques éléments théoriques concernant les micro-ondes et le chauffage micro-onde sont présentés dans

les prochaines sous-sections.

2.3.1 Micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques voyageant à la vitesse de la lumière. Comme leur nom l'indique, elles comprennent un champ électrique et un champ magnétique oscillant perpendiculairement dans la direction de la propagation (Figure 2.3).

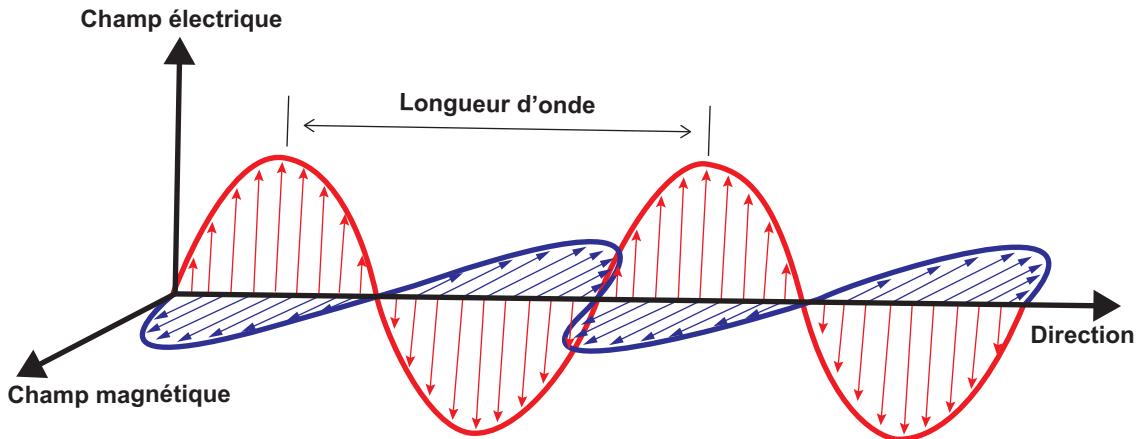


Figure 2.3 Schématisation d'une onde électromagnétique

Elles font partie du spectre électromagnétique (Figure 2.4) et sont comprises entre des fréquences de 300 MHz et 300 GHz (Gupta et Wong Wai Leong, 2007).

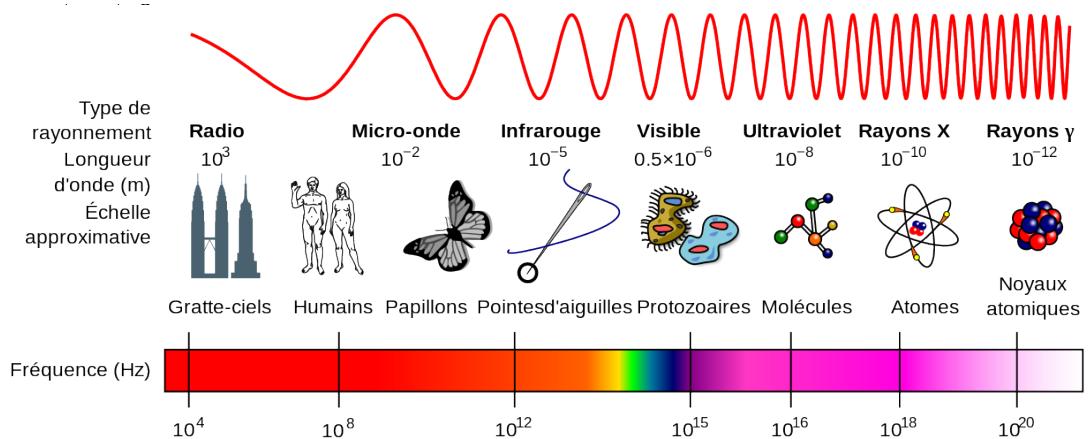


Figure 2.4 Spectre électromagnétique. Adaptée avec permission de « EM Spectrum Properties » par Inductiveload & NASA, 2007. Image sous licence CC BY-SA.

Les différentes fréquences micro-ondes pouvant être utilisées sont régulées par les bandes ISM (industriel, scientifique et médical). Pour des applications de chauffage micro-onde, les fréquences disponibles sont de 915 MHz et de 2.45 GHz (Gupta et Wong Wai Leong, 2007). Les autres fréquences sont réservées pour des applications telles que les communications par satellite, les radars automobiles, les armes à énergie dirigée, les observations astronomiques, les GPS, etc.

2.3.2 Chauffage par micro-onde

Depuis la Deuxième Guerre mondiale, les micro-ondes sont utilisées pour leur pouvoir chauffant. De nos jours, l'exemple d'application le plus commun est le four à micro-ondes domestique utilisé pour chauffer et cuire les aliments.

Avantages du chauffage micro-onde

Plusieurs avantages du chauffage micro-onde par rapport au chauffage conventionnel ont été observés lorsqu'appliqués à la pyrolyse (Doucet *et al.*, 2013; Farag et Chaouki, 2015; Fernandez *et al.*, 2011; Gupta et Wong Wai Leong, 2007; Jones *et al.*, 2002; Mokhtar *et al.*, 2012). En voici une liste :

- Chauffage rapide et uniforme ;
- Chauffage sélectif (la matière est chauffée et non l'environnement) ;
- Temps de réaction plus faible ;
- Traitement de déchets hétérogènes ;
- Meilleure qualité de produits (moins de production de PAHs) ;
- Augmentation de la sélectivité des produits ;
- Utilisation directe de déchets de grosses tailles ;
- Traitement des déchets *in situ* ;
- Réduction de la taille des équipements ;
- Possibilité de distribuer la technologie.

Ces avantages lui sont entre autres conférés par sa méthode de chauffage unique qui diffère grandement du chauffage conventionnel. Avec ce dernier, la chaleur est transférée à la particule de façon surfacique (c.-à-d. de l'extérieur vers l'intérieur de la particule par sa surface) par conduction et par convection. L'extérieur de la particule est donc plus chaud que son intérieur (Figure 2.5). À l'inverse, avec un chauffage micro-onde, la chaleur est transférée de

façon volumique (c.-à-d. de l'intérieur vers l'extérieur de la particule). En effet, le pouvoir pénétrant des micro-ondes permet de chauffer directement la particule sans avoir à chauffer le milieu externe (Figure 2.5).

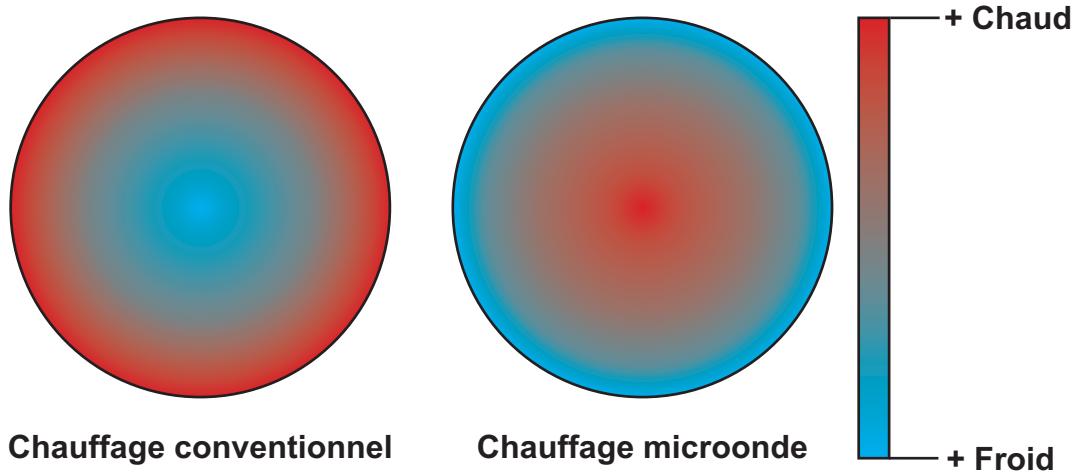


Figure 2.5 Méthode de chauffage conventionnel versus micro-onde

Mécanisme de polarisation

Pour chauffer, la matière interagit avec les micro-ondes selon différents mécanismes appelés mécanismes de polarisation (Gupta et Wong Wai Leong, 2007). Les deux mécanismes les plus courants sont la polarisation électronique et la polarisation dipolaire (Tableau 2.4).

Tableau 2.4 Mécanismes de polarisation

	Sans champ électrique $(\vec{E} = 0)$	Avec champ électrique alternatif $(\vec{E} \neq 0)$
Électronique		
Dipolaire		

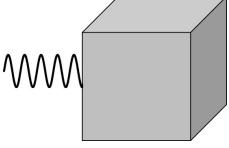
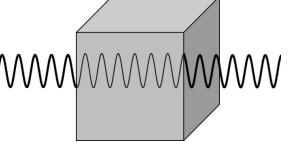
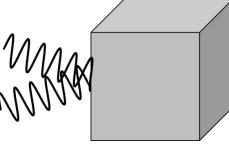
La polarisation électronique se produit lorsqu'un atome neutre est soumis à un champ électrique alternatif. Il en résulte une redistribution des charges, et les électrons sortent de leur équilibre avec le noyau positif pour ainsi former un moment dipolaire. Dans un solide covalent comme les réseaux de carbones (charbon, graphite, carbure de silicium), les électrons de valences des liaisons covalentes sont facilement déplacés sous l'effet d'un champ électrique. Ces déplacements sont responsables des constantes diélectriques élevées dans ces types de matériaux. C'est pourquoi ces matériaux sont d'excellents candidats pour jouer le rôle de récepteurs dans le chauffage micro-onde. La polarisation dipolaire se produit quant à elle lorsque les molécules ont un dipôle permanent. Lorsqu'il n'y a pas de champ électrique, les molécules sont organisées de façon aléatoire. Aussitôt qu'un champ électrique est appliqué, les molécules tentent de s'aligner parallèlement sur le champ.

Dans les deux cas précédents, les dipôles tentent de s'aligner sur le champ électrique selon la fréquence utilisée. Dans le cas de cette thèse, la fréquence utilisée est de 2.45 GHz. Cela veut donc dire que les molécules tentent de s'aligner sur le champ électrique 2.45 milliards de fois par seconde (GHz). Cet effort d'alignement crée de la friction entre les molécules et c'est cette friction qui est responsable du chauffage.

Types d'interactions

Les matériaux n'interagissent pas tous de la même manière avec les micro-ondes. Ces interactions se catégorisent en 3 types : l'absorption, la transmission et la réflexion (Tableau 2.5).

Tableau 2.5 Types d'interactions des micro-ondes avec les matériaux

Absorption	Transmission	Réflexion
 Matériau absorbant	 Matériau transparent	 Matériau opaque

L'absorption est le type d'interaction qui permet à un matériau de chauffer. L'eau, par exemple, absorbe les micro-ondes et augmente en température jusqu'à son point d'ébullition. Les matériaux qui n'interagissent pas avec les micro-ondes et les laissent passer sans chauffer sont dits transparents (transmission). Certains plastiques, par exemple les plats de lunch, sont transparents aux micro-ondes. La dernière classe de matériaux n'absorbe ni ne transmet les

micro-ondes, mais elle les reflète (réflexion). Les parois des fours à micro-ondes domestiques font partie de ce type d'interaction. Elles sont faites d'aluminium et elles réfléchissent les micro-ondes, un peu comme un miroir. Cette propriété réfléchissante de certains matériaux permet une meilleure uniformité des micro-ondes dans les fours à micro-ondes domestiques. Il n'existe pas de propriété physique qui permette de catégoriser les matériaux selon tel ou tel type d'interaction. Cependant, la notion de permittivité complexe (ϵ^*) permet de quantifier l'interaction entre les micro-ondes et les matériaux.

Permittivité complexe

La permittivité complexe (Équation 2.1) est composée de la constante diélectrique (ϵ') et du facteur de pertes diélectriques (ϵ''). Elle mesure l'habileté d'un matériau diélectrique à absorber et à emmagasiner l'énergie électrique potentielle.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.1)$$

La constante diélectrique représente la capacité d'un matériau à emmagasiner l'énergie électrique. Le facteur de pertes diélectriques représente, quant à lui, l'efficacité avec laquelle un matériau peut convertir l'énergie électrique emmagasinée en chaleur. L'habileté d'un matériau à emmagasiner et à convertir l'énergie électrique en chaleur est représentée par le facteur de dissipation $\tan \delta$ (Équation 2.2).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.2)$$

Les propriétés diélectriques d'un matériau peuvent varier avec la fréquence et la température. Il est donc important de prendre ces facteurs en considération lors de la modélisation du chauffage micro-onde (Lam et Chase, 2012). Le facteur de dissipation est aussi utilisé pour décrire la réponse diélectrique d'un matériau. Plus $\tan \delta$ d'un matériau est élevé, plus ce matériau est prompt à chauffer sous l'effet des micro-ondes.

Puisque les micro-ondes sont formées d'un champ électrique, mais également d'un champ magnétique, il est important d'en tenir compte lorsque le matériau utilisé est magnétique. Similairement à la permittivité complexe, la perméabilité complexe (μ^*) permet de décrire la réponse d'un matériau à un champ magnétique. Toutefois, puisque les matériaux utilisés dans cette thèse ne sont pas magnétiques, cette partie ne sera pas traitée. Plus de détails sur ce sujet peuvent être trouvés ailleurs (Gupta et Wong Wai Leong, 2007; Meredith, 1998).

Distance de pénétration

À partir des valeurs de constantes diélectriques et des facteurs de pertes diélectriques, la distance de pénétration (d) peut se calculer (Équation 2.3) :

$$d = \left(2\pi f \sqrt{\left[\frac{\mu_0 \mu' \varepsilon' \varepsilon_0}{2} \right] \left[\left(1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right)^{1/2} - 1 \right]} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

où f est la fréquence, μ_0 la constante magnétique ($4\pi \times 10^{-7}$ kg m A $^{-2}$ s $^{-2}$), μ' la perméabilité magnétique (valeur unitaire pour les matériaux non magnétiques) et ε_0 la permittivité du vide (8.85×10^{-12} A 2 s 4 kg $^{-1}$ m $^{-3}$). Comme son nom l'indique, la distance de pénétration mesure la distance à laquelle l'onde pénètre dans le matériau. Elle est définie comme étant la distance à laquelle la force du champ est réduite de $1/e$ (0.368) de sa valeur par rapport à la surface du matériau, où la constante e est la constante de Néper (Gupta et Wong Wai Leong, 2007; Meredith, 1998). Tout comme les propriétés diélectriques, la profondeur de pénétration d'un matériau dépend de la fréquence, de la température, de l'état physique, de l'humidité, de la porosité, etc. (Gupta et Wong Wai Leong, 2007).

Pour conclure cette section sur la théorie derrière le chauffage micro-onde, le Tableau 2.6 présente quelques exemples de matériaux avec leurs propriétés diélectriques (Gupta et Wong Wai Leong, 2007).

Tableau 2.6 Propriétés diélectriques et distance de pénétration de différents matériaux à 2.45 GHz

Matériaux	Constante diélectrique (ε')	Facteur de pertes diélectriques (ε'')	Facteur de dissipation ($\tan \delta$)	Distance de pénétration (m)
Carbure de silicium ¹	30	11	0.3667	0.0194
Papier ¹	2.7	0.2	0.074	0.32
Quartz ¹	4.0	0.001	0.00025	77.90
Eau distillée ²	78.0	12.0	0.1538	0.0286
Polystyrène ²	2.55	0.0008	0.00031	77.74

¹ à 20 °C, ² à 25 °C

Comme le montre ce tableau, les valeurs des propriétés diélectriques du polystyrène, particulièrement $\tan \delta$, sont très faibles à 25 °C. Le polystyrène est en d'autres mots transparent aux micro-ondes. C'est pourquoi sa distance de pénétration est très élevée (~ 78 m). C'est

en fait l'une des principales raisons pour laquelle il est un candidat idéal pour la pyrolyse micro-onde. Lorsqu'il sera mélangé aux récepteurs micro-ondes, sa présence ne générera pas le parcours des micro-ondes dans le réacteur, et ce, même si un grand volume de polystyrène est ajouté. Les particules de récepteur recevront donc l'énergie nécessaire à l'atteinte de la température de pyrolyse.

2.4 Pyrolyse micro-onde assistée du polystyrène

La pyrolyse micro-onde a largement été utilisée pour traiter diverses sources de déchets de biomasses telles que la lignine (Farag *et al.*, 2014a,b), le millet dressé (*switchgrass*) (Pilon et Lavoie, 2013), les déchets ménagers (Doucet *et al.*, 2013), le carton (Benzennou *et al.*, 2018b,a), les boues d'épuration (Lin *et al.*, 2012; Menéndez *et al.*, 2004), les algues (Beneroso *et al.*, 2013) et plusieurs autres (Fernandez *et al.*, 2011; Lam et Chase, 2012; Mokhtar *et al.*, 2012; Motasemi et Afzal, 2013; Yin, 2012). Certains efforts ont également été faits concernant la pyrolyse micro-onde des déchets plastiques tels que le polyéthylène (Khaghanikavkani et Farid, 2013; Ludlow-Palafox et Chase, 2001a; Undri *et al.*, 2011, 2014b; Russell *et al.*, 2012), le polypropylène (Undri *et al.*, 2011, 2014b), le polytéraphthalate d'éthylène (Siddiqui et Redhwani, 2009; Undri *et al.*, 2011), le polychlorure de vinyle (Undri *et al.*, 2011) et les circuits imprimés (Sun *et al.*, 2011, 2012a).

Pour ce qui est du polystyrène, peu d'auteurs se sont intéressés à sa pyrolyse micro-onde. Comme le montre le Tableau 2.7, il est très difficile de tirer des conclusions quant à l'effet des conditions opératoires sur les rendements des produits pour la pyrolyse micro-onde. Premièrement, puisque le polystyrène ne chauffe pas d'emblée dans un environnement micro-onde, il est nécessaire d'utiliser des récepteurs micro-ondes. Le type de récepteur peut grandement influencer les produits de la pyrolyse. Par exemple, l'utilisation du charbon activé ou du carbure de silicium pour la pyrolyse micro-onde donne des résultats complètement différents (Russell *et al.*, 2012). Il serait donc erroné de comparer des expériences qui n'ont pas été réalisées avec les mêmes récepteurs micro-ondes. Deuxièmement, différentes puissances de micro-ondes ont été utilisées pour la pyrolyse. En règle générale, plus la puissance est élevée, plus la température de réaction sera élevée. Encore une fois, cela dépend de plusieurs facteurs, notamment du type de récepteur micro-onde utilisé. Par ailleurs, il n'existe toujours pas de relations concrètes entre la puissance des micro-ondes et les rendements des produits. Bien entendu, la température de réaction, qui est une conséquence directe de la puissance des micro-ondes, joue un rôle sur la pyrolyse. C'est la cinétique qui le dicte. Toutefois, la distinction entre température et puissance des micro-ondes n'a pas encore été clairement étudiée. Finalement, il est très difficile d'opérer un réacteur micro-onde en continu.

Tableau 2.7 Pyrolyse micro-onde du polystyrène dans la littérature

Matière première	Récepteur micro-onde	Conditions d'opérations	Rendement des produits (fraction massique, %)	Produits principaux (fraction massique du liquide, %)	Référence
Déchet de polystyrène et huile lourde	Carbure de silicium	Puissance : 220 W T : 300 °C Temps de réaction : 60 min Gaz de purge : N ₂	Solide : ND Liquide : ND Gaz : ND	Styrène : 73.4 Toluène : 13.7 Éthylbenzène : 10.1 α-méthylstyrène : 2.3	Liu et Kang (2004)
Déchet de polystyrène	Bobine de fer	Puissance : 700 W T : ~1200 °C Gaz de purge : Ø	Solide : 5 Liquide : 80 Gaz : 15	ND	Hussain <i>et al.</i> (2010)
Déchet de polystyrène expansé et charbon Makarwal	Bobine de cuivre	Puissance : ND Temps de réaction : 16 min	Solide : 18 Liquide : 80 Gaz : 6	ND	Hussain <i>et al.</i> (2011)
Polystyrène	ND	ND	Solide : ND Liquide : ND Gaz : ND	Styrène : 47.5 Toluène : 9.0 α-méthylstyrène : 13.4	Undri <i>et al.</i> (2011)
Déchet de polystyrène expansé	Bobine d'aluminium	Puissance : ND Temps de réaction : 12-14 min	Solide : ND Liquide : 88 Gaz : 9-10	ND	Hussain <i>et al.</i> (2012)
Déchet de polystyrène (plateaux jetables)	Graphite (20 %wt.)	Puissance : 2 kW T _{max} : ~775 °C Temps de réaction : 10 min	Solide : 19 Liquide : 71 Gaz : 9	Styrène : 26.7-39.0 Toluène : 0.9-1.7 Éthylbenzène : 0.3-1.2 α-méthylstyrène : 1.0-2.0	Doucet <i>et al.</i> (2013)
Déchet de polystyrène expansé	Noir de carbone (50-300 %wt.)	Puissance : 1.2-6 kW T _{max} : 364-578 °C Temps de réaction : 13-82 min	Solide : 0.9-16.7 Liquide : 73.5-96.1 Gaz : 3.0-9.8	Styrène : 47.7-66.0 Toluène : 8.0-11.7 Éthylbenzène : 4.8-16.7 α-méthylstyrène : 10.3-14.1	Undri <i>et al.</i> (2014a)

Tableau 2.7 Pyrolyse micro-ondes du polystyrène dans la littérature (suite)

Matière première	Récepteur micro-onde	Conditions d'opérations	Rendement des produits (fraction massique, %)	Produits principaux (fraction massique du liquide, %)	Référence
Flocons de polystyrène expansé	Noir de carbone et Carbure de silicium	Puissance : 3 kW T_{max} : 301-536 °C P : 6.7-22.7 kPa Temps de réaction : 22-91 min	Solide : 1.0-10.1 Liquide : 75.0-94.3 Gaz : 3.0-9.8	Styrène : 40.5-71.9 Toluène : 5.5-10.9 Éthylbenzène : 0-14.1 α -méthylstyrène : 5.9-18.4	Bartoli <i>et al.</i> (2015)
Déchet de polystyrène	Charbon (Ratio PS : charbon 3 : 1)	Puissance : 700 W T : 260 °C Temps de réaction : 7 min	Solide : ND Liquide : ~60 Gaz : ND	Styrène (monomère) : ~15 Styrène (oligomères) : ~60 Autres : ~25	Nasybullin <i>et al.</i> (2015)

Cela veut donc dire que des conditions d'opérations isothermes sont difficiles à obtenir. Les réactions de pyrolyse micro-onde sont réalisées de la température ambiante jusqu'à la température de réaction. Il est alors difficile de tirer des conclusions quant à l'effet de la température sur la pyrolyse puisqu'une gamme de températures sont utilisées et non une seule.

Le manque de connaissances fondamentales sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène est flagrant. Sans une meilleure compréhension des phénomènes en jeu, l'optimisation du procédé ainsi que la mise à l'échelle de la technologie se feront à l'aveugle.

2.5 Question et objectifs spécifiques de la thèse

2.5.1 Question

Suite à la revue de littérature, la question de recherche suivante est posée :

Pourquoi la pyrolyse micro-onde est-elle plus efficace que la pyrolyse conventionnelle pour la dépolymérisation du polystyrène ?

2.5.2 Objectifs spécifiques

Pour répondre à cette question, les objectifs spécifiques suivants se greffent à l'objectif principal :

1. Développer et mettre en œuvre un analyseur thermogravimétrique micro-onde pour l'étude cinétique de la pyrolyse micro-onde ;
2. Modéliser la cinétique de dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde et déterminer ses paramètres cinétiques ;
3. Quantifier les interactions entre le polystyrène, les produits de sa dépolymérisation et les micro-ondes durant la pyrolyse ;
4. Quantifier les impacts de la cellulose comme contaminant sur les produits secondaires de la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde.

2.6 Plan de la thèse

Les Chapitres 3 et 4 sont consacrés à l'étude cinétique de la décomposition du polystyrène par pyrolyse micro-onde (objectifs spécifiques 1 et 2 respectivement). Le Chapitre 3 présente le développement d'un analyseur thermogravimétrique micro-onde permettant l'étude des

réactions de pyrolyse micro-onde et le Chapitre 4 s'intéresse au développement cinétique et à l'estimation des paramètres cinétiques de la pyrolyse micro-onde du polystyrène.

Le Chapitre 5 tente d'expliquer pourquoi la pyrolyse micro-onde est avantageuse par rapport à la pyrolyse conventionnelle (objectif spécifique 3). Premièrement, via l'étude des propriétés diélectriques du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse. Deuxièmement, en faisant un lien entre les résultats thermogravimétriques et des expériences industrielles.

Le Chapitre 6 fait état d'une réalité industrielle de la pyrolyse du polystyrène : les contaminants dans les flux de déchets (objectif spécifique 4). Les effets de la cellulose comme contaminant sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène seront présentés. La différence dans la composition des huiles par l'ajout de contaminant est investiguée en regardant les effets synergiques entre le polystyrène et la cellulose.

Les Chapitres 3 à 6 possèdent leur propre section « Revue de Littérature » suivie d'une section « Matériel et Méthodes », d'une section « Résultats et Discussions » et d'une section « Conclusion ».

CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT D'UN ANALYSEUR THERMOGRAVIMÉTRIQUE MICRO-ONDE

3.1 Mise en contexte

[†] L'utilisation des micro-ondes pour le traitement des déchets par pyrolyse est une technologie récente. Comme toute nouvelle technologie, les données scientifiques fondamentales sont presque inexistantes. Par exemple, l'optimisation de la pyrolyse micro-onde se fait pour l'instant par la méthode essai-erreur en étudiant différentes combinaisons de paramètres opératoires (puissance des micro-ondes, quantité de récepteurs micro-ondes, etc.) et en regardant leurs effets sur la composition des produits. Afin de mieux comprendre les réactions en jeu pour ainsi être en mesure de faire de l'optimisation et de la conception de réacteur, une connaissance de la cinétique de réaction micro-onde s'avère nécessaire. Pour ce faire, de nouveaux outils doivent être développés. Comme il sera présenté dans la prochaine section, quelques instruments permettant l'étude de la cinétique de pyrolyse micro-onde ont été développés dans la littérature. Par contre, certaines lacunes fondamentales concernant ces instruments font en sorte que les résultats obtenus sont discutables. Ce chapitre présentera donc le développement d'un analyseur thermogravimétrique micro-onde dans le but d'étudier la cinétique de pyrolyse micro-onde. Les précautions prises durant son développement en font l'analyseur thermogravimétrique micro-onde le plus fiable et précis de la littérature au moment d'écrire ces lignes.

3.2 Revue de littérature

La technique la plus commune pour étudier la cinétique de décomposition des polymères est l'analyse thermogravimétrique (Vyazovkin *et al.*, 2014). Cette technique est réalisée à l'aide d'un appareil appelé analyseur thermogravimétrique (TG). L'analyseur TG permet de mesurer la perte ou le gain de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Ce type d'analyseur se prête bien à l'étude cinétique de la pyrolyse du polystyrène puisqu'elle produit principalement des volatiles au détriment de la perte de masse de l'échantillon (Vyazovkin, 2015).

Les analyseurs TG commerciaux utilisent tous un chauffage conventionnel. Ils permettent

[†] Ce chapitre a été soumis en majeure partie pour publication dans Leclerc, P., Doucet, J., and Chaouki, J. (2018). Development of a microwave thermogravimetric analyzer and its application on polystyrene microwave pyrolysis kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. doi :10.1016/j.jaap.2018.01.008

donc d'étudier seulement la cinétique de pyrolyse par chauffage conventionnel. Ces analyseurs sont très précis et, lorsqu'utilisés de la bonne façon, d'excellentes données permettant le développement de modèles cinétiques peuvent en être extraites. Lors du développement et de la conception d'un nouvel analyseur TG, certaines règles fondamentales doivent être respectées, autant au niveau de l'instrument qu'au niveau de l'échantillon à utiliser.

3.2.1 Recommandations du ICTAC *Kinetics Committee* pour la collecte de données

Le *Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) a formulé des recommandations pour la collecte de données à partir d'analyses thermiques à des fins de développement cinétique (Vyazovkin *et al.*, 2014). L'ICTAC précise également que les erreurs liées à la prise de données cinétiques peuvent être occasionnées soit par l'instrument, soit par l'échantillon. Il est donc important de prendre en considération les erreurs engendrées autant par l'instrument que par l'échantillon lors de l'élaboration de celui-ci. Voici une liste des recommandations à suivre pour éviter ces erreurs, suivie d'une explication des celles-ci ainsi que de leurs implications lors du développement d'un analyseur TG micro-onde.

Instrument

- R₁*. L'instrument de mesure de la masse doit être calibré ;
- R₂*. L'instrument de mesure de la température doit être calibré ;
- R₃*. La température mesurée doit être celle de l'échantillon et non celle de l'environnement.

Échantillon

- R₄*. Les échantillons doivent être identiques d'une analyse à l'autre ;
- R₅*. Les particules doivent être les plus petites possible afin de minimiser le transfert de chaleur interne et les gradients de température dans celles-ci ;
- R₆*. Les échantillons doivent être les plus petits possible afin de minimiser le transfert de chaleur externe et de minimiser les gradients de température dans ceux-ci.

Recommandation (R₁). Puisque la cinétique de décomposition est fonction de la masse de l'échantillon (voir Chapitre 4), il est important que celle-ci soit la plus précise possible. L'instrument de mesure de la masse, que ce soit une balance analytique ou une cellule de charge, doit être approprié à la masse de l'échantillon étudié. Il est également nécessaire de s'assurer de sa calibration pour avoir des données de qualité.

Recommandation (R₂). La mesure de la température est l'étape la plus importante dans une étude cinétique. La cinétique est dépendante de la température et une différence de quelques degrés peut engendrer des erreurs non négligeables sur l'estimation des paramètres cinétiques (Vyazovkin *et al.*, 2011). Il est donc non seulement important de choisir la bonne technique de mesure de la température, mais il faut également s'assurer qu'elle mesure la température de façon précise et adéquate. En fonction de la technique de mesure choisie (thermocouple, thermomètre à air et thermomètre infrarouge), il est nécessaire de la calibrer pour s'assurer de la qualité des données recueillies.

Recommandation (R₃). Bien entendu, la température utilisée dans le développement cinétique doit être représentative de l'échantillon et non de l'environnement. C'est une problématique pour les analyseurs TG conventionnels puisque le thermocouple mesure la température du four, près de l'échantillon, sans toutefois mesurer la température exacte de l'échantillon. Il importe donc de valider les recommandations R₅ et R₆. Pour ce qui est de la lecture de température dans un environnement micro-onde, il faut être conscient des limitations de la technique utilisée.

Recommandation (R₄). Il est important de s'assurer de l'homogénéité des échantillons lors d'une analyse cinétique. C'est particulièrement difficile dans le cas de matière première composée de plusieurs matériaux comme les circuits imprimés. Si les échantillons n'ont pas la même composition d'une analyse à l'autre, il est impossible de développer une cinétique unique pour ces échantillons.

Recommandation (R₅). Puisque la vitesse de réaction est fonction du volume (Fogler, 2016), la température des particules, peu importe leur taille, doit être uniforme dans tout leur volume, sans quoi les paramètres cinétiques développés seront erronés. Cela veut donc dire que la taille des particules utilisées est très importante. Des particules trop grosses créeront une limitation au transfert thermique et il y aura un gradient de température à l'intérieur de celles-ci. Farag *et al.* ont démontré que la température n'était pas uniforme dans un cube de bois de 80 mm d'arête lorsque chauffé dans un four à micro-ondes (Farag *et al.*, 2012). La taille maximale des particules à utiliser sera différente pour chaque matériau et sera fonction de ses propriétés thermiques. Ainsi, peu importe la taille des particules étudiées, il est primordial de s'assurer de l'uniformité de la température à l'intérieur de celles-ci.

Recommandation (R₆). Afin d'éviter des gradients de température dans l'échantillon à l'étude, une faible masse doit être utilisée dans l'analyseur TG. Par exemple, les analyseurs TG conventionnels mesurent quelques microgrammes (μg) seulement. Tout comme les particules, l'uniformité de la température de l'échantillon est critique, peu importe sa masse. Si un gradient de température est présent dans l'échantillon et qu'il n'est pas pris en considération

durant les calculs de la cinétique, les résultats seront erronés.

Comme il sera présenté dans la prochaine section, les analyseurs TG micro-ondes développés dans la littérature ne prennent pas en considération certaines de ces recommandations, ce qui rend discutables les conclusions de ces études.

3.2.2 Analyseurs thermogravimétriques micro-ondes dans la littérature

Il existe très peu de littérature concernant les analyseurs TG micro-ondes. C'est principalement dû aux difficultés techniques de l'opération telles que mesurer la température adéquatement à l'intérieur d'un four à micro-ondes et maintenir des conditions de sécurité acceptables. Le Tableau 3.1 résume les principales caractéristiques des différents analyseurs TG micro-ondes développés dans la littérature, suivi d'une description plus détaillée de ces systèmes.

Tableau 3.1 Sommaire des différents analyseurs TG micro-ondes disponibles dans la littérature

Auteur	Matière première	Masse et taille de l'échantillon	Mesure de la température
Ludlow-Palafox et Chase (2001b)	HDPE (poudre et pellet) Laminat polymère/aluminium	Masse : 4 g Taille : ND	Thermocouple (1)
Song <i>et al.</i> (2009)	Tiges de maïs Paille de blé	Masse : ND Taille : 1 m x 0.6 m x 0.6 m	Thermocouple (5) • moyenne • deux étapes
Sun <i>et al.</i> (2012b)	Circuits imprimés	Masse : 40 g Taille : 0.01 m x 0.01 m	Thermocouple (2) • moyenne • intermittent
Dong et Xiong (2014)	Sciure de bambou	Masse : 50 g Taille : 0.38-0.83 mm	Thermocouple (2) • moyenne
Farag et Chaouki (2015)	Sciure de bois de pin	Masse : 5 g Taille : ND	Thermomètre à air
Song <i>et al.</i> (2017)	Poudre de pneu	Masse : 30 g Taille : 0.45 mm	Thermocouple (1)
Luo <i>et al.</i> (2017)	Sciure de bois de pin	Masse : ND Taille : 10-20 mesh	Thermomètre infrarouge

Ludlow-Palafox et Chase. Le premier analyseur TG micro-onde a été développé par Ludlow-Palafox et Chase (Ludlow-Palafox et Chase, 2001b). Le four à micro-ondes utilisé avait une puissance de 1.2 kW. Le réacteur était suspendu par une chaîne isolée résistante à la température, accrochée à une balance située au-dessus du four à micro-ondes. La température était mesurée par un thermocouple de type K directement inséré dans le lit du réacteur de façon à ne pas interférer avec les mesures de masses. Une masse de 4 g de matériel ainsi qu'une masse de 60 g de charbon, agissant comme récepteur micro-onde, ont été utilisées. Les expériences

ont été faites à une seule température de 550 °C. L'appareil TG micro-onde n'a pas été conçu spécifiquement pour expliquer les mécanismes de réaction ni pour déterminer les paramètres cinétiques, mais plutôt pour développer un savoir-faire de ce nouveau procédé. Néanmoins, certaines expériences TG ont été faites avec des pastilles et de la poudre de polyéthylène haute densité ainsi qu'avec des tubes de dentifrice (polymère/aluminium).

Song et al. Pour déterminer les paramètres cinétiques de la pyrolyse micro-onde de ballots de tiges de maïs et de paille de blé, *Song et al.* ont développé un analyseur TG micro-onde (*Song et al.*, 2009). La puissance totale disponible des micro-ondes était de 18 kW, mais les expériences TG ont été faites avec seulement 334 et 668 W kg⁻¹ de paille. Après le séchage de la paille, des ballots de 1000 x 600 x 600 mm ont été produits. Les ballots étaient attachés à une cellule de charge pour les mesures de la masse. Cinq thermocouples de type K placés dans différentes zones du ballot mesuraient la température de la réaction. De plus, la température utilisée pour représenter le ballot dans les calculs était la moyenne des différents thermocouples puisque la température n'était pas constante à travers l'échantillon. La température maximale atteinte lors des expériences était de 627 °C. Dues aux limitations techniques, les expériences TG ont été effectuées en deux temps. Dans un premier temps, une expérience était faite uniquement avec des mesures de masse et, dans un deuxième temps, exclusivement avec des mesures de température. Ensuite, les deux séries de données étaient combinées pour les analyses.

Sun et al. Pour déterminer les paramètres cinétiques du recyclage des cartes de circuits imprimés par pyrolyse micro-onde, *Sun et al.* ont développé un analyseur TG micro-onde (*Sun et al.*, 2012b). Les expériences ont été réalisées avec une puissance micro-onde de 700 W. La masse de l'échantillon était mesurée à l'aide d'une balance située sous le micro-onde. La température était mesurée en continu à l'aide d'un thermocouple placé directement au-dessus du lit de particules. Un deuxième thermocouple était également inséré dans le lit de particules à des intervalles réguliers en éteignant les micro-ondes. Ce dernier thermocouple était utilisé pour corriger le précédent. Une masse de 40 g de particules de cartes de circuits imprimés d'une taille de 1 cm x 1 cm a été utilisée.

Dong et Xiong. Les paramètres cinétiques de la pyrolyse de la sciure de bambou ont été déterminés par un analyseur TG micro-onde développé par *Dong et Xiong* (*Dong et Xiong*, 2014). La puissance micro-onde utilisée était de 800 W. Une balance placée sous le micro-onde mesurait la masse de l'échantillon. La température utilisée était la moyenne de deux thermocouples placés à l'intérieur du réacteur. Le premier était placé dans le milieu du lit de particules alors que le deuxième était placé dans la partie supérieure du lit de particules. Une masse de 50 g de biomasse avec une taille de particules de 0.38 à 0.83 mm a été utilisée.

Farag et Chaouki. Un analyseur TG micro-onde pour l'étude de la cinétique de la pyrolyse de la sciure de bois a été développé avec un four à micro-ondes d'une puissance totale de 3.6 kW (Farag et Chaouki, 2015). La masse de l'échantillon (5 g) était mesurée à l'aide d'une balance située au-dessus du micro-onde. Le réacteur était suspendu à une tige qui était déposée sur la balance. La température était mesurée à l'aide d'un thermomètre à air fait de quartz fonctionnant sur le principe des gaz parfaits.

Song et al. En utilisant un analyseur TG micro-onde différent de celui qu'ils ont développé dans leur étude sur les tiges de maïs et la paille de blé (Song *et al.*, 2009), Song *et al.* ont étudié l'effet de la puissance micro-onde sur la pyrolyse de la poudre de pneu (Song *et al.*, 2017). Différentes puissances de micro-ondes ont été utilisées (300, 500 et 700 W). La masse était mesurée à l'aide d'une balance digitale à des intervalles de 20 s. La température était mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K placé 1 cm au-dessus du lit de particules et l'intervalle d'analyse était de 1 s. Une masse d'environ 30 g de poudre de pneu usé a été utilisée.

Luo et al. La cinétique de pyrolyse de la sciure de bois a été étudiée dans un analyseur TG micro-onde développé par Luo *et al.* (Luo *et al.*, 2017). Le four à micro-ondes utilisé avait une puissance maximale de 1300 W. La masse de l'échantillon était mesurée à l'aide d'une balance située sous le micro-onde. La température était mesurée à l'aide d'un thermomètre infrarouge. La sciure de bois avait une taille de particules de 10 à 20 mesh ; les auteurs ne précisent pas la masse utilisée pour les expériences.

Le Tableau 3.2 présente les différentes caractéristiques problématiques des analyseurs TG micro-ondes de la littérature accompagnées de commentaires. Les recommandations non respectées sont également listées pour chaque analyseur TG micro-onde. Le seul analyseur TG micro-onde non représenté dans ce tableau est celui développé par Farag et Chaouki (Farag et Chaouki, 2015). Une masse de 5 g de sciure de bois de pin a été étudiée. La température était mesurée à l'aide d'un thermomètre à air permettant d'évaluer la température moyenne le long du thermomètre. Les auteurs étaient conscients du gradient de température à l'intérieur de l'échantillon. Ils l'ont donc simulé et validé pour ainsi en tenir compte durant le développement cinétique.

Si la pyrolyse micro-onde est un domaine récent, les études cinétiques sur la pyrolyse micro-onde le sont encore plus. Il est important de mentionner que les auteurs critiqués précédemment sont des pionniers dans le domaine et que le travail qu'ils ont fait est important. Bien que les analyseurs TG micro-ondes qu'ils ont développés ne soient pas encore au point, ils ont tracé le chemin pour les futurs chercheurs du domaine. Néanmoins, le Tableau 3.2 montre bien qu'il était nécessaire de développer un nouvel analyseur TG micro-onde plus précis et

plus fiable pour l'étude cinétique de la pyrolyse micro-onde.

La prochaine section explique en détail le développement de l'analyseur TG micro-onde utilisé dans cette thèse ainsi que sa validation selon les différentes recommandations de l'ICTAC.

3.3 Matériel et méthodes

3.3.1 Matériel

La matière première utilisée dans cette thèse est du polystyrène rigide sous forme de pastille claire fournie par *Total Petrochemicals & Refining USA, Inc.* Voici la démarche suivie pour transformer ces pastilles en poudre de polystyrène. Premièrement, les pastilles ont été gelées dans l'azote liquide. Ensuite, elles ont été broyées dans un mélangeur industriel. Finalement, la poudre de polystyrène résultante a été tamisée et la fraction située entre 300 et 500 µm a été utilisée pour toutes les expériences. Du carbure de silicium vert (SiC) de diamètre moyen de 500 µm d'*Electro Abrasives LLC* a été utilisé comme récepteur micro-onde.

Caractérisation du polystyrène

Une analyse élémentaire a été faite sur le polystyrène avec un analyseur élémentaire EA3000 d'*EuroVector* (Tableau 3.3) en utilisant trois méthodes différentes : une pour le carbone-hydrogène-azote (CHN), une pour le soufre (S) et une pour l'oxygène (O). Le ratio théorique C/H pour le polystyrène est de 12 (massique). En se basant sur l'analyse élémentaire réalisée, le polystyrène utilisé dans cette thèse a un ratio C/H entre 11.3 et 11.8, ce qui confirme qu'il est plutôt pur. L'analyse immédiate (*proximate analysis*) du polystyrène a été faite avec un analyseur thermogravimétrique Q5000 de *TA Instruments* (Tableau 3.3). Cette analyse a été séparée en trois étapes et est basée sur la procédure d'analyse immédiate TA-129 de *TA Instruments*. (1) Le four de l'analyseur TG a été maintenu à 200 °C pour 20 min dans une atmosphère d'azote. (2) La température a ensuite été augmentée à 900 °C et maintenue durant 30 min dans une atmosphère d'azote. (3) En demeurant à 900 °C, l'azote a été remplacé par de l'air pour 5 min. Les pertes de masse suivant les trois étapes de l'analyse immédiate représentent respectivement la quantité d'humidité, de volatiles et de carbone fixe du polystyrène. La masse finale représente quant à elle la quantité de cendre présente dans le polystyrène. Les analyses élémentaires ont été faites sur cinq échantillons et les analyses immédiates sur trois. La moyenne est présentée avec l'écart-type. L'analyse immédiate du polystyrène montre que 100 % de la masse est volatile et qu'il peut être totalement pyrolysé en gaz condensables et non condensables.

Tableau 3.2 Caractéristiques problématiques des analyseurs TG micro-onde de la littérature et commentaires

Auteur	Caractéristiques problématiques et commentaires	Recommandations non respectées*
Ludlow-Palafox et Chase (2001b)	Les masses de HDPE et de tube de dentifrice (4g) et de récepteurs micro-ondes (60g) étudiées sont élevées. Avec cette quantité de récepteurs micro-ondes, il y a certainement un gradient de température à l'intérieur du lit. La température était mesurée à l'aide d'un seul thermocouple : elle n'était donc sûrement pas représentative de la température de réaction.	R3, R5 & R6
Song <i>et al.</i> (2009)	Les ballots de tiges de maïs et de paille de blé étudiés avaient une taille de 1 m x 0.6 m x 0.6 m. Avec ces dimensions, la présence de gradients de température à l'intérieur de l'échantillon est indéniable. La température était mesurée à l'aide de 5 thermocouples et leur moyenne était prise pour les calculs cinétiques. Cela montre donc que la température n'était pas uniforme à l'intérieur des ballots. Les expériences de perte de masse étaient faites séparément des expériences de prise de température. Les données des deux expériences étaient par la suite compilées. Cette façon de procéder ne peut être utilisée dans un environnement micro-onde à cause du <i>thermocouple effect</i> (Pert <i>et al.</i> , 2004).	R3, R5 & R6
Sun <i>et al.</i> (2012b)	La masse de circuits imprimés étudiée était de 40g et la dimension des particules de 1 cm x 1 cm. Premièrement, les circuits imprimés sont composés de plusieurs matériaux et l'homogénéité des échantillons d'une expérience à l'autre n'a pas été caractérisée. Deuxièmement, la masse et la dimension des particules à l'étude sont élevées et l'uniformité de la température aurait donc dû être vérifiée. La température a été mesurée à l'aide de 2 thermocouples : un mesurait continuellement la température des gaz et l'autre mesurait la température du lit à différents intervalles en éteignant les micro-ondes. Ce dernier était utilisé pour corriger le premier. Le problème est que, contrairement à un analyseur TG conventionnel, la température des gaz dans un micro-onde n'est pas celle de la réaction. De plus, des étincelles ont été observées durant la réaction, ce qui indique des zones de températures différentes.	R3, R4, R5 & R6
Dong et Xiong (2014)	Une masse de 50 g de sciure de bambou avec une dimension de particules de 0.38 à 0.83 mm a été étudiée. Alors que la dimension des particules semble adéquate pour des études cinétiques, la masse utilisée est élevée et l'uniformité de la température aurait dû être validée. La température était mesurée à l'aide de 2 thermocouples et leur moyenne a été utilisée, ce qui indique la non-uniformité du milieu réactionnel.	R3 & R6
Song <i>et al.</i> (2017)	Une masse de 30 g de poudre de pneu avec une dimension de 0.45 mm a été étudiée. Alors que la dimension des particules semble adéquate pour des études cinétiques, la masse utilisée est élevée et l'uniformité de la température aurait dû être validée. La température était mesurée à l'aide d'un seul thermocouple, ce qui n'est probablement pas représentatif de la température de la réaction étant donnée l'imposante masse de l'échantillon.	R3 & R6
Luo <i>et al.</i> (2017)	De la sciure de bois de pin avec une dimension de particules de 10 à 20 mesh a été étudiée. Alors que la taille des particules est petite, les auteurs ne mentionnent pas la masse de sciure utilisée. La température était mesurée à l'aide d'un seul thermomètre infrarouge. Sans certaines considérations particulières, un thermomètre infrarouge ne donnera pas la température instantanée de la réaction puisqu'un délai dans la lecture sera présent (Kappe, 2013). D'ailleurs, la réponse d'un thermomètre infrarouge n'est pas linéaire avec la température. Une calibration est donc nécessaire.	R2, R3 & R6

*Il est tenu pour acquis que la recommandation R1 est respectée par tous les auteurs.

Tableau 3.3 Analyse élémentaire et immédiate du polystyrène

Analyse élémentaire		Analyse immédiate	
C	91.86 (\pm 1.14)	Humidité	-
H	7.97 (\pm 0.26)	Volatile	100.00 (\pm 0.00)
N	0.36 (\pm 0.21)	Carbone fixe	-
S	-	Cendre	-
O	-		

Neutralité du récepteur micro-onde

Dans la majorité des pyrolyses micro-ondes, les récepteurs jouent un rôle de catalyseur thermique en agissant comme source de chaleur principale. Cependant, dans certains cas, les récepteurs peuvent également jouer un rôle de catalyseur chimique, comme c'est le cas du charbon activé (Russell *et al.*, 2012). Afin de s'assurer que le récepteur micro-onde utilisé dans cette thèse (SiC) n'avait pas d'effet catalytique chimique qui aurait pu influencer les résultats, des expériences de pyrolyse conventionnelle utilisant le SiC ont été réalisées. Les résultats de ces expériences ont montré que le SiC ne jouait aucun rôle sur la distribution des produits de la pyrolyse et qu'il agissait donc seulement comme catalyseur thermique.

3.3.2 Méthodes

Avant chaque expérience, 0.3 g de polystyrène et 3 g de SiC sont pesés et mélangés jusqu'à homogénéité. Ensuite, le mélange est introduit dans le réacteur. Le réacteur est ensuite installé dans l'analyseur TG micro-onde. Une fois que la cellule de charge est stable, le micro-onde est mis en marche et les données de masse, de temps et de température sont enregistrées à l'aide du logiciel d'acquisition de données *LabVIEW*. L'expérience est terminée lorsque le polystyrène est complètement pyrolysé et que la cellule de charge s'est de nouveau stabilisée.

3.4 Résultats et discussions

3.4.1 Analyseur thermogravimétrique micro-onde

Puisque les analyseurs TG micro-ondes disponibles dans la littérature ne respectent pas certains critères importants nécessaires pour des études cinétiques, un nouvel analyseur TG micro-onde a été développé (Figure 3.1). L'analyseur développé prend en considération les

erreurs faites dans le passé et tente d'être le plus fidèle possible aux recommandations de l'IC-TAC.

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1- Four à microondes | 5- Thermopile infrarouge | 9- Cellule de charge |
| 2- Réacteur en quartz | 6- Filtre optique en quartz | 10- Système d'acquisition de données |
| 3- Isolant | 7- Entrée d'azote | 11- Ordinateur |
| 4- Échantillon | 8- Sortie des gaz | |

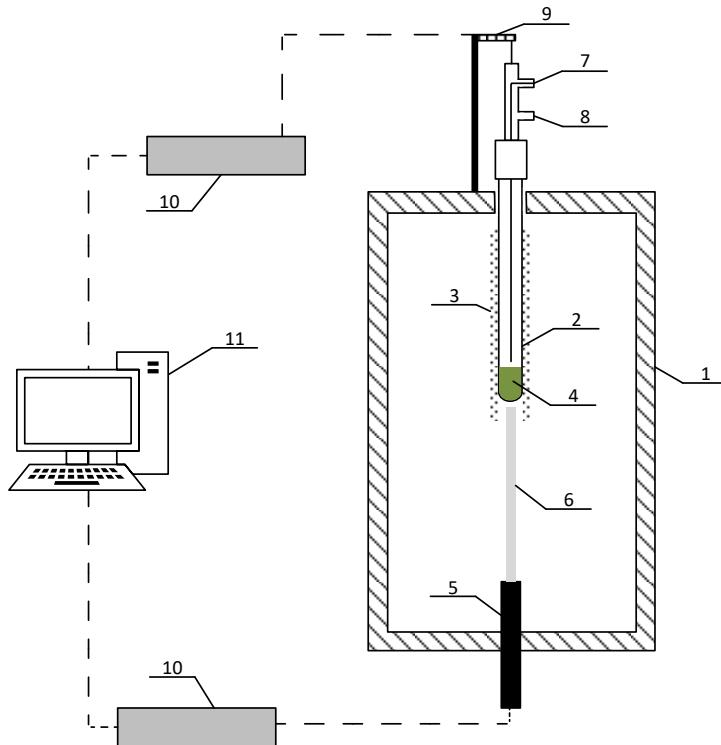


Figure 3.1 Schéma de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde développé dans cette thèse

Le four à micro-ondes utilisé était un BP-211 de *Microwave Research & Applications, Inc.* muni de 4 magnétrons ajustables de 800 W chacun fonctionnant à une fréquence de 2.45 GHz. Le réacteur était une éprouvette en quartz de 1.3×10^{-2} m de diamètre interne et de 0.254 m de longueur de *Technical Glass Products, Inc.* Afin de limiter la perte de chaleur à l'environnement, une couche d'isolation extérieure en alumine a été ajoutée. La température de la réaction était mesurée à l'aide d'un thermomètre infrarouge fait sur mesure utilisant une thermopile (modèle : TS105-10L5.5mm) de *Measurement Specialities*. La perte de masse durant la réaction était mesurée à l'aide d'une microcellule de charge de 100 g (modèle : CZL639HD) de *Phidgets, Inc.* Un débit d'azote de 500 mL min^{-1} était alimenté au réacteur afin de maintenir une atmosphère inerte ainsi que de purger les gaz condensables et non condensables de

pyrolyse. Le panneau de contrôle du micro-onde a été contourné afin de pouvoir contrôler la puissance du micro-onde avec un ordinateur.

3.4.2 Validation de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde

Avant d'utiliser l'analyseur TG micro-onde développé pour des fins de cinétique, certains aspects ont dû être validés. Premièrement, la mesure de la perte de masse doit être la plus précise possible puisque l'estimation des paramètres cinétiques est directement reliée à celle-ci (voir Chapitre 4). Deuxièmement, étant très importante, la température doit être uniforme dans tout le volume du réacteur et ce doit être celle de l'échantillon et non de l'environnement. Finalement, la diffusion de chaleur, autant à l'intérieur des particules qu'à l'intérieur de l'échantillon, doit être limitée. C'est pourquoi la taille des particules et de l'échantillon est importante.

Mesure de la perte de masse

La cellule de charge a été calibrée avec des poids de calibration. Avant chaque expérience, une masse de 0.5 g était ajoutée au poids total du réacteur pour assurer la bonne calibration de la cellule de charge en tout temps. La cellule de charge utilisée avait une précision de 0.01 g et la masse de polystyrène utilisée était de 0.3 g. L'erreur sur la mesure était donc de moins de 5 %. La stabilité de la cellule de charge en fonction de la température a été investiguée en faisant des expériences sur la gamme de température de pyrolyse du polystyrène en utilisant seulement les récepteurs micro-ondes. Aucune déviation significative de la ligne de base n'a été observée, ce qui confirme que les données de masse peuvent être utilisées telles quelles.

Mesure de la température

Afin de s'assurer que la thermopile infrarouge utilisée était adéquate pour l'application, certaines modifications et validations ont dû être faites. Tout d'abord, pour mesurer la température de la réaction et non celle du réacteur en quartz, un filtre optique a été ajouté. Ensuite, une calibration a été faite puisque la réponse d'une thermopile infrarouge n'est pas linéaire avec la température. Finalement, afin de s'assurer de l'uniformité de la température dans le volume du réacteur, les valeurs de température de la thermopile infrarouge ont été comparées à celle d'un thermocouple placé à différents endroits dans le réacteur.

Filtre en quartz. Pour être en mesure de bloquer les longueurs d'onde des infrarouges émises par le réacteur en quartz, un filtre optique a été installé. La thermopile utilisée comprend un filtre en silicium qui permet de capter les longueurs d'onde supérieures à $1.1 \mu\text{m}$ (Spe-

cialties, 2012). Le réacteur utilisé dans l'analyseur TG micro-onde est fait de quartz. Selon le manufacturier, ce quartz laisse passer les longueurs d'ondes entre 0.22 et 3 μm . Puisque le filtre en silicium permet d'analyser les longueurs d'onde $> 1.1 \mu\text{m}$, la thermopile de base percevra la température de la réaction (longueur d'onde entre 1.1 et 3 μm) ainsi que la température du réacteur (longueur d'onde $> 3 \mu\text{m}$). Sans apporter de modification à la thermopile, l'analyse de la température sera retardée puisque le réacteur en quartz prendra du temps pour atteindre la température de la réaction (Kappe, 2013). Afin de bloquer les longueurs d'onde indésirables émises par le quartz ($> 3 \mu\text{m}$), un filtre optique fait du même quartz que le réacteur a été ajouté à la thermopile. La nouvelle fenêtre d'analyse de la thermopile reçoit maintenant des longueurs d'onde allant de 1.1 à 3 μm (Figure 3.2). Cependant, ce filtre en quartz ne permet pas l'analyse de faibles températures ($< 300^\circ\text{C}$) puisque l'éclairement énergétique (aire sous la courbe) est faible. Basé sur la calibration, l'éclairement énergétique devient suffisant pour être détecté par la thermopile à partir de 300°C . Puisque la pyrolyse du polystyrène commence à 350°C , cette thermopile modifiée est adaptée à cette application.

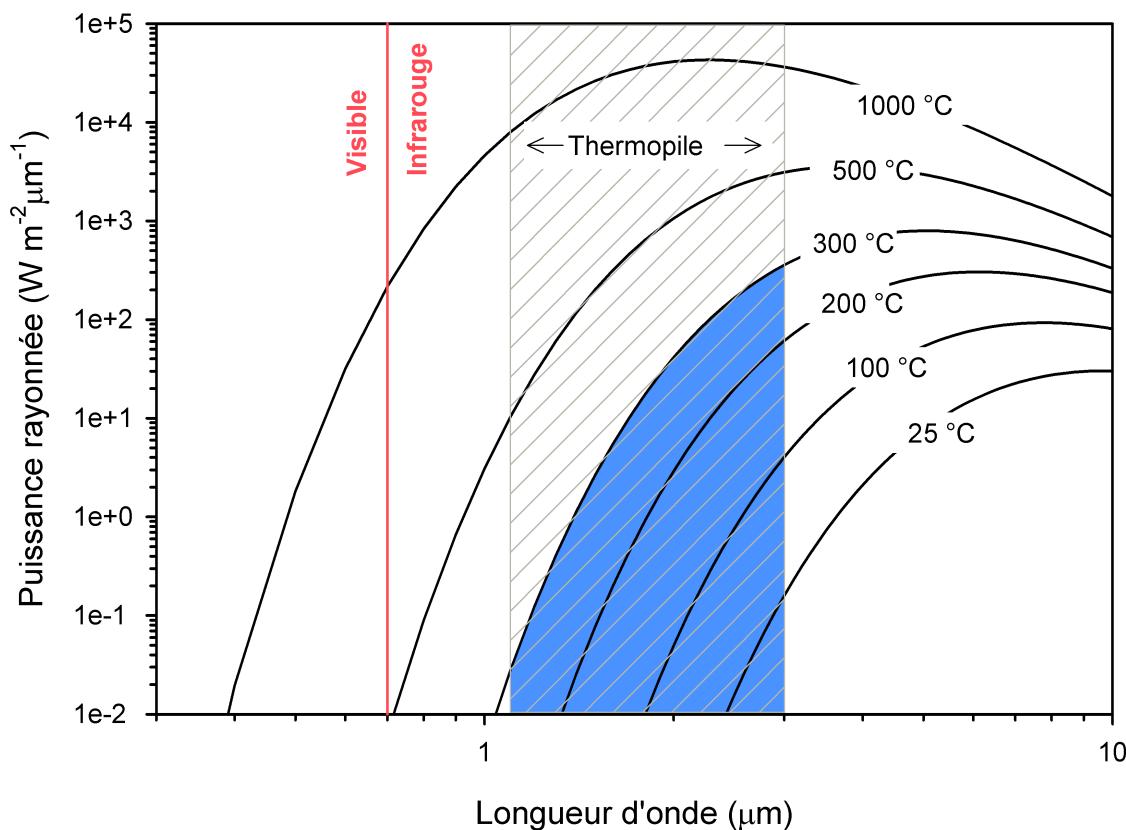


Figure 3.2 Loi de Planck de l'émission énergétique des corps noirs dans la plage de détection de la thermopile infrarouge (longueur d'onde de 1.1 à 3 μm)

Calibration de la thermopile. La réponse brute d'une thermopile est un voltage et n'est pas linéaire avec la température. C'est pourquoi il est nécessaire de calibrer la thermopile avant de pouvoir l'utiliser pour mesurer des températures. La calibration a été faite en comparant la lecture d'un thermocouple au voltage de la thermopile. Ce voltage a ensuite été transformé en quanta dans le système d'acquisition de données. Puisque la lecture d'un thermocouple est plus ou moins fiable à l'intérieur d'un rayonnement micro-onde, la calibration a été effectuée sur la période de refroidissement plutôt que sur la période de chauffe. Une certaine quantité de récepteurs micro-ondes a été ajoutée au réacteur et un thermocouple a ensuite été inséré jusqu'au fond du réacteur. Les micro-ondes ont été démarrées jusqu'à ce que la température du thermocouple indique 900 °C. Il s'est ensuivi d'une période isotherme à 900 °C de 5 min. Ensuite, les micro-ondes ont été arrêtées et la température du thermocouple ainsi que le voltage (en quanta) de la thermopile ont été enregistrés. La calibration a été réalisée à l'aide

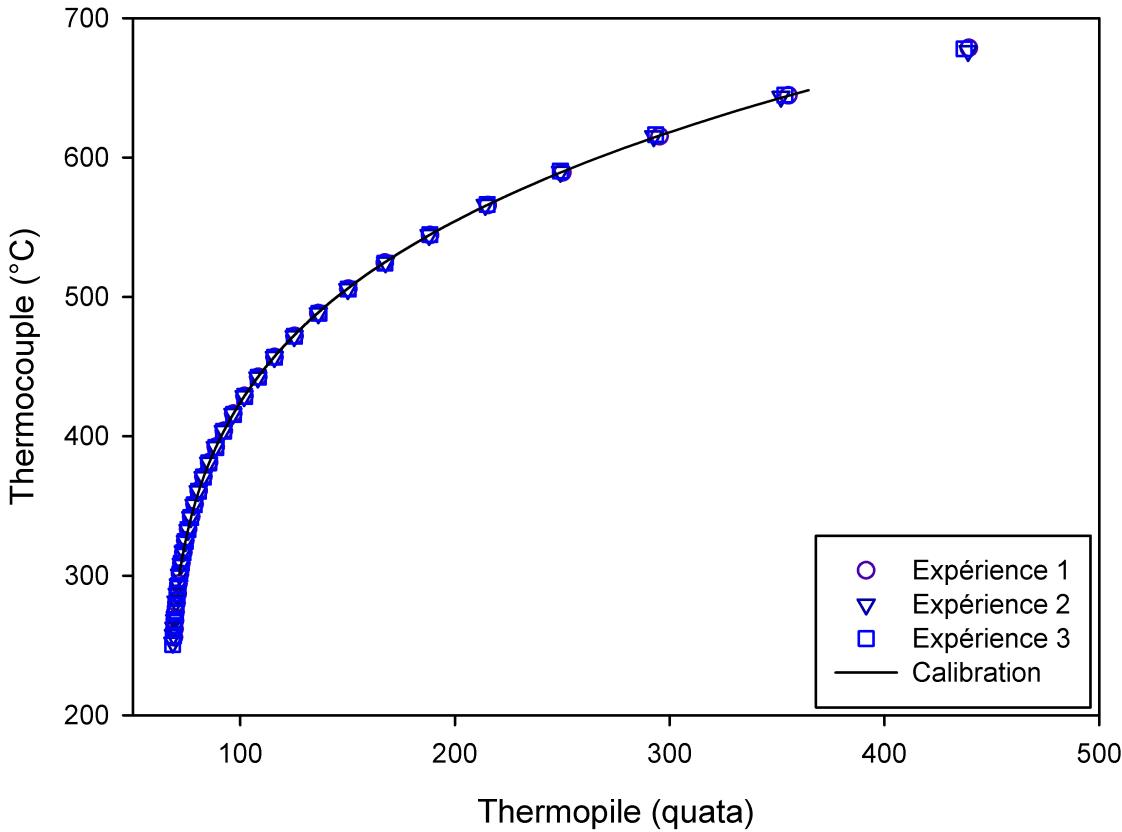


Figure 3.3 Courbe de calibration de la thermopile

de trois expériences, et seulement les données entre 300 et 650 °C ont été retenues (Figure 3.3). L'équation de la calibration suit une loi de puissance décalée (Équation 3.1) :

$$\text{Température } (\text{°C}) = 212.4(\text{quanta} - b)^{0.196} \quad (3.1)$$

où le paramètre b représente la valeur en quanta de la thermopile à la température ambiante. Cette courbe de calibration a été implémentée dans le logiciel d'acquisition de données Lab-VIEW.

Uniformité de la température. La calibration a été faite en comparant la thermopile avec un thermocouple situé au fond du réacteur, donc près de la thermopile. Il est donc normal que la lecture de la température dans la partie inférieure du réacteur soit bonne. Cependant, il est essentiel que la température soit uniforme dans tout le volume du réacteur. Pour le valider, deux expériences ont été faites : une en comparant les valeurs de la thermopile avec un thermocouple placé au fond du réacteur et l'autre, avec le thermocouple placé au milieu du réacteur. Le bon ajustement entre les données de la thermopile et celles provenant des thermocouples aux deux positions montre que la température est uniforme dans le volume du réacteur (Figure 3.4).

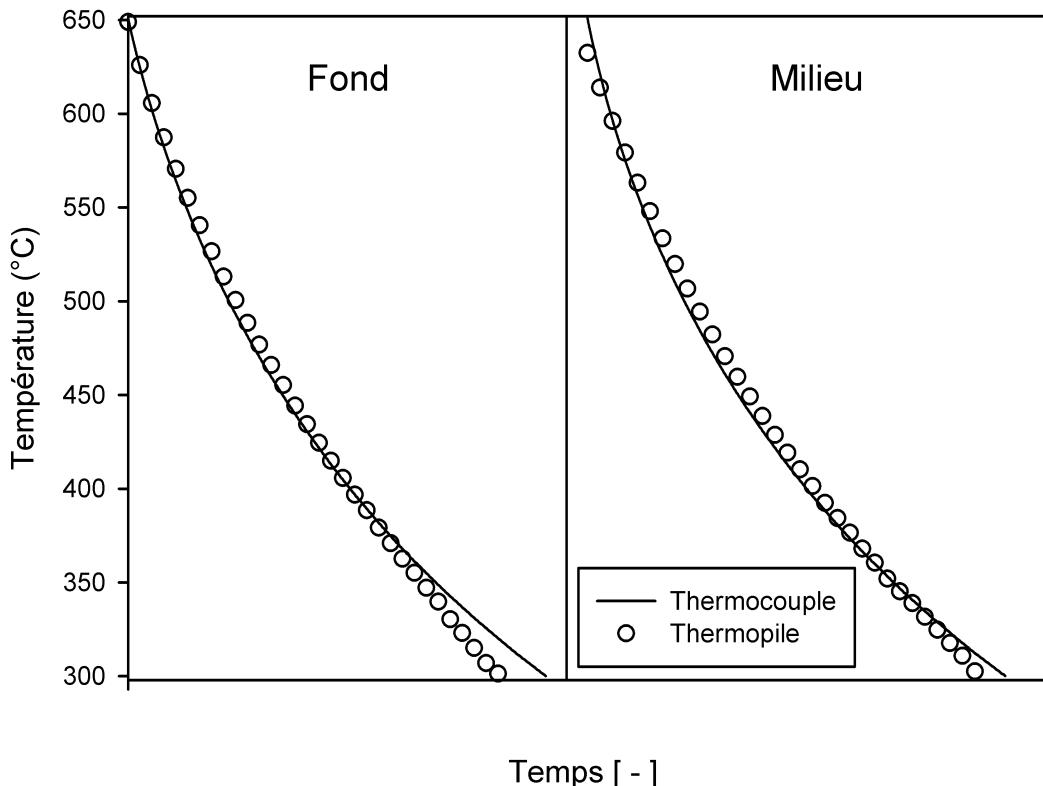


Figure 3.4 Comparaison entre la température de la thermopile et la température d'un thermocouple placé à deux endroits différents dans le lit du réacteur (au fond et au milieu)

Diffusion de chaleur interne et externe

Diffusion de chaleur interne. Si la taille des particules est trop grosse, un gradient de température peut se créer à l'intérieur de celles-ci lors du chauffage. Il est donc important de s'assurer que la température des particules soit uniforme lorsque soumises à un chauffage externe. En premier lieu, différentes expériences de thermogravimétrie conventionnelle ont été réalisées en utilisant différentes tailles de particules (Figure 3.5). Il est possible de voir

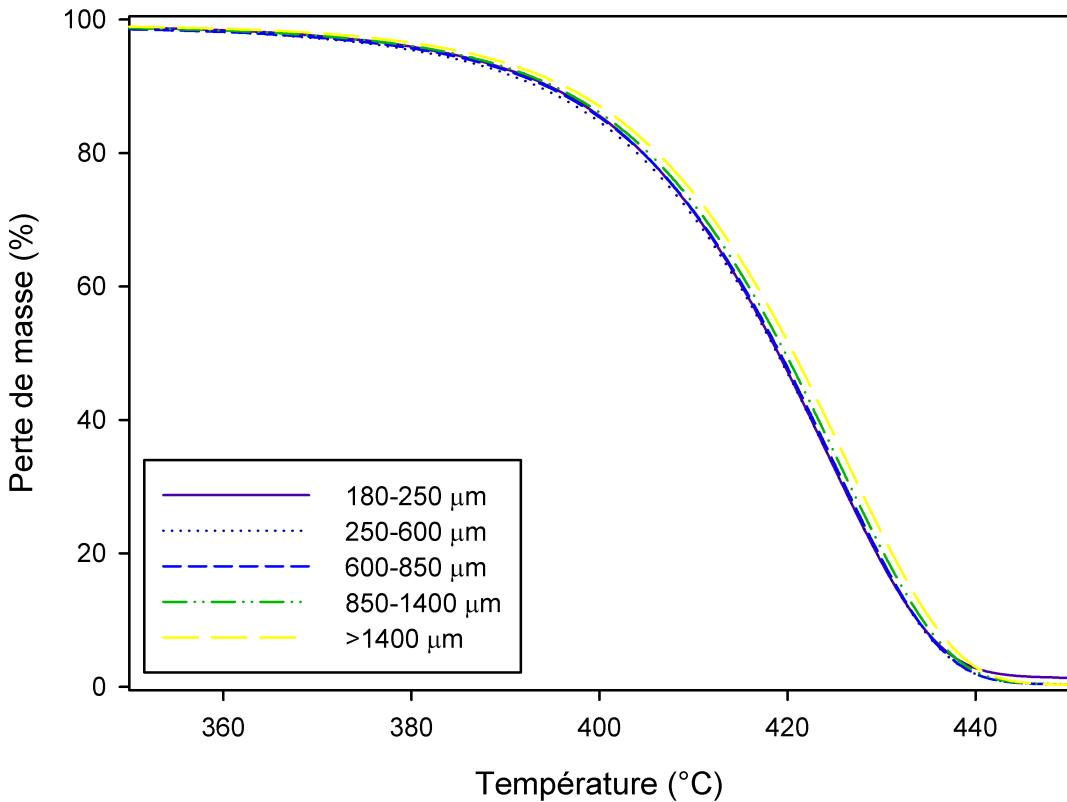


Figure 3.5 Analyse thermogravimétrique conventionnelle du polystyrène pour différentes tailles de particules avec un taux de chauffe de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

que la taille d'une particule inférieure à $850 \mu\text{m}$ n'a plus aucun effet sur la perte de masse de l'échantillon. Il est important de mentionner que ces analyses TG conventionnelles ont été réalisées avec un taux de chauffe de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ce qui n'est pas représentatif des taux de chauffe pouvant être atteints avec un chauffage micro-onde. C'est pourquoi une simulation en utilisant un taux de chauffe de $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a été réalisée avec le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics (Figure 3.6). Elle a été effectuée sur une particule de polystyrène de $500 \mu\text{m}$ (conductivité thermique de $0.040 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, masse volumique de 16 kg m^{-3} et capacité thermique de $1400 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Incropera, 2007)) et aucun gradient de température

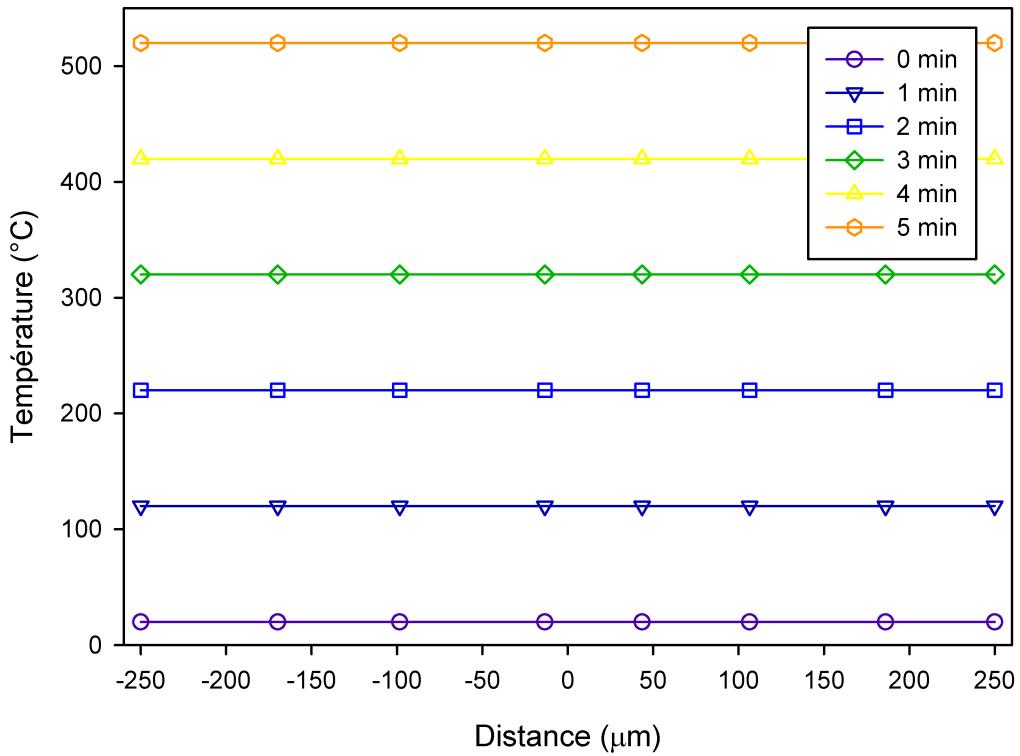


Figure 3.6 Simulation COMSOL sur une particule de polystyrène de 500 μm avec un taux de chauffe de $100 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

n'était présent pour cette taille de particule. Il faut rappeler que les particules de polystyrène utilisées dans cette thèse ont un diamètre situé entre 300 et 500 μm . En se basant sur ces informations, il est possible de conclure qu'il n'y aura pas de diffusion interne durant la réaction de pyrolyse micro-onde.

Diffusion de chaleur externe. Si la quantité de l'échantillon est trop importante, un gradient de température peut se créer à l'intérieur de celui-ci. Il est donc important de choisir une taille d'échantillon qui soit à la fois représentative de l'échantillon et assez petite pour limiter au minimum la diffusion externe. Par exemple, lors d'une analyse TG conventionnelle, un échantillon de quelques milligrammes (mg) peut être utilisé pour éviter cette diffusion. Pour déterminer la taille de l'échantillon qui doit être utilisé, il suffit de faire plusieurs expériences TG en utilisant différentes masses d'échantillons. Lorsque la masse de l'échantillon n'a plus d'effet sur la perte de masse de celui-ci, il est possible de conclure que la diffusion externe est éliminée. Pour l'analyseur TG micro-onde présenté dans ce chapitre, la plus petite masse pouvant être utilisée était de 0.3 g. Toutefois, les particules de polystyrène et de récepteurs micro-ondes sont mélangées de sorte que chaque particule de polystyrène est entourée de

particules de récepteurs micro-ondes. Puisque ce sont les particules de récepteurs micro-ondes qui chauffent pour ensuite transférer leur chaleur au polystyrène, l'hypothèse que la diffusion externe sera minimale peut être émise.

3.4.3 Application de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde

Cette prochaine section présente les résultats recueillis avec l'analyseur TG micro-onde développé. Premièrement, il est possible d'atteindre des taux de chauffe linéaires en modulant la puissance du micro-onde (Figure 3.7). Le contrôle de la température se fait manuellement à l'aide du logiciel d'acquisition de données. Deuxièmement, la masse de l'échantillon en fonction du temps est présentée à la Figure 3.8. Le profil de température relié à cette expérience apparaît également sur cette figure. Ce sont ces données qui seront utilisées dans le Chapitre 4 pour faire le développement cinétique de la pyrolyse micro-onde du polystyrène.

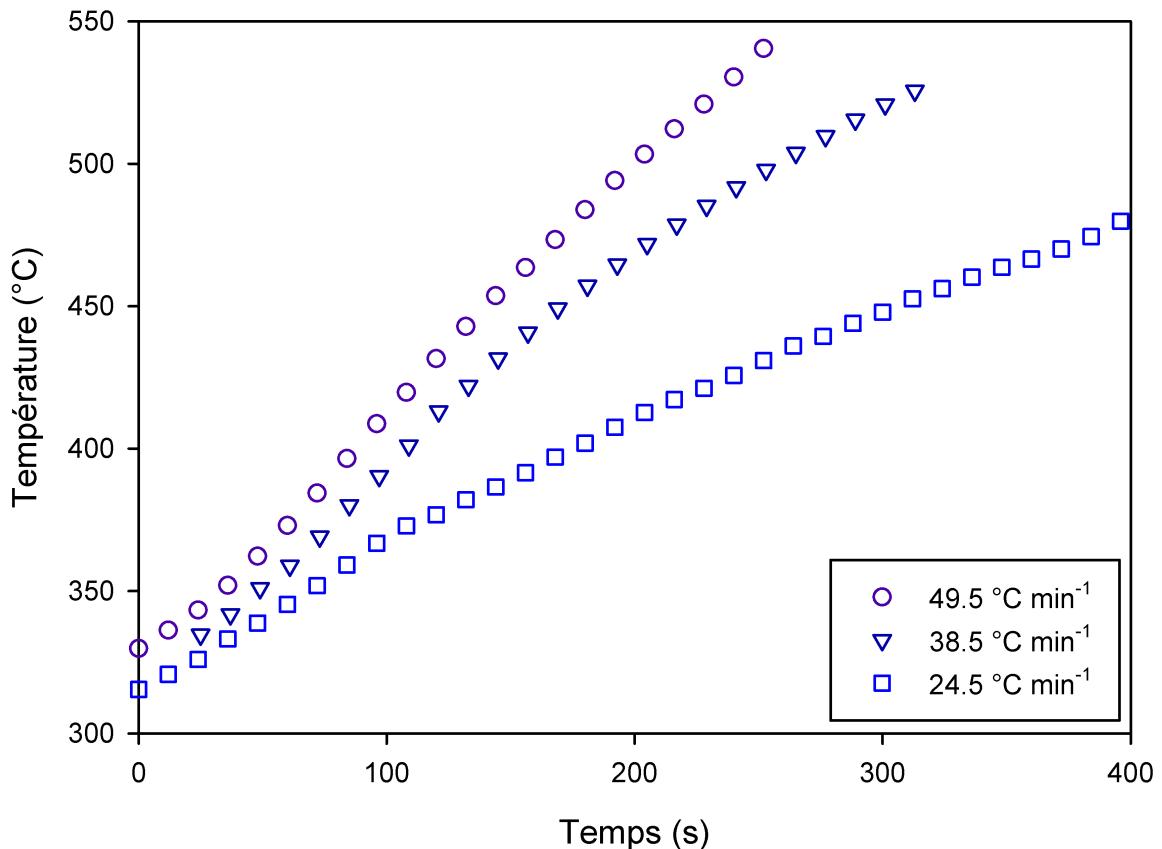


Figure 3.7 Différents taux de chauffe de l'analyseur thermogravimétrique micro-onde

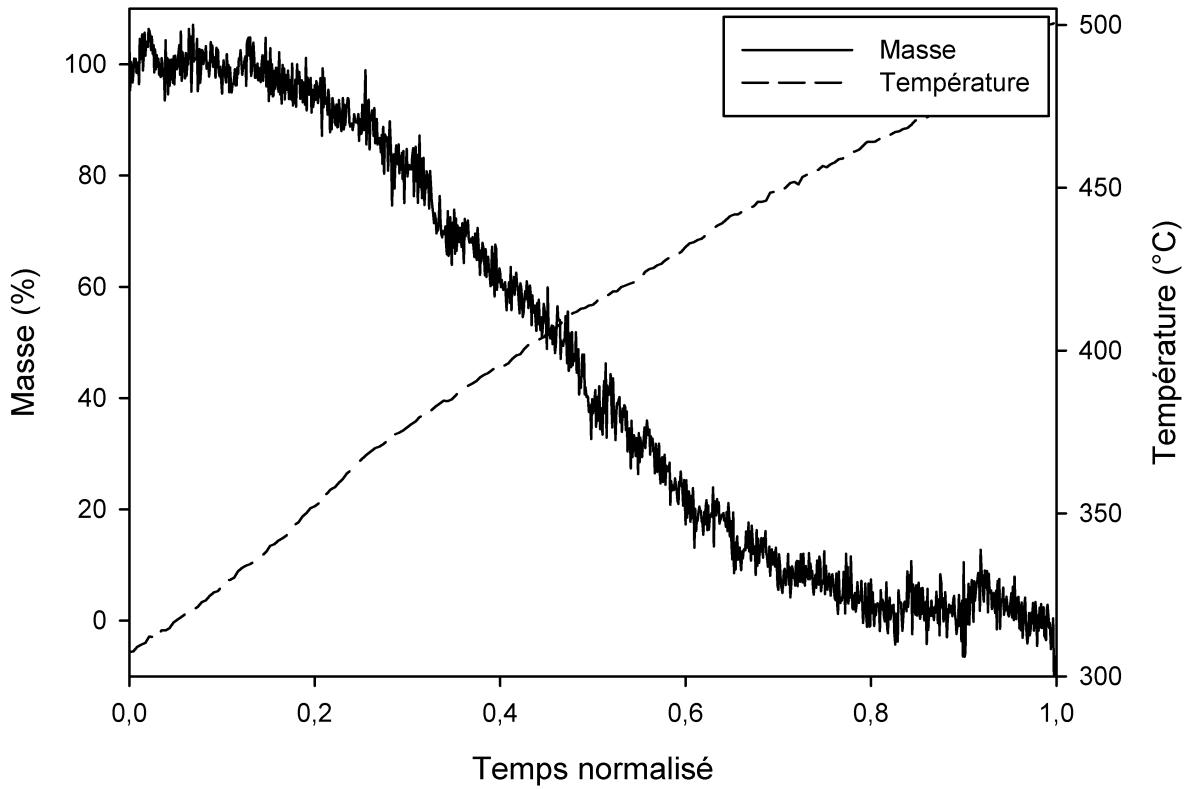


Figure 3.8 Profil de perte de masse et de température d'une expérience thermogravimétrique micro-onde

3.5 Conclusion

En se basant sur certaines recommandations de l'ICTAC concernant la prise de données pour le développement cinétique ainsi que sur des études antérieures, l'analyseur thermogravimétrique micro-onde le plus fiable et le plus précis de la littérature a été développé. La masse de l'échantillon à l'étude était mesurée à l'aide d'une cellule de charge située au-dessus du micro-onde et la température était mesurée à l'aide d'une thermopile modifiée faite sur mesure. Afin de s'assurer de l'exactitude des données recueillies, plusieurs validations ont été faites. Tout d'abord, la cellule de charge avait une incertitude de 0.01 g, ce qui représente moins de 5 % d'erreur sur la masse de l'échantillon analysé. De plus, la température de réaction n'influençait pas la lecture de la masse. Ensuite, l'exactitude de la lecture de température a été possible grâce à l'utilisation d'une série de filtres optiques. Pour ce qui est de l'uniformité de la température, elle a été validée en comparant la température d'un thermocouple placé à différents endroits dans le réacteur à la température de la thermopile. Finalement, l'utilisation de 0.3 g de polystyrène ayant une taille de particules de 300 à 500 µm

assure que la diffusion de chaleur interne et externe sera minimale. Les données recueillies par l'analyseur TG micro-onde peuvent donc être directement utilisées pour le développement cinétique.

Pour l'instant, les taux de chauffe sont contrôlés manuellement à l'aide du logiciel d'acquisition de données. Cependant, un contrôleur permettant de réguler la puissance des micro-ondes pourrait être ajouté dans le futur. De cette façon, il serait possible de contrôler la température automatiquement plutôt que manuellement.

Bien que l'analyseur thermogravimétrique micro-onde développé dans cette thèse ait été utilisé pour l'étude cinétique de la pyrolyse micro-onde du polystyrène, il pourrait, dans le futur, servir au développement cinétique d'autres matériaux. Ce type d'analyseur pourrait permettre d'augmenter les connaissances fondamentales sur les réactions de pyrolyse utilisant les micro-ondes comme moyen de chauffage. Finalement, cet analyseur fixe la barre pour les prochains chercheurs qui voudront se lancer dans l'étude cinétique de la pyrolyse micro-onde.

CHAPITRE 4 DÉVELOPPEMENT CINÉTIQUE DE LA PYROLYSE MICRO-ONDE DU POLYSTYRÈNE

4.1 Mise en contexte

[†] Le développement de la cinétique réactionnelle est important puisqu'il offre la possibilité de faire la conception de réacteurs et d'optimiser la réaction. La première étape du développement cinétique d'une pyrolyse est celle de la décomposition de la matière à pyrolyser. Ensuite, il est possible de développer la cinétique de formation des produits pour optimiser les rendements et les sélectivités de certains composés. Ce chapitre se concentrera donc sur le développement cinétique de la décomposition (dépolymérisation) du polystyrène par pyrolyse micro-onde en utilisant les données de temps, de masse et de température fournies par l'analyseur thermogravimétrique micro-onde développé au Chapitre 3.

4.2 Revue de littérature

Maintenant que la technique pour étudier la cinétique est déterminée, que l'échantillon à étudier est adéquat et que la collecte de données thermiques est réalisée, le développement cinétique peut commencer.

4.2.1 Recommandations du ICTAC *Kinetics Committee* pour l'analyse de données

Le Chapitre 3 présente les recommandations du *Kinetics Committee of the International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) concernant la collecte de données thermiques pour le développement cinétique. Ce même comité a aussi fait des recommandations concernant l'analyse de données thermiques recueillies pour le développement cinétique (Vyazovkin *et al.*, 2011). Voici les recommandations jugées les plus pertinentes pour cette thèse. Le développement cinétique se basera sur ces recommandations.

R₇. Seulement des méthodes utilisant des programmes à taux de chauffe multiples devraient être utilisées ;

R₈. De 3 à 5 expériences à différents programmes de température devraient être réalisées ;

[†] Ce chapitre a été soumis en majeure partie pour publication dans Leclerc, P., Doucet, J., and Chaouki, J. (2018). Development of a microwave thermogravimetric analyzer and its application on polystyrene microwave pyrolysis kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. doi :10.1016/j.jaat.2018.01.008

R₉. Les paramètres cinétiques doivent être analysés pour des conversions entre 0.05 et 0.95 avec un pas maximal de 0.05.

Recommandation (R₇). Les méthodes à taux de chauffe unique et isotherme unique sont proscrites puisqu'elles peuvent mener à des résultats non fiables (Brown *et al.*, 2000; Burnham, 2000; Maciejewski, 2000; Vyazovkin et Wight, 1999; Vyazovkin, 2000). La raison est que plusieurs valeurs des paramètres cinétiques seront statistiquement significatives et pourront prédire les valeurs expérimentales (Vyazovkin, 2015). Étant donné cette incohérence dans les résultats, il est plutôt préférable d'utiliser des méthodes à taux de chauffe multiples pour le développement cinétique d'une réaction à l'aide d'un analyseur TG (Vyazovkin *et al.*, 2011). Il est également intéressant de combiner au moins une expérience réalisée dans des conditions isothermes à des expériences à taux de chauffe multiples puisqu'un bon modèle cinétique devrait pouvoir expliquer les deux (Vyazovkin *et al.*, 2011). Toutefois, les expériences en conditions isothermes sont souvent écartées parce qu'elles présentent quelques désavantages pratiques. D'un côté, lorsque la température utilisée est trop faible, le temps pour accomplir une conversion maximale peut être très long. D'un autre côté, si la température de réaction est trop élevée, une grande partie de la réaction risque de s'être déjà produite lorsque la température de réaction désirée sera atteinte, ce qui ne donnera pas des données de qualité.

Recommandation (R₈). Il est recommandé d'utiliser entre 3 et 5 programmes de température différents pour les estimer (Vyazovkin *et al.*, 2011). En effet, un minimum de 3 programmes de température est nécessaire pour détecter une dépendance à la température ne suivant pas une loi d'Arrhénius.

Recommandation (R₉). Les paramètres cinétiques devraient être estimés pour des conversions entre 0.05 et 0.95 en utilisant des incrément de maximum 0.05 (Vyazovkin *et al.*, 2011). De cette façon, il est possible de déterminer de quel type de réaction il s'agit. Si l'énergie d'activation en fonction de la conversion est constante, il est possible de supposer que la réaction se produit en une étape. Dans le cas contraire, lorsque l'énergie d'activation fluctue en fonction de la conversion, une réaction en plusieurs étapes doit être prise en compte. Des variations de l'énergie d'activation en dessous d'une conversion de 0.1 et au-dessus de 0.9 ne sont cependant pas nécessairement synonymes d'une réaction en plusieurs étapes (Vyazovkin *et al.*, 2011).

4.2.2 Développement cinétique

La vitesse de décomposition d'un matériau est décrite par l'Équation 4.1,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.1)$$

où α représente la conversion, t est le temps, $k(T)$ est la constante de vitesse de réaction et $f(\alpha)$ est une fonction quelconque, aussi appelée le modèle de réaction. La constante de vitesse de réaction $k(T)$ dépend de la température suivant la loi d'Arrhénius (Équation 4.2),

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.2)$$

où A est le facteur préexponentiel [time⁻¹], E est l'énergie d'activation [J mol⁻¹], R est la constante des gaz parfaits [8.314 J mol⁻¹ K⁻¹] et T est la température [K]. Le modèle de réaction $f(\alpha)$ dépend du mécanisme de réaction où α représente la fraction globale d'un changement physique quelconque. Dans le cas présent de la pyrolyse du polystyrène, la fraction de la décomposition du matériau α se traduit par la perte de masse de l'échantillon selon l'Équation 4.3

$$\alpha = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_\infty} \quad (4.3)$$

où m_0 est la masse initiale du polystyrène, $m(t)$ est la masse du polystyrène à un temps t et m_∞ est la masse restante du polystyrène à la fin de la pyrolyse. Plusieurs modèles de réaction ont été développés et sont présentés dans le Tableau 4.1 (Cheng *et al.*, 2016; Khawam et Flanagan, 2006; Sánchez-Jiménez *et al.*, 2010; Vyazovkin *et al.*, 2011). Il est important de préciser que tous ces modèles de réaction (mis à part le modèle *random scission* - L2) ont été développés pour des réactions en phase solide et non pour des réactions en phase liquide comme la pyrolyse du polystyrène. Ces modèles peuvent néanmoins être utilisés pour expliquer la décomposition des polymères, mais auront un sens mathématique plutôt que physique (Vyazovkin, 2015). Par contre, le modèle *random scission* - L2 a été spécifiquement développé pour expliquer la décomposition des polymères (Sánchez-Jiménez *et al.*, 2010).

La vitesse de décomposition peut donc être réécrite sous sa forme expansée (Équation 4.4).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.4)$$

C'est donc à partir de cette dernière équation que la cinétique de la pyrolyse du polystyrène sera développée.

Tableau 4.1 Modèles de réaction

Mécanisme	Code	$f(\alpha)$
<i>Nucleation models</i>		
Power law	P2	$2\alpha^{1/2}$
Power law	P3	$3\alpha^{2/3}$
Power law	P4	$4\alpha^{3/4}$
Avrami-Erofe'ev	A2	$2(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev	A3	$3(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofe'ev	A4	$4(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
Prout-Tomkins	B1	$\alpha(1 - \alpha)$
<i>Geometrical contraction models</i>		
Contracting sphere	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
Contracting sphere	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
<i>Diffusion models</i>		
One-dimensional diffusion	D1	$(2\alpha)^{-1}$
Two-dimensional diffusion	D2	$[-ln(1 - \alpha)]^{-1}$
Three-dimensional diffusion	D3	$3(1 - \alpha)^{2/3}[2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})]^{-1}$
Ginstling-Brounshtein	D4	$3[2((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)]^{-1}$
<i>Reaction-order models</i>		
Zero-order	F0/R1	1
First-order	F1	$1 - \alpha$
Second-order	F2	$(1 - \alpha)^2$
Third-order	F3	$(1 - \alpha)^3$
n^{th} -order	-	$(1 - \alpha)^n$
<i>Random scission model</i>		
Random scission	L2	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$

4.2.3 Méthodes d'estimation des paramètres cinétiques

Pour être en mesure de modéliser la cinétique d'une réaction, il faut déterminer, à l'aide d'expériences, les paramètres cinétiques A , E et $f(\alpha)$. Ces trois paramètres sont aussi appelés triplet cinétique. Plusieurs méthodes ont été développées pour les déterminer (Tableau 4.2). Comme le montre ce tableau, la majorité des méthodes utilisent des expériences à taux de chauffe multiples. L'analyseur TG micro-onde présenté au Chapitre 3 a donc été développé afin de permettre de réaliser des expériences avec ce type de méthodes.

Les différentes méthodes pour déterminer les paramètres cinétiques avec des taux de chauffe multiples peuvent être classées en deux grandes catégories (Tableau 4.2) : les *isoconversional*

Tableau 4.2 Méthodes pour déterminer les paramètres cinétiques

Méthode	Référence
Taux de chauffe unique	
- Freeman and Carroll	Freeman et Carroll (1958)
- Coats and Redfern	Coats et Redfern (1964)
Isotherme unique	
- Model-fitting methods	Vyazovkin <i>et al.</i> (2011)
Taux de chauffe multiples et isothermes multiples	
<i>Isoconversional methods</i>	
- General formulation	Snegirev <i>et al.</i> (2012); Vyazovkin <i>et al.</i> (2011)
- Friedman formulation	Friedman (1964)
- Ozawa-Flynn-Wall	ASTM-E1641-16 (2016); Flynn et Wall (1966); Ozawa (1965)
- Kissinger-Akahira-Sunose	Akahira et Sunose (1971)
- Starink Method	Starink (2003)
<i>Non-isoconversional methods</i>	
- Method of Kissinger	Kissinger (1957)
- Model-fitting methods	Vyazovkin <i>et al.</i> (2011)
Température modulée	
- Factor jump	ASTM-E2958-14 (2014)
- Modulated TGA	ASTM-E2958-14 (2014)

methods et les *non-isoconversional methods*. Les *isoconversional methods* sont basées sur le principe que la vitesse de réaction à conversion constante dépend uniquement de la température (Vyazovkin *et al.*, 2011). Elles consistent donc à utiliser différentes expériences à différents taux de chauffe et à les analyser entre elles pour des conversions constantes. Les *isoconversional methods* sont principalement utilisées pour déterminer l'énergie d'activation d'une réaction. Les *isoconversional methods* sont des *model-free methods*. Comme le nom l'indique, il n'est pas nécessaire, avec ces méthodes, de connaître la forme du modèle cinétique pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction. C'est très important puisque les modèles cinétiques sont souvent inconnus et la majorité de ceux qui ont été développés (Tableau 4.1) l'ont été pour des réactions à l'état solide et non pas pour des réactions de dépolymérisation en phase liquide. Il faut par la suite utiliser d'autres techniques pour déterminer le facteur préexponentiel ainsi que le modèle de réaction. Ces méthodes donnent des résultats fiables pour l'énergie d'activation, mais la détermination des autres paramètres cinétiques (A et $f(\alpha)$) est un travail fastidieux et peu efficace. Ensuite, parmi les *non-isoconversional methods*, les *model-fitting methods* permettent d'estimer directement le triplet cinétique. Ces méthodes

comparent les données expérimentales à un modèle donné et estiment les paramètres cinétiques en se basant sur des tests statistiques (coefficient de corrélation, minimisation des erreurs, etc.). De nos jours, ces méthodes s'implémentent très rapidement avec la puissance des ordinateurs ainsi que les logiciels de tests statistiques disponibles. Il faut malgré tout faire attention lorsqu'on utilise ces méthodes. En effet, lorsque mal utilisées, elles peuvent donner différents résultats qui peuvent sembler acceptables (Sánchez-Jiménez *et al.*, 2013). Ces auteurs ont montré que l'utilisation de *model-fitting methods* pour le développement cinétique de la pyrolyse conventionnelle du polystyrène donnait différents résultats à priori valables. En fonction du modèle cinétique utilisé, des énergies d'activation allant de 112 kJ mol^{-1} à 481 kJ mol^{-1} ont été estimées. Cependant, en approfondissant davantage l'analyse, les auteurs ont conclu qu'un seul modèle de réaction était adéquat.

Peu importe la méthode utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques, il est important d'en connaître les limitations et de prendre les précautions nécessaires.

4.2.4 Développement cinétique de la pyrolyse micro-onde dans la littérature

Le Chapitre 3 fait état des différents analyseurs TG micro-ondes développés dans la littérature. Ces mêmes auteurs ont pour la plupart développé la cinétique de pyrolyse micro-onde en utilisant différentes méthodes. Le Tableau 4.3 présente ces méthodes et énumère les recommandations de l'ICTAC non respectées pour le développement cinétique à partir de données thermogravimétriques.

En faisant l'analyse conjointe de ce tableau et du Tableau 3.2, on se rend compte que la littérature ne respecte pas beaucoup de recommandations émises par l'ICTAC, autant sur le plan de la collecte de données que de l'analyse de celles-ci. On peut donc grandement douter des paramètres cinétiques développés et des conclusions tirées par ces auteurs. Il était alors nécessaire de revoir le développement de l'analyseur TG micro-onde ainsi que le développement cinétique de la pyrolyse micro-onde. Il est important de réitérer que ces auteurs sont des pionniers dans ce domaine récent et que leur travail a tout de même permis d'édifier les bases pour les chercheurs d'aujourd'hui.

4.3 Matériel et méthodes

4.3.1 Matériel

Le polystyrène et le récepteur micro-onde utilisés sont les mêmes qu'au chapitre précédent (voir Section 3.3.1).

Tableau 4.3 Méthodes d'estimation des paramètres cinétiques de pyrolyse micro-onde de la littérature et commentaires

Auteurs	Méthodes d'estimation des paramètres cinétiques et commentaires	Recommandations non respectées*
Ludlow-Palafox et Chase (2001b)	L'estimation des paramètres cinétiques de la pyrolyse micro-onde du polyéthylène haute densité et de laminat de polymère/aluminium a été réalisée en utilisant un seul programme de température isotherme à 550 °C. Le modèle de réaction utilisé était de premier ordre (<i>first-order</i>) et la méthode d'estimation un <i>model-fitting</i> . Le choix des paramètres semble avoir été fait par le coefficient de détermination R ² .	R7 & R8
Song <i>et al.</i> (2009)	L'estimation des paramètres cinétiques de la pyrolyse micro-onde de tiges de maïs et de paille de blé a été réalisée en utilisant deux taux de chauffe non linéaires. Une méthode de <i>model-fitting</i> et un modèle de réaction d'ordre n (<i>nth-order</i>) ont été utilisés. Le choix des paramètres a été décidé avec le coefficient de détermination R ² .	R7 & R8
Sun <i>et al.</i> (2012b)	Le développement cinétique de la pyrolyse micro-onde de circuits imprimés a été réalisé en utilisant un seul programme de température d'environ 140 °C min ⁻¹ . Un modèle de réaction d'ordre n (<i>nth-order</i>) et la méthode de <i>Coats and Redfern</i> ont été utilisés. Les paramètres ont été choisis selon le meilleur coefficient de détermination R ² .	R7 & R8
Dong et Xiong (2014)	Les paramètres cinétiques de la pyrolyse micro-onde de la sciure de bambou ont été estimés à l'aide d'un seul programme de température d'environ 160 °C min ⁻¹ . Un modèle de réaction d'ordre n (<i>nth-order</i>), la méthode de <i>Coats and Redfern</i> et le coefficient de détermination R ² ont permis d'estimer les paramètres cinétiques.	R7 & R8
Farag et Chaouki (2015)	Un modèle de réaction d'ordre n (<i>nth-order</i>) et une méthode de <i>model-fitting</i> ont été utilisés pour estimer les paramètres cinétiques de la pyrolyse micro-onde de la sciure de bois de pin. Un programme de température unique a été utilisé et les paramètres ont été trouvés en minimisant la différence des carrés entre les résultats expérimentaux et prédits. Comparativement aux autres auteurs de la littérature, les courbes de la conversion prédictive et expérimentale en fonction de la température ont été tracées pour montrer que leur modèle était adéquat.	R7 & R8
Luo <i>et al.</i> (2017)	La méthode <i>model-free</i> et <i>isoconversional</i> de Kissinger-Akahira-Sunose a été utilisée pour estimer l'énergie d'activation de la pyrolyse micro-onde de la sciure de bois de pin. Des expériences utilisant trois taux de chauffe différents (20 30 et 40 °C min ⁻¹) ont été réalisées pour le développement cinétique.	Aucunes

*Il est tenu pour acquis que la recommandation R9 est respectée par tous les auteurs.

4.3.2 Méthodes

L'analyseur TG micro-onde utilisé pour le développement cinétique de la décomposition du polystyrène par pyrolyse micro-onde est celui développé dans le Chapitre 3. Les expériences ont été réalisées telles que présentées à la Section 3.3.2.

Détermination des paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques de la décomposition du polystyrène ont été déterminés en utilisant une méthode de *model-fitting* à taux de chauffe multiples. En divisant l'Équation 4.4 par $f(\alpha)$ et en la linéarisant en appliquant le logarithme népérien de part et d'autre de l'égalité,

l'équation suivante est obtenue :

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) f(\alpha)_n^{-1} \right] = \ln(A_n) - \left(\frac{E_n}{RT} \right) \quad (4.5)$$

où l'indice n représente les différents modèles de réaction étudiés (Tableau 4.1). En traçant $\ln[(d\alpha/dt)f(\alpha)_n^{-1}]$ en fonction de $1/RT$ pour différents modèles n , les facteurs préexponentiels (A_n) et les énergies d'activation (E_n) associés à chaque modèle peuvent être déterminés respectivement par l'ordonnée à l'origine et la pente. La fonction *regress* du logiciel MATLAB a été utilisée pour déterminer ces valeurs.

Validation des paramètres cinétiques

Afin de valider les paramètres cinétiques déterminés, deux tests statistiques ont été utilisés entre les données expérimentales (y_{exp}) et les données prédites ($y_{préd}$). Le premier est le coefficient de détermination R^2 (Équation 4.6) et le deuxième est la somme des carrés des résidus RSS (Équation 4.7). Plus R^2 est près de 1, plus la droite de la régression linéaire approxime les données expérimentales. Plus RSS est près de 0, plus l'ajustement entre les données prédites et expérimentales est serré.

$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp,i} - y_{préd,i})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{exp,i} - \bar{y})^2} \right] \quad (4.6)$$

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_{exp,i} - y_{préd,i})^2 \quad (4.7)$$

Le terme \bar{y} dans l'Équation 4.6 est la moyenne des données expérimentales observées.

Modélisation de la décomposition du polystyrène par pyrolyse micro-onde

Pour modéliser la cinétique de décomposition du polystyrène avec les valeurs estimées des paramètres cinétiques, deux équations différentielles ordinaires ont été résolues simultanément. Une pour la conversion (Équation 4.8) et l'autre pour la température (Équation 4.9).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \left[\exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \right] f(\alpha) \quad (4.8)$$

$$\frac{dT}{dt} = cte \quad (4.9)$$

La valeur de *cte* est celle du taux de chauffe. La fonction *ode* du logiciel MATLAB a été utilisée pour résoudre le système d'équations. Les paramètres initiaux de conversion et de température ont été choisis en fonction des valeurs expérimentales.

4.4 Résultats et discussions

Trois expériences utilisant des taux de chauffe linéaires différents ont été réalisées (24.5, 38.5 et $49.5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) pour estimer les paramètres cinétiques de la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde. Les calculs ont été effectués pour des conversions entre 0.05 et 0.95 avec des pas de 0.05, comme le suggère l'ICTAC. En estimant les paramètres cinétiques pour les différents modèles cinétiques (Tableau 4.1), cinq modèles potentiels ont été sélectionnés : D3, F1, F2, F3 et L2 (Tableau 4.4). En se basant seulement sur le coefficient de détermination

Tableau 4.4 Modèles de réaction, énergies d'activation et facteurs préexponentiels potentiels pour modéliser la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde

Modèle de réaction	Énergie d'activation (kJ mol ⁻¹)	ln(A)	Coefficient de détermination (R^2)	Somme des carrés des résidus (RSS)
D3	135	16.5	0.8543	883
F1	68	7.4	0.9172	120
F2	148	22.3	0.9177	560
F3	228	37.3	0.8933	1769
L2	45	3.6	0.9065	59

R^2 , le modèle F2 serait le meilleur avec une valeur de 0.9177, suivi du modèle F1, L2, F3 et finalement D3. En comparant les différents résultats, on remarque que les valeurs de R^2 des modèles sélectionnés ne sont pas tellement différentes les unes des autres avec un écart allant de 0.05 % à 6.9 % par rapport à la valeur la plus élevée. Par contre, en examinant les énergies d'activation reliées aux différents modèles, on s'aperçoit qu'elles varient beaucoup (de 45 à 228 kJ mol⁻¹). C'est pourquoi un deuxième test statistique, la somme des carrés des résidus RSS, a été réalisé sur les données. En se basant maintenant sur le RSS, le modèle L2, en troisième position en s'appuyant sur R^2 , est maintenant le modèle qui expliquerait le mieux les données expérimentales avec une valeur RSS de 59. Il y a donc une contradiction entre les deux tests statistiques.

Afin de valider quel modèle est bel et bien en mesure de prédire les valeurs expérimentales, pour chacun des taux de chauffe, un graphique de la conversion en fonction de la température a été comparé aux données expérimentales. À la suite de cette dernière comparaison, le modèle de réaction L2 a finalement été retenu. En effet, les paramètres cinétiques estimés

par ce modèle ($E = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\ln(A) = 3.6$, $f(\alpha) = 2(\alpha^{1/2} - \alpha)$) sont capables de prédire correctement les données expérimentales pour les différents taux de chauffe (Figure 4.1).

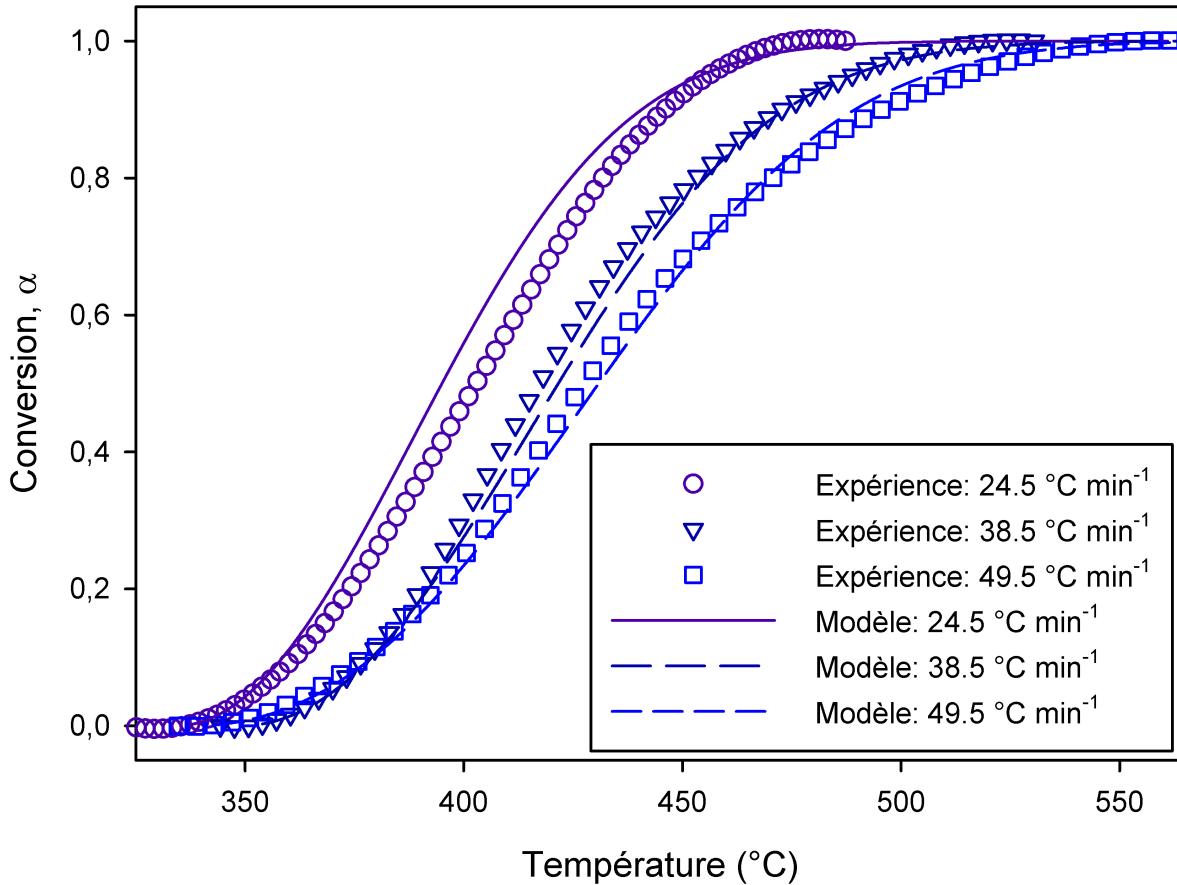


Figure 4.1 Conversion en fonction de la température pour les données expérimentales et les données prédites par le modèle cinétique

Les autres modèles potentiels, malgré leurs bonnes valeurs de R^2 , ont des valeurs de RSS élevées par rapport au modèle L2. Par exemple, en se basant sur R^2 , le meilleur modèle (F2) a une valeur de RSS environ 9 fois plus élevée que le modèle choisi (L2). De plus, en utilisant les paramètres cinétiques estimés par ces autres modèles, la prédiction des données expérimentales était erronée.

Lors de la détermination des paramètres cinétiques en utilisant une méthode de *model-fitting*, il est donc important d'utiliser plus d'un test statistique avant de tirer des conclusions. De plus, il est suggéré de comparer les valeurs expérimentales aux valeurs prédites en résolvant le système d'équations différentielles pour chacun des taux de chauffe utilisés. En se fiant

seulement au coefficient de détermination R^2 , le modèle F2, avec une énergie d'activation de 148 kJ mol^{-1} , aurait été le modèle à choisir. Néanmoins, cette conclusion aurait été fausse puisque l'énergie d'activation du modèle F2 est 3.3 fois plus grande que l'énergie d'activation estimée par le modèle L2. Par ailleurs, le modèle de *random scission* L2 a un sens physique plutôt que purement empirique pour la modélisation cinétique de la pyrolyse du polystyrène. Durant sa pyrolyse, le polystyrène se décompose aléatoirement en fragments de différentes longueurs (Figure 4.2) (Carniti *et al.*, 1991; Faravelli *et al.*, 2001; Guaita, 1986; Ohtani *et al.*, 1990; Yang et Shibasaki, 1998). C'est seulement lorsque ces fragments sont assez petits qu'ils

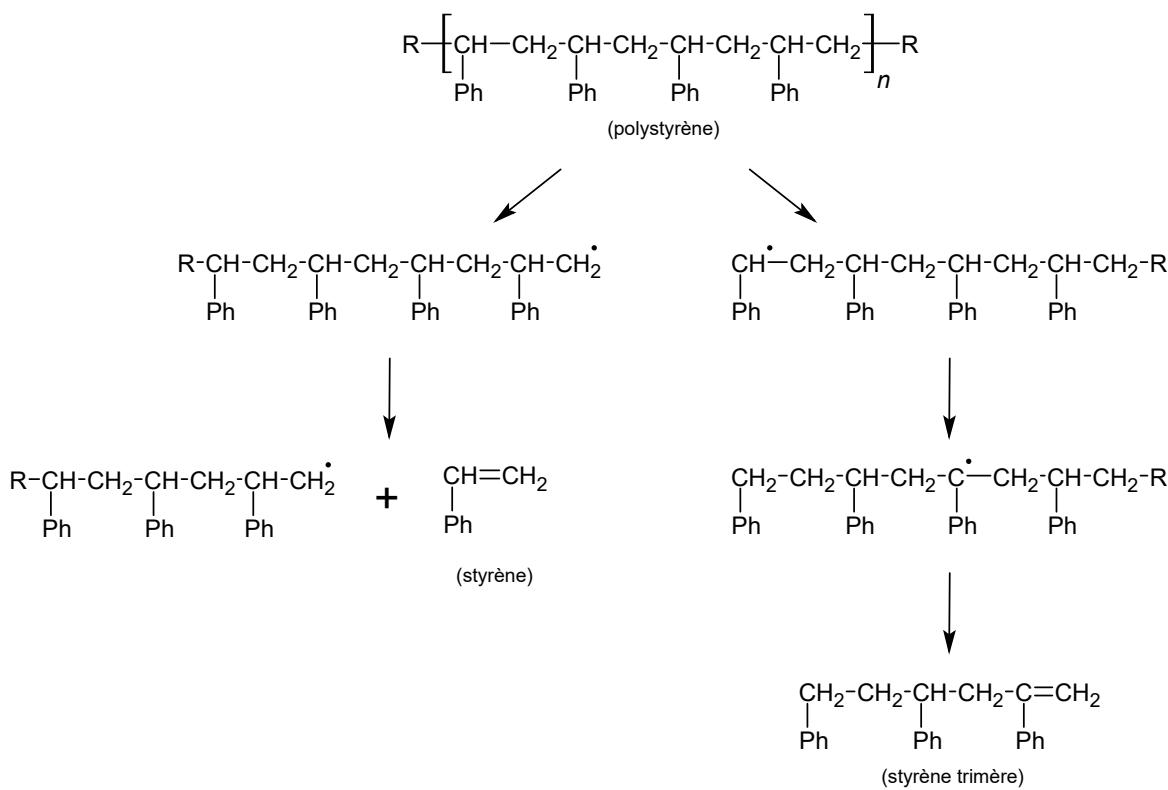


Figure 4.2 Exemple de la voie de décomposition du polystyrène par pyrolyse

peuvent s'échapper avec les gaz de pyrolyse et ainsi contribuer à la perte de masse de l'échantillon (représentés par un monomère de styrène et un trimère de styrène dans la Figure 4.2). Dans ce cas-ci, la conversion n'est donc pas égale à la quantité de liens brisés, mais il y a une relation entre les deux (Vyazovkin, 2015). Cette relation entre la conversion et la quantité de liens brisés a été proposée en premier lieu pour la dépolymérisation en chaîne des polymères (Simha et Wall, 1952). C'est à partir de cette relation que le modèle de réaction

random scission L2 a été développé (Sánchez-Jiménez *et al.*, 2010). Ce modèle de réaction a un sens physique pour la dégradation des polymères. Il est donc logique que ce soit ce modèle qui convienne le mieux à la décomposition du polystyrène.

À titre de comparaison entre la pyrolyse micro-onde et la pyrolyse conventionnelle, des expériences utilisant un analyseur thermogravimétrique conventionnel (Q5000 de *TA Instruments*) ont été réalisées. Les taux de chauffe utilisés étaient les mêmes ainsi que la méthode pour déterminer les paramètres cinétiques. En utilisant le même modèle de réaction *random scission L2*, une énergie d'activation de 200 kJ mol^{-1} a été déterminée. Cette différence d'énergie d'activation entre la pyrolyse micro-onde et la pyrolyse conventionnelle sera le sujet du Chapitre 5.

4.5 Conclusion

En recourant à un analyseur thermogravimétrique micro-onde fiable et précis, des données de qualité ont pu être recueillies. C'est à partir de ces données que la cinétique de décomposition du polystyrène par pyrolyse micro-onde a pu être développée. Pour ce faire, certaines recommandations de l'ICTAC ont été suivies. Les paramètres cinétiques ont été estimés en employant trois taux de chauffe linéaires ($24.5, 38.5$ et $49.5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) et en analysant les résultats pour des conversions entre 0.05 et 0.95. Plusieurs modèles de réaction ont été comparés pour déterminer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel. Le choix du modèle s'est basé sur deux tests statistiques : le coefficient de détermination R^2 et la somme des carrés des résidus RSS. La combinaison des deux tests s'est avérée essentielle puisque le R^2 n'arrivait pas à lui seul à bien distinguer les modèles les uns par rapport aux autres. C'est en analysant le R^2 et le RSS que le modèle *random scission L2* a été choisi comme étant le meilleur modèle. Avec ce modèle, l'énergie d'activation E est 45 kJ mol^{-1} et le facteur préexponentiel $\ln(A)$ est 3.6. La comparaison entre les valeurs expérimentales et prédictives pour chacun des taux de chauffe a montré que le modèle de réaction L2 était bel et bien en mesure de modéliser la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde.

Ce chapitre révèle qu'il est important d'analyser les données expérimentales au moyen de plusieurs modèles de réaction. Il est également essentiel d'utiliser plus d'un test statistique avant de tirer des conclusions sur la validité des paramètres cinétiques estimés. Une fois que le ou les bons modèles sont déterminés, la comparaison entre les valeurs expérimentales et prédictives peut être déterminante dans le choix d'un modèle plutôt qu'un autre. C'est donc en combinant ces différents éléments qu'un modèle de réaction approprié peut être déterminé et que des paramètres cinétiques significatifs peuvent être estimés.

CHAPITRE 5 AVANTAGE DE L'UTILISATION DES MICRO-ONDES DANS LA PYROLYSE DU POLYSTYRÈNE

5.1 Mise en contexte

[†] Le Chapitre 4 montre que les paramètres cinétiques de la pyrolyse micro-onde sont différents de ceux de la pyrolyse conventionnelle. Ce résultat est d'ailleurs en concordance avec d'autres études sur le sujet dont les conclusions se ressemblent. Que ce soit tout simplement pour des études comparatives entre les deux types de chauffage ou pour des études cinétiques plus fondamentales, l'utilisation des micro-ondes pour la pyrolyse semble effectivement surpasser à tout coup l'utilisation des méthodes conventionnelles. Certains justifient ce phénomène par des effets « micro-ondes/athermiques » liés à l'interaction des ondes électromagnétiques avec la matière, tandis que d'autres optent pour des effets purement thermiques liés à l'utilisation des micro-ondes. Alors que les effets thermiques paraissent l'explication la plus logique, ce sujet soulève encore plusieurs débats dans la littérature.

Ce chapitre démystifie la différence entre les énergies d'activation de la pyrolyse micro-onde et conventionnelle du polystyrène. Il est divisé en deux parties : l'étude des propriétés diélectriques du polystyrène et la corrélation des résultats thermogravimétriques micro-ondes à des expériences industrielles de pyrolyse micro-onde.

5.2 Revue de littérature

Les Chapitres 3 et 4 présentent différentes études sur le développement cinétique de la pyrolyse micro-onde dans la littérature. La majorité d'entre elles ont ultimement mené à un développement cinétique et à l'estimation des paramètres cinétiques. Pour comparer leurs résultats, les auteurs de ces études les ont comparés avec des résultats de pyrolyse conventionnelle. Certains concluent que les paramètres sont différents entre la pyrolyse micro-onde et conventionnelle alors que d'autres constatent qu'il n'y a aucune différence. Le Tableau 5.1 présente qualitativement les différents résultats des études cinétiques micro-ondes par rapport à celles des cinétiques conventionnelles.

L'analyse préliminaire de ce tableau montre que l'énergie d'activation est, dans la majorité des cas, plus faible lorsque la pyrolyse est effectuée avec un chauffage micro-onde. Le même

[†] Ce chapitre a été soumis en majeure partie pour publication dans Leclerc, P., Laviolette, J.-P., Doucet, J. (2018), and Chaouki, J., Production of renewable styrene using catalytic microwave depolymerization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, À soumettre.

Tableau 5.1 Sommaire des résultats cinétiques de la pyrolyse micro-onde par rapport à la pyrolyse conventionnelle dans la littérature

Auteur	Énergie d'activation	Facteur préexp*	Raison de la différence (<i>entre micro-onde et conventionnelle</i>)
Ludlow-Palafox et Chase (2001b)	ND	↓	Le modèle de réaction utilisé était identique. La différence dans les paramètres est expliquée par des limitations du transfert de masse et de chaleur.
Sun <i>et al.</i> (2012b)	↓	↓	Le modèle de réaction utilisé était différent. La différence dans les paramètres est expliquée par la façon dont les micro-ondes chauffent, c'est-à-dire de façon volumique. L'effet catalytique de la présence d'étincelles dans le milieu réactionnel pourrait également en être la cause. Finalement, des effets athermiques « spéciaux » pourraient justifier la diminution marquée de l'énergie d'activation.
Dong et Xiong (2014)	↓	↓	Le modèle de réaction utilisé était différent. Des points chauds formés par la présence d'ions métalliques dans la biomasse seraient la raison de la diminution des paramètres cinétiques.
Farag et Chaouki (2015)	Cte	↑	Les paramètres cinétiques ont été comparés avec ceux de la littérature. Le modèle de réaction utilisé était donc probablement différent. L'agitation des molécules sous l'effet des micro-ondes serait responsable de l'augmentation du facteur préexponentiel.
Luo <i>et al.</i> (2017)	↓	ND	Une méthode sans modèle de réaction (<i>model-free</i>) a été utilisée. La formation de points chauds durant la réaction serait responsable de la diminution de l'énergie d'activation.
Leclerc <i>et al.</i> (2018a)	↓	↓	Sujet de ce chapitre.

*Facteur préexponentiel

constat peut être fait en regardant le facteur préexponentiel. Il est cependant important de regarder la base de comparaison avant d'en tirer des conclusions. Effectivement, certains auteurs (Dong et Xiong, 2014; Sun *et al.*, 2012b) ont déterminé que les modèles de réaction entre la pyrolyse micro-onde et conventionnelle étaient différents. Cela veut donc dire que la pyrolyse se produit selon un mécanisme de réaction différent. Il est alors normal que les paramètres cinétiques soient différents entre les deux types de pyrolyse. Il en va de même pour Luo *et al.* qui ont utilisé une méthode *model-free* pour déterminer l'énergie d'activation de la pyrolyse. Bien que ce type de méthode donne l'énergie d'activation en n'assumant aucun modèle de réaction, il n'apporte aucune information sur la nature du mécanisme de réaction. Leclerc *et al.* ont montré qu'il est important de bien mener les expériences de collecte

et d'analyse de données cinétiques, surtout lorsque vient le temps de choisir un modèle de réaction (Leclerc *et al.*, 2018a). Plusieurs modèles de réaction peuvent être valides en apparence alors que l'énergie d'activation associée à ces modèles peut être très différente. C'est peut-être le cas de Farag et Chaouki qui ont comparé leur valeur d'énergie d'activation avec des valeurs de la littérature. Il est donc important de bien faire le développement cinétique, autant en micro-onde qu'en conventionnel, afin de tirer les meilleures conclusions possible quant à l'effet des micro-ondes sur la pyrolyse.

Malgré cela, certaines tendances générales peuvent être extraites des études présentées au Tableau 5.1 quant aux raisons de cette différence. La majorité semble dire que la formation de points chauds durant la pyrolyse micro-onde est responsable de la différence dans la cinétique et surtout de la diminution de l'énergie d'activation. Dong et Xiong ont même été témoins de la présence d'étincelles dans le milieu réactionnel, prouvant ainsi l'existence de températures très élevées (Dong et Xiong, 2014). Étant très ponctuelles, ces régions de très hautes températures ne sont pas représentatives des conditions globales de la réaction. La présence de ces points chauds accélérerait la cinétique réelle de la réaction alors qu'en apparence, elle serait plus faible. Aucun auteur n'a cependant été en mesure de mettre en évidence et/ou expliquer clairement l'effet de ces points chauds sur la cinétique. D'autres auteurs font aussi mention d'effets micro-ondes/athermiques pour expliquer ces différences dans les paramètres cinétiques, sans aucune théorie concrète.

Mis à part les études cinétiques proprement dites, plusieurs auteurs ont trouvé qu'avec un chauffage micro-onde, la température de pyrolyse était plus faible et la distribution des produits différente relativement à un chauffage conventionnel (Zhang *et al.*, 2017b). Pour la température de réaction, Luo *et al.* ont trouvé que la pyrolyse de la sciure de bois de pin se produisait à des températures entre 50 et 100 °C inférieures en utilisant les micro-ondes (Luo *et al.*, 2017). Pour ce qui est de la distribution des produits, Robinson *et al.* ont montré que les rendements en lévoglucosane et en composés phénoliques augmentaient d'un ordre de grandeur durant la pyrolyse micro-onde de copeaux de mélèze européen (Robinson *et al.*, 2015).

5.2.1 Avantages des micro-ondes dans d'autres domaines

Les bénéfices de l'utilisation des micro-ondes dans les réactions chimiques ne sont pas réservés qu'à la pyrolyse. D'autres domaines scientifiques ont constaté des effets favorables à leur usage.

- L'utilisation du chauffage micro-onde pour la récupération de la poudre d'étain par fu-

sion s'avère avantageuse comparativement au chauffage conventionnel (Xu *et al.*, 2017). Les auteurs ont trouvé que le taux de chauffe était d'au moins 10 fois plus grand et que la durée de la fusion était plus courte avec les micro-ondes qu'avec des techniques conventionnelles. La consommation d'énergie était également bien plus faible que l'énergie requise pour la fusion par chauffage conventionnel.

- Des études cinétiques de la cristallisation du titanate de plomb par recuit ont montré que l'énergie d'activation de la réaction était plus faible lors de l'emploi d'un chauffage micro-onde (Zhang *et al.*, 2018). De plus, les micro-ondes permettent de réduire le temps de nucléation durant la cristallisation, diminuant considérablement le temps de réaction total.
- La production d'huile de riz par une technique d'extraction micro-onde s'avère bénéfique en comparaison à des méthodes d'extraction plus classiques (Pandey et Shrivastava, 2018). L'extraction est plus rapide, la quantité des huiles extraites augmente et leur qualité est grandement améliorée.
- Dans leur article de synthèse de la littérature, Bukhari *et al.* font état des différentes méthodes hydrothermales pour la conversion des cendres volantes de charbon (*coal fly ash*) en zéolite (Bukhari *et al.*, 2015). Plusieurs avantages de l'utilisation des micro-ondes comme source de chauffage principale ont été relevés : taux de chauffe plus élevés, temps de conversion réduit et meilleure qualité des produits en sont quelques-uns.

5.2.2 Effets thermiques versus effets micro-ondes/athermiques

Bien que l'impact des micro-ondes sur les réactions chimiques semble factuel, il n'y a pas de consensus quant à l'influence réelle des micro-ondes dans la littérature. Certains prônent les effets purement thermiques tandis que d'autres défendent les effets micro-ondes/athermiques. Alors que les effets thermiques ont été avancés par certains, il n'y a à ce jour aucune preuve scientifique que des effets micro-ondes existent. En effet, la différence entre les résultats des réactions par chauffage micro-onde et conventionnel serait uniquement la conséquence d'une mauvaise lecture de la température. La source d'erreur la plus fréquemment rencontrée est lorsque la température est mesurée par des appareils infrarouges (Kappe, 2013). Sans précautions adéquates, ces appareils mesurent la température extérieure du réacteur et non celle de la réaction elle-même. Il y a donc un délai entre la température instantanée du milieu réactionnel et la lecture de l'appareil de mesure, ce qui a pour effet d'induire des erreurs et de tirer de mauvaises conclusions. En recréant des expériences de chimie organique utilisant un chauffage micro-onde, Kappe *et al.* ont prouvé que les erreurs étaient bel et bien reliées à une mauvaise lecture de la température (Kappe *et al.*, 2013). En prenant les précautions

nécessaires, ces auteurs ont montré qu'il n'y avait aucune différence entre les résultats des expériences conduites avec un chauffage micro-onde et celles avec un chauffage conventionnel. Dans la même optique, Stuerga et Gaillard font état de différentes études prêchant les effets athermiques qui ont toutefois été réfutés par une mauvaise lecture de la température (Stuerga et Gaillard, 1996).

Dans cette thèse, la technique de mesure de la température est une thermopile infrarouge. Pour assurer une bonne lecture de la température et ainsi éviter le genre de problème précédemment décrit, des précautions ont été prises (voir Section 3.4.2). Malgré cela, l'énergie d'activation calculée durant les expériences thermogravimétriques micro-ondes de la décomposition du polystyrène est de 45 kJ mol^{-1} , soit 4.4 fois plus faible que celle calculée pour la pyrolyse conventionnelle. Cette différence sera examinée selon deux approches. La première consiste à étudier les propriétés diélectriques du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse, tandis que la deuxième compare les résultats thermogravimétriques micro-ondes à des données et à des observations de pyrolyses micro-ondes et conventionnelles industrielles.

5.3 Matériel et méthodes

5.3.1 Matériel

Le matériel pour ce chapitre se divise en 3 parties : le polystyrène, les monomères et un mélange de dimères et de trimères. Le polystyrène utilisé dans les expériences industrielles était sous forme de pastilles rigides (3.2 mm de longueur et de diamètre) alors que pour les analyses de propriétés diélectriques, il était sous forme de poudre (voir Section 3.3.1 pour la méthode de production). Il était dans les deux cas fourni par *Total Petrochemicals & Refining USA, Inc.* Pour les analyses diélectriques des monomères, du styrène certifié et stabilisé de *Fisher Chemical* acheté de *Thermo Fisher Scientific* a été utilisé comme modèle. Le mélange de dimères et de trimères a été préparé par une distillation sous vide d'une huile provenant d'une pyrolyse micro-onde de l'unité industrielle de Pyrowave inc.

5.3.2 Méthodes

Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques ont été mesurées par la compagnie *Microwave Properties North*. Elle utilise une méthode de perturbation et leur système permet de mesurer les propriétés diélectriques en fonction de la température et de certaines fréquences. Les détails de leur technique peuvent être trouvés sur leur site internet (<http://www.microwavepropertiesnorth.ca>)

ainsi que dans ces deux publications (Hutcheon *et al.*, 1992a,b).

Pyrowave

Les expériences industrielles ont été réalisées avec le prototype industriel de Pyrowave inc. d'une puissance maximale de 100 kW, situé à Salaberry-de-Valleyfield, Québec, Canada. Cette unité de démonstration permet de réaliser des pyrolyses en utilisant soit un chauffage micro-onde, soit un chauffage conventionnel. Le polystyrène est alimenté en continu de façon à ce que la pyrolyse soit en régime permanent.

5.4 Résultats et discussions

Les résultats de la cinétique de dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde développée dans le Chapitre 3 et 4 montrent que la réaction suit le même modèle que la pyrolyse conventionnelle du polystyrène. Par contre, son énergie d'activation est bien plus faible et les précautions prises durant la collecte de données et l'analyse de celles-ci rendent ces résultats dignes de confiance. S'ajoutent à cela les expériences industrielles réalisées dans les locaux de Pyrowave. Les pyrolyses micro-ondes industrielles de polystyrène montrent que la réaction se produit à 350 °C. En utilisant les mêmes conditions, mais en employant cette fois-ci un chauffage conventionnel, la pyrolyse n'a pas lieu. Pour tenter expliquer ces différents phénomènes, il faut se tourner vers le mécanisme de décomposition du polystyrène.

Durant sa pyrolyse, le polystyrène se décompose en petits fragments intermédiaires avant de produire ultimement des monomères, des dimères et des trimères (Leclerc *et al.*, 2018a). Ces fragments sont en fait des radicaux libres et ils peuvent prendre plusieurs formes. La Figure 5.1 présente la voie réactionnelle simplifiée de la décomposition du polystyrène par pyrolyse développée à partir de la littérature (Carniti *et al.*, 1991; Faravelli *et al.*, 2001; Guaita, 1986; Ohtani *et al.*, 1990; Yang et Shibasaki, 1998). Certains des radicaux libres formés durant la décomposition du polystyrène sont présentés par des encadrés pointillés. Ces radicaux sont formés par une série de transferts d'hydrogène (H-transfert) et de β -scissions. Le transfert d'hydrogène se produit lorsque l'hydrogène d'un carbone saturé se déplace vers un carbone libre, changeant ainsi la position du carbone libre. Pour ce qui est de la β -scission, c'est le mécanisme par lequel un lien carbone-carbone d'un radical libre se sectionne, formant un lien double ainsi qu'un nouveau radical libre.

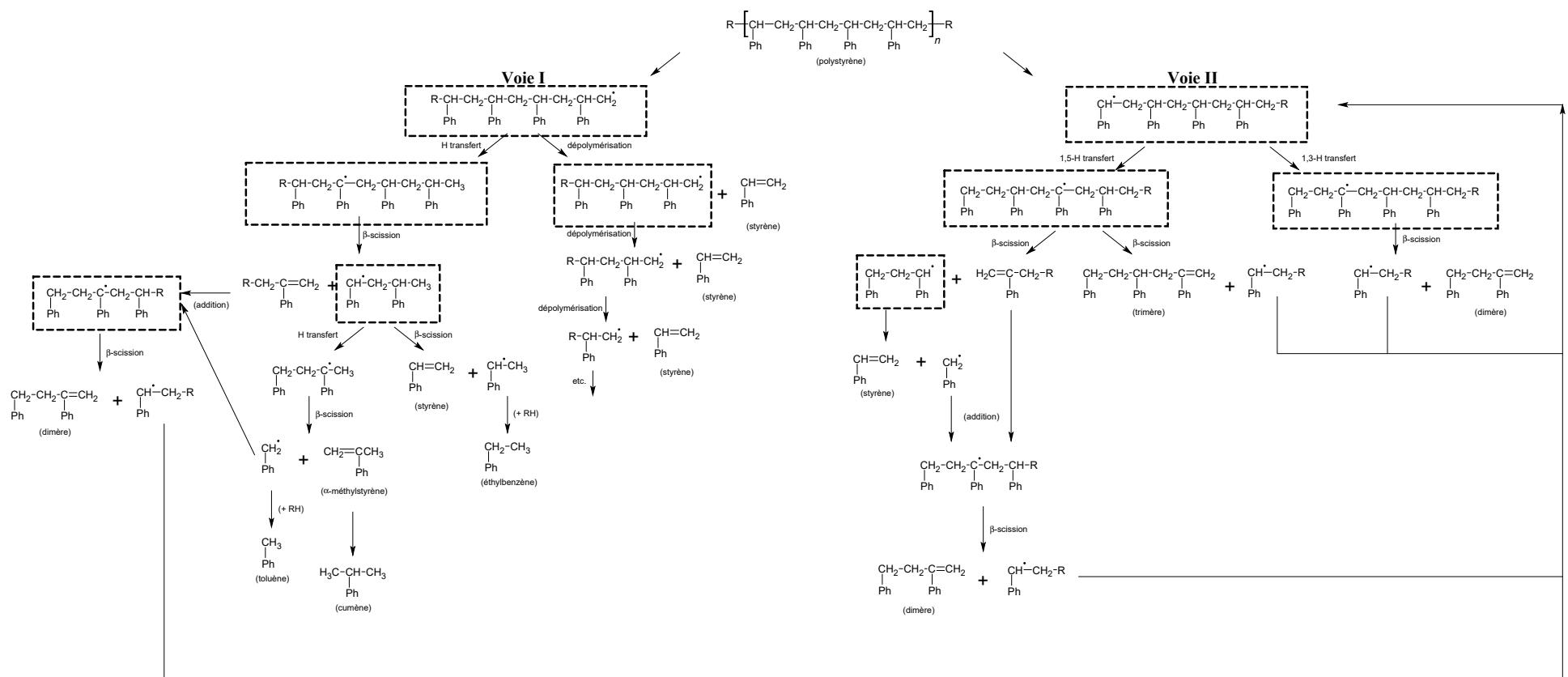


Figure 5.1 Voie réactionnelle simplifiée de la pyrolyse du polystyrène

L'hypothèse est donc de dire que certains de ces radicaux peuvent interagir avec les micro-ondes créant des hausses de température locale, favorisant certaines voies réactionnelles par rapport à d'autres et accélérant du même coup la réaction. C'est notamment le cas des intermédiaires dans la pyrolyse du papier qui présentent une forte interaction avec les micro-ondes à partir de certaines températures (Benzennou *et al.*, 2018c). Cela pourrait expliquer la diminution de l'énergie d'activation entre l'utilisation du chauffage micro-onde et du chauffage conventionnel. Pour quantifier ces interactions entre les micro-ondes et le polystyrène durant sa pyrolyse, ses propriétés diélectriques ont été mesurées en fonction de la température. Avant tout, voici un petit rappel des trois propriétés diélectriques intéressantes dans la quantification des interactions entre les micro-ondes et la matière.

- Constante diélectrique (ϵ') : capacité d'un matériau à emmagasiner l'énergie électrique ;
- Facteur de pertes diélectriques (ϵ'') : efficacité avec laquelle un matériau peut convertir l'énergie électrique emmagasinée en chaleur ;
- Facteur de dissipation ($\tan \delta$) : habileté d'un matériau à emmagasiner et à convertir l'énergie électrique en chaleur.

La Figure 5.2 présente les propriétés diélectriques du polystyrène durant sa pyrolyse en fonction de la température à une fréquence de 2.45 GHz. Comme le montre cette figure, les valeurs de la constante diélectrique du polystyrène sont relativement constantes jusqu'à 350 °C pour ensuite diminuer rapidement avant d'atteindre un nouveau plateau vers la fin de la pyrolyse. Cela veut donc dire qu'à partir de cette température, le polystyrène est moins enclin à emmagasiner l'énergie électrique. En regardant maintenant les valeurs de son facteur de pertes diélectriques et de son facteur de dissipation, leurs tendances sont différentes. Cette fois-ci, les valeurs augmentent jusqu'à 275 °C, demeurent stables jusqu'à 350 °C et diminuent pour atteindre une valeur de 0 vers la fin de la pyrolyse. Cela veut donc dire que, pour une certaine gamme de températures (de 225 °C à 350 °C), le polystyrène a une plus grande capacité à convertir l'énergie emmagasinée en chaleur. Pour expliquer cette tendance, il faut regarder ce qui se produit dans la morphologie du polystyrène à ces températures. À des températures en dessous de 300 °C, le polystyrène se fragmente sans qu'il y ait dégagement de produits sous forme gazeuse (Guaita, 1986). Il y a alors principalement une diminution de son poids moléculaire et la formation de radicaux de polystyrène. Ce n'est qu'à des températures plus élevées que les fragments deviennent assez petits pour se volatiliser et ainsi former les monomères, les dimères et les trimères. Par conséquent, l'augmentation du facteur de pertes diélectriques du polystyrène dans ces plages de températures suggère que cette meilleure affinité avec les micro-ondes est bel et bien le résultat de la formation de radicaux de polystyrène. Ils sont donc plus susceptibles d'atteindre des températures

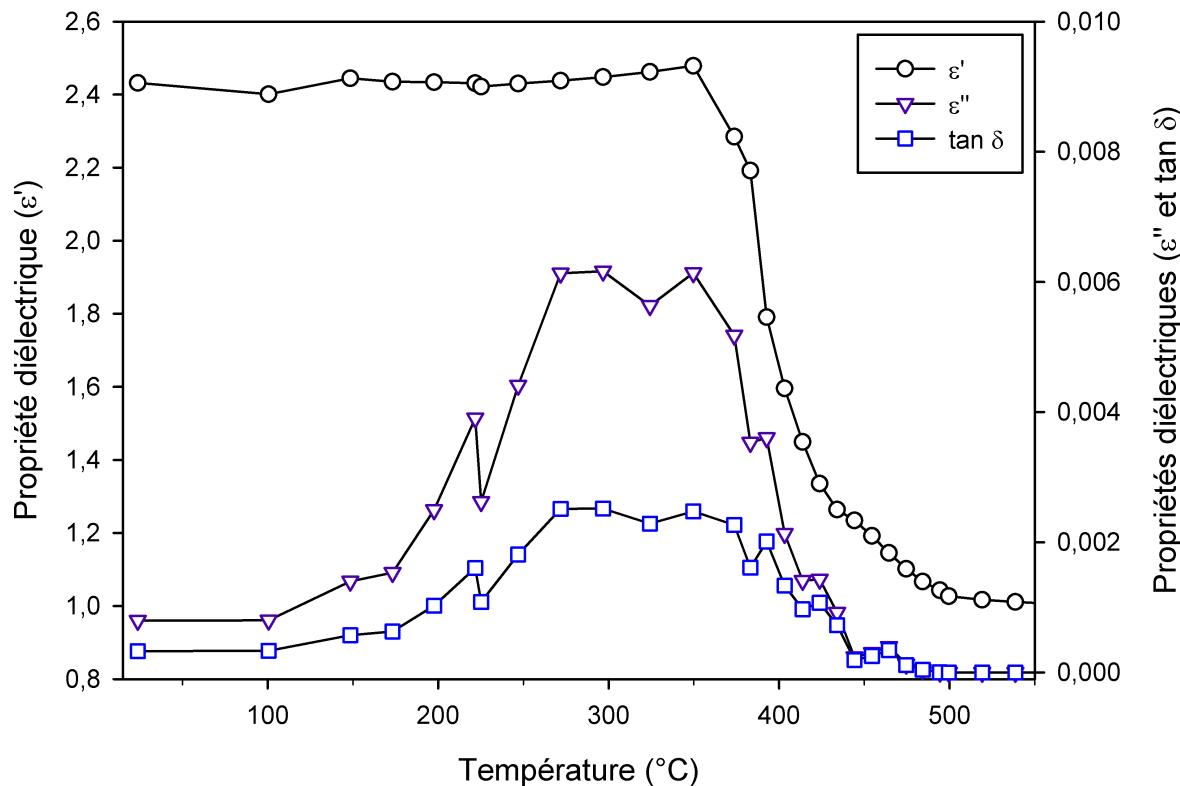


Figure 5.2 Propriétés diélectriques du polystyrène durant la pyrolyse

élevées dans un environnement micro-onde, et conséquemment, d'améliorer la pyrolyse. Cela pourrait également expliquer pourquoi la pyrolyse micro-onde du polystyrène est plus rapide et se produit à plus basse température que la pyrolyse conventionnelle.

Mis à part les radicaux de polystyrène, les produits de la pyrolyse sont également soumis aux micro-ondes et ont donc potentiellement un rôle à jouer durant la réaction, principalement au niveau de la distribution des produits. Si un produit, que ce soit un monomère, un dimère ou un trimère, interagit avec les micro-ondes, des réactions secondaires peuvent avoir lieu et ainsi décomposer davantage ce produit. C'est pourquoi leurs propriétés diélectriques ont également été mesurées, toujours à une fréquence de 2.45 GHz. Elles sont présentées conjointement à celles du polystyrène dans les Figures 5.3 à 5.5. Pour le styrène, les analyses ont été réalisées jusqu'à sa température d'ébullition à pression atmosphérique, soit environ 145 °C. Pour les dimères et les trimères, elles ont été mesurées jusqu'à 350 °C, une température qui représente la température d'ébullition de ces composés à pression atmosphérique.

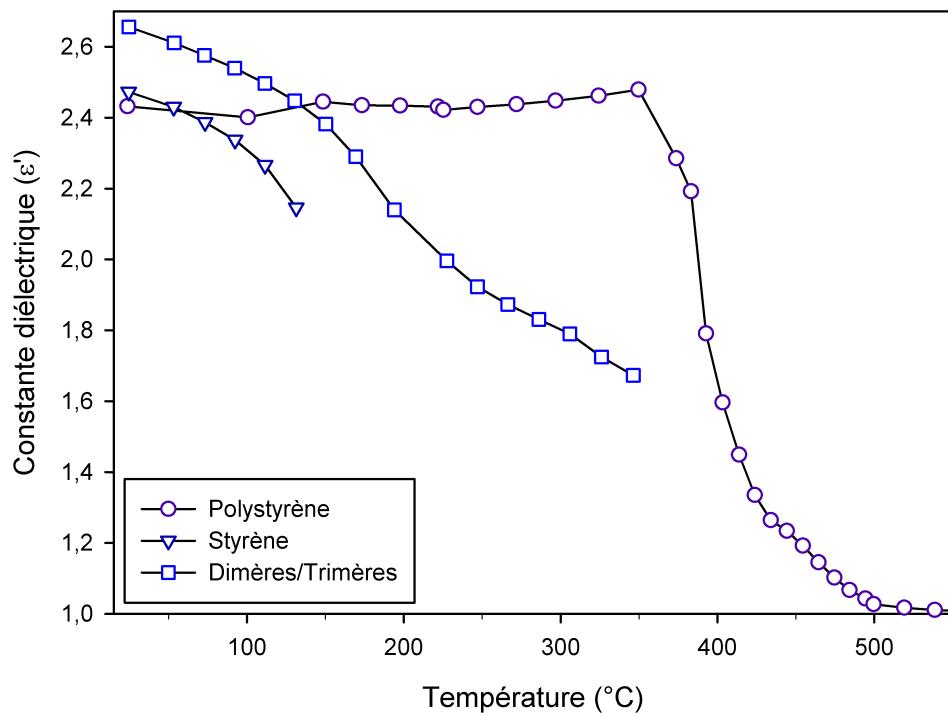


Figure 5.3 Constantes diélectriques du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse

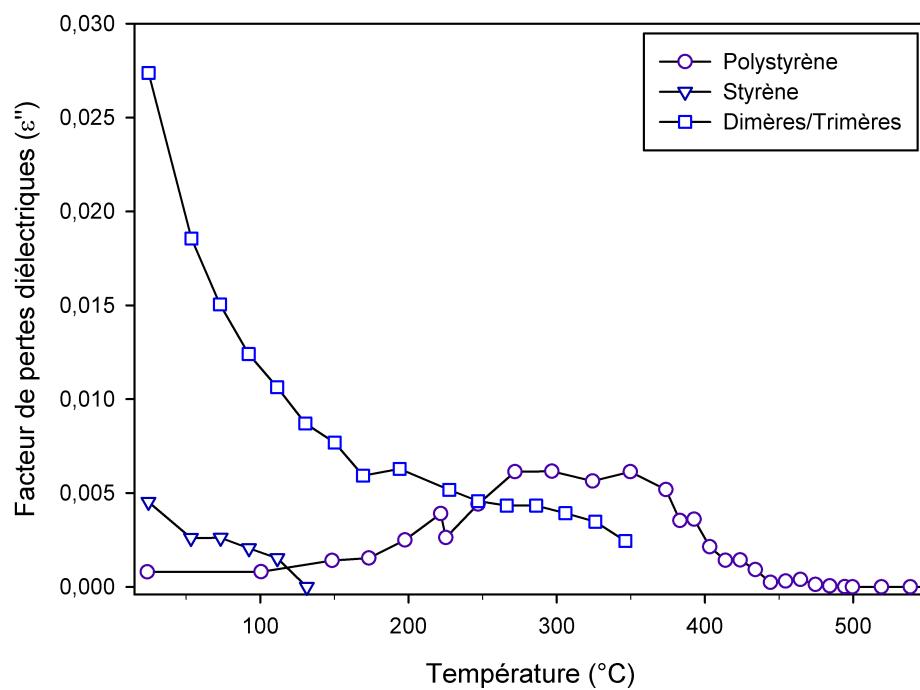


Figure 5.4 Facteurs de pertes diélectriques du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse

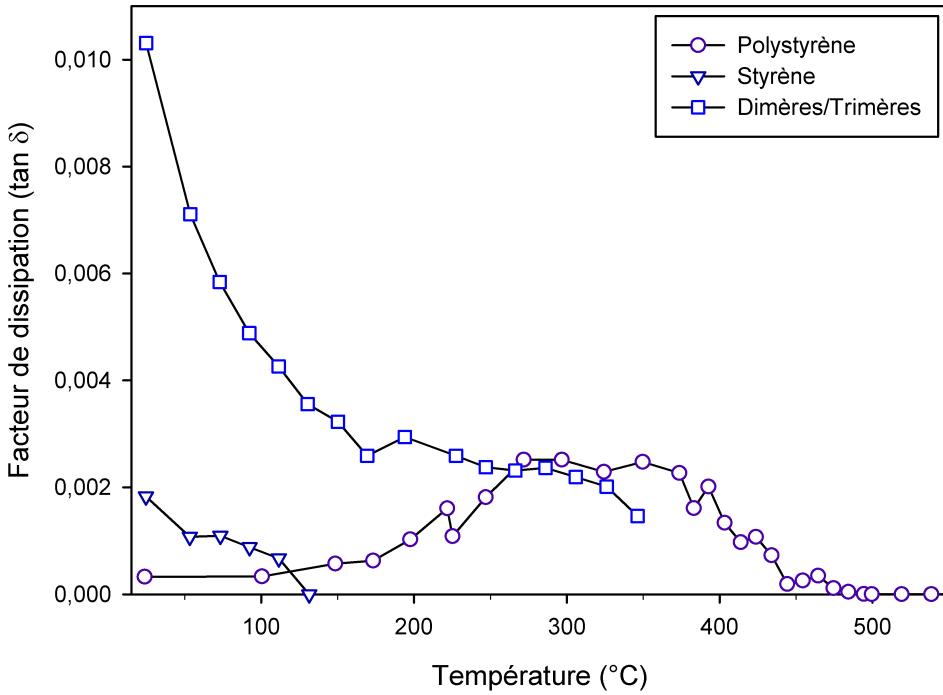


Figure 5.5 Facteurs de dissipation du polystyrène et de ses produits durant la pyrolyse

La constante diélectrique du styrène diminue en fonction de la température, ce qui signifie qu'il emmagasine moins d'énergie électrique à mesure qu'il se rapproche de son point d'ébullition. Pour ce qui est de ses autres propriétés (ϵ'' et $\tan \delta$), elles diminuent avec la température pour atteindre 0 près de sa température d'ébullition. Puisque les produits sont formés à plus hautes températures ($> 300^\circ\text{C}$), il est possible de conclure que les monomères ne réagissent pas avec les micro-ondes une fois formés. Pour ce qui est du mélange de dimères et de trimères, ses propriétés diélectriques diminuent également en fonction de la température, mais contrairement au styrène, ϵ'' et $\tan \delta$ n'atteignent pas une valeur nulle à son point d'ébullition. Pour ses facteurs de pertes diélectriques, ils sont légèrement plus bas que celui du polystyrène, alors que pour ses facteurs de dissipation, ils sont semblables. Par conséquent, cela veut dire que certains dimères et/ou trimères peuvent interagir avec les micro-ondes lorsqu'ils sont formés à haute température et se décomposer davantage en monomères ou en produits gazeux.

Malgré les tendances observées dans les figures précédentes, les valeurs des propriétés diélectriques mesurées pour le polystyrène et ses produits sont très faibles et elles ne peuvent pas à elles seules expliquer la diminution de l'énergie d'activation. Cela dit, il y a bel et bien une différence entre la pyrolyse micro-onde et la pyrolyse conventionnelle du polystyrène et il faut maintenant se questionner sur un des paramètres critiques dans les études cinétiques :

la température.

5.4.1 Température micro-onde versus conventionnelle

Si la température est sous-estimée, l'énergie d'activation le sera également. À l'inverse, si elle est surestimée, l'énergie d'activation le sera de même. En fait, en se basant sur la loi d'Arrhénius (Équation 4.2), c'est le ratio E/T qui est important et non pas les valeurs individuelles de l'énergie d'activation et de la température. Si la température utilisée dans les calculs est erronée, l'énergie d'activation estimée le sera également.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.2)$$

Malgré les précautions prises durant la collecte des données de la température (voir Chapitre 3), il se peut que les températures lues durant les études cinétiques ne représentent pas les vraies températures de réaction et que certains phénomènes hors de contrôle ne soient pas captés par la technique de mesure infrarouge utilisée. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, il faut calculer la température qui aurait dû être atteinte en tenant pour acquis que l'énergie d'activation ne change pas entre la pyrolyse micro-onde et la pyrolyse conventionnelle. Pour ce faire, il faut calculer le ratio E/T en utilisant les données de la cinétique micro-onde ($E_{micro-onde}/T_{micro-onde}$) pour ensuite le fixer et calculer une nouvelle température hypothétique ($T_{hypothétique}$) en prenant cette fois-ci l'énergie d'activation de la pyrolyse conventionnelle ($E_{conventionnelle}$) comme étant la « vraie » énergie d'activation (Équation 5.1).

$$T_{hypothétique} = \left(\frac{E_{conventionnelle}}{E_{micro-onde}} \right) T_{micro-onde} \quad (5.1)$$

En utilisant $E_{micro-onde} = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{micro-onde}$ (en K) de l'expérience TG micro-onde avec un taux de chauffe de $49.5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et $E_{conventionnelle} = 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ (voir Chapitre 4), le profil de température hypothétique peut être calculé. Il est présenté à la Figure 5.6 au côté du profil de température de la pyrolyse micro-onde. Cette figure montre que la température de réaction aurait dû atteindre des températures aux alentours de $3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour estimer une énergie d'activation de 200 kJ mol^{-1} . Ces températures paraissent élevées, mais en réalité, elles sont atteignables en pyrolyse micro-onde. À l'aide de simulations, Farag *et al.* ont montré que, dans certaines conditions, la température à l'intérieur d'un cube de bois peut s'élever jusqu'à $3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Farag *et al.*, 2012). C'est avec les expériences menées chez Pyrowave qu'il a été possible de comprendre comment l'atteinte de ces températures est réalisable durant la pyrolyse micro-onde du polystyrène.

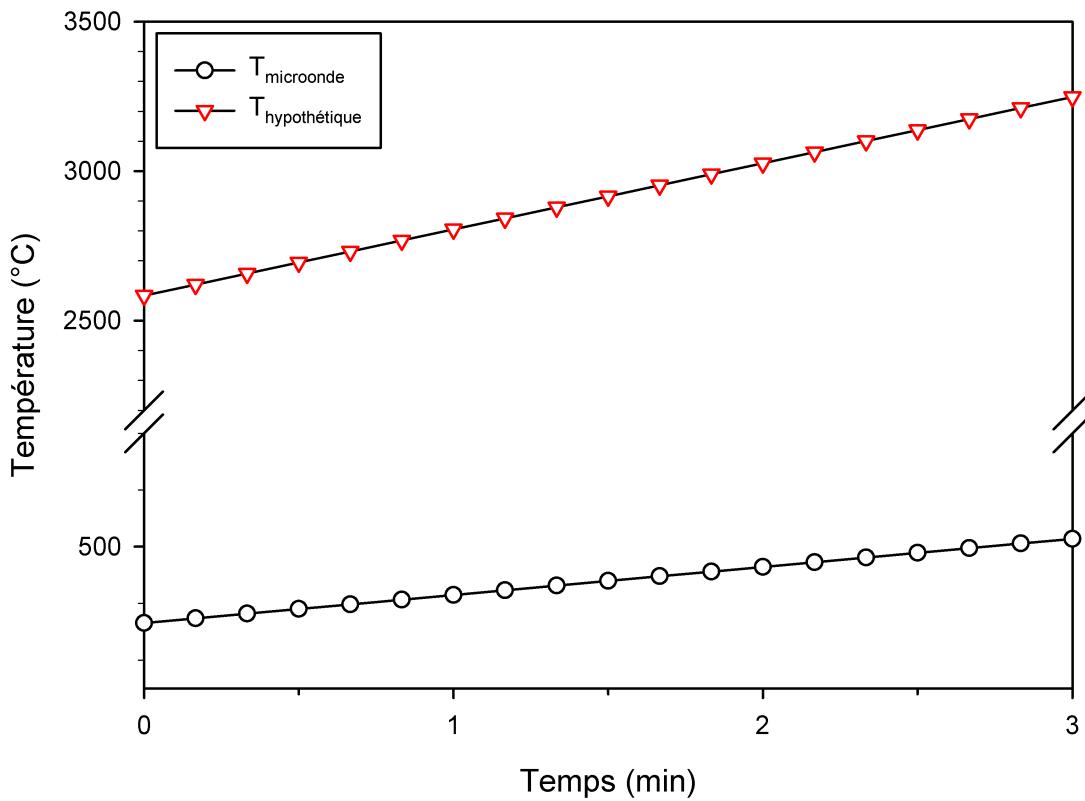


Figure 5.6 Profil de température hypothétique dans le cas où l'énergie d'activation de la pyrolyse micro-onde du polystyrène est la même que celle de sa pyrolyse conventionnelle

5.4.2 Pyrowave

Une série d'expériences de pyrolyse micro-onde et conventionnelle du polystyrène ont été réalisées dans l'unité industrielle de Pyrowave. Le Tableau 5.2 présente un résumé qualitatif des observations des différentes expériences menées. Lorsque la température de la pyrolyse conventionnelle était fixée à 350 °C, aucune réaction ne se produisait puisque la température était trop faible. Effectivement, la cinétique de pyrolyse est très faible à ces températures. Ce n'était que lorsque la température atteignait 450 °C que la pyrolyse avait lieu. À ce moment, les résultats n'étaient pas très satisfaisants. La fraction volumique d'éthylbenzène était plutôt élevée (~ 25 %) alors que celle du styrène assez faible (~ 20 %). Il y avait également la présence de cumène (~ 5 %) et la fraction d' α -méthylstyrène était assez élevée (~ 12 %). La fraction volumique des dimères et des trimères était quant à elle d'environ 30 %. Contrairement à la pyrolyse conventionnelle, les expériences de pyrolyse micro-onde ont montré qu'à 350 °C, la pyrolyse avait lieu. Tout d'abord, lorsque le ratio de la puissance micro-onde sur la surface de SiC était élevé, la composition des huiles de la pyrolyse micro-onde

Tableau 5.2 Observations tirées des expériences menées dans l'unité industrielle de pyrolyse micro-onde de Pyrowave

Ratio puissance micro-onde / surface de SiC ($Q_{\text{micro-ondes}} / A_{\text{SiC}}$)	Température lue (°C)	Produits formés
<i>Pyrolyse conventionnelle</i>		
NA	350	Pas de pyrolyse
NA	450	Éthylbenzène : élevé Styrène : faible Cumène : présent α -méthylstyrène : élevé Dimères/Trimères : faible
<i>Pyrolyse micro-onde</i>		
Élevé	350	Éthylbenzène : faible Styrène : élevé Cumène : absent α -méthylstyrène : faible Dimères/Trimères : élevé
Faible	350	Mêmes résultats que la pyrolyse conventionnelle à 450 °C

était différente de celle de la pyrolyse conventionnelle. Par exemple, dans certaines conditions, la fraction volumique d'éthylbenzène devenait négligeable (< 1 %) alors que celle de styrène augmentait considérablement (> 60 %). Durant ces expériences micro-ondes, la production de cumène était réduite à presque 0 et la fraction d' α -méthylstyrène diminuait à environ 3-4 %. La proportion de dimères et de trimères demeurait quant à elle relativement semblable à la pyrolyse conventionnelle avec une fraction d'environ 35 %. Ensuite, en diminuant ce ratio jusqu'à un certain point, la composition des huiles était équivalente à celle de la pyrolyse conventionnelle à 450 °C, et ce, même si la température de pyrolyse micro-onde était de 100 °C inférieure. C'est dans cette observation critique que réside l'explication de la diminution de l'énergie d'activation et de l'avantage du chauffage micro-onde sur le chauffage conventionnel. Pour mieux comprendre cette observation, il faut regarder de plus près ce qui se produit dans le réacteur lors d'une pyrolyse micro-onde.

La Figure 5.7 présente le chauffage du SiC par les micro-ondes à l'intérieur du réacteur selon deux scénarios. Le premier, (a), montre le préchauffage des particules de SiC par les micro-ondes avant l'injection de polystyrène. Elles absorbent l'énergie micro-onde et il y a un transfert de chaleur entre les particules, principalement par conduction. Ensuite, un

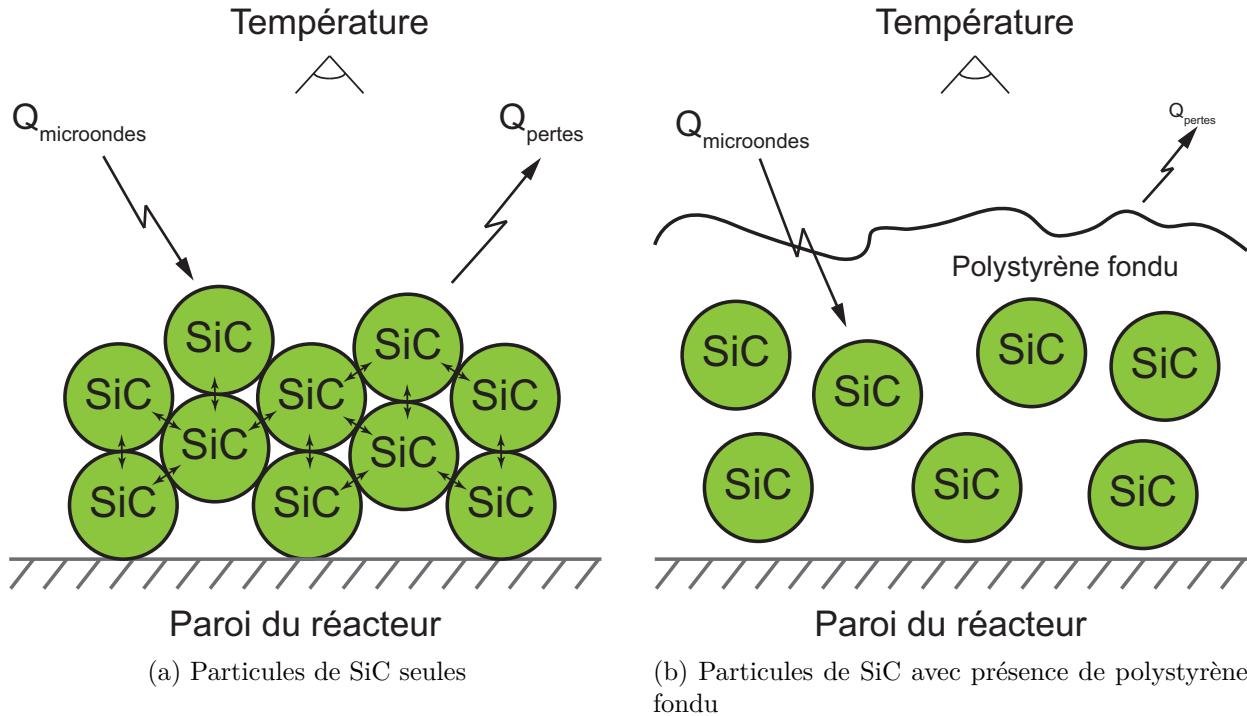


Figure 5.7 Schématisation du chauffage des particules de SiC par les micro-ondes à l'intérieur du réacteur

équilibre est atteint entre l'énergie absorbée et les pertes thermiques à l'environnement. La température lue dans ce scénario est alors celle des particules. Pour le deuxième scénario, (b), les particules de SiC sont entourées de polystyrène fondu. Cela représente donc une situation de pyrolyse micro-onde réelle. Étant un mauvais conducteur thermique, le polystyrène agit comme un isolant thermique autour des particules de SiC. Maintenant, il faut se rappeler que le polystyrène est transparent aux micro-ondes et les laisse passer sans problème. Les particules de SiC reçoivent donc toujours la même quantité d'énergie provenant des micro-ondes, mais les pertes à l'environnement sont limitées par l'isolation thermique induite par le polystyrène fondu. Pour voir l'effet du polystyrène fondu sur la température des particules et de la réaction, il faut regarder ce qui se produit à l'échelle d'une seule particule de SiC.

La Figure 5.8 représente un agrandissement d'une particule de SiC entourée d'une couche de polystyrène fondu où $T_{surface}$ représente la température de la surface du SiC et T_{volume} , la température du milieu réactionnel (la température observée durant la réaction).

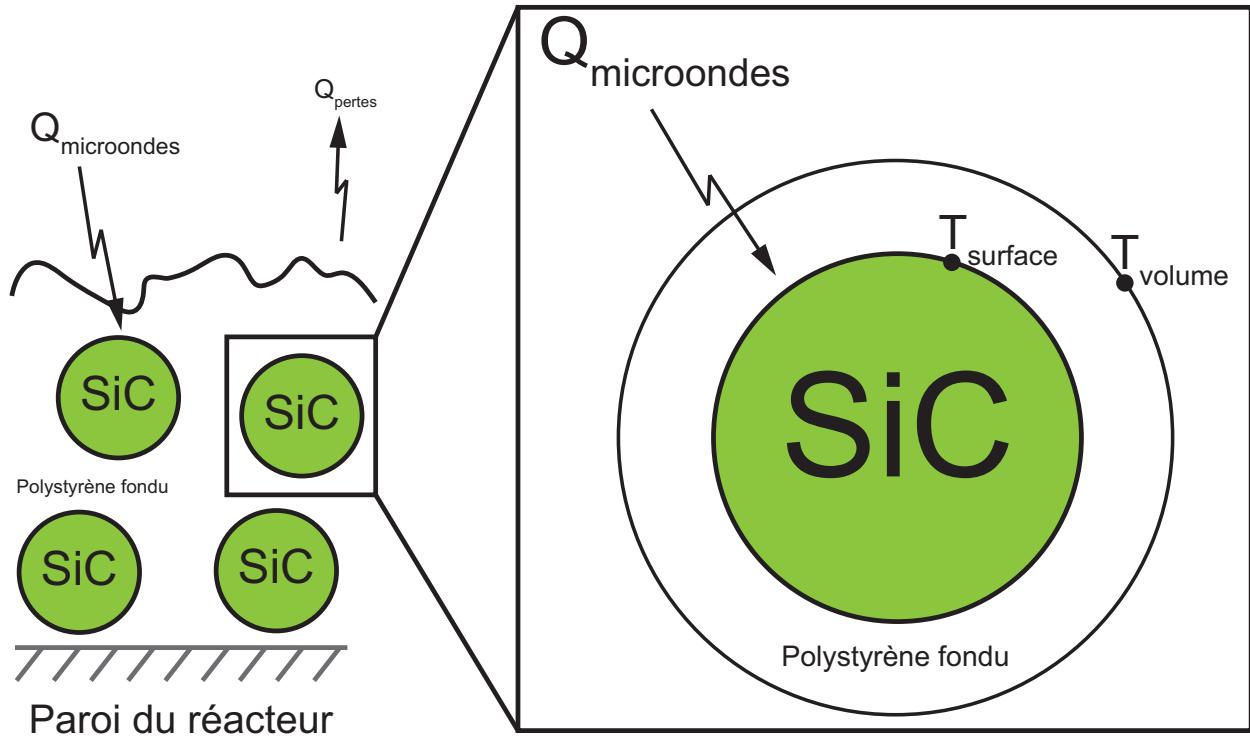


Figure 5.8 Schématisation d'une particule de SiC entourée d'une couche de polystyrène fondu

La relation entre l'énergie micro-onde absorbée par le SiC ($Q_{micro-ondes}$) et ces deux températures est donnée par la loi de refroidissement de Newton (Équation 5.2).

$$Q_{micro-ondes} = hA_{SiC} (T_{surface} - T_{volume}) \quad (5.2)$$

Le terme h représente le coefficient de transfert thermique dans le polystyrène et le terme A_{SiC} représente la surface d'une particule de SiC. Dans les expériences industrielles, T_{volume} est contrôlée à 350 °C et le coefficient h demeure constant. Il est également possible de jouer avec $Q_{micro-ondes}$ en augmentant ou en diminuant la puissance des micro-ondes et avec A_{SiC} en modifiant la masse ou la taille des particules de SiC. La température $T_{surface}$ est donc le résultat de la combinaison de toutes ces autres variables. Si A_{SiC} demeure constante et que $Q_{micro-ondes}$ augmente, il y aura alors plus d'énergie pour chauffer la même surface de particule et la température $T_{surface}$ augmentera, et vice versa. Par contre, si cette fois $Q_{micro-ondes}$ demeure constante et que A_{SiC} diminue, il y aura moins de surface pour absorber la même quantité d'énergie et la température $T_{surface}$ augmentera, et vice versa.

Les expériences chez Pyrowave ont montré qu'avec une puissance micro-onde de 25 kW et

pour une condition unique de A_{SiC} , les pyrolyses micro-onde et conventionnelle produisaient des huiles de la même composition. La seule explication logique est que les deux pyrolyses se sont produites à la même température : $T_{surface}$ est égale à la température de la pyrolyse conventionnelle de 450 °C. Donc, en posant $hA_{SiC} = cte$, $Q_{base} = 25 \text{ kW}$, $T_{surface,base} = 450 \text{ °C}$, en se rappelant que T_{volume} est contrôlée à 350 °C, il est possible de mesurer les températures $T_{surface}^*$ atteignables en faisant varier la puissance des micro-ondes en utilisant l'Équation 5.3,

$$\frac{Q_{micro-ondes}}{Q_{base}} = \frac{hA_{SiC} (T_{surface}^* - T_{volume})}{hA_{SiC} (T_{surface,base} - T_{volume})} = \frac{(T_{surface}^* - 350 \text{ °C})}{(450 \text{ °C} - 350 \text{ °C})} \quad (5.3)$$

pour ensuite isoler $T_{surface}^*$:

$$T_{surface}^* = (450 \text{ °C} - 350 \text{ °C}) \left(\frac{Q_{micro-ondes}}{25 \text{ kW}} \right) + 350 \text{ °C} \quad (5.4)$$

En faisant varier $Q_{micro-ondes}/25 \text{ kW}$, la Figure 5.9 est obtenue. Cette figure montre que les particules de SiC peuvent atteindre des températures beaucoup plus élevées que celles mesurées. En effet, comme mentionné précédemment, plus $Q_{micro-ondes}$ augmente pour une même surface de particule de SiC, plus il y a d'énergie disponible pour chauffer ces particules et plus la température $T_{surface}^*$ augmentera. Bien entendu, cette courbe représente une tendance plutôt que la réalité. Premièrement, la température $T_{surface}^*$ ne peut augmenter indéfiniment puisqu'un équilibre sera atteint entre l'énergie micro-onde absorbée, la réaction et les pertes à l'environnement. Un bilan d'énergie plus complet intégrant les propriétés diélectriques du SiC, la cinétique de pyrolyse du polystyrène et les pertes à l'environnement permettrait d'avoir une meilleure représentation de la température réelle de réaction. Deuxièmement, il est important de rappeler que cette figure a été obtenue dans des conditions de puissance micro-onde et de surface de SiC bien précises. Il n'en demeure pas moins que l'allure de cette courbe montre bien que la décomposition du polystyrène en pyrolyse micro-onde peut se produire à des températures bien plus élevées que les températures lues par les techniques actuelles de mesure de température. C'est donc une preuve claire que les effets avantageux observés lors de l'utilisation des micro-ondes sur la pyrolyse sont purement thermiques.

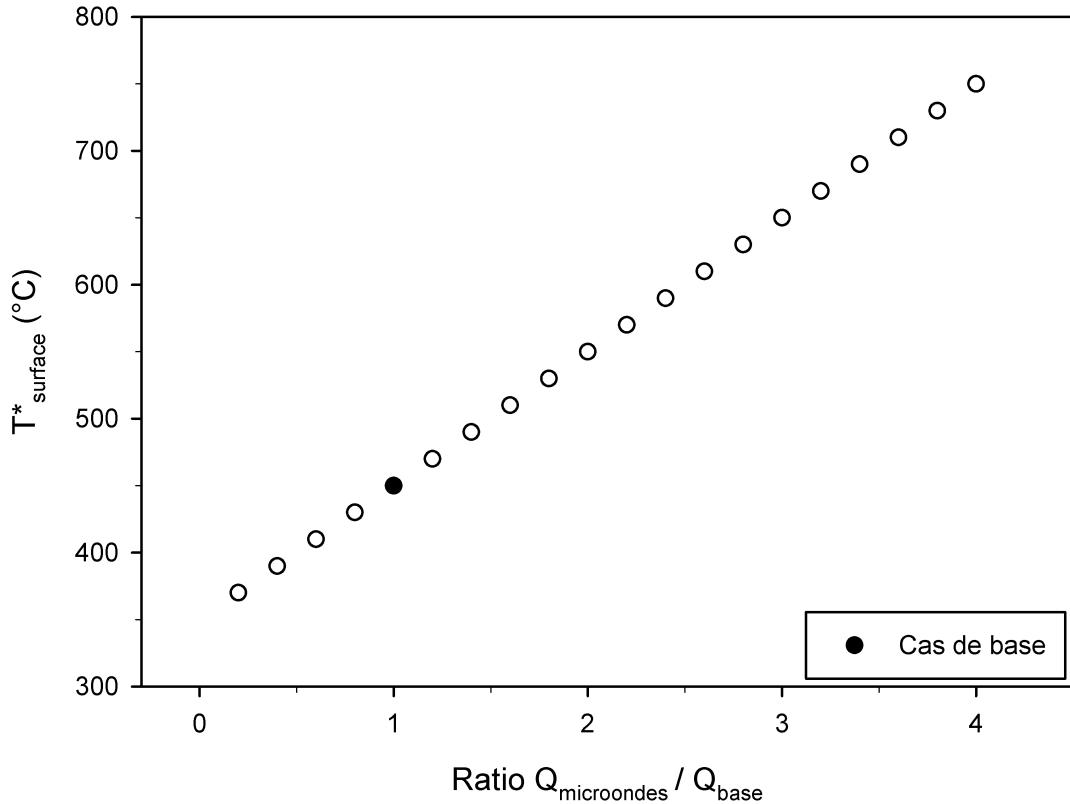


Figure 5.9 Température de la surface des particules de SiC (T^*_{surface}) en fonction du ratio $Q_{\text{micro-ondes}} / Q_{\text{base}}$

Afin de quantifier l'avantage d'atteindre de telles températures durant la pyrolyse microonde, une comparaison des vitesses de réaction a été effectuée. À partir de l'équation de la vitesse de réaction de la décomposition du polystyrène,

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.4)$$

les ratios entre les différentes vitesses de réaction et le cas de base (pyrolyse conventionnelle) peuvent être calculés,

$$\frac{(d\alpha/dt)_i}{(d\alpha/dt)_{\text{base}}} = \frac{r_i}{r_{\text{base}}} = \frac{A \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) f(\alpha)}{A \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{base}}}\right) f(\alpha)} = \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{base}}} - \frac{1}{T_i}\right)\right] \quad (5.5)$$

où r_i et r_{base} représentent respectivement la vitesse de réaction à une température de sur-

face donnée (T_i) et à $T_{base} = 723\text{ K}$ (450°C). En prenant $E = 200\,000\,\text{J mol}^{-1}$ et $R = 8.314\,\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, la Figure 5.10 est obtenue pour les différentes températures $T_i = T_{surface}^*$.

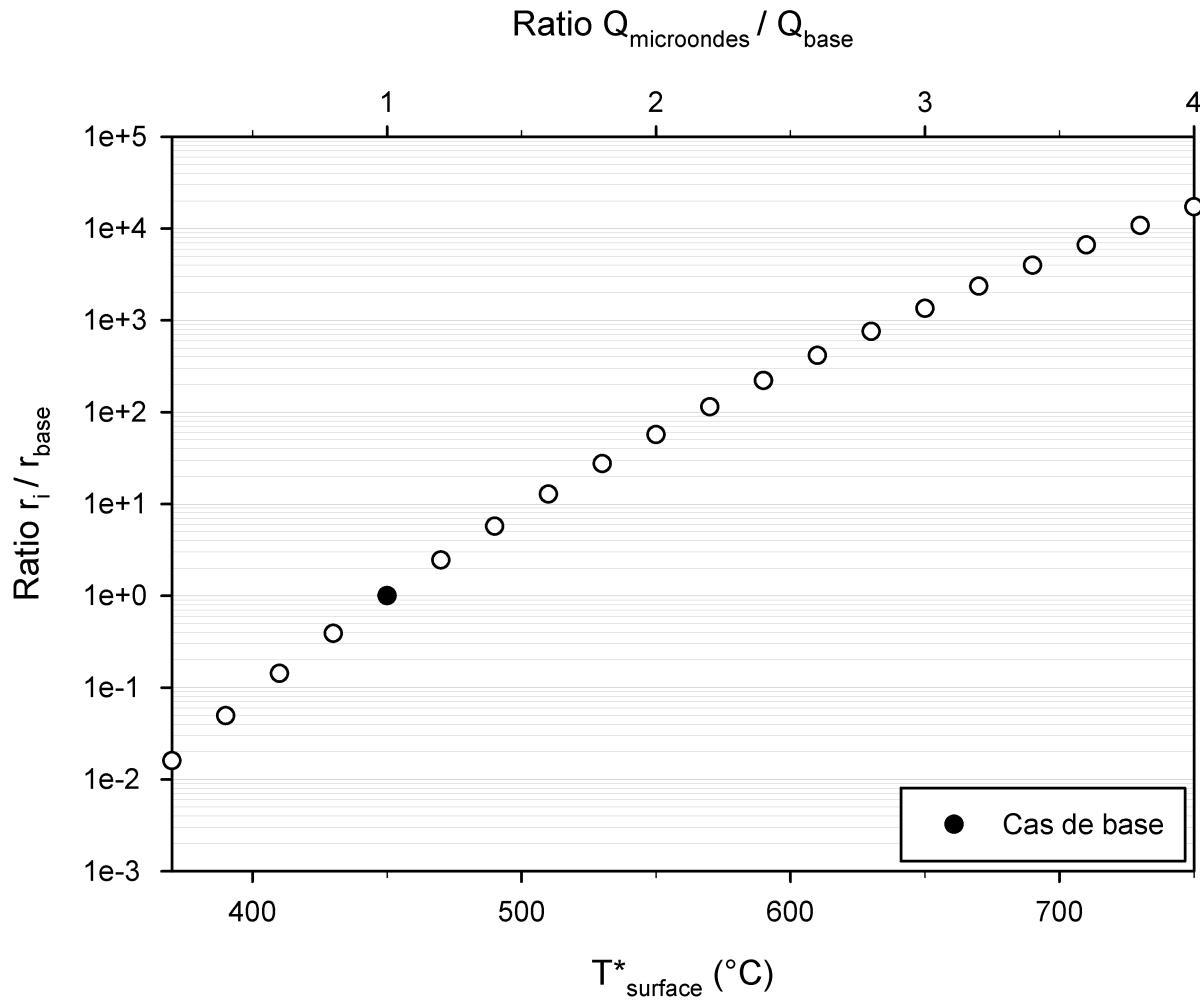


Figure 5.10 Ratio de la vitesse de réaction r_i / r_{base} en fonction de $T_{surface}$ et du ratio $Q_{micro-ondes} / Q_{base}$

Cette figure montre bien que la température de surface des particules de SiC a un effet considérable sur la cinétique de pyrolyse. Une augmentation de la température de pyrolyse d'environ 40°C accélère la réaction d'un facteur 6, alors qu'une augmentation de la température d'environ 300°C l'accélère de 4 ordres de grandeur. Cette augmentation exponentielle de la vitesse de réaction permet maintenant d'expliquer pourquoi plusieurs chercheurs ont trouvé que les temps de réaction de la pyrolyse micro-onde étaient beaucoup plus faibles que ceux de la pyrolyse conventionnelle (Motasemi et Afzal, 2013). Bien que de plus amples

études devraient être menées sur ce sujet, la sélectivité du styrène semble augmenter avec la température. En effet, la fraction volumique du styrène dans les huiles de pyrolyse est plus importante lorsque le ratio $Q_{\text{micro-ondes}} / A_{SiC}$ est plus élevé.

L'unité industrielle a permis d'effectuer plusieurs expériences sous différentes conditions opératoires : puissance micro-onde, masse de récepteur micro-onde et taille des particules de récepteur. Ces essais ont été essentiels pour confirmer les effets observés dans l'analyseur thermogravimétrique micro-onde. Contrairement à cet analyseur, l'unité industrielle jouit d'un mélange qui assure un transfert de chaleur efficace et d'une minimisation des gradients de température. Pourtant, l'atteinte de hautes températures est observée autant en laboratoire qu'en industrie. Les plus faibles températures obtenues dans l'unité de Pyrowave s'expliquent par le ratio puissance des micro-ondes sur surface de catalyseur qui était différent. Durant les analyses thermogravimétriques, ce ratio était bien plus grand (jusqu'à 25 fois) que pour les expériences industrielles. En appliquant ce ratio aux données industrielles, une température de pyrolyse de 2950 °C est atteinte et on remarque une augmentation de la vitesse de réaction de plus de 10 ordres de grandeur. Cela confirme donc que la diminution apparente de l'énergie d'activation, la réduction du temps de réaction et la différence de sélectivité pour certains produits lors de la pyrolyse micro-onde est le résultat d'une augmentation de la température des particules de récepteur micro-onde induite par l'effet isolant du polystyrène fondu autour de celles-ci.

5.5 Conclusion

La différence notable d'énergie d'activation entre la pyrolyse micro-onde et conventionnelle du polystyrène a permis de pousser plus loin la réflexion sur l'effet du chauffage micro-onde sur les réactions chimiques. La première hypothèse était que le polystyrène avait une affinité plus grande avec les micro-ondes lorsque les températures étaient plus élevées. Malgré certaines tendances observées dans les propriétés diélectriques du polystyrène, du styrène et des dimères et trimères, les valeurs étaient trop faibles pour justifier la différence entre les énergies d'activation. La deuxième hypothèse était de dire que l'énergie d'activation entre les deux types de pyrolyse est identique, mais que la technique de lecture de la température est défaillante. En utilisant l'énergie d'activation de la pyrolyse conventionnelle dans les calculs de la pyrolyse micro-onde, des températures atteignant 3000 °C sont possibles. Bien que ces températures soient plausibles en chauffage micro-onde, ce n'est qu'en effectuant des expériences de pyrolyse micro-onde et conventionnelle à l'échelle industrielle que cette seconde hypothèse s'est confirmée. En effet, dans certaines conditions, les pyrolyses micro-ondes produisent des huiles pratiquement identiques à celles des pyrolyses conventionnelles,

et ce, même si leur température est plus faible de 100 °C. Cela s'explique par une limitation du transfert de chaleur induite par le polystyrène fondu autour des particules de récepteur micro-onde, ce qui a comme conséquence d'augmenter la température de surface de ces particules. Un simple bilan d'énergie autour d'une particule de récepteur montre que la température de la réaction peut être très différente de celle mesurée durant la pyrolyse. À ces températures, les vitesses de réaction sont grandement accélérées et peuvent augmenter jusqu'à 10 ordres de grandeur. C'est pourquoi l'énergie d'activation de la pyrolyse du polystyrène est en apparence plus faible alors qu'en réalité, elle est identique à celle d'une pyrolyse conventionnelle. Ce chapitre prouve irrévocablement que l'utilisation des micro-ondes durant la pyrolyse joue un rôle strictement thermique et non « mythique ».

CHAPITRE 6 EFFETS DE LA CONTAMINATION PAR LE PAPIER SUR LA PYROLYSE MICRO-ONDE DU POLYSTYRÈNE

6.1 Mise en contexte

[†] Le développement cinétique de la pyrolyse micro-onde (Chapitre 3), l'analyse des propriétés diélectriques et les expériences industrielles (Chapitre 4) ont été réalisés en utilisant une source de polystyrène pur, c'est-à-dire exempt de toute contamination. Sa pureté était à ce moment nécessaire, l'objectif étant de développer des connaissances fondamentales sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène. Par contre, la réalité industrielle est tout autre. En effet, les flux de déchets de polystyrène sont généralement contaminés par plusieurs composés : poussière, étiquettes, résidus alimentaires, films d'emballage, tampons absorbants, etc. (RQ, 2016). La présence de ces contaminants dans les flux de déchets de polystyrène peuvent potentiellement avoir des effets sur les produits de la pyrolyse micro-onde, autant sur leur quantité que sur leur qualité. Ce chapitre traite donc des effets de la présence de contaminants dans les flux de déchets de polystyrène, plus spécifiquement du papier.

6.2 Revue de littérature

Comme mentionné dans l'introduction de la thèse, les techniques actuelles de recyclage du polystyrène sont principalement mécaniques et les déchets doivent être exempts de contaminants. La réalité des flux de déchets de polystyrène est cependant bien différente. Par exemple, au Québec en 2012-2013, la composition massique des déchets en bordure de rue était la suivante : matières organiques (46 %), plastiques (8 %), verre (6 %), métal (2 %), matières cellulosiques (19 %), autres (17 %) (ÉEQ-RQ, 2015b). Les déchets de polystyrène ont donc bel et bien la possibilité d'être contaminés par toutes sortes de matériaux. Outre les techniques de recyclage mécanique, d'autres sont en mesure de traiter du polystyrène contenant une certaine quantité de contaminant. C'est le cas de la technique utilisée par Polystyvert inc. (<http://www.polystyvert.com>), une initiative québécoise de recyclage du polystyrène. Leur méthode consiste à dissoudre le polystyrène dans un solvant afin de le densifier et ainsi de réduire les couts de transport du déchet. Le solvant est ensuite séparé et une résine de polystyrène recyclé peut être extrudée. Polystyvert doit toutefois restreindre la présence de contaminants à une fraction massique de 3 % pour ne pas nuire à l'opérabilité de leur pro-

[†] Ce chapitre a été soumis en majeure partie pour publication dans Leclerc, P., Gosselin, M., Doucet, J., and Chaouki, J. (2018), Effects of paper contamination on polystyrene microwave pyrolysis, *Waste Management*, À soumettre.

cédé (RQ, 2016). Une autre initiative québécoise, Pyrowave inc. (<http://www.pyrowave.com>), utilise la pyrolyse micro-onde comme technique de recyclage. Cette technologie a une grande tolérance aux contaminants présents dans la matière première (Doucet *et al.*, 2013; Leclerc *et al.*, 2018b). En effet, l'huile produite par la pyrolyse est distillée afin de séparer et de purifier les différents composés chimiques : styrène, éthylbenzène, toluène, etc. Les problèmes de la contamination ne se trouvent donc pas au niveau de l'opérabilité du procédé, mais pourraient plutôt se trouver au niveau de l'effet que les contaminants ont sur la composition chimique des produits de la pyrolyse (RQ, 2016).

Malheureusement, il existe très peu de documentation qui aborde l'effet de la présence de contaminants sur la pyrolyse du polystyrène. Il faut plutôt se tourner vers la pyrolyse de la biomasse pour trouver des réponses à ce sujet. En effet, en raison de l'accélération des changements climatiques, un effort soutenu a été déployé afin de trouver des alternatives aux énergies fossiles, permettant parallèlement un développement plus approfondi de la littérature sur la pyrolyse de la biomasse. Dans ce cas, la production de biocarburant est favorisée par rapport à celle de produits à hautes valeurs ajoutées (Bridgwater, 2006; Zhang *et al.*, 2017a). Cependant, les huiles produites par la pyrolyse de la biomasse ne peuvent être utilisées directement comme source d'énergie puisqu'elles sont acides et visqueuses, ont un faible pouvoir calorifique et sont hautement réactives (Abnisa *et al.*, 2014; Kositkanawuth *et al.*, 2017; Ozsin et Pütün, 2017). Pour remédier à ces problèmes, la copyrolyse de la biomasse avec d'autres matériaux, notamment du polystyrène, a été étudiée par plusieurs chercheurs (Tableau 6.1). Donc, plutôt qu'étudier les effets des contaminants sur la pyrolyse du polystyrène, la littérature investigue plutôt l'amélioration de la pyrolyse de différentes sources de biomasses en ajoutant du polystyrène.

Dans une optique d'amélioration de l'huile de pyrolyse de la biomasse pour la production de biocarburant, la littérature s'entend pour dire que l'addition de polystyrène est bénéfique. En effet, il est possible d'observer une production d'huile plus élevée lorsque la fraction massique de polystyrène ajoutée l'est tout autant en comparaison avec le rendement de la biomasse seule. Par exemple, Abnisa *et al.* ont trouvé que le rendement massique en huile passait de 46.1 % à 61.6 % lorsqu'une proportion massique égale de polystyrène était ajoutée à des coquilles de palmier (Abnisa *et al.*, 2014). Des résultats similaires ont été trouvés par Brebu *et al.* lors de l'ajout de polystyrène à la pyrolyse de pommes de pin. Le rendement massique en huile passait de 8.9 % à 52.3 % lorsqu'un ratio massique de polystyrène et de pommes de pin de 1 : 1 était copyrolisé (Brebu *et al.*, 2010). Non seulement une plus grande quantité d'huile est produite, mais sa viscosité est plus faible (Rutkowski et Kubacki, 2006; Shadangi et Mohanty, 2015) et son pouvoir calorifique plus grand (Abnisa *et al.*, 2014; Kositkanawuth *et al.*, 2017; Shadangi et Mohanty, 2015). S'ajoute à cela une diminution de l'acidité des huiles

Tableau 6.1 Copyrolyse de la biomasse et du polystyrène dans la littérature

Type de bio-masse	Résultats principaux	Auteur
Cellulose, bois, lignine et charbon de bois	Diminution du styrène et augmentation du toluène, de l'éthylbenzène et de l' α -méthylstyrène lorsque de la biomasse est ajoutée au polystyrène. Certains dimères et trimères augmentent alors que d'autres diminuent.	Jakab <i>et al.</i> (2001)
Cellulose	L'addition de polystyrène à la pyrolyse de la cellulose augmente la production d'huile de façon presque linéaire avec la fraction massique de polystyrène. La qualité des huiles est également améliorée par l'ajout de polystyrène (diminution de l'acidité, du point d'écoulement et de la viscosité). L'analyse qualitative des huiles a montré qu'il y a effectivement un effet synergique entre les produits de la copyrolyse.	Rutkowski et Kubacki (2006)
Sciure de bois de pin (<i>pinewood sawdust</i>)	Le rendement en huile augmente avec la fraction massique de polystyrène. L'addition de polystyrène diminue significativement la fraction massique de l'oxygène dans l'huile de pyrolyse. La composition des huiles de copyrolyse se rapproche plus de celle de la pyrolyse du polystyrène seul.	Rutkowski (2009)
Pommes de pin (<i>pine cone</i>)	L'ajout de polystyrène à la pyrolyse de la biomasse augmente le rendement en huile. Il y a des différences dans la composition chimique de la phase aqueuse entre la pyrolyse des pommes de pin et sa copyrolyse avec le polystyrène.	Brebu <i>et al.</i> (2010)
Bagasse, cacahuètes (<i>peanut shell</i>) et rafles de maïs (<i>corncob</i>)	Les résultats d'analyses thermogravimétriques de la copyrolyse du polystyrène avec la bagasse et les rafles de maïs ont montré un effet synergique entre les matières, contrairement aux cacahuètes. La fraction massique de cellulose et d'hémicellulose plus élevée dans la bagasse et la rafle de maïs serait en cause.	Li <i>et al.</i> (2012)
Coquilles de palmier (<i>palm shell</i>)	Le rendement d'huile de copyrolyse augmente en ajoutant du polystyrène par rapport à la pyrolyse de coquilles de palmier seules. De plus, le pouvoir calorifique supérieur triple avec un ratio massique de coquilles de palmier et de polystyrène de 1 : 1 par rapport à celui des coquilles seules. La production d'eau et de composés oxygénés est également réduite de façon significative.	Abnisa <i>et al.</i> (2014)
Déchets de bambou	Des expériences thermogravimétriques (perte de masse et évolution des gaz) ont montré qu'il y a bel et bien un effet synergique entre la pyrolyse du polystyrène et les déchets de bambou.	Oyedun <i>et al.</i> (2014)
Graines de Niger et de Pongolote (<i>Karanja</i>)	La copyrolyse du polystyrène avec les deux types de graines améliore la qualité des huiles. La viscosité des huiles de copyrolyse diminue et leur pouvoir calorifique augmente.	Shadangi et Mohanty (2015)
Bois torréfié	L'ajout de polystyrène à la pyrolyse de bois torréfié modifie grandement la composition chimique des huiles de pyrolyse. Plus spécifiquement, la présence de polystyrène diminue la formation de composés oxygénés et augmente la formation d'hydrocarbures aromatiques par rapport à la pyrolyse du bois torréfié seul.	Hassan <i>et al.</i> (2016)
Coquilles de noix (<i>walnut shell</i>) et noyaux de pêches (<i>peach stones</i>)	Les auteurs ont trouvé que l'énergie d'activation de la pyrolyse du polystyrène était plus faible en présence de la biomasse. Ils ont également remarqué un changement dans les gaz de copyrolyse, montrant ainsi un effet synergique entre le polystyrène et la biomasse.	Ozsin et Pütün (2017)
Algues <i>Sargassum</i>	La copyrolyse avec le polystyrène améliore la quantité et la qualité des huiles par rapport à la pyrolyse des algues seules. L'ajout de polystyrène permet également de diminuer la quantité d'oxygène dans les huiles de pyrolyse, ce qui se reflète par une augmentation de la valeur calorifique de celles-ci. Un changement dans les gaz de pyrolyse montre une synergie entre le polystyrène et la biomasse.	Kositkanawuth <i>et al.</i> (2017)

caractérisée par une diminution des composés oxygénés (Abnisa *et al.*, 2014; Hassan *et al.*, 2016; Kositkanawuth *et al.*, 2017; Rutkowski et Kubacki, 2006; Rutkowski, 2009). Pour ce qui est de la composition spécifique des huiles, peu d'auteurs l'ont quantifiée. Néanmoins, tous semblent dire que l'addition de polystyrène joue un rôle bénéfique sur les huiles de pyrolyse. L'augmentation de la production de composés aromatiques en est un exemple (Hassan *et al.*, 2016). Bien que l'addition de polystyrène soit avantageuse pour la pyrolyse de la biomasse, ce n'est peut-être pas le cas pour l'addition de biomasse à la pyrolyse du polystyrène.

À la suite de discussions avec des acteurs actifs dans le recyclage du polystyrène, la contamination par le papier semble, au contraire, être une problématique pour la pyrolyse du polystyrène. Un sondage mené à l'interne sur des produits de consommation courante (pots de yogourt et barquettes alimentaires) a montré que la fraction massique de papier dans le flux de déchets de polystyrène peut atteindre 50 %. Ce chapitre s'intéresse donc aux effets causés par ce type de contamination dans le flux de déchets de polystyrène lors de la pyrolyse micro-onde de celui-ci. Plus spécifiquement, la répartition des produits de la pyrolyse et l'effet synergique sur la composition des huiles de pyrolyse seront discutés.

6.3 Matériel et méthodes

6.3.1 Matériel

Le polystyrène et le récepteur micro-onde utilisés sont les mêmes que dans les chapitres précédents (voir Section 3.3.1). La contamination par le papier a été étudiée en utilisant de la fibre de cellulose achetée de *Sigma-Aldrich*. La cellulose a été choisie puisqu'elle est le constituant principal du papier. La longueur moyenne des particules de cellulose était de 50 à 350 µm et les fibres avaient un diamètre entre 12 et 15 µm.

Caractérisation du polystyrène et de la cellulose

Les méthodes utilisées pour l'analyse élémentaire et l'analyse immédiate du polystyrène et de la cellulose ont été présentées précédemment (voir Section 3.3.1). Les résultats se trouvent dans le Tableau 6.2. Les analyses élémentaires ont été faites sur cinq échantillons et les analyses immédiates sur trois. La moyenne est présentée avec l'écart-type. L'analyse immédiate montre que la fraction massique de carbone fixe est non négligeable dans la cellulose. Le carbone fixe est celui qui ne sera pas pyrolysé en gaz. Dans une optique de procédé en continu, il s'accumulera dans le réacteur et pourrait possiblement compliquer le contrôle de la réaction. En effet, il pourrait jouer un rôle de récepteur micro-onde (Undri *et al.*, 2015) et ainsi s'ajouter au récepteur déjà présent. Le contrôle de la température pourrait alors devenir plus

Tableau 6.2 Analyses élémentaires et immédiates du polystyrène et de la cellulose

	Polystyrène (fraction massique, %)	Cellulose (fraction massique, %)
<i>Analyse élémentaire</i>		
C	91.86 (\pm 1.14)	42.28 (\pm 0.44)
H	7.97 (\pm 0.26)	6.41 (\pm 0.07)
N	0.36 (\pm 0.21)	0.05 (\pm 0.00)
S	-	-
O	-	50.16 (\pm 0.94)
<i>Analyse immédiate</i>		
Humidité	-	3.46 (\pm 0.8)
Volatile	100.00 (\pm 0.00)	92.49 (\pm 1.25)
Carbone fixe	-	3.84 (\pm 0.62)
Cendre	-	0.20 (\pm 0.20)

difficile et imprévisible. De plus, à l'échelle industrielle, cette accumulation de carbone devra être retirée périodiquement, ce qui augmentera ultimement les couts d'opération. Pour les cendres, bien que sa fraction massique soit négligeable dans le cas de la cellulose pure, ce n'est pas le cas pour d'autres sources de papier. Une analyse immédiate faite sur du papier d'imprimante a montré que la fraction massique de cendres pouvait s'élever jusqu'à environ 12 %. Tout comme le carbone fixe, ces cendres devront être retirées du réacteur à une certaine fréquence. La grande proportion d'oxygène de la cellulose pourrait éventuellement nuire à la quantité des huiles de pyrolyse. La pyrolyse de matériaux cellulosiques conduit à la production d'acide et à de longues chaînes de d-ribose et de d-allose (Benzennou *et al.*, 2018b). Si présents en trop grande quantité, ces acides pourraient être dommageables pour les équipements de traitement en aval de la pyrolyse.

6.3.2 Méthodes

Montage expérimental de pyrolyse micro-onde

Un appareil de pyrolyse micro-onde a été développé pour l'étude de la contamination du papier sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène (Figure 6.1). Le four micro-onde était un BP-211 de *Microwave Research & Applications, Inc.* doté de 4 magnétrons ajustables de 800 W fonctionnant à une fréquence de 2.45 GHz. Les réactions étaient réalisées dans des éprouvettes en quartz de 1.3×10^{-2} m de diamètre interne et de 0.254 m de longueur, achetées de *Technical Glass Products, Inc.* Une couche d'isolation externe en alumine était utilisée pour limiter la

perte de chaleur à l'environnement. Une thermopile infrarouge mesurait la température de la réaction (voir Section 3.4 pour plus de détail). Un débit d'azote de 500 mL min^{-1} était alimenté au réacteur afin de maintenir une atmosphère inerte ainsi que de purger les gaz condensables et non condensables de pyrolyse. Deux condenseurs maintenus à 2°C à l'aide d'un bain de refroidissement circulantaidaient à la condensation des huiles de pyrolyse. Ces huiles étaient récoltées dans un ballon submergé dans un bain d'alcool isopropylique maintenu à environ -40°C à l'aide de dioxyde de carbone solide (glace sèche).

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1- Four à microondes | 5- Thermopile infrarouge | 9- Ballon de collecte des huiles |
| 2- Réacteur en quartz | 6- Filtre optique en quartz | 10- Bain de refroidissement |
| 3- Isolant | 7- Entrée d'azote | 11- Système d'acquisition de données |
| 4- Échantillon | 8- Condenseurs | 12- Ordinateur |

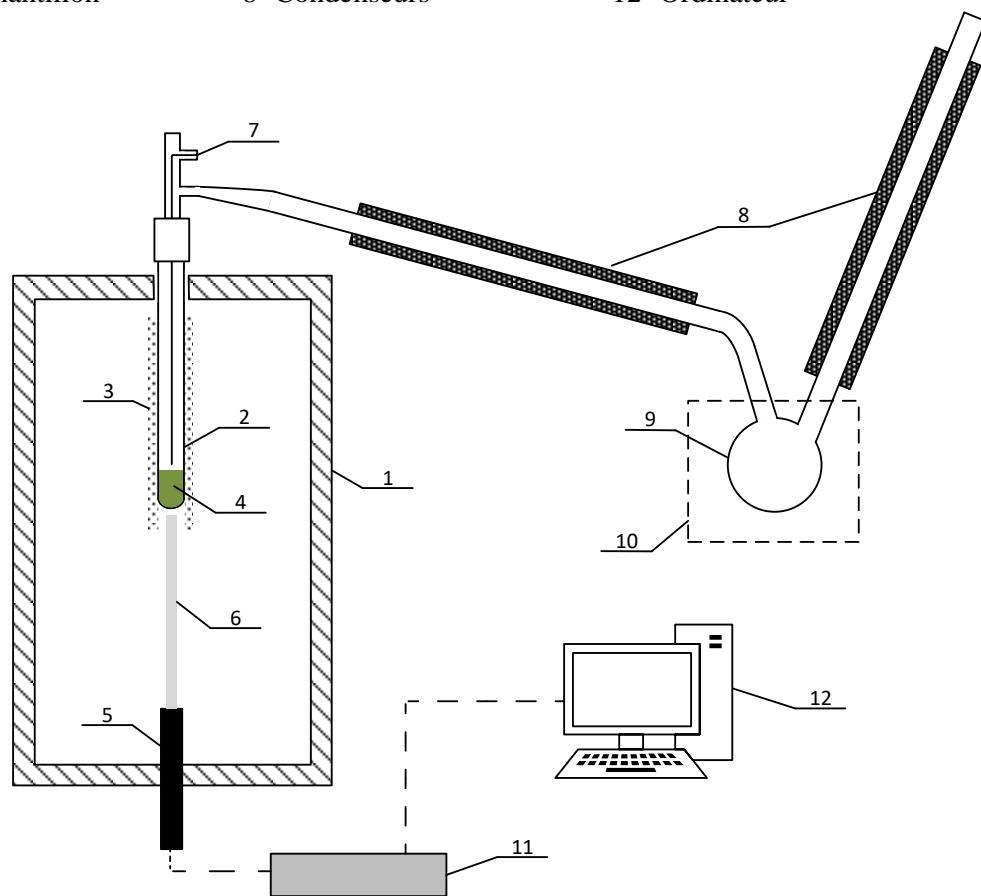


Figure 6.1 Schéma du montage expérimental de pyrolyse micro-onde utilisé pour l'étude de la contamination du papier sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène

Expériences

Pour étudier l'effet de la contamination de la cellulose sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène, des expériences avec différents ratios de polystyrène (PS) et de cellulose (PS : cellulose) ont été réalisées. Les ratios utilisés étaient les suivants (en pourcentage massique) : 100 : 0, 80 : 20, 67 : 33 et 50 : 50. Pour les trois premiers ratios, la masse de polystyrène était de 0.750 g. Pour le dernier ratio, elle était de 0.500 g. La masse de récepteurs micro-ondes (SiC) utilisée dans toutes les expériences était de 5 g. Le polystyrène, la cellulose et le SiC étaient homogénéisés avant d'être ajoutés au réacteur. Le réacteur était ensuite installé dans le four à micro-ondes. Le gaz de purge ainsi que le système de récolte des huiles étaient connectés au réacteur. Après un délai de 30 min de purge, pour s'assurer que le système soit inerte, le four à micro-ondes était mis en marche. La température maximale de réaction était de 500 °C pour toutes les expériences et le four à micro-ondes était éteint lorsque plus aucun dégagement de gaz n'était visible. La masse du réacteur et la masse du ballon de collecte des huiles étaient pesées avant et après la réaction pour les calculs du bilan de masse. Les expériences ont été répétées trois fois pour assurer la répétabilité. Les résultats présentés sont la moyenne et, lorsque jugé pertinent, l'écart-type.

Identification et quantification des huiles de pyrolyse

Afin de déterminer la composition des huiles de pyrolyse, elles ont d'abord été identifiées et ensuite quantifiées. Le solvant pour toutes les analyses était de l'acétonitrile grade HPLC et le volume d'injection était de 1 µL.

Identification. L'identification des huiles a été réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS). Le GC était un *GC Clarus 580* et le MS était un *MS Clarus SQ 8S* de Perkin Elmer. La colonne du GC était une *Elite-5MS* (L = 30 m, ID = 0.25 mm, DF = 0.25 µm). Les températures de l'injecteur, de la ligne d'entrée et de la source du MS étaient respectivement de 270 °C, 250 °C et 170 °C. Le programme de température du four du GC était le suivant : 50 °C pour 1 min, rampe de température de 5 °C min⁻¹ jusqu'à 100 °C et rampe de température de 10 °C min⁻¹ jusqu'à 300 °C. Le gaz porteur était de l'hélium (pureté : 99.999 %) avec un débit de 1.2 mL min⁻¹ et le *split ratio* était de 50 mL min⁻¹. L'identification des composés chimiques a été faite en comparant les chromatogrammes à ceux du *NIST Standard Reference Database*.

Quantification. La quantification des huiles a été, quant à elle, réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Le GC était un *GC Clarus 500* de Perkin Elmer. La colonne du GC était une *Elite-5MS* (L = 30 m,

ID = 0.32 mm, DF = 0.25 µm). L'injecteur et le détecteur étaient tous les deux maintenus à une température de 270 °C. Le programme de température du four du GC-FID était le même que celui du GC-MS. Le gaz porteur était de l'hélium (pureté : 99.999 %) avec un débit de 1.2 mL min⁻¹ et le *split ratio* était de 25 mL min⁻¹. Le débit d'air et le débit d'hydrogène alimentés au détecteur FID étaient respectivement de 450 mL min⁻¹ et 45 mL min⁻¹.

Un GC-FID ne fournit aucune information sur la nature des produits chimiques analysés. Il est nécessaire d'injecter des standards afin de voir quel composé aura quel temps de rétention. Pour diminuer la charge de travail associée à une injection individuelle de chaque composé, le recours à un GC-MS est nécessaire. En effet, le GC-MS fournit de l'information sur l'identité du produit chimique en comparant les différents chromatogrammes à ceux référencés dans le *NIST Standard Reference Database*. En utilisant conjointement un GC-MS et un GC-FID, il est donc possible d'identifier les composés chimiques des huiles et de les quantifier conjointement. Dans ce cas, il est essentiel d'utiliser le même type de colonne puisque les temps de rétention des produits chimiques seront les mêmes et que les chromatogrammes du GC-MS et du GC-FID pourront être superposés.

Pour quantifier les composés chimiques présents dans les huiles de pyrolyse, des étalons analytiques de benzène, toluène, éthylbenzène, styrène et α-méthylstyrène, tous achetés de *Sigma-Aldrich*, ont été utilisés. Un standard analytique de probylbenzène, acheté également de *Sigma-Aldrich*, a été utilisé comme étalon interne (IS). Une concentration connue de IS était ajoutée à chaque analyse et permettait donc de normaliser les résultats des composés inconnus en fonction de la réponse de cet IS. Son utilisation permet d'augmenter grandement la précision de la quantification (Cicchetti *et al.*, 2008). En premier lieu, un facteur de réponse (RF) a été calculé pour chacun des composés à l'aide de l'Équation 6.1,

$$RF_{étalon,i} = \left(\frac{aire_{étalon,i}}{concentration_{étalon,i}} \right) \left(\frac{concentration_{IS}}{aire_{IS}} \right) \quad (6.1)$$

où l'indice *i* représente les différents étalons analytiques. À partir de la moyenne de ces RF, il est possible de calculer le facteur de réponse relatif (RRF). Finalement, la concentration des composés chimiques présents dans les huiles de pyrolyse est calculée par l'Équation 6.2,

$$Concentration_{composé} = aire_{composé} \left(\frac{concentration_{IS}}{aire_{IS}} \right) \left(\frac{Facteur\ de\ dilution}{RRF} \right) \quad (6.2)$$

où le *Facteur de dilution* correspond à la dilution des huiles dans le solvant.

Quantification de l'hydrogène des gaz de pyrolyse

Les gaz de pyrolyse ont été analysés pour quantifier l'hydrogène. L'appareil utilisé pour la quantification des gaz était un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à conductivité thermique (GC-TCD). Le GC-TCD était un *Varian CP-4900 Micro Gas Chromatograph d'Agilent Technologies*. La température de l'injecteur et celle du four étaient de 110 °C et de 45 °C respectivement, alors que la pression dans la colonne était d'environ 100 kPa (14.4 psi). La colonne pour l'analyse de l'hydrogène était une *molecular sieve*. Le GC-TCD avait été préalablement calibré pour l'hydrogène avec une bouteille de gaz de référence contenant une fraction molaire d'H₂ de 4.9 %.

6.4 Résultats et discussions

Les rendements en produits de la pyrolyse sont présentés au Tableau 6.3, où les sigles d'expériences « MWP » signifient « *microwave pyrolysis* ». Ces rendements ont été calculés en

Tableau 6.3 Résultats de la copyrolyse du polystyrène et de la cellulose

Exp.	Ratio PS : Cellulose (fraction massique, %)	Rendement (fraction massique, %)			
		Huile	Gaz*	Noir de carbone**	Eau
MWP01	100 : 0	58.9 (± 0.5)	34.6 (± 1.4)	6.5 (± 1.8)	NA
MWP02	80 : 20	41.2 (± 4.5)	35.1 (± 3.4)	16.3 (± 4.5)	7.5 (± 0.8)
MWP03	67 : 33	39.1 (± 2.8)	31.5 (± 4.9)	15.8 (± 1.7)	13.7 (± 0.9)
MWP04	50 : 50	30.2 (± 3.1)	37.4 (± 6.4)	20.3 (± 4.6)	12.1 (± 1.4)

*Calculé par différence

**Inclus le noir de carbone et les goudrons non pyrolysés

divisant la masse des produits (huile, eau et noir de carbone) par la masse totale (polystyrène + cellulose). La masse de gaz a été calculée par différence. L'augmentation de la fraction massique de cellulose a un rôle négatif sur le rendement en huile. Cela corrobore la littérature (Tableau 6.1). En effet, la cellulose produit moins d'huile que le polystyrène. Il est donc normal que, plus sa fraction massique dans le mélange est élevée, plus le rendement total en huile soit faible. La production de gaz demeure quant à elle relativement constante. Pour ce qui est des résidus de noir de carbone, il y a une nette augmentation lorsque la proportion de cellulose augmente. C'est principalement dû au fait que la cellulose contient une proportion non négligeable de carbone fixe. La pyrolyse du polystyrène seul ne produit pas d'eau, tandis que la pyrolyse de la cellulose en produit une fraction non négligeable. Premièrement, sans prétraitement sur la cellulose, sa fraction d'humidité contribuera à la proportion d'eau dans

les produits. Deuxièmement, sa copyrolyse avec le polystyrène favorise les réactions de déshydrogénéation des huiles qui se traduisent par une production élevée d'eau et une diminution des composés oxygénés (Zhang *et al.*, 2016).

À l'échelle industrielle, la présence de papier dans le flux de déchets de polystyrène diminuerait donc le rendement global en huile et, conséquemment, les profits associés à la vente des produits à hautes valeurs ajoutées. Malgré son faible rendement, il est intéressant de regarder plus en profondeur cette fraction d'huile et d'analyser ses composés chimiques, de même que l'effet de la cellulose sur celle-ci.

Le Tableau 6.4 présente une liste des composés chimiques majeurs présents dans l'huile de copyrolyse du polystyrène et de la cellulose, alors que la Figure 6.2 présente un exemple d'un chromatogramme de l'huile produite. Bien que ce tableau montre que l'évolution des

Tableau 6.4 Composés chimiques identifiés dans les huiles de copyrolyse micro-onde du polystyrène et de la cellulose

#	Temps de rétention (min)	Composé chimique identifié*	Numéro CAS	Concentration dans les huiles (fraction massique, %)			
				MWP01 (100 : 0)	MWP02 (80 : 20)	MWP03 (67 : 33)	MWP04 (50 : 50)
<i>Monomères</i>							
1	2.79	Benzène	71-43-2	0.14	0.31	0.44	0.06
2	3.84	Toluène	108-88-3	1.14	2.40	3.04	1.56
3	5.44	Éthylbenzène	100-41-4	0.32	2.64	4.43	7.25
4	6.10	Styrène	100-42-5	60.3	55.0	50.5	43.1
5	8.30	α -méthylstyrène	98-83-9	1.15	2.66	2.11	1.99
<i>Dimères et trimères</i>							
6	13.52	Naphtalène	91-20-3	0.17	0.64	0.55	0.13
7	18.79	1,2-Diphenylethane	103-29-7	0.66	0.41	0.32	0.14
8	20.38	1,3-Diphenylpropane	1081-75-0	0.49	0.85	0.67	0.78
9	21.12	1-Phenyltetralin	3018-20-0	9.33	4.55	4.28	3.60
10	21.98	1,3-Diphenyl-1-butene	7614-93-9	0.18	0.41	0.58	0.87
11	23.79	2-Phenylnaphthalene	612-94-2	0.24	0.56	0.60	0.51
12	27.79	1,4-Diphenyl-2-butene	13657-49-3	5.73	4.00	5.28	6.39

*Les noms des composés 7 à 12 sont en anglais

concentrations des composés des huiles de la copyrolyse semble aléatoire pour la plupart des composés, certaines tendances claires peuvent être remarquées pour d'autres. Le premier résultat d'intérêt est la diminution du styrène liée à l'augmentation de la fraction massique de cellulose. La fraction massique du styrène dans les huiles passe de 60.3 % pour la pyrolyse du polystyrène seul à 43.1 % pour une copyrolyse avec un ratio 50 : 50. Cette diminution du

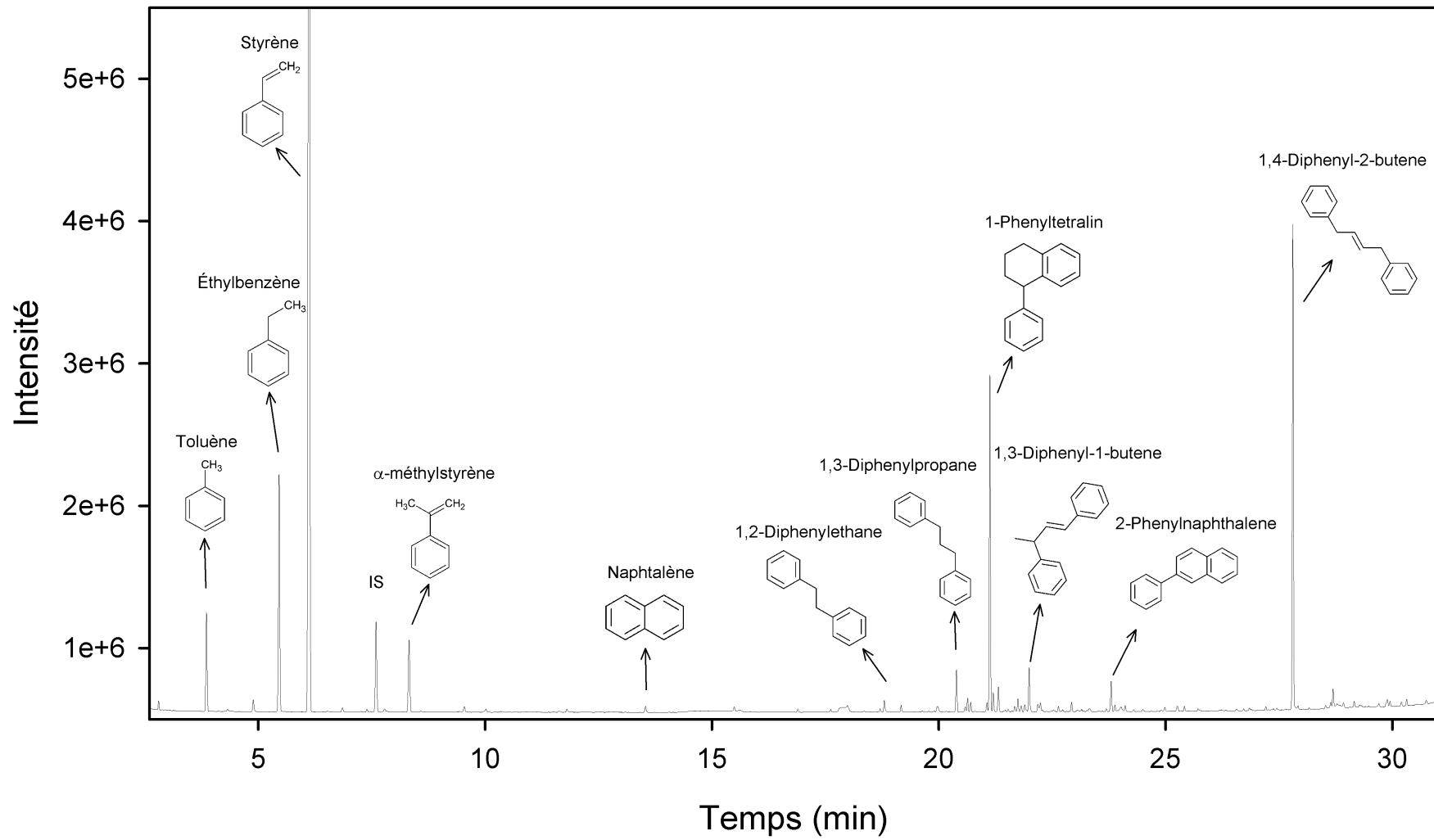


Figure 6.2 Exemple de chromatogramme de l'huile produite par la copyrolyse du polystyrène et de la cellulose

styrène est associée à une augmentation de la concentration de l'éthylbenzène. La fraction massique de celui-ci dans les huiles augmente de 0.32 % à 7.25 % dans les mêmes conditions. La Figure 6.3 présente plus clairement l'évolution de la concentration dans les huiles pour le styrène et l'éthylbenzène.

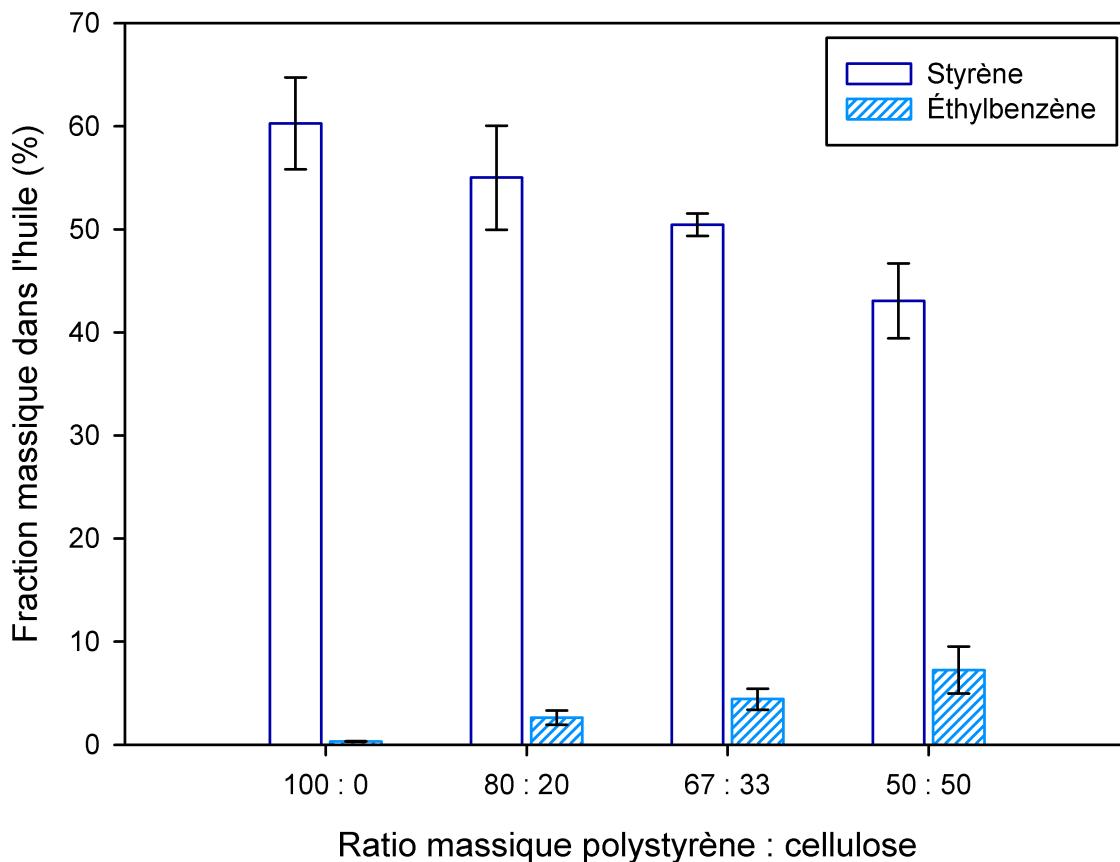


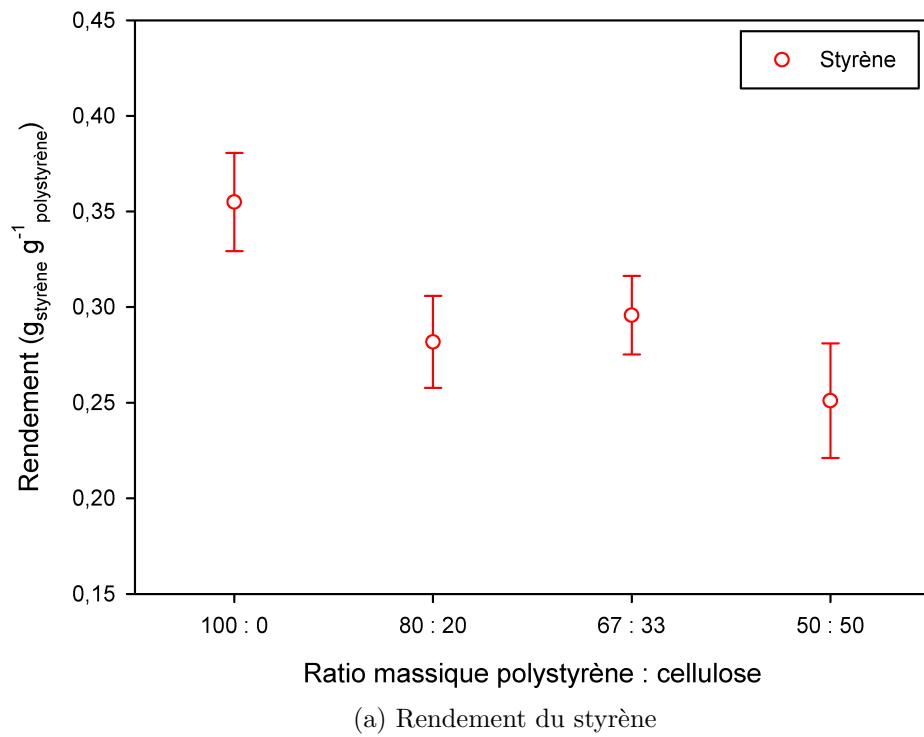
Figure 6.3 Fraction massique (%) du styrène et de l'éthylbenzène selon les différents ratios polystyrène : cellulose

L'ajout de cellulose a également un impact sur les deux composés majoritaires de la section des dimères et des trimères, le *1-Phenyltetralin* et le *1,4-Diphenyl-2-butene*. En effet, le *1-Phenyltetralin* diminue avec l'ajout de cellulose pour passer d'une fraction massique dans les huiles de 9.33 % à 3.60 % (MWP01 et MWP04). Pour ce qui est du *1,4-Diphenyl-2-butene*, il y a une légère diminution de sa fraction massique dans les huiles avec un ratio de polystyrène : cellulose de 80 : 20, pour ensuite hausser de nouveau avec l'augmentation de la fraction de cellulose. Un autre composé qui attire l'attention est le *1,3-Diphenyl-1-butene*. Malgré sa faible concentration comparativement aux autres composés mentionnés précédemment, sa fraction massique dans les huiles augmente avec l'ajout de cellulose.

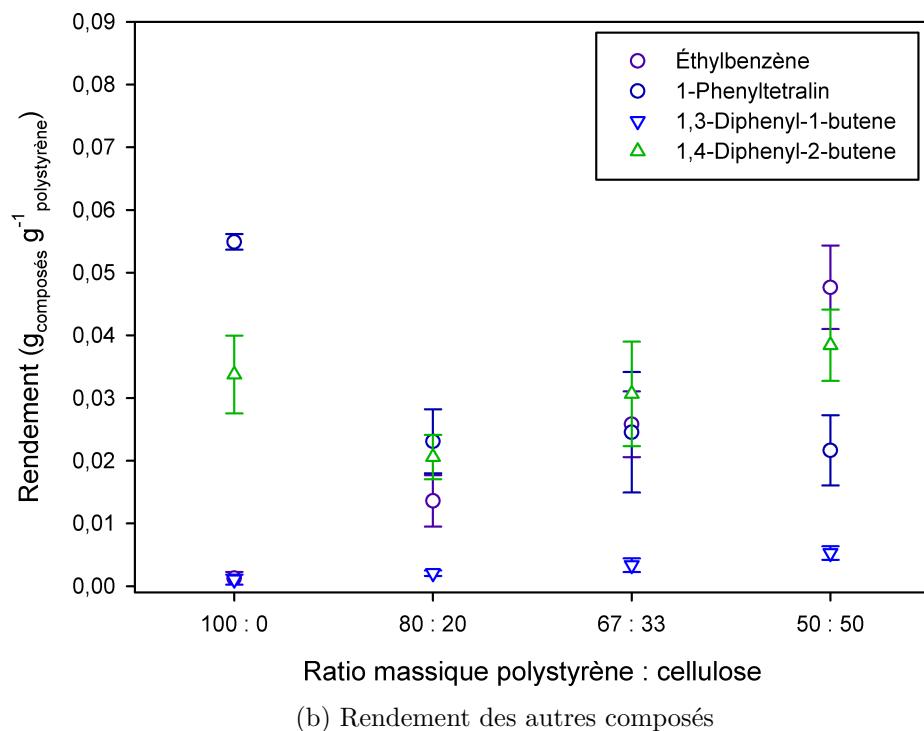
Ces résultats ne donnent pas nécessairement de renseignement sur les effets synergiques pouvant survenir durant la copyrolyse puisqu'ils ne prennent pas en considération le fait que les huiles de styrène sont diluées par la présence des huiles produites par la cellulose dans le mélange. Le rendement des composés en fonction de la masse de polystyrène pyrolysé fournit donc un meilleur portrait de l'évolution de la proportion massique des composés chimiques dans les huiles (Figure 6.4).

Ces rendements corroborent en partie les tendances précédemment observées pour la concentration dans les huiles. Pour ce qui est du styrène, contrairement à sa concentration dans les huiles, son rendement en fonction de la masse de polystyrène pyrolysé diminue avec l'ajout de cellulose et demeure stable avec l'augmentation de la fraction massique de celle-ci. Les prochains paragraphes éclairciront cette observation. Pour ce qui est des autres composés à l'étude, c'est-à-dire l'éthylbenzène et certains dimères et trimères, la tendance de leur rendement suit la tendance de leur fraction massique dans les huiles. Il est possible de conclure qu'il y a donc bel et bien une synergie entre le polystyrène et la cellulose durant la copyrolyse. Afin de mieux comprendre comment cette synergie influence la concentration des composés chimiques des huiles, il est nécessaire d'investiguer la voie réactionnelle de la pyrolyse du polystyrène (Figure 6.5) (Leclerc *et al.*, 2018c).

La Figure 6.5 est séparée en deux parties : la voie I et la voie II. La voie I représente la voie de formation des monomères durant la décomposition du polystyrène, alors que la voie II représente la voie de formation des dimères et des trimères. Il est important de préciser que les voies de formation des monomères, des dimères et des trimères présentées dans cette figure sont le résultat de la décomposition du polystyrène et non pas de réactions en phases gazeuses pouvant survenir à la suite de cette décomposition. Premièrement, la longue chaîne de polystyrène est coupée aléatoirement en deux radicaux de polystyrène (voie I et voie II). Le radical de la voie I peut ensuite subir une série de réactions de dépolymérisation menant ultimement à une grande production de styrène. Les hauts rendements en styrène de la pyrolyse du polystyrène suggèrent que cette voie est favorisée durant la décomposition. Les autres monomères majoritaires (toluène, éthylbenzène et α -méthylstyrène) sont produits par une série de transferts d'hydrogène et de β -scissions. Le transfert d'hydrogène se produit lorsqu'un hydrogène présent sur un carbone saturé se déplace vers un carbone libre, modifiant ainsi la position du carbone libre. La β -scission est, quant à elle, le mécanisme selon lequel un lien carbone-carbone d'un radical libre se brise, formant un alcène ainsi qu'un nouveau radical libre. Pour ce qui est du radical de la voie II, des transferts d'hydrogène, principalement entre les carbones 1-3 et 1-5, suivis de β -scissions forment les dimères et les trimères. Plus de détails sur la formation des dimères et des trimères peuvent être trouvés ailleurs (Faravelli *et al.*, 2001; Hassan *et al.*, 2016; Levine et Broadbelt, 2008; Zhou *et al.*, 2016).



(a) Rendement du styrène



(b) Rendement des autres composés

Figure 6.4 Rendement des différents composés en g g⁻¹_{polystyrène} en fonction du ratio polystyrène : cellulose

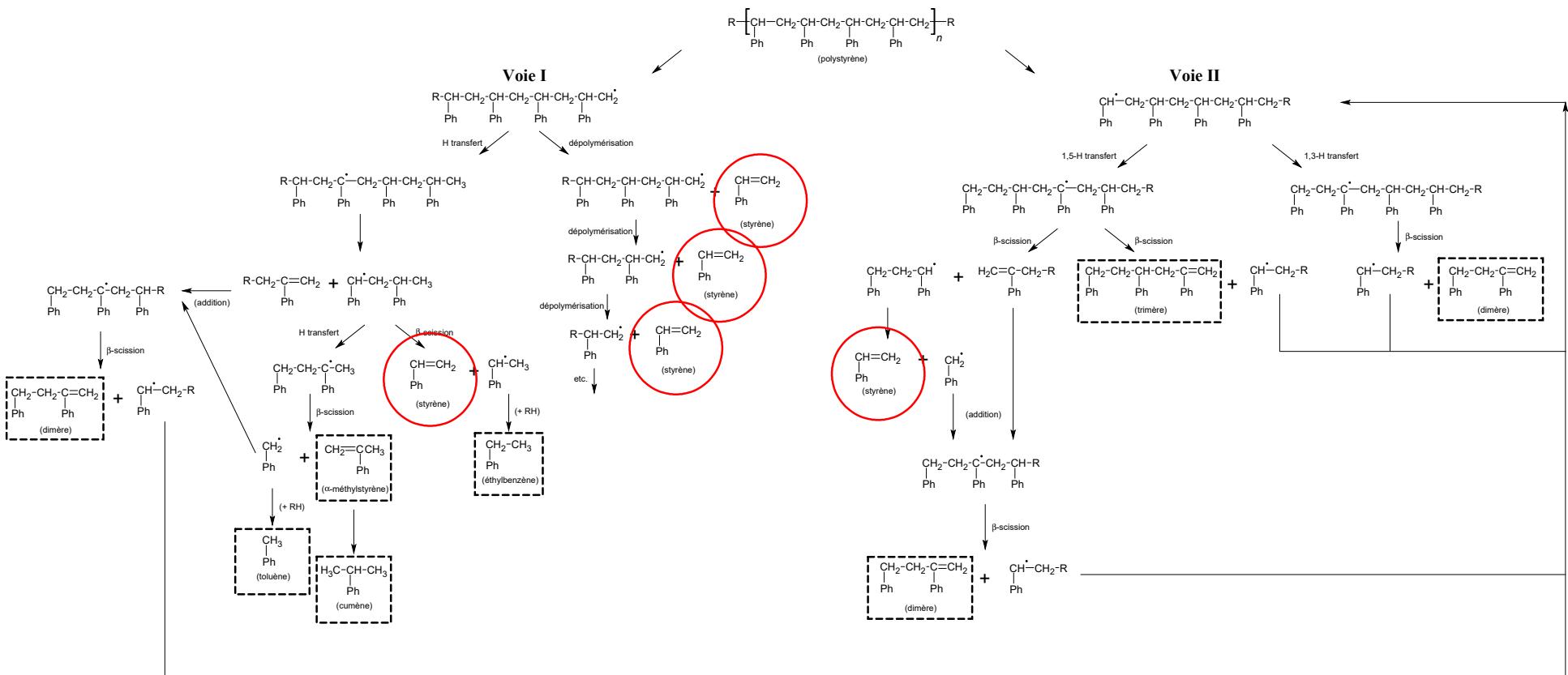


Figure 6.5 Voie réactionnelle simplifiée de la pyrolyse du polystyrène

En se basant sur la voie réactionnelle de la Figure 6.5, l'éthylbenzène est formé selon un seul mécanisme. Sa faible concentration dans les huiles de la pyrolyse de polystyrène seul (0.32 %) corrobore cette conclusion. Il est alors possible de se demander pourquoi une augmentation radicale est observable lorsque de la cellulose est ajoutée au mélange réactionnel. En fait, un excès d'hydrogène dans le milieu réactionnel pourrait favoriser l'hydrogénéation du styrène en éthylbenzène comme le montre la voie 1 présentée à la Figure 6.6.

Voie 1

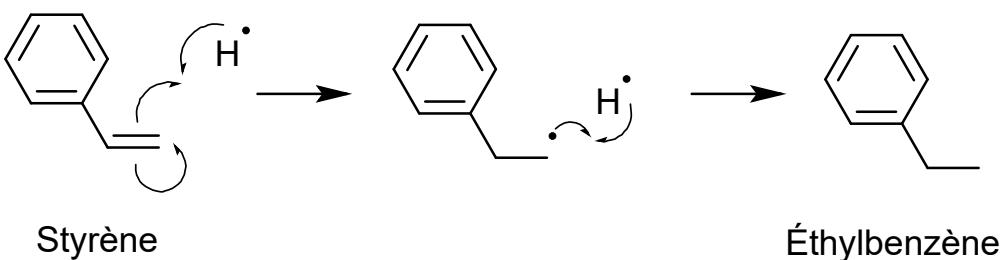


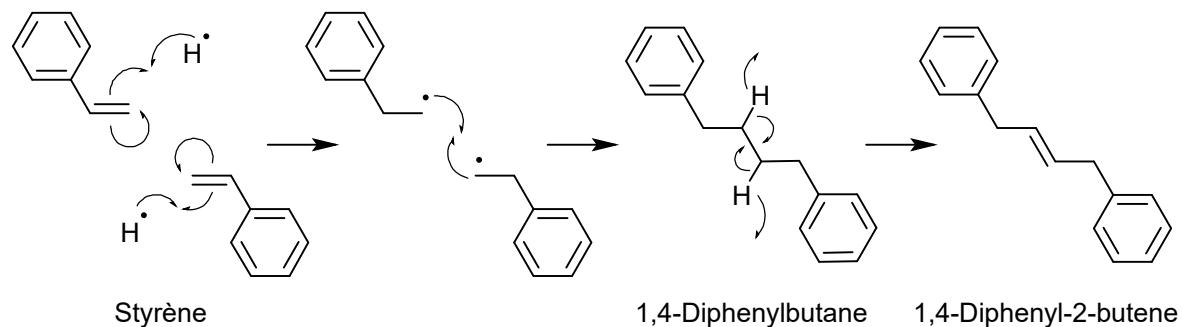
Figure 6.6 Mécanisme d'hydrogénéation en phase gazeuse du styrène en éthylbenzène

Cet excès d'hydrogène provient de la pyrolyse de la biomasse. En effet, la pyrolyse de la matière cellulosique produit de l'hydrogène (Kositkanawuth *et al.*, 2017; Qu *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2013). La présence d'une faible quantité d'hydrogène à la surface du charbon de bois a été associée à l'hydrogénéation du styrène en éthylbenzène durant la copyrolyse (Jakab *et al.*, 2001). Ce phénomène n'est pas unique à la matière cellulosique. La présence d'un polymère riche en H₂ comme le polyéthylène ou le polypropylène pourrait également fournir l'hydrogène nécessaire à cette réaction (Xue *et al.*, 2017).

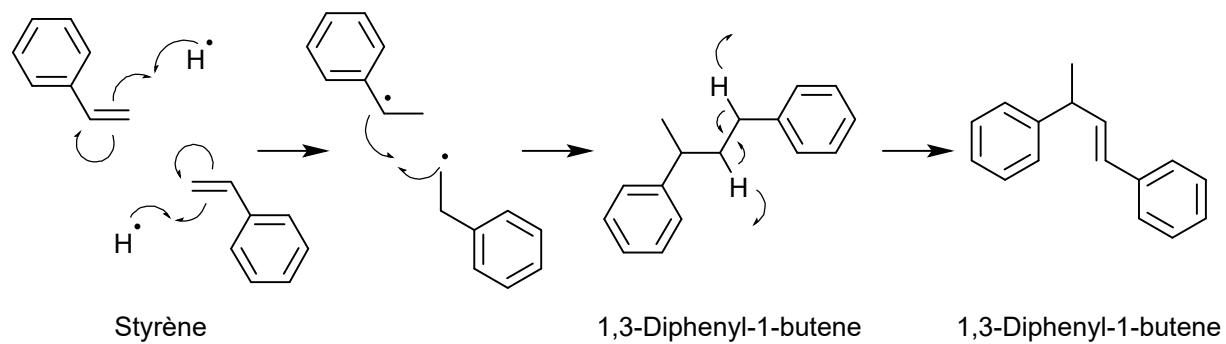
Pour confirmer qu'il y avait bel et bien production d'hydrogène par la cellulose durant la copyrolyse avec le polystyrène, une pyrolyse micro-onde de la cellulose seule a été effectuée. Les résultats de cette pyrolyse ont effectivement montré la production d' H_2 à hauteur d'une fraction molaire de 2.3 % dans les gaz de pyrolyse. Certains auteurs ont mesuré une fraction molaire aussi élevée que 25 % lors d'une pyrolyse conventionnelle de la cellulose (Wu *et al.*, 2013). Il est donc possible de croire que l'atteinte de ces pourcentages est possible, en fonction des conditions de pyrolyse utilisées. Cet apport supplémentaire d'hydrogène provenant de la cellulose durant la copyrolyse avec le polystyrène appuie donc la littérature et démontre qu'une synergie entre les deux matières est bel et bien possible. À noter qu'aucune analyse d'hydrogène n'a été réalisée sur les gaz de copyrolyse puisque l'objectif était de voir s'il y avait apport d' H_2 par la cellulose.

La synergie entre le polystyrène et la cellulose ne s'arrête pas qu'à l'hydrogénéation du styrène en éthylbenzène. En effet, les radicaux de styrène peuvent réagir de différentes façons pour produire divers composés. C'est le cas de certains dimères et trimères qui ne sont pas formés directement durant la décomposition du polystyrène, mais plutôt par des réactions secondaires en phase gazeuse faisant intervenir plusieurs molécules de styrène (Figure 6.7). C'est

Voie 2



Voie 3



Voie 4

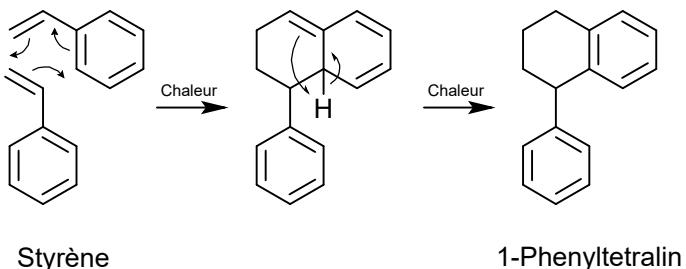


Figure 6.7 Mécanismes proposés pour les changements de composition chimique des huiles de copyrolyse

entre autres de cette façon que le *1,4-Diphenyl-2-butene* est formé (voie 2 - Figure 6.7). Deux radicaux de styrène réagissent ensemble dans une réaction d'addition radicalaire pour former du *1,4-Diphenylbutane*. Ensuite, la formation d'un lien double par déshydrogénéation retourne deux atomes d'hydrogène au milieu réactionnel pour ainsi produire le *1,4-Diphenyl-2-butene*. Les résultats de la pyrolyse montrent que le rendement de ce composé diminue légèrement avec la présence de cellulose (MWP02), mais augmente de nouveau avec l'ajout de celle-ci (MWP03 et MWP04). Tout comme le cas de la production de l'éthylbenzène, la production de *1,4-Diphenyl-2-butene* commence avec la formation d'un radical de styrène. Il semble donc que ces réactions entrent en compétition et que, plus la pression d'hydrogène augmente dans le réacteur, plus la production de ces deux composés est favorisée.

Un raisonnement semblable peut être fait pour le *1,3-Diphenyl-1-butene* (voie 3 - Figure 6.7). Cette fois-ci, deux radicaux de styrène différents réagissent ensemble dont un entre directement en compétition avec la formation d'éthylbenzène et de *1,4-Diphenyl-2-butene*. C'est une des raisons expliquant sa plus faible concentration. Une plus faible production du second radical de styrène pourrait être une autre raison. Cependant, le *1,3-Diphenyl-1-butene* a tendance à augmenter avec l'ajout de cellulose, ce qui prouve une fois de plus l'effet de la présence d'un excès d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Contrairement aux autres composés présentés précédemment, la fraction massique et le rendement du *1-phenyltetralin* dans les huiles de copyrolyse diminuent avec l'augmentation de cellulose. En effet, le *1-phenyltetralin* est formé par une réaction de Diels-Alder entre deux molécules de styrène (voie 4 - Figure 6.7). En plus d'entrer en compétition directe avec les autres composés, les réactions Diels-Alder ont besoin de chaleur pour se produire. Puisque la température des gaz est plus faible que celle de la réaction lors d'une pyrolyse micro-onde (voir Chapitre 2), l'énergie disponible nécessaire à cette réaction n'est pas suffisante.

Un bilan molaire sur l'éthylbenzène montre que la quantité d'hydrogène produite est suffisante pour appuyer les conclusions de ce chapitre. En effet, seule la production d'éthylbenzène a été prise en considération dans les calculs puisque les réactions présentées à la Figure 6.7 montrent un bilan molaire d'hydrogène neutre. La première étape des réactions des voies 2 et 3 consomme deux molécules d'hydrogène alors que la deuxième étape en produit deux. Quant à la voie 4, elle ne consomme ni ne produit d'hydrogène puisqu'elle fait seulement intervenir un transfert d'hydrogène. Pour ce qui est de la réaction de la Figure 6.6, la formation d'éthylbenzène, elle consomme deux molécules d'hydrogène pour chaque molécule d'éthylbenzène produite. Le bilan molaire de cette réaction a donc été réalisé entre les expériences MWP01 et MWP04. Pour ce faire, le nombre de moles d' H_2 nécessaire à l'augmentation de la fraction massique d'éthylbenzène de 0.32 % (MWP01) à 7.25 % (MWP04) a été calculé.

Cette quantité est de 0.2 mmol. Les expériences de pyrolyse de cellulose seule ont montré que la production d' H_2 pour une masse de 0.5 g de cellulose est de 0.212 mmol. Il y a donc bel et bien assez d'hydrogène produit pour confirmer les conclusions énoncées.

6.5 Conclusion

Les contaminants présents dans le flux de déchets de polystyrène peuvent avoir une incidence négative sur sa recyclabilité. Par chance, la pyrolyse micro-onde est en mesure de traiter le polystyrène contaminé. Par contre, la qualité des produits peut en souffrir. C'est pourquoi l'étude des effets de la cellulose comme contaminant a été réalisée grâce à sa copyrolyse avec le polystyrène. L'apport d'hydrogène supplémentaire provenant de la pyrolyse de la cellulose a joué un rôle prédominant dans la composition des huiles de copyrolyse. Non seulement la présence de cellulose dans le flux de polystyrène résulte en une production plus faible d'huile, elle est également nuisible à la qualité de celle-ci. Dans le cas de la pyrolyse du polystyrène, c'est le monomère de styrène qui est économiquement intéressant. Toutefois, l'excès d'hydrogène présent durant la copyrolyse participe principalement à l'hydrogénéation en phase gazeuse du styrène en éthylbenzène, ce qui a pour effet de diminuer considérablement le rendement en styrène. L'augmentation de la proportion des dimères et des trimères est également une conséquence de la présence d'hydrogène. Les radicaux de styrène devenant alors plus accessibles, la formation de certains dimères et trimères s'accentue. Bien entendu, toutes ces réactions sont en compétition les unes avec les autres et des expériences plus spécifiques seraient essentielles afin de mieux les comprendre. Par exemple, des expériences cinétiques permettraient de voir à quel moment certains composés sont formés et à quel moment d'autres sont consommés. Il faudrait alors suivre l'évolution de ces produits dans le temps et en fonction de la température pour tirer des conclusions quant à la sélectivité des différentes réactions.

À la suite de ces expériences et de cette analyse, il est conseillé de limiter au maximum la quantité de papier (cellulose) dans le flux de déchets de polystyrène afin d'augmenter le rendement en huiles et en styrène et, ultimement, de maximiser les profits !

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

7.1 Conclusion générale

Le polystyrène est un plastique de commodité très utilisé et il n'est pas près de disparaître de notre quotidien. Outre ses qualités telles que bon isolant thermique et peu couteux, son usage et sa fin de vie posent plusieurs problèmes. En effet, sa durée de vie est généralement courte, il est néfaste pour l'environnement et la santé humaine lorsque devenu un déchet et, ironiquement, il est un des plastiques les moins recyclés. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles technologies pour remédier à cette situation. La solution la plus prometteuse est la pyrolyse, plus particulièrement la pyrolyse micro-onde, capable de traiter les déchets de polystyrène en les dépolymérisant en ses composants initiaux, avec le styrène comme produit majoritaire. Comparativement à la pyrolyse conventionnelle, elle affiche de nombreux avantages tels qu'une meilleure qualité des produits et une diminution du temps de réaction. Cependant, peu de chercheurs se sont penchés sur ces questions élémentaires et l'optimisation de ce précédent se fait encore aujourd'hui par essai-erreur. C'est d'ailleurs pourquoi la mise à l'échelle de la pyrolyse micro-onde à un procédé industriel est peu fréquente et n'a que très rarement fonctionné. C'est afin de mieux comprendre et de contrôler la pyrolyse micro-onde du polystyrène que des études fondamentales sur la dépolymérisation de celui-ci ont été réalisées.

La première partie de la thèse concerne la cinétique de dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde, et c'est grâce au développement d'un analyseur thermogravimétrique micro-onde qu'elle a pu être déterminée. Pour la première fois, un analyseur de ce type a été conçu en suivant les règles de l'art de la collecte de données thermogravimétriques émises par la communauté scientifique sur le développement cinétique. Étant capable de mesurer de très petites masses (0.3 g) avec très peu d'erreurs (< 5 %), il est le plus précis jamais rapporté dans la littérature. Le développement d'un thermomètre à thermopile infrarouge a également joué un rôle clé dans l'estimation des paramètres cinétiques en rendant les lectures de températures fiables dans un environnement micro-onde. La conception de cet analyseur a été la première étape pour confirmer le rôle réel du chauffage micro-onde sur la pyrolyse du polystyrène et pour expliquer l'avantage qu'il a sur le chauffage conventionnel. Il est important de mentionner que cet analyseur thermogravimétrique micro-onde n'a pas été exclusivement conçu pour l'étude de la pyrolyse micro-onde du polystyrène, et la cinétique d'autres matériaux, notamment de gobelets de papier, a déjà été étudiée avec cet appareil.

Conjointement à une méthode d'analyse rigoureuse, les données de masses et de tempéra-

tures fournies par l'analyseur thermogravimétrique micro-onde ont permis de déterminer les paramètres cinétiques de la dépolymérisation du polystyrène par pyrolyse micro-onde. Une comparaison entre ces paramètres et ceux de la pyrolyse conventionnelle a montré que le polystyrène se décomposait selon le même modèle de réaction (*random scission* : $f(\alpha) = 2(\alpha^{1/2} - \alpha)$), ce qui indique que le chauffage micro-onde n'affecte pas la façon dont le polystyrène est dépolymérisé. Cependant, leurs énergies d'activation E sont très différentes : pour la pyrolyse micro-onde, E est de 45 kJ mol^{-1} alors que pour la pyrolyse conventionnelle, E est de 200 kJ mol^{-1} . La différence entre ces deux énergies d'activation a constitué la deuxième étape dans l'explication du rôle des micro-ondes sur la pyrolyse du polystyrène. Cette diminution marquée de l'énergie d'activation est avantageuse pour la réaction de pyrolyse et n'est pas réservée qu'au polystyrène. Quoique plusieurs chercheurs aient observé la même tendance, aucun n'a été capable de l'expliquer de façon scientifiquement acceptable.

La deuxième partie de la thèse combine les résultats des expériences thermogravimétriques micro-ondes à des expériences industrielles afin d'expliquer la diminution de l'énergie d'activation. Premièrement, les micro-ondes peuvent avoir un effet thermique direct sur les matériaux à pyrolyser, comme c'est le cas des récepteurs micro-ondes. Par contre, l'étude des propriétés diélectriques du polystyrène et de ses produits a démontré que ce n'est pas leur cas. Deuxièmement, grâce à des observations faites sur l'unité industrielle de pyrolyse micro-onde de Pyrowave inc., la relation entre la diminution de l'énergie d'activation, le chauffage micro-onde et les avantages que ce dernier a sur la réaction de pyrolyse a finalement été mise en lumière. Ces observations ont permis de conclure que l'énergie d'activation entre la pyrolyse micro-onde et conventionnelle est en réalité identique et que la réaction peut se produire à des températures aussi élevées que $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un simple bilan d'énergie autour des particules de récepteur micro-onde a permis d'expliquer les effets isolants du polystyrène fondu, confirmant ainsi l'atteinte de températures extrêmes et, par le fait même, l'augmentation exponentielle de la vitesse de réaction lorsqu'un chauffage micro-onde est utilisé.

Finalement, pour apporter une couleur plus pratique à la thèse, la troisième et dernière partie traite des effets de la présence de contaminants sur la pyrolyse micro-onde du polystyrène. Ces contaminants sont bien réels, et les résultats ont montré qu'ils doivent être pris au sérieux. La présence de cellulose (papier) dans le flux de déchets de polystyrène mène à une diminution considérable de la quantité et de la qualité des huiles produites, avec le styrène comme principale victime. La présence d'un excès d'hydrogène provenant de la décomposition de la cellulose accentue l'hydrogénéation des monomères de styrène en radicaux, favorisant ainsi la formation d'autres composés tels que l'éthylbenzène et des dimères et trimères de styrène. Cela a un impact direct sur la faisabilité économique du procédé. Effectivement, le styrène est la molécule d'intérêt de la pyrolyse micro-onde du polystyrène, et sa quantité

diminue grandement en présence de cellulose.

À la lumière du travail accompli, cette thèse mène à la conclusion finale suivante : non seulement il est possible de dépolymériser le polystyrène avec la pyrolyse micro-onde, mais ce procédé novateur ne relève plus du mystère et il est maintenant envisageable de le contrôler, permettant ainsi une mise à l'échelle industrielle moins aléatoire.

7.2 Travaux futurs

Les résultats et les observations obtenus dans cette thèse ouvrent la porte sur de futurs projets. En voici quelques-uns :

1. Cette thèse montre que les techniques actuelles de mesure de température ne sont pas adéquates et que des phénomènes hors de notre contrôle se produisent, altérant du même coup les conclusions émises. Il est donc nécessaire de réfléchir à de nouvelles techniques de mesure plus appropriées pour la pyrolyse dans un environnement micro-onde. Des méthodes de spectroscopie pour les températures locales ou des « thermomètres » ultraviolets pour les températures extrêmes sont quelques pistes de solutions.
2. La cinétique de décomposition est l'une des premières étapes dans l'étude cinétique de la pyrolyse. Elle ne donne toutefois aucune information sur la sélectivité de certains produits formés par rapport à d'autres. Dans le cas de la pyrolyse du polystyrène, ce sont les produits à hautes valeurs ajoutées, principalement le styrène, qui sont intéressants. À ce moment, il serait essentiel qu'un analyseur en ligne des gaz soit ajouté à l'appareil thermogravimétrique micro-onde afin de suivre l'évolution des produits dans le temps et selon la température. La cinétique d'évolution des différents produits pourrait ainsi être déterminée et une optimisation de la sélectivité d'un produit (p. ex. le styrène) pourrait être réalisée.
3. L'analyseur thermogravimétrique micro-onde développé dans cette thèse est en réalité un lit fixe, fonctionnant sensiblement selon le même principe qu'un analyseur thermogravimétrique conventionnel. Ce genre d'analyseur est connu pour ses limitations de transfert de chaleur et de masse. Un nouveau type d'analyseur thermogravimétrique conventionnel à lit fluidisé permet de limiter ces lacunes (Samih et Chaouki, 2015). Il se-rait donc possible de penser qu'un jour, un analyseur thermogravimétrique micro-onde à lit fluidisé permettra d'étudier la cinétique des réactions de pyrolyse micro-onde.
4. La pyrolyse micro-onde du polystyrène produit une quantité non négligeable de dimères et de trimères de styrène (jusqu'à une fraction volumique de 35 %). Ces produits sont composés minimalement d'une unité de styrène et, pour l'instant, ils sont utilisés pour

produire de l'énergie. Ils représentent pourtant un énorme manque à gagner en monomères de styrène. En recirculant ces composés, il serait possible de les pyrolyser de nouveau et ainsi d'augmenter le rendement en monomère.

5. L'étude de la cellulose comme contaminant du polystyrène a montré que ses effets peuvent être considérables sur les produits de la copyrolyse micro-onde. Les autres contaminants tels que la poussière, les résidus alimentaires, les films d'emballage et les tampons absorbants devraient également être considérés. Chacun de ces contaminants a un effet potentiel sur la qualité et la quantité des produits de la pyrolyse et ne devrait pas être négligé. Il serait alors possible de faire des prédictions sur la composition des huiles de copyrolyse simplement en caractérisant le flux de déchets de polystyrène.
6. Les expériences industrielles menées chez Pyrowave ont conduit à la confirmation d'un phénomène jamais démontré auparavant. Il est possible de contrôler la température de la réaction en jouant sur la puissance des micro-ondes, la surface des récepteurs micro-ondes, le coefficient de transfert thermique et la température du volume réactionnel. Une étude plus approfondie de ces différents paramètres permettrait de mieux contrôler la pyrolyse et ainsi d'optimiser la sélectivité de certains produits.

RÉFÉRENCES

- Abnisa, Faisal and Daud, W. M. A. Wan and Sahu, J. N. (2014). Pyrolysis of mixtures of palm shell and polystyrene : An optional method to produce a high-grade of pyrolysis oil. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(3), 1026–1033.
- American Chemistry Council ACC (s.d.). Plastic packaging resins.
- Achilias, Dimitris S. and Kanellopoulou, Iliana and Megalokonomos, Panagiotis and Antonakou, Eleni and Lappas, Angelos A. (2007). Chemical recycling of polystyrene by pyrolysis : Potential use of the liquid product for the reproduction of polymer. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(8), 923–934.
- Akahira, T and Sunose, T (1971). Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Research Report, Chiba Institute of Technology*, 16, 22–31.
- Al-Salem, S. M. and Lettieri, P. and Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (psw) : a review. *Waste Management*, 29(10), 2625–43.
- Artetxe, M. and Lopez, G. and Amutio, M. and Barbarias, I. and Arregi, A. and Aguado, R. and Bilbao, J. and Olazar, M. (2015). Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Waste Management*, 45, 126–33.
- ASTM-D7611/D7611M-13^{e1} (2013). Standard practice for coding plastic manufactured articles for resin identification. Astm standard, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM-E1641-16 (2016). Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry using the ozawa/flynn/wall method. Astm standard, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM-E2958-14 (2014). Standard test methods for kinetic parameters by factor jump/modulated thermogravimetry. Astm standard, West Conshohocken, PA, USA.
- Atasever, Sule and Bozkurt, Pinar A. and Canel, Muammer (2015). Pyrolysis of waste printed circuit board particles. *International Journal of Energy Optimization and Engineering*, 4(2), 70–75.
- Attia, Mai and Farag, Sherif and Habibzadeh, Sajad and Hamzehlouia, Sepehr and Chaouki, Jamal (2016). Fast pyrolysis of lignocellulosic biomass for the production of energy and chemicals : A critical review. *Current Organic Chemistry*, 20(999), 1–1.
- Bartoli, Mattia and Rosi, Luca and Frediani, Marco and Undri, Andrea and Frediani, Piero (2015). Depolymerization of polystyrene at reduced pressure through a microwave assisted pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

- Basu, Prabir (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis : Practical Design and Theory*. Elsevier Science & Technology, Burlington, MA, USA.
- Beneroso, D. and Bermudez, J. M. and Arenillas, A. and Menendez, J. A. (2013). Microwave pyrolysis of microalgae for high syngas production. *Bioresource Technology*, 144, 240–6.
- Benzennou, Soumaya and Attia, Mai and Laviolette, Jean-Philippe and Chaouki, Jamal (2018a). Cost effective pyrolytic oil upgrading by means of calcium oxide in a microwave oven.
- Benzennou, Soumaya and Laviolette, Jean-Philippe and Chaouki, Jamal (2018b). Calcium oxide effect on kinetics of paper cups microwave pyrolysis.
- Benzennou, Soumaya and Laviolette, Jean-Philippe and Chaouki, Jamal (2018c). Comparative study of reaction kinetics of paper cups pyrolysis using electrical and microwave based tga.
- Bouster, C. and Vermande, P. and Veron, J. (1989). Evolution of the product yield with temperature and molecular weight in the pyrolysis of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 15, 249–259.
- Brebu, Mihai and Ucar, Suat and Vasile, Cornelia and Yanik, Jale (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel*, 89(8), 1911–1918.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass & Bioenergy*, 38, 68–94.
- Bridgwater, Tony (2006). Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1755–1768.
- Brown, M. E. and Maciejewski, M. and Vyazovkin, S. and Nomen, R. and Sempere, J. and Burnham, A. and Opfermann, J. and Strey, R. and Anderson, H. L. and Kemmler, A. and Keuleers, R. and Janssens, J. and Desseyn, H. O. and Li, Chao-Rui and Tang, Tong B. and Roduit, B. and Malek, J. and Mitsuhashi, T. (2000). Computational aspects of kinetic analysis : Part a : The ictac kinetics project-data, methods and results. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 125–143.
- Bukhari, Syed Salman and Behin, Jamshid and Kazemian, Hossein and Rohani, Sohrab (2015). Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies : A review. *Fuel*, 140, 250–266.
- Burnham, Alan K. (2000). Computational aspects of kinetic analysis. : Part d : The ic-tac kinetics project — multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 165–170.

- Carniti, Paolo and Beltrame, Pier Luigi and Armada, Massimo and Gervasini, Antonella and Audisio, Guido (1991). Polystyrene thermodegradation. 2. kinetics of formation of volatile products. *Industrial & engineering chemistry research*, 30(7), 1624–1629.
- Cheng, Jie and Pan, Yong and Yao, Jun and Wang, Xiaoping and Pan, Fei and Jiang, Juncheng (2016). Mechanisms and kinetics studies on the thermal decomposition of micron poly (methyl methacrylate) and polystyrene. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 40, 139–146.
- Chumbhale, Vilas Ramdas and Kim, Jun-Sik and Lee, Sang-Bong and Choi, Myoung-Jae (2004). Catalytic degradation of expandable polystyrene waste (epsw) over mordenite and modified mordenites. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 222(1-2), 133–141.
- Cicchetti, Esmeralda and Merle, Philippe and Chaintreau, Alain (2008). Quantitation in gas chromatography : usual practices and performances of a response factor database. *Flavour and Fragrance Journal*, 23(6), 450–459.
- Coats, A. W. and Redfern, J. P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914), 68–69.
- CTTÉI, Centre de transfert technologique en écologie industrielle (2008). Collecte, nettoyage et mise en valeur des polystyrènes contaminés par des composés organiques et inorganiques. Report.
- Darivakis, George S. and Howard, Jack B. and Peters, William A. (1990). Release rates of condensables and total volatiles from rapid devolatilization of polyethylene and polystyrene. *Combustion Science and Technology*, 74(1-6), 267–281.
- Dash, Abhishek and Kumar, Sachin and Singh, R. K. (2015). Thermolysis of medical waste (waste syringe) to liquid fuel using semi batch reactor. *Waste and Biomass Valorization*, 6(4), 507–514.
- Demirbaş, Ayhan (2005). Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis. *Energy Sources*, 27(14), 1313–1319.
- Deng, Na and Cui, Wen-qian and Wang, Wei-wei and Zhang, Qiang and Zhang, Yu-feng and Ma, Hong-ting (2014). Experimental study on co-pyrolysis characteristics of typical medical waste compositions. *Journal of Central South University*, 21(12), 4613–4622.
- Dong, Q. and Xiong, Y. (2014). Kinetics study on conventional and microwave pyrolysis of moso bamboo. *Bioresource Technology*, 171, 127–31.
- Doucet, Jocelyn and Laviolette, Jean-Philippe and Farag, Sherif and Chaouki, Jamal (2013). Distributed microwave pyrolysis of domestic waste. *Waste and Biomass Valorization*, 5(1), 1–10.

ÉEQ-RQ, ÉCO ENTREPRISES QUÉBEC & RECYC-QUÉBEC (2015a). Rapport synthèse - caractérisation des matières résiduelles du secteur résidentiel 2012-2013. Report.

ÉEQ-RQ, ÉCO ENTREPRISES QUÉBEC & RECYC-QUÉBEC (2015b). Sommaire exécutif - caractérisation des matières résiduelles du secteur résidentiel au Québec 2012-2013. Report.

Farag, Sherif and Chaouki, Jamal (2015). A modified microwave thermo-gravimetric-analyzer for kinetic purposes. *Applied Thermal Engineering*, 75, 65–72.

Farag, Sherif and Fu, Dongbao and Jessop, Philip G. and Chaouki, Jamal (2014a). Detailed compositional analysis and structural investigation of a bio-oil from microwave pyrolysis of kraft lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 249–257.

Farag, Sherif and Kouisni, Lamfeddal and Chaouki, Jamal (2014b). Lumped approach in kinetic modeling of microwave pyrolysis of kraft lignin. *Energy & Fuels*, 28(2), 1406–1417.

Farag, Sherif and Sobhy, Amr and Akyel, Cevdet and Doucet, Jocelyn and Chaouki, Jamal (2012). Temperature profile prediction within selected materials heated by microwaves at 2.45ghz. *Applied Thermal Engineering*, 36, 360–369.

Faravelli, T. and Pincioli, M. and Pisano, F. and Bozzano, G. and Dente, M. and Ranzi, E. (2001). Thermal degradation of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(1), 103–121.

Fernandez, Yolanda and Arenillas, Ana and Angel, J. (2011). *Microwave Heating Applied to Pyrolysis*, InTech, book section 31.

Flynn, Joseph H and Wall, Leo A (1966). General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 70(6), 487–523.

Fogler, H. Scott (2016). *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Fifth edition. – édition.

Freeman, Eli S. and Carroll, Benjamin (1958). The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics : The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry*, 62(4), 394–397.

Friedman, Henry L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 6(1), 183–195.

Geyer, Roland and Jambeck, Jenna R. and Law, Kara Lavender (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782.

- Goff, M. and Ward, P. G. and O'Connor, K. E. (2007). Improvement of the conversion of polystyrene to polyhydroxyalkanoate through the manipulation of the microbial aspect of the process : a nitrogen feeding strategy for bacterial cells in a stirred tank reactor. *Journal of Biotechnology*, 132(3), 283–6.
- Gourmelon, Gaelle (2015). Global plastic production rises, recycling lags. Report.
- Grause, Guido and Matsumoto, Shotaro and Kameda, Tomohito and Yoshioka, Toshiaki (2011). Pyrolysis of mixed plastics in a fluidized bed of hard burnt lime. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(9), 5459–5466.
- Guaita, Marino (1986). Thermal degradation of polystyrene. *British Polymer Journal*, 18(4), 226–230.
- Gupta, Manoj and Wong Wai Leong, Eugene (2007). *Microwaves and metals*. John Wiley & Sons.
- Hassan, El Barbary and Elsayed, Islam and Eseyin, Anthonia (2016). Production high yields of aromatic hydrocarbons through catalytic fast pyrolysis of torrefied wood and polystyrene. *Fuel*, 174, 317–324.
- Hopewell, J. and Dvorak, R. and Kosior, E. (2009). Plastics recycling : challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences*, 364(1526), 2115–26.
- Hussain, Zahid and Khan, Khalid Mohammed and Basheer, Nadia and Hussain, Khadim (2011). Co-liquefaction of makarwal coal and waste polystyrene by microwave–metal interaction pyrolysis in copper coil reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(1), 53–55.
- Hussain, Zahid and Khan, Khalid Mohammed and Hussain, Khadim (2010). Micro-wave–metal interaction pyrolysis of polystyrene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), 39–43.
- Hussain, Zahid and Khan, Khalid Mohammed and Perveen, Shahnaz and Hussain, Khadim and Voelter, Wolfgang (2012). The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave–metal interaction pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 94(1), 145–150.
- Hutcheon, R. and Jong, M. de and Adams, F. (1992a). A system for rapid measurements of rf and microwave properties up to 1400 c. part 1 : Theoretical development of the cavity frequency-shift data analysis equations. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 27(2), 87–92.
- Hutcheon, R. and Jong, M. de and Adams, F. and Wood, G. and McGregor, J. and Smith, B. (1992b). A system for rapid measurements of rf and microwave properties up to 1400 c.

- part 2 : Description of apparatus, data collection techniques and measurements on selected materials. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 27(2), 93–102.
- Incropera, Frank P. (2007). *Introduction to heat transfer*. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J., cinquième édition.
- Irún, O. and Sadosche, S. A. and Lasobras, J. and Soler, J. and Francés, E. and Herguido, J. and Menéndez, M. (2013). Catalysts for the production of styrene from ethylbenzene : Redox and deactivation study. *Catalysis Today*, 203, 53–59.
- Jakab, E. and Blazsó, M. and Faix, O. (2001). Thermal decomposition of mixtures of vinyl polymers and lignocellulosic materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 49–62.
- Jianfeng, Li and Fusheng, Liu and Shitao, Yu and Xiaoping, Ge and Xin, Zhai (2010). Pyrolysis of waste polystyrene to recover styrene over alkaline mesoporous molecular sieve k2o-bao/mcm-41. *2010 International Conference on Digital Manufacturing & Automation*, 126–129.
- Jones, D. A. and Lelyveld, T. P. and Mavrofidis, S. D. and Kingman, S. W. and Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(2), 75–90.
- Kajiwara, Natsuko and Noma, Yukio and Sakai, Shinichi (2017). Environmentally sound destruction of hexabromocyclododecanes in polystyrene insulation foam at commercial-scale industrial waste incineration plants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3572–3580.
- Kaminsky, W. and Kim, Joo-Sik (1999). Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1-2), 127–134.
- Kaminsky, W. and Predel, M. and Sadiki, A. (2004). Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability*, 85(3), 1045–1050.
- Kappe, C. O. (2013). How to measure reaction temperature in microwave-heated transformations. *Chemical Society Reviews*, 42(12), 4977–90.
- Kappe, C. O. and Pieber, B. and Dallinger, D. (2013). Microwave effects in organic synthesis : myth or reality ? *Angewandte Chemie International Edition in English*, 52(4), 1088–94.
- Karaduman, A. and Simsek, E. H. and Cicek, B. and Bilgesu, A. Y. (2001). Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60(2), 179–186.
- Khaghanikavkani, Elham and Farid, Mohammed M. (2013). Mathematical modelling of microwave pyrolysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 11(1).

- Khawam, A. and Flanagan, D. R. (2006). Solid-state kinetic models : basics and mathematical fundamentals. *Journal of Physical Chemistry B*, *110*(35), 17315–28.
- Kim, E. and Dembsey, N. (2015). Evaluation of pyrolysis parameters for fiberglass reinforced polymer composites based on multi-objective optimization. *Fire and Materials*, *39*(8), 717–731.
- Kim, E. and Dembsey, N. and Shivkumar, S. (2015). Evaluating effects of applying different kinetic models to pyrolysis modeling of fiberglass-reinforced polymer composites. *Fire and Materials*, *39*(2), 153–173.
- Kim, Jun-Sik and Lee, Won-Young and Lee, Sang-Bong and Kim, Seong-Bo and Choi, Myoung-Jae (2003). Degradation of polystyrene waste over base promoted fe catalysts. *Catalysis Today*, *87*(1-4), 59–68.
- Kim, Young Sil and Hwang, Gyou Chul and Bae, Seong Youl and Yi, Sung Chul and Moon, Sei Ki and Kumazawa, Hidehiro (1999). Pyrolysis of polystyrene in a batch-type stirred vessel. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *16*(2), 161–165.
- Kiran, N. and Ekinci, E. and Snape, C. E. (2000). Recycling of plastic wastes via pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, *29*(4), 273–283.
- Kissinger, Homer E (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, *29*(11), 1702–1706.
- Kositkanawuth, Ketwalee and Bhatt, Arpita and Sattler, Melanie and Dennis, Brian (2017). Renewable energy from waste : Investigation of co-pyrolysis between sargassum macroalgae and polystyrene. *Energy & Fuels*, *31*(5), 5088–5096.
- Kunwar, Bidhya and Cheng, H. N. and Chandrashekaran, Sriram R. and Sharma, Brajendra K. (2016). Plastics to fuel : a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *54*, 421–428.
- Lam, Su Shiung and Chase, Howard A. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, *5*(10), 4209–4232.
- Lanteigne, Jean-Remi and Laviolette, Jean-Philippe and Chaouki, Jamal (2013). *Biomass Pre-Treatments for Biorefinery Applications : Pyrolysis*, Springer Berlin Heidelberg, book section 11. Green Energy and Technology. 229–260.
- Leclerc, Philippe and Doucet, Jocelyn and Chaouki, Jamal (2018a). Development of a microwave thermogravimetric analyzer and its application on polystyrene microwave pyrolysis kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Leclerc, Philippe and Gosselin, Mathieu and Doucet, Jocelyn and Chaouki, Jamal (2018b). Effects of paper contamination on polystyrene microwave pyrolysis. *Waste Management - à soumettre*.

- Leclerc, Philippe and Laviolette, Jean-Philippe and Doucet, Jocelyn and Chaouki, Jamal (2018c). Production of renewable styrene using catalytic microwave depolymerization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis - à soumettre*.
- Lee, Chan-Gi and Cho, Yong-June and Song, Pyung-Seob and Kang, Yong and Kim, Jun-Sik and Choi, Myoung-Jae (2003). Effects of temperature distribution on the catalytic pyrolysis of polystyrene waste in a swirling fluidized-bed reactor. *Catalysis Today*, 79-80(1-4), 453–464.
- Levine, Seth E. and Broadbelt, Linda J. (2008). Reaction pathways to dimer in polystyrene pyrolysis : A mechanistic modeling study. *Polymer Degradation and Stability*, 93(5), 941–951.
- Li, Bao Xia and Jin, Pen and Cao, Shou Kun (2012). Co-pyrolysis kinetics of expandable polystyrene foam plastics and biomass. *Advanced Materials Research*, 518-523, 3295–3301.
- Lin, Qunhui and Chen, Guanyi and Liu, Yongkai (2012). Scale-up of microwave heating process for the production of bio-oil from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 114–119.
- Liu, X. Y. and Kang, T. W. (2004). Study on the recovery of polymeric raw-materials from waste polystyrene by the microwave thermal decomposition. *Frontiers on Separation Science and Technology*, 915–919.
- Liu, Yirong and Qian, Jialin and Wang, Jianqiu (2000). Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Processing Technology*, 63(1), 45–55.
- Ludlow-Palafox, Carlos and Chase, Howard A. (2001a). Microwave-induced pyrolysis of plastic wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4749–4756.
- Ludlow-Palafox, Carlos and Chase, Howard A. (2001b). Recycling of plastic wastes using the microwave induced pyrolysis process. *6th World Congress of Chemical Engineering*. Melbourne, Australia.
- Luo, Hu and Bao, Liwei and Kong, Lingzhao and Sun, Yuhan (2017). Low temperature microwave-assisted pyrolysis of wood sawdust for phenolic rich compounds : Kinetics and dielectric properties analysis. *Bioresource Technology*, 238, 109–115.
- Maciejewski, Marek (2000). Computational aspects of kinetic analysis : Part b : The ictac kinetics project — the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 145–154.
- Maharana, T. and Negi, Y. S. and Mohanty, B. (2007). Review article : Recycling of polystyrene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46(7), 729–736.

- Menéndez, J. A. and Domínguez, A. and Inguanzo, M. and Pis, J. J. (2004). Microwave pyrolysis of sewage sludge : analysis of the gas fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 657–667.
- Meredith, R Roger J (1998). *Engineers' handbook of industrial microwave heating*. IET.
- Mertinkat, J. and Kirsten, A. and Predel, M. and Kaminsky, W. (1999). Cracking catalysts used as fluidized bed material in the hamburg pyrolysis process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49(1-2), 87–95.
- Miskolczi, N. and Bartha, L. and Deák, Gy (2006). Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 517–526.
- Miskolczi, N. and Nagy, R. (2012). Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis : Comparative analysis of decomposition described by different kinetic models. *Fuel Processing Technology*, 104, 96–104.
- Mo, Y. and Zhao, L. and Wang, Z. and Chen, C. L. and Tan, G. Y. and Wang, J. Y. (2014). Enhanced styrene recovery from waste polystyrene pyrolysis using response surface methodology coupled with box-behnken design. *Waste Management*, 34(4), 763–9.
- Mokhtar, N. M. and Omar, R. and Idris, A. (2012). Microwave pyrolysis for conversion of materials to energy : A brief review. *Energy Sources, Part A : Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34(22), 2104–2122.
- Motasemi, F. and Afzal, Muhammad T. (2013). A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 28, 317–330.
- MR, Market Research (2012). Polystyrene (ps) and expandable polystyrene (eps) global market to 2020 - continued development in the construction (eps) and packaging (ps) end-use segments to accelerate future demand. Report.
- Nasybullin, A. R. and Danilaev, M. P. and Bogoslov, E. A. (2015). Research of the thermal destruction mechanism of non-absorbing polymers with microwave energy exposure, 1–3.
- Nikodinovic-Runic, J. and Casey, E. and Duane, G. F. and Mitic, D. and Hume, A. R. and Kenny, S. T. and O'Connor, K. E. (2011). Process analysis of the conversion of styrene to biomass and medium chain length polyhydroxyalkanoate in a two-phase bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 108(10), 2447–55.
- Ohtani, H. and Yuyama, T. and Tsuge, S. and Plage, B. and Schulten, H. R. (1990). Study on thermal degradation of polystyrenes by pyrolysis-gas chromatography and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *European Polymer Journal*, 26(8), 893–899.

- Onwudili, Jude A. and Insura, Nagi and Williams, Paul T. (2009). Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor : Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 293–303.
- Oyedun, Adetoyese Olajire and Gebreegziabher, Tesfaldet and Ng, Denny K. S. and Hui, Chi Wai (2014). Mixed-waste pyrolysis of biomass and plastics waste – a modelling approach to reduce energy usage. *Energy*, 75, 127–135.
- Ozawa, Takeo (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38(11), 1881–1886.
- Ozsın, Gamzenur and Pütün, Ayşe Eren (2017). Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene : Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis. *Energy Conversion and Management*, 149, 675–685.
- Pandey, Ruby and Shrivastava, Shanker Lal (2018). Comparative evaluation of rice bran oil obtained with two-step microwave assisted extraction and conventional solvent extraction. *Journal of Food Engineering*, 218, 106–114.
- Park, Jong Jin and Park, Kwinam and Kim, Ji-Soo and Maken, Sanjeev and Song, Hocheol and Shin, Hochul and Park, Jin-Won and Choi, Myung-Jae (2003). Characterization of styrene recovery from the pyrolysis of waste expandable polystyrene. *Energy & Fuels*, 17(6), 1576–1582.
- Patni, Neha and Shah, Pallav and Agarwal, Shruti and Singhal, Piyush (2013). Alternate strategies for conversion of waste plastic to fuels. *ISRN Renewable Energy*, 2013, 1–7.
- Pert, Evan and Carmel, Yuval and Birnboim, Amikam and Olorunyolemi, Tayo and Gershon, David and Calame, Jeff and Lloyd, Isabel K. and Wilson, Otto C. (2004). Temperature measurements during microwave processing : The significance of thermocouple effects. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(9), 1981–1986.
- Pilon, Guillaume and Lavoie, Jean-Michel (2013). Pyrolysis of switchgrass (panicum virgatum l.) at low temperatures in n₂ and co₂ environments ; a study on chemical composition of chars extracts and bio-oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 122–131.
- Pinto, F. and Costa, P. and Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. (1999). Pyrolysis of plastic wastes. 1. effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1-2), 39–55.
- Plastemart (2013). Polystyrene and eps market expected to grow at a healthy rate of 5.6 % from 2010-2020.

Părpăriță, Elena and Brebu, Mihai and Azhar Uddin, Md and Yanik, Jale and Vasile, Cornelia (2014). Pyrolysis behaviors of various biomasses. *Polymer Degradation and Stability*, 100, 1–9.

Qu, Tingting and Guo, Wanjun and Shen, Laihong and Xiao, Jun and Zhao, Kun (2011). Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components : Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(18), 10424–10433.

Robinson, John and Dodds, Chris and Stavrinides, Alexander and Kingman, Sam and Katrib, Juliano and Wu, Zhiheng and Medrano, Jose and Overend, Ralph (2015). Microwave pyrolysis of biomass : Control of process parameters for high pyrolysis oil yields and enhanced oil quality. *Energy & Fuels*, 29(3), 1701–1709.

Rochman, Chelsea M. (2016). Strategies for reducing ocean plastic debris should be diverse and guided by science. *Environmental Research Letters*, 11(4), 041001.

RQ, RECYC-QUÉBEC (2016). Guide technique sur la mise en valeur du polystyrène post-consommation. Report.

Russell, Alan D. and Antreou, Evangelia I. and Lam, Su Shiung and Ludlow-Palafox, Carlos and Chase, Howard A. (2012). Microwave-assisted pyrolysis of hdpe using an activated carbon bed. *RSC Advances*, 2(17), 6756.

Rutkowski, Piotr (2009). Influence of zinc chloride addition on the chemical structure of bio-oil obtained during co-pyrolysis of wood/synthetic polymer blends. *Waste Management*, 29(12), 2983–93.

Rutkowski, Piotr and Kubacki, Andrzej (2006). Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 47(6), 716–731.

Samih, Said and Chaouki, Jamal (2015). Development of a fluidized bed thermogravimetric analyzer. *AICHE Journal*, 61(1), 84–89.

Scott, D. S. and Czernik, S. R. and Piskorz, J. and Radlein, D. S. A. G. (1990). Fast pyrolysis of plastic wastes. *Energy & Fuels*, 4(4), 407–411.

SEP, Science for Environment Policy (2011). Plastic waste : Ecological and human health impacts. Report.

Serrano, D. P. and Aguado, J. and Escola, J. M. (2000). Catalytic conversion of polystyrene over hmcm-41, hzsm-5 and amorphous sio₂–al₂o₃ : comparison with thermal cracking. *Applied Catalysis B : Environmental*, 25(2-3), 181–189.

Shadangi, Krushna Prasad and Mohanty, Kaustubha (2015). Co-pyrolysis of karanja and niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel. *Fuel*, 153, 492–498.

- Siddiqui, Mohammad Nahid and Redhwi, Halim Hamid (2009). Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 545–552.
- Simard, Y. D. M. and Kamal, M. R. and Cooper, D. G. (1995). Thermolysis of polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(5), 843–851.
- Simha, Robert and Wall, L. A. (1952). Kinetics of chain depolymerization. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(6), 707–715.
- Sánchez-Jiménez, Pedro E. and Pérez-Maqueda, Luis A. and Perejón, Antonio and Criado, José M. (2010). A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers driven by random scission. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5), 733–739.
- Sánchez-Jiménez, Pedro E. and Pérez-Maqueda, Luis A. and Perejón, Antonio and Criado, José M. (2013). Limitations of model-fitting methods for kinetic analysis : Polystyrene thermal degradation. *Resources, Conservation and Recycling*, 74, 75–81.
- Snegirev, A. Yu and Talalov, V. A. and Stepanov, V. V. and Harris, J. N. (2012). Formal kinetics of polystyrene pyrolysis in non-oxidizing atmosphere. *Thermochimica Acta*, 548, 17–26.
- Song, Z. and Yang, Y. and Zhou, L. and Zhao, X. and Wang, W. and Mao, Y. and Ma, C. (2017). Pyrolysis of tyre powder using microwave thermogravimetric analysis : Effect of microwave power. *Waste Management & Research*, 35(2), 181–189.
- Song, Zhanlong and Zhao, Xiqiang and Ma, Chunyuan and Wang, Tao and Li, Longzhi (2009). Kinetics of pyrolysis of straw bales by microwave heating. *2009 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference*, 1-7, 1–5.
- Measurement Specialties (2012). Model ts105-10l5.5mm thermopile sensor datasheet.
- Starink, M. J. (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments : a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 404(1-2), 163–176.
- Statista (2016). Global plastic production from 1950 to 2015.
- Stuerga, D. A. C. and Gaillard, P. (1996). Microwave athermal effects in chemistry : A myth's autopsy : Part i : Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 31(2), 87–100.
- Sun, Hui and Rosenthal, Corey and Schmidt, Lanny D (2012a). Oxidative pyrolysis of polystyrene into styrene monomers in an autothermal fixed-bed catalytic reactor. *ChemSusChem*, 5(10), 1883–1887.
- Sun, Jing and Wang, Wenlong and Liu, Zhen and Ma, Chunyuan (2011). Recycling of waste printed circuit boards by microwave-induced pyrolysis and featured mechanical processing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(20), 11763–11769.

- Sun, Jing and Wang, Wenlong and Liu, Zhen and Ma, Qingluan and Zhao, Chao and Ma, Chunyuan (2012b). Kinetic study of the pyrolysis of waste printed circuit boards subject to conventional and microwave heating. *Energies*, 5(9), 3295–3306.
- Tripathi, Manoj and Sahu, J. N. and Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis : A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481.
- Undri, Andrea and Abou-Zaid, Mamdouh and Briens, Cedric and Berruti, Franco and Rosi, Luca and Bartoli, Mattia and Frediani, Marco and Frediani, Piero (2015). Bio-oil from pyrolysis of wood pellets using a microwave multimode oven and different microwave absorbers. *Fuel*, 153, 464–482.
- Undri, Andrea and Frediani, Marco and Rosi, Luca and Frediani, Piero (2014a). Reverse polymerization of waste polystyrene through microwave assisted pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 35–42.
- Undri, Andrea and Rosi, Luca and Frediani, Marco and Frediani, Piero (2011). *Microwave pyrolysis of polymeric materials*. Microwave Heating.
- Undri, Andrea and Rosi, Luca and Frediani, Marco and Frediani, Piero (2014b). Efficient disposal of waste polyolefins through microwave assisted pyrolysis. *Fuel*, 116, 662–671.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency (2015). Advancing sustainable materials management : Facts and figures 2013. Report EPA530-R-15-002.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency (2016). Advancing sustainable materials management : 2014 fact sheet. Report EPA530-R-17-01.
- USFDA, United State Food Drug Administration (2006). Guidance for industry : Use of recycled plastics in food packaging : Chemistry considerations. Report.
- Vyazovkin, Sergey (2000). Computational aspects of kinetic analysis : Part c. the ictac kinetics project — the light at the end of the tunnel ? *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 155–163.
- Vyazovkin, Sergey (2015). *Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes*. Springer International Publishing, première édition.
- Vyazovkin, Sergey and Burnham, Alan K. and Criado, José M. and Pérez-Maqueda, Luis A. and Popescu, Crisan and Sbirrazzuoli, Nicolas (2011). Ictac kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1-2), 1–19. 790LM.
- Vyazovkin, Sergey and Chrissafis, Konstantinos and Di Lorenzo, Maria Laura and Koga, Nobuyoshi and Pijolat, Michèle and Roduit, Bertrand and Sbirrazzuoli, Nicolas and Suñol,

- Joan Josep (2014). Ictac kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica Acta*, 590, 1–23.
- Vyazovkin, Sergey and Wight, Charles A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 340-341, 53–68.
- Wang, Yi and Sun, Shuiyu and Yang, Fan and Li, Shenyong and Wu, Jiaqi and Liu, Jingyong and Zhong, Sheng and Zeng, Jiajun (2015). The effects of activated al₂o₃ on the recycling of light oil from the catalytic pyrolysis of waste printed circuit boards. *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 276–284.
- Ward, Patrick G. and Goff, Miriam and Donner, Matthias and Kaminsky, Walter and O'Connor, Kevin E. (2006). A two step chemo-biotechnological conversion of polystyrene to a biodegradable thermoplastic. *Environmental Science & Technology*, 40(7), 2433–2437.
- Williams, Elizabeth A. and Williams, Paul T. (1997). The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 70(1), 9–20.
- Wong, Hsi-Wu and Broadbelt, Linda J. (2001). Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis : neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4716–4723.
- Wu, Chunfei and Wang, Zichun and Huang, Jun and Williams, Paul T. (2013). Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts. *Fuel*, 106, 697–706.
- Xie, Congxia and Liu, Fusheng and Yu, Shitao and Xie, Fangfei and Li, Lu and Zhang, Shufen and Yang, Jinzong (2008). Study on catalytic pyrolysis of polystyrene over base modified silicon mesoporous molecular sieve. *Catalysis Communications*, 9(6), 1132–1136.
- Xu, Lei and Peng, Jinhui and Bai, Hailong and Srinivasakannan, C. and Zhang, Libo and Wu, Qingtian and Han, Zhaojun and Guo, Shenghui and Ju, Shaohua and Yang, Li (2017). Application of microwave melting for the recovery of tin powder. *Engineering*, 3(3), 423–427.
- Xue, Yuan and Johnston, Patrick and Bai, Xianglan (2017). Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics. *Energy Conversion and Management*, 142, 441–451.
- Yang, M. and Shibasaki, Y. (1998). Mechanisms of thermal degradation of polystyrene, polymethacrylonitrile, and their copolymers on flash pyrolysis. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 36(13), 2315–2330.
- Yang, Y. and Yang, J. and Wu, W. M. and Zhao, J. and Song, Y. and Gao, L. and Yang, R. and Jiang, L. (2015a). Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating

mealworms : Part 1. chemical and physical characterization and isotopic tests. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12080–6.

Yang, Y. and Yang, J. and Wu, W. M. and Zhao, J. and Song, Y. and Gao, L. and Yang, R. and Jiang, L. (2015b). Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms : Part 2. role of gut microorganisms. *Environmental Science & Technology*, 49(20), 12087–93.

Yin, C. (2012). Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource Technology*, 120, 273–84.

Zalasiewicz, Jan and Waters, Colin N. and Ivar do Sul, Juliana A. and Corcoran, Patricia L. and Barnosky, Anthony D. and Cearreta, Alejandro and Edgeworth, Matt and Gałuszka, Agnieszka and Jeandel, Catherine and Leinfelder, Reinhold and McNeill, J. R. and Steffen, Will and Summerhayes, Colin and Wagreich, Michael and Williams, Mark and Wolfe, Alexander P. and Yonan, Yasmin (2016). The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the anthropocene. *Anthropocene*, 13, 4–17.

Zhang, Xuesong and Lei, Hanwu and Chen, Shulin and Wu, Joan (2016). Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers : a critical review. *Green Chemistry*, 18(15), 4145–4169.

Zhang, Yaning and Chen, Paul and Liu, Shiyu and Fan, Liangliang and Zhou, Nan and Min, Min and Cheng, Yanling and Peng, Peng and Anderson, Erik and Wang, Yunpu and Wan, Yiqin and Liu, Yuhuan and Li, Bingxi and Ruan, Roger (2017a). *Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production*, InTech, book section 6. 129–166.

Zhang, Y. and Chen, P. and Liu, S. and Peng, P. and Min, M. and Cheng, Y. and Anderson, E. and Zhou, N. and Fan, L. and Liu, C. and Chen, G. and Liu, Y. and Lei, H. and Li, B. and Ruan, R. (2017b). Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis - a review. *Bioresource Technology*, 230, 143–151.

Zhang, Ya-Ju and Wang, Zhan Jie and Chen, Yan Na and Zhang, Zhi Dong (2018). Crystallization kinetics of pbtio 3 ferroelectric films : Comparison of microwave irradiation with conventional heating. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(1), 105–111.

Zhang, Zhibo and Hirose, Tamaki and Nishio, Suehiro and Morioka, Yoshio and Azuma, Naoto and Ueno, Akifumi and Ohkita, Hironobu and Okada, Mitsunori (1995). Chemical recycling of waste polystyrene into styrene over solid acids and bases. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(12), 4514–4519.

Zhou, Junbo and Qiao, Yu and Wang, Wenxia and Leng, Erwei and Huang, Jingchun and Yu, Yun and Xu, Minghou (2016). Formation of styrene monomer, dimer and trimer in the

primary volatiles produced from polystyrene pyrolysis in a wire-mesh reactor. *Fuel*, 182, 333–339.

ANNEXE A AVENUES « EXOTIQUES » POSSIBLES POUR LE POLYSTYRÈNE ET SES PRODUITS DE PYROLYSE

Le Chapitre 1 fait état des différentes méthodes de recyclage du polystyrène dites « classiques » (primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire). Le Chapitre 2 présente la pyrolyse « micro-onde » comme étant la méthode à prioriser. Cette annexe se consacre à deux autres méthodes plutôt « exotiques » qui sont dignes de mention. La première concerne le recyclage direct du polystyrène et la deuxième, des produits de la pyrolyse du polystyrène.

La larve mangeuse de polystyrène

Les larves de ténébrion meunier (*Tenebrio molitor*) sont capables de mastiquer et de manger le polystyrène expansé (Yang *et al.*, 2015a). Elles sont capables de dépolymériser le polystyrène dans leur intestin en 24 h. Encore plus impressionnant, elles ont la capacité, sur une période de 16 jours, de convertir en CO₂ une fraction massique de 47.7 % de polystyrène ingéré, d' excréter une fraction massique d'environ 49.2 % en fécale et d'utiliser une fraction massique d'environ 0.5 % comme source de biomasse. Fait intéressant : les larves nourries avec du polystyrène ont un taux de survie aussi bon que celui de leurs consœurs nourries avec une diète normale sur une période d'un mois. Ces mêmes auteurs ont été capables d'isoler une source bactérienne de l'intestin des larves (*Exiguobacterium* sp. strain YT2) capable de dégrader le polystyrène (Yang *et al.*, 2015b). Ils ont ainsi montré le rôle essentiel des bactéries présentes dans l'intestin des larves dans la dépolymérisation du polystyrène. Bien évidemment, il est question ici d'infimes quantités recyclées à la fois et d'un temps de réaction assez long. De plus, la production de CO₂ n'est pas idéale, surtout dans un contexte de diminution des gaz à effet de serre.

Digérer du styrène pour produire un plastique biodégradable

La bactérie *Pseudomonas putida* CA-3 est capable de convertir les huiles de styrène issues de la pyrolyse conventionnelle en polyhydroxyalcanoate (PHA), un polymère biodégradable (Goff *et al.*, 2007; Nikodinovic-Runic *et al.*, 2011; Ward *et al.*, 2006). En utilisant les huiles de styrène produites par une pyrolyse conventionnelle du polystyrène comme seule source de carbone et d'énergie, cette bactérie a pu produire 62.5 mg de ce bioplastique à partir de 1 g d'huile (Ward *et al.*, 2006). Ce rendement a été amélioré d'un facteur 1.6 en utilisant un réacteur agité de 7.5 L et une alimentation de styrène en phase gazeuse. Avec une seule py-

rolyse et 4 stades de fermentation, 64 g de polystyrène ont été convertis en 6.4 g de PHA. En mélangeant l'alimentation de styrène gazeux à un courant d'azote, la production de PHA est améliorée avec un rendement maximal de 0.28 g de PHA par g de styrène (Goff *et al.*, 2007). Des résultats similaires ont été trouvés en utilisant les mêmes techniques (Nikodinovic-Runic *et al.*, 2011). Bien que ces rendements soient très faibles et probablement économiquement non viables, l'idée de reproduire un plastique biodégradable à partir d'un plastique non biodégradable est intéressante.