VALORISATION DES **RÉSIDUS DE CANNEBERGES** VIA LA PYROLYSE ET LA FILTRATION MEMBRANAIRE POUR L'OBTENTION DES PRODUITS À VALEUR AJOUTÉE POUR L'AGRICULTURE

INPACQ le 31 janvier 2023

Kokou Adjallé et al.
Professeur, INRS-ETE
Responsable scientifique LBE
Kokou.adjalle@inrs.ca

PLAN

- ❖ Contexte et problématiques
- ❖ Objectifs
- ❖ Méthodologies
- ❖ Résultats
- ❖Conclusions

Contexte et problématiques

23 000 tonnes de résidus par an de canneberge au Québec

Mesures d'interdiction d'entreposage de ces résidus pour une durée de plus de 12 mois par le MDDELCC

Problématique 1

L'APCQ cherche donc des voies de valorisation possible pour leurs résidus

Problématique 2

Utilisation des bioproduits (bioherbicides, biostimulants, etc.) sont plus recommandés dans le domaine agricole

La prise de conscience des effets négatifs des produits phytosanitaires chimiques conventionnels

Contexte et problématiques

Biomasse
Cellulose , Hémicelluloses, Lignine, extractibles

Pyrolyse lente

Phase aqueuse
(vinaigre du bois)

Acides carboxylique, Phénols Aldéhydes et kétones, Furanes, etc. **(utilisable comme herbicide et biostimulant des culture)**

Phase organique
(huile de pyrolyse)

Macromolécules avec des groupements phénoliques provenant de la dégradation de la lignine **(utilisable comme source d'énergie)**

Fraction solide
charbon

Avec différentes tailles et différentes porosités **(utilisable comme agent de rétention d'humidité dans les sols)**

Contexte et problématiques

Phase aqueuse

Molécules Phénoliques:

-Activités anti-inflammatoire, antimicrobienne, anticancéreuse et nématicide.

-Application dans **les domaines des polymères spéciaux, des produits pharmaceutiques, des cosmétiques, des adhésifs, des arômes alimentaires, des pesticides et des résines .**

-Activité de biostimulation

Filtration membranaire (UF, NF ou RO ??)

Acide Acétique :

-**Activité herbicide** contre le chénopode blanc, la spargoute des champs et la renouée liseron.

-Activité antifongique

-Conservation des fruits

Objectifs

Objectif Général

Produire du vinaigre du bois par pyrolyse des résidus de canneberges (actuellement entreposés), de le fractionner en ses principaux composants (acide acétique et composés phénoliques) par un procédé de filtration membranaire, afin de les utiliser séparément comme agents de conservation, herbicide et biostimulant/biocide.

Objectif 1 : Caractérisation des résidus de canneberges et suivi de la pyrolyse (par des conditions optimisées) pour l'obtention d'une phase aqueuse (le vinaigre de bois) contenant de l'acide acétique et certaines molécules phénoliques.

Objectif 2 : Optimisation de différents procédés de filtration membranaire pour le fractionnement du vinaigre en acide acétique et en composés phénoliques

Objectif 3 : Faire (1) des tests de biostimulation des plantes par la fraction phénolique, et (2) évaluation des activités herbicides et les propriétés de conservation de l'acide acétique

Méthodologie

Méthodologie (Objectif 1)

- **Caractérisation des principaux composants des résidus de canneberges**

-Analyse élémentaire des résidus de canneberge (Truspec Micro, Leco)

-Dosage NDF-ADF (Hémicelluloses, Lignines, Cellulose)

- **Préparation de la biomasse**

Résidus humide

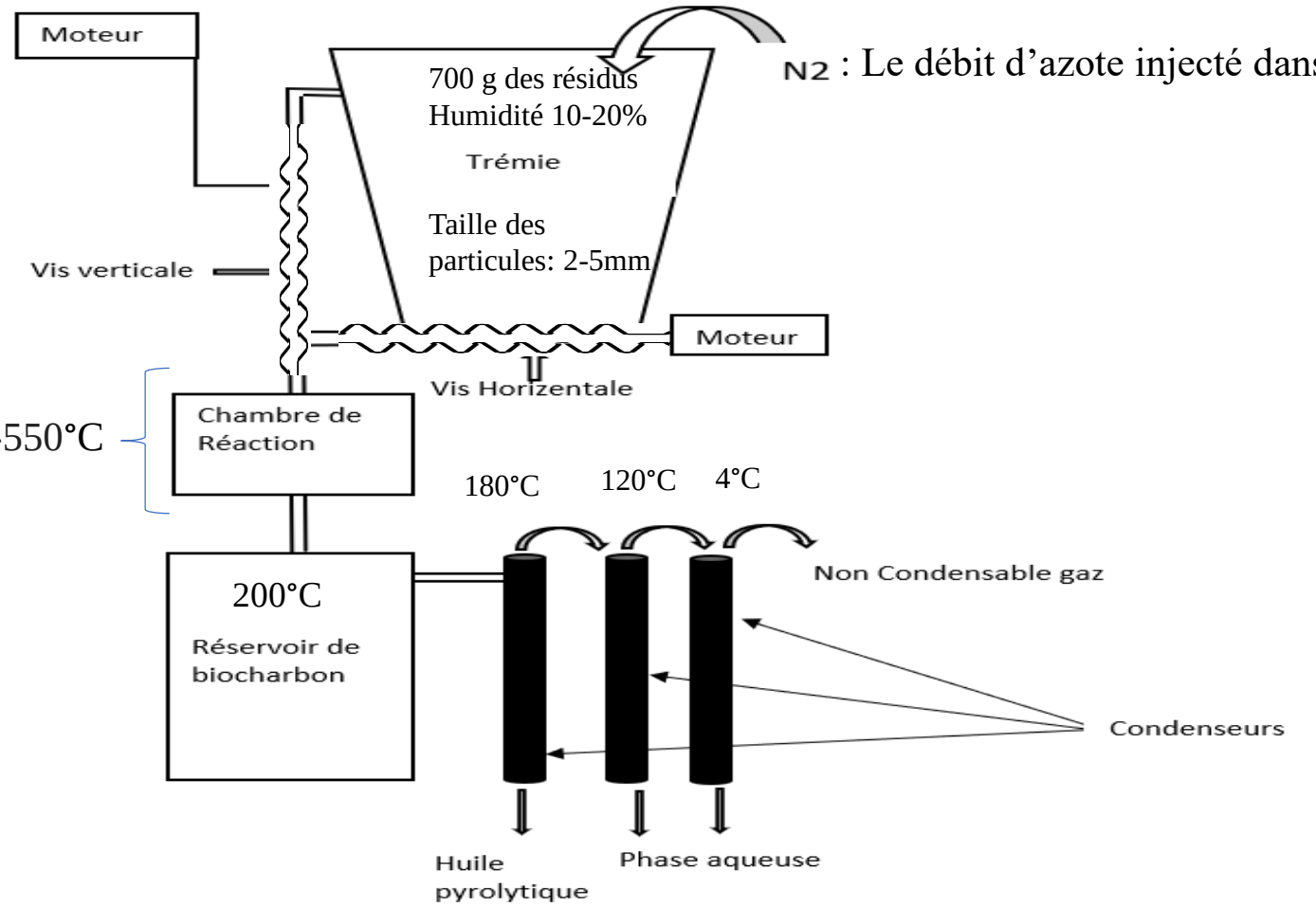
Séchage

Broyage

Tamisage

Méthodologie (Objectif 1)

- **Pyrolyse**



N2 : Le débit d'azote injecté dans la trémie est de 5l/min.

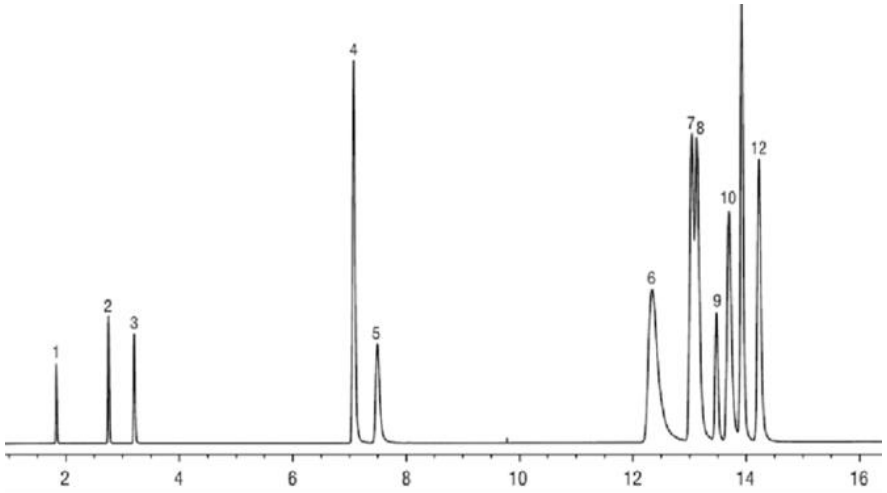
-Débit d'alimentation 3,5g/min
-T ° de pyrolyse varie entre de 400-550°C
-Temps de séjour 100 secondes

Dispositif expérimental - Pyrolyse des résidus de canneberge dans un réacteur à vis verticale

Méthodologie (Objectif 1)

- **Caractérisation chimique du vinaigre du bois**

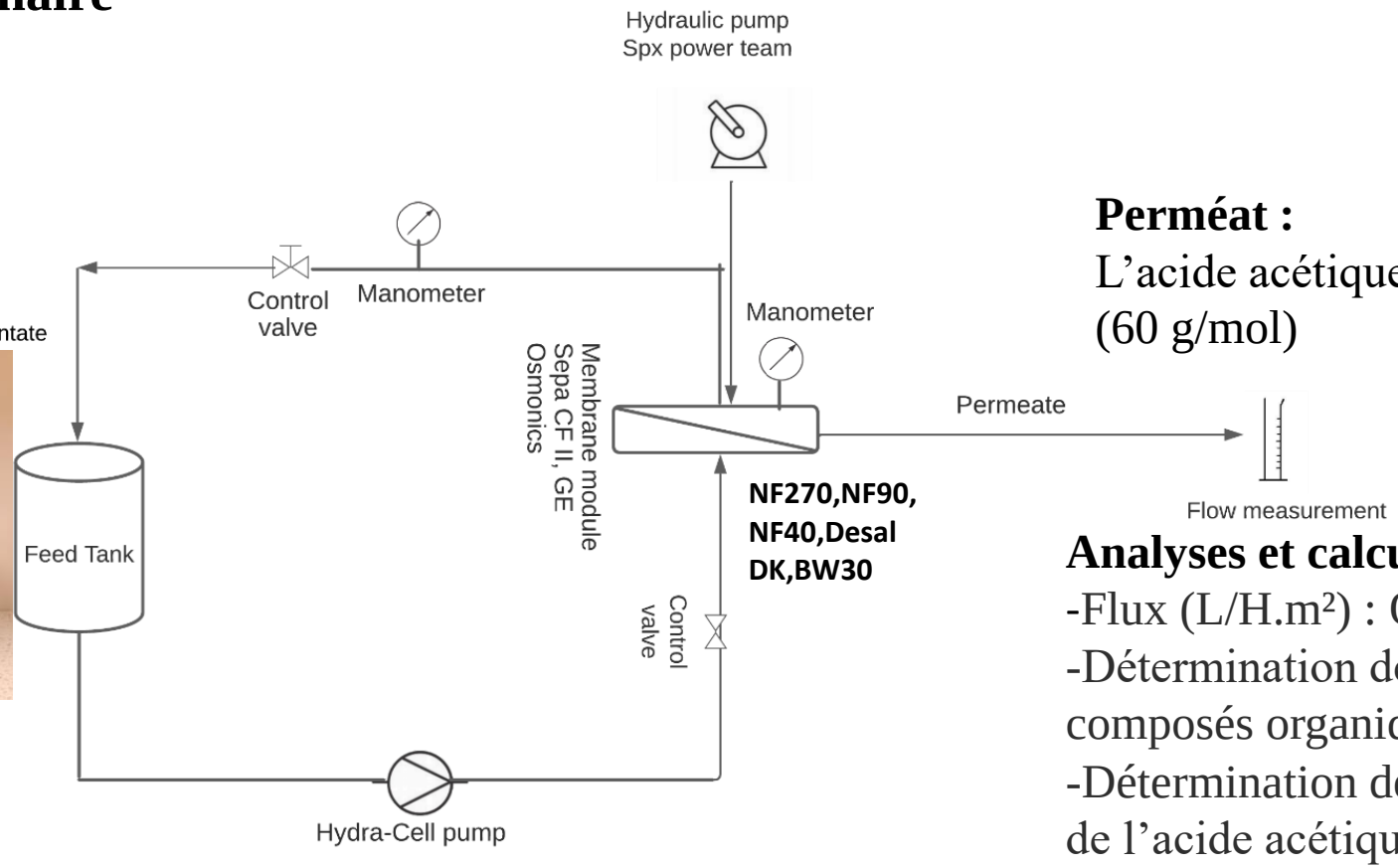
-pH= 2,83
-Conductivité = 1818 µS/cm
-Rendement relatif % avec la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (MS)



Méthodologie (Objectif 2)

➢ **Filtration membranaire**

Rétentat : Phenol (94.11g/mol), 2-Methoxyphenol (124.14g/mol), Catéchol (110,1 g/mol)



Perméat :
L'acide acétique (60 g/mol)

Analyses et calculs :

-Flux (L/H.m²) : QF / S

-Détermination de l'aire de surface (%) des composés organiques par GC-MS

-Détermination de la concentration CF et Ca de l'acide acétique : GC-MS

-Taux de Rétention (TR) = CF/Ca ∗ 100

Méthodologie (Objectif 3)

- **Activité de biostimulation**

Test 0 : Terreau + 0,0 % de rétentat du vinaigre du bois

3X Basilic

3X Persil

3X Sauge

Test 1 : Terreau + 0,5 % de rétentat du vinaigre du bois

3X Basilic

3X Persil

3X Sauge

Test 2 : Terreau + 1,0 % de rétentat du vinaigre du bois

3X Basilic

3X Persil

3X Sauge

Test 3 : Terreau + 1,5 % de rétentat du vinaigre du bois

3X Basilic

3X Persil

3X Sauge

Test 4 : Terreau + 2,0 % de rétentat du vinaigre du bois

3X Basilic

3X Persil

3X Sauge

Test 5 : Terreau + 2,5 % de rétentat du vinaigre du bois

3X Basilic

3X Persil

3X Sauge

Méthodologie (Objectif 3)

- **Pourcentage de germination**

$$G\ (\%) = \frac{n}{N} \times 100$$

Avec G est le pourcentage de germination, n est le nombre de graines germées, N est le nombre total de graines.

- **Mesure la hauteur des plantes (cm)** à l'aide d'une règle graduée à partir du collet de la plante sur 2 plantes échantillonnées les plus longues.

- **Dosage de chlorophylle totale :**

Chlorophylle a = (12,7 DO663) − (2,69 DO 645)* V/W*1000

Chlorophylle b = (22,9DO 645) − (4,69 DO663))* V/W*100

Chlorophylle totale= (DO 653/34,5)* (1000V/1000W)

V= Volume du solvent (25ml), W= masse de la matière fraiche (0.25 mg)

Méthodologie (Objectif 3)

- **Test d'activité herbicide**

✓ **Identification de différentes mauvaises herbes prédominantes dans la zone expérimentale.**

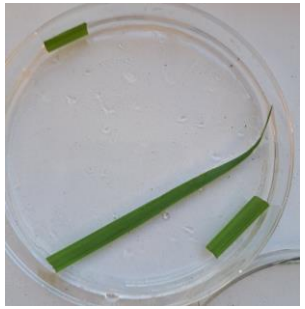
Trèfle blanc (*Trifolium repens L.)*

Chiedent (*Agropyron repens, (L.) Beauv*.)

Méthodologie (Objectif 3)

✓ **Evaluation du Phytotoxicité du perméat**

0,07g des feuilles trempées dans 10 ml du perméat à 12,0 % (v/v) pdt 15min



Des erlenmeyers contenant les feuilles traitées et 15 ml d'eau désionisée

Agitation (250tr/min) pendant 18h

Mesure de la conductivité exprimant la fuite d'électrolyte causée par le traitement)

Autoclavage (120 °C pendant 1h)

Mesure de la conductivité exprimant la fuite d'électrolyte maximale d'un disque foliaire tué

$$\text{Lésion foliaire} = \frac{\text{conductivité avant autoclavage}}{\text{conductivité après autoclavage}} * 100$$

RÉSULTATS

Résultats (Objectif 1)

✓ **Caractérisation des résidus de canneberges**

Analyses chimiques et élémentaires des résidus de canneberge

Résidus de canneberges	Compositions lignocellulosiques			
	Extractibles [%]	Cellulose [%]	Hémicellulose s [%]	Lignine [%]
	23,9	22,3	9,9	43,9
	Éléments simples			
	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
	1,2	46,8	4,4	0,1

Résultats (Objectif 1)

✓ **Pyrolyse des résidus de canneberges : Analyse et caractérisation du vinaigre du bois**

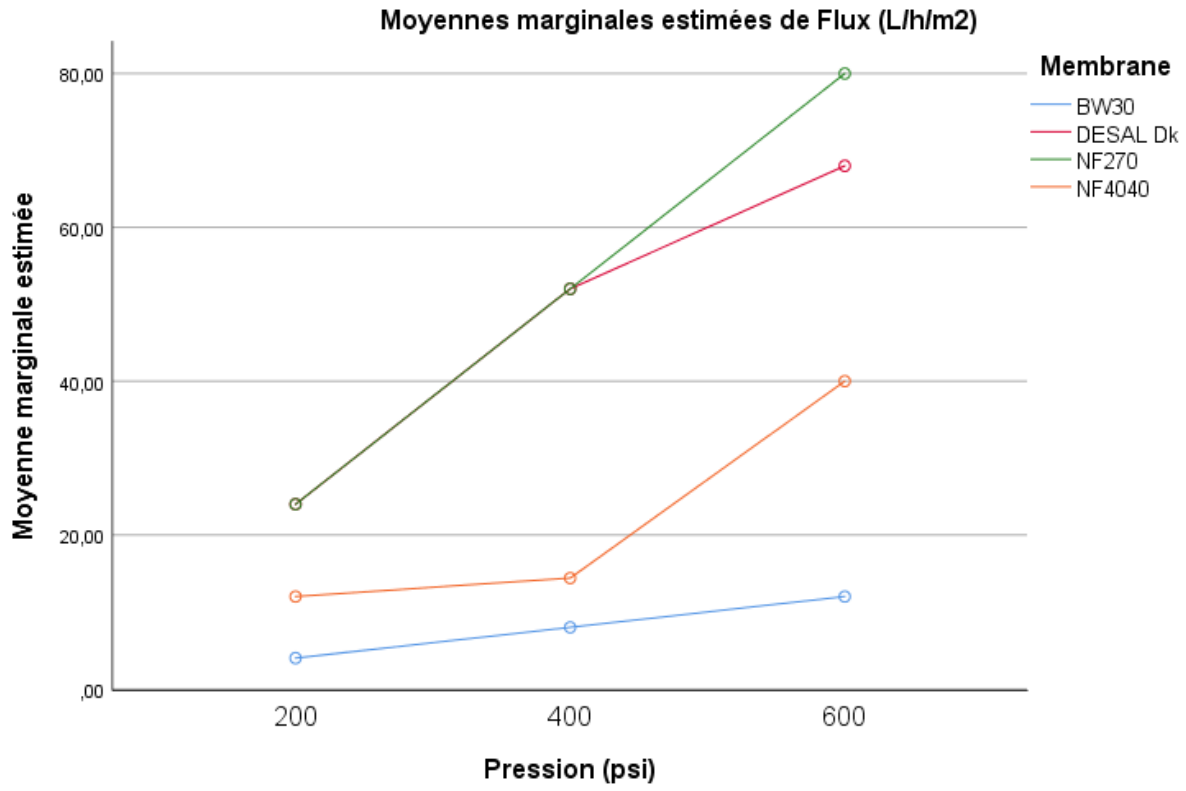
Conditions opératoires et rendements en co-produits de pyrolyse et en composés organiques

Conditions de pyrolyse		Rendements des co-produitss de la pyrolyse (%)			Acide acétique (Aire de surface %)	Phénols (Aire de surface %)
Humidité (%)	Température °C	Vinaigre du bois	Phase organique	Biochar		
20	400	19,89	14,58	44,78	23,04	15,05
20	475	26,70	13,67	35,49	33,25	22,00
20	550	22,23	13,49	40,12	33,03	18,47
10	400	17,57	10,755	51,36		
10	475	21,43	12,92	39,94		
10	550	20,49	11,82	37,68		

Résulats (Objectif 2)

✓ **Filtration membranaire**

❖ **Flux et taux de rétention**



Influence de la membrane et la pression appliquée sur le flux de perméat

Le taux de rétention obtenu à 600 psi avec la membrane Desal DK est **27.8%**.

Résulats (Objectif 2)

- **Qualité du perméat et du rétentat**

Rendements relatifs % des composés organiques présents dans le perméat et le rétentat obtenus avec la membrane Desal DK à 600 psis

Perméat		**Rétentat**	
Composés organiques	Surface du pic (%)	Composés organiques	Surface du pic (%)
Acide acétique	**45**	Acide acétique	7,54
Butanoic acid, 3-methyl-	14,701	Butanoic acid, 3-methyl-	23,9
Propanoic acid	1,681	(2S,13S)-12,13-Dihydroxy-1,4,7,10-tetraoxacyclotetradecane	1,17
Phenol	1,358	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	8,35
Catéchol	3,008	**Catechol (1,2-Benzendiol)**	**31**
Furfural	10,132	Furfural	4,24
2-Propanone, 1-hydroxy-	11,69	2-Propanone, 1-hydroxy-	1,97
2-Cyclopenten-1-one	1,029	1,2-Benzenediol, 3-methyl-	5,36
		Paromomycin	1,48

Résulats (Objectif 3)

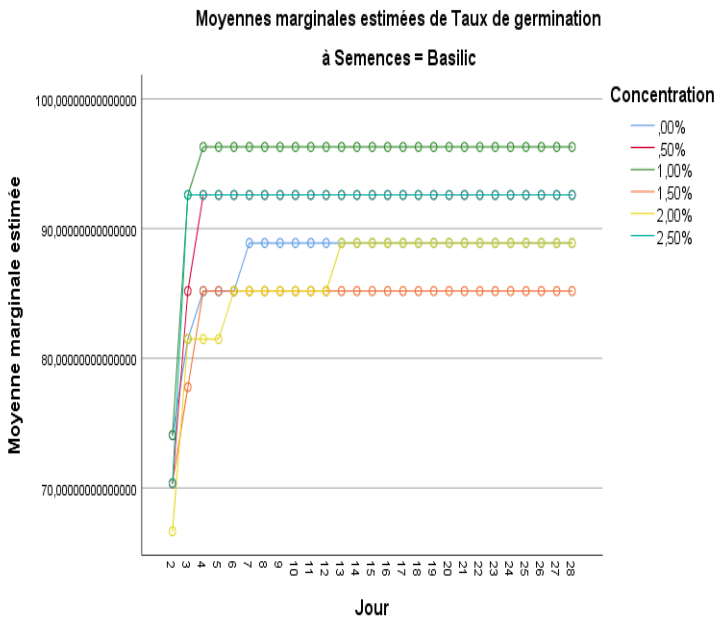
Activité de biostimulation

Basilic

Témoin (0%)

Traitement 0.5%

Traitement 1%



Traitement 1.5%

Traitement 2%

Traitement 2.5%

Résulats (Objectif 3)

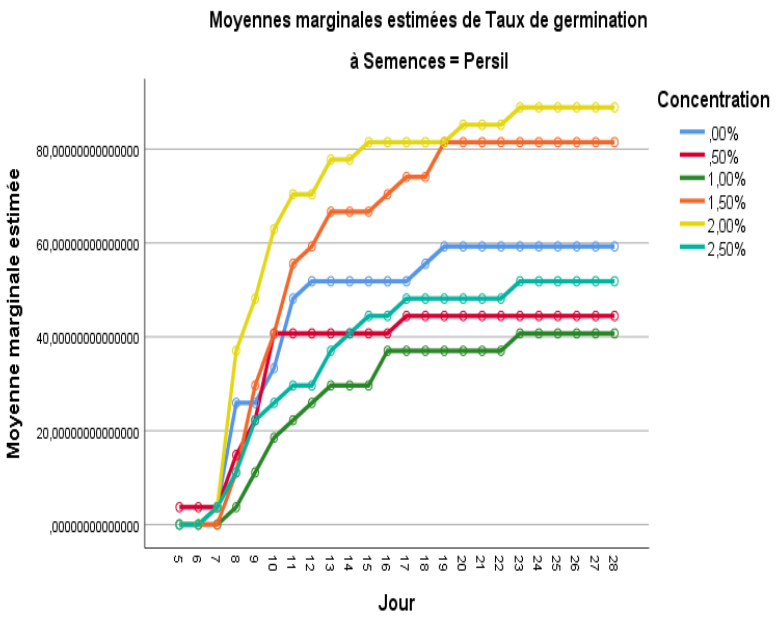
Activité de biostimulation

Persil

Témoin (0%)

Traitement 0.5%

Traitement 1%



Traitement 1.5%

Traitement 2%

Traitement 2.5%

Résulats (Objectif 3)

Activité de biostimulation (% de germination)

Sauge

Témoin (0%)

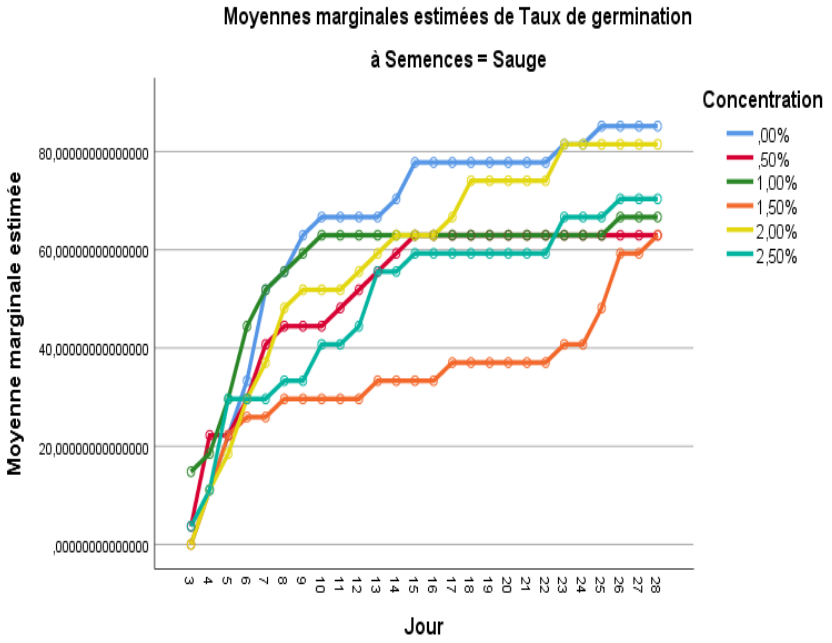
Traitement 0.5%

Traitement 1%

Traitement 1.5%

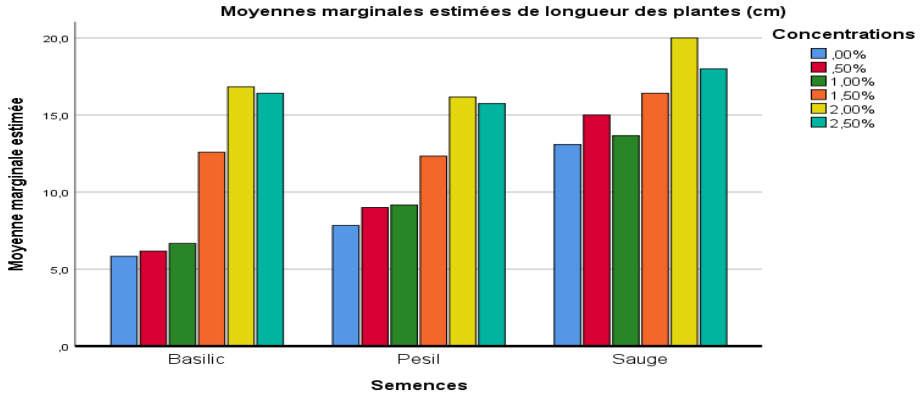
Traitement 2%

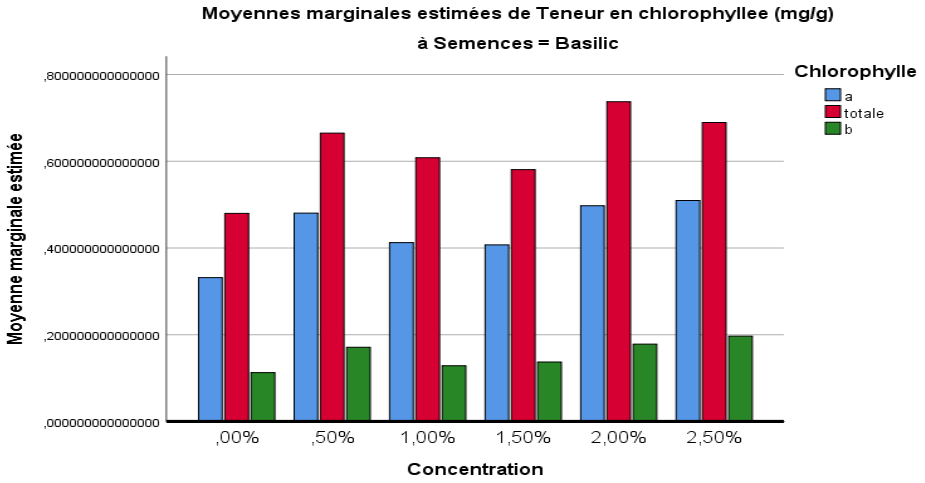
Traitement 2.5%

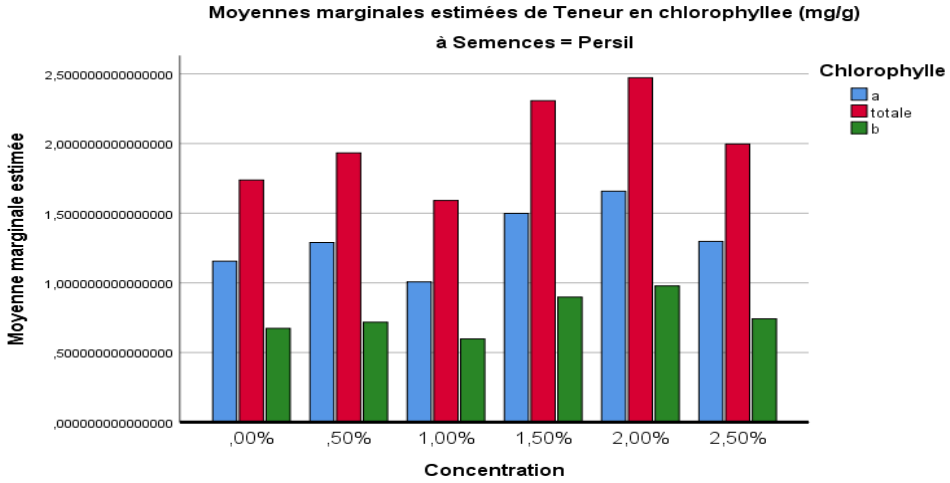


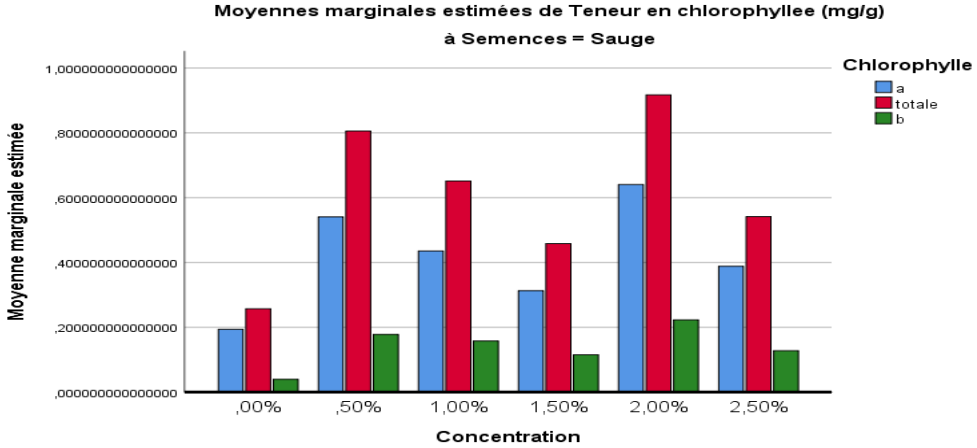
Résulats (Objectif 3)

Activité de biostimulation (longueur des plantes et teneur en chlorophylle)



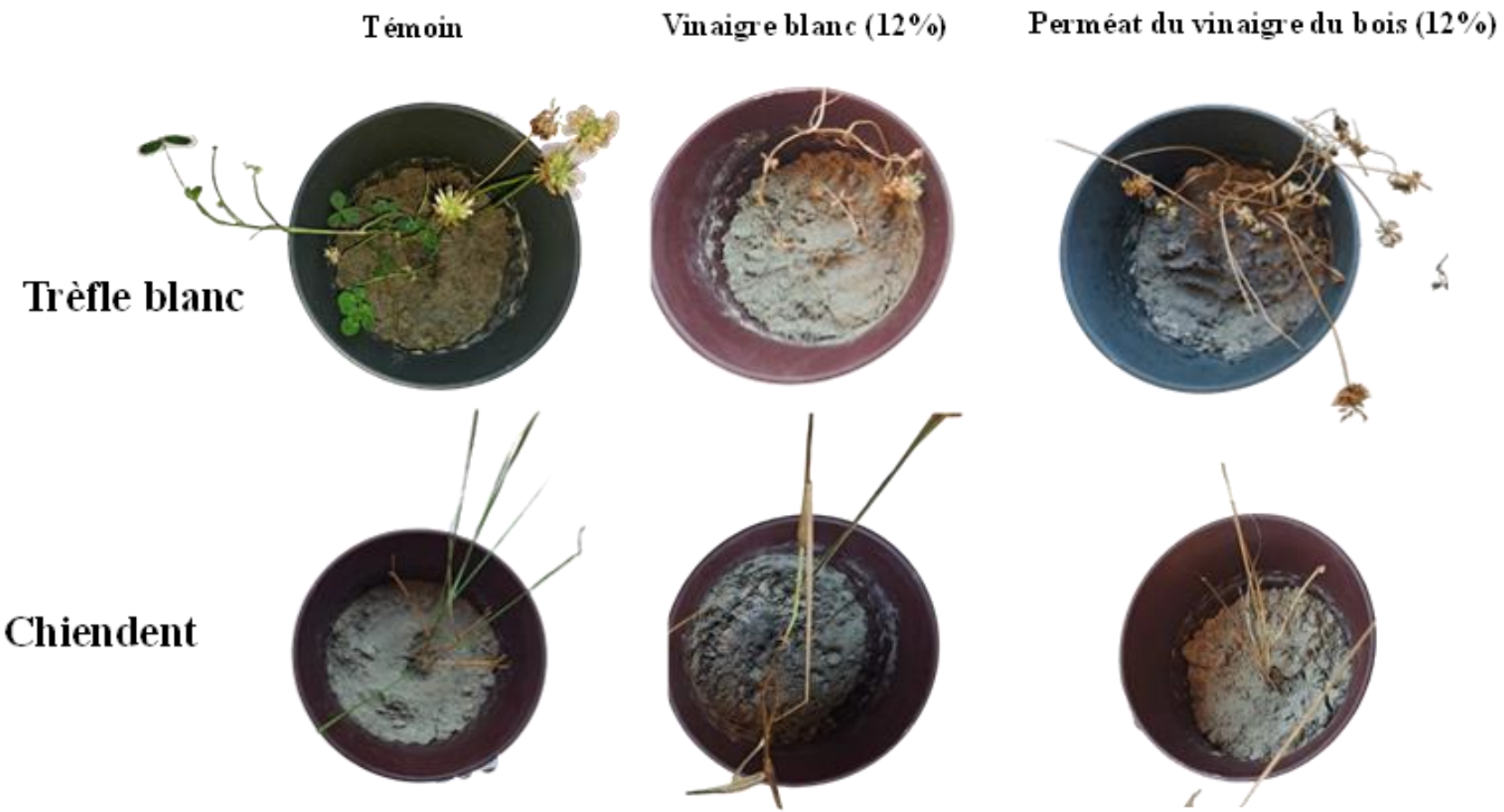






Résulats (Objectif 3)

- **Test d'activité herbicide**



Aspect morphologique du trèfle blanc et du chiendent après 25 jours du traitement avec le perméat du vinaigre de bois et le vinaigre blanc (12%)

Résulats (Objectif 3)

➢ **Évaluation de la phytotoxicité du perméat**

Fuite d'électrolyte et évaluation visuelle de la lésion des feuilles du chiendent et du trèfle blanc traités avec le vinaigre blanc et le perméat du vinaigre du bois dans des erlenmeyers.

Mauvaises herbes	Test	Conductivité avant autoclavage (µS/cm)	Conductivité après autoclavage (µS/cm)	Pourcentage de lésion %	Lésion
Chiendent	Témoin (0%)	8,98	212	**3,685**	**0**
Chiendent	Témoin (0%)	9,25	295		
Chiendent	Vinaigre blanc (12%)	56,6	180,2	**18,874**	**0**
Chiendent	Vinaigre blanc (12%)	14,01	221		
Chiendent	Perméat du vinaigre du bois (12%)	133,3	207	**62,278**	++
Chiendent	Perméat du vinaigre du bois (12%)	111,9	186		
Trèfle blanc	Témoin	5,46	154,7	**3,272**	**0**
Trèfle blanc	Témoin	4,39	145,6		
Trèfle blanc	Vinaigre blanc (12%)	10,73	157,8	**13,766**	+
Trèfle blanc	Vinaigre blanc (12%)	35,6	171,7		
Trèfle blanc	Perméat du vinaigre du bois (12%)	27,6	201	**20,455**	++
Trèfle blanc	Perméat du vinaigre du bois (12%)	44,9	165,2		

Conclusion

- La pyrolyse est une approche possible pour la gestion des résidus de canneberges par la production de vinaigre de bois contenant une forte proportion des composés organiques notamment l'acide acétique et les phénols à une température de pyrolyse de 475°C et un taux d'humidité de 20%.
- Le fractionnement du vinaigre du bois avec la membrane NF (Desal DK) permet d'avoir un rendement relatif en phénols de 44.71% (Rétentat) et en acide acétique de 45% (Perméat).
- Le traitement du terreau avec le rétentat riche en phénols permet l'obtention des pourcentages de germination les plus élevés ainsi qu'une grande augmentation de la chlorophylle totale chez le basilic, le persil et la sauge.
- Les mesures de la conductivité électrique ont montré que le perméat (12% v/v) a été le plus phytotoxique en provoquant des lésions foliaires (%) de l'ordre de 62.27 et 20.45 respectivement pour le chiendent et le trèfle blanc.

Remerciements

irda
INSTITUT DE RECHERCHE
ET DE DÉVELOPPEMENT
EN AGROENVIRONNEMENT

apcq
Association
des Producteurs
de Canneberges du Québec
notreconneberge.com

LES HERBES GOURMANDES

Les Jardins VMO

Agriculture, Pêcheries et Alimentation Québec

Merci pour votre attention