Risque thermique associé à la synthèse de résine phénolique durcie à base de bio-huile et de charbon issus de la pyrolyse

Jie XU, Nicolas BRODU, Lokmane ABDELOUAHED, Bechara TAOUK

Affiliation : Normandie Univ, INSA Rouen Normandie, UNIROUEN, LSPC-Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques, 76800 Saint Etienne du Rouvray, FRANCE

Introduction

Les résines phénoliques sont utilisées dans de nombreuses applications grâce à leurs excellentes résistances mécaniques, chimiques et thermiques. Cependant, de nombreux accidents industriels associés à leur synthèse dans les usines de fabrications sont rapportés. Compte tenu de la production considérable de ces résines, le risque thermique de leur production doit être surveillé et maitrisé. De plus, la réglementation et les contraintes sociétales et environnementales évoluent amenant à réfléchir au développement de résines moins toxiques et plus durables **[Sarika et al. 2020]**. Le remplacement du phénol et du formaldéhyde par des produits issus de la biomasse serait une solution intéressante pour répondre à ces deux problématiques. La pyrolyse de la biomasse amène à la formation de charbon et de bio-huile. Composée de plus de 255 constituants chimiques **[Mohabeer et al. 2017]**, cette dernière contient des réactifs pouvant être utilisés dans la synthèse de résines phénoliques impliquant des composes phénoliques, des aldéhydes et des acides. Dans ce travail, une étude calorimétrique a été menée pour évaluer le risque thermique associé à la synthèse de résine novolaque biosourcée et à son traitement de durcissement. Une comparaison avec une résine phénolique à base de phénol commercial a été effectuée afin de comparer les paramètres cinétiques et les paramètres de sécurité de chaque réaction.

Matériels et méthodes

La combinaison de la condensation fractionnée et de l'extraction par l'eau permet d'obtenir une fraction riche en composés phénoliques issus de la pyrolyse de bois de hêtre, nommée OIL1WI [**Xu et al. 2022**]. La concentration totale en phénoliques est estimée à 5,80 mmol. g^{-1}. La figure 1 présente les spectres FTIR de la fraction de biohuile ainsi que du biocharbon issus de la pyrolyse de la biomasse. Un aldéhyde, le glyoxal, a été utilisé puisqu'il est aussi présent dans la bio-huile. La polymérisation de résines novolaques à base de biohuile (BOG), catalysée par l'acide oxalique (10 %) a été réalisée et comparée avec une résine à base de phénol commercial (PG). Une solution initiale en respectant un rapport molaire de 0.5 entre le composé phénolique et le glyoxale a été préparée. Dans un second temps, la réaction de durcissement des résines novolaques (PG et BOG) en utilisant une résine époxy commerciale (DGEBA) et du charbon a été effectuée. L'ajout de résine époxy par rapport à la résine novolaque a été de 40 % en masse. Exceptés le charbon et la fraction de bio-huile, les autres produits chimiques ont été fournis par *Sigma Aldrich*.

L'étude calorimétrique a été réalisée à l'aide d'un calorimètre différentiel (DSC TA Q1000) en effectuant une rampe de température de 25 à 300°C à quatre vitesses de chauffe différentes. Un creuset en acier haute pression de 30 µL a été utilisé. Le logiciel d'analyse TA Universal a permis d'en déduire l'enthalpie de réaction (ΔH), la température de début d'exothermie et la température de vitesse maximale de la réaction. L'utilisation des méthodes de Kissinger et Ozawa a permis de calculer les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel. A partir de ces données, les paramètres de sécurité (TMR et ΔT_{ad}) ont pu être évalués en supposant un ordre zéro de la réaction. TMR (Time to Maximal rate) indique le temps nécessaire à partir d'une température donnée à laquelle l'emballement commence au point d'atteindre la vitesse maximale de réaction. Plus TMR est faible, plus la probabilité

de réaction d'emballement est élevée. L'augmentation adiabatique de la température (ΔT_{ad}) caractérise la gravité de la réaction d'emballement.

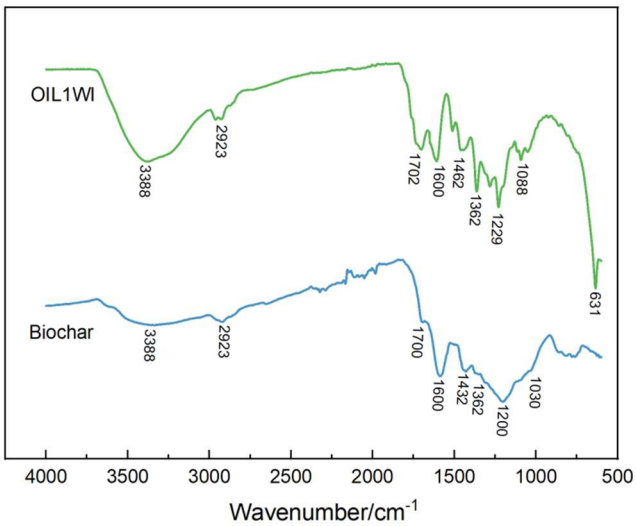

Figure 1 : Spectre FTIR de a fraction de bio-huile riche en composés phénolique (OIL1WI) et du charbon (biochar)

Résultats et discussions

La réaction de formation de la résine à base de bio-huile conduit à une valeur TMR_{ad} plus élevée (8,7 minutes versus 2,6 minutes) que la résine commerciale signifiant que le risque d'emballement est moins important. L'évaluation de ΔT_{ad} de la synthèse de la résine PG est supérieure à celle de la résine BOG confirme cette tendance (76 K versus 86 K). Ceci montre que l'utilisation de la bio-huile pour la polymérisation peut réduire le risque d'emballement. Cependant, la synthèse de résine selon ces deux réactions restent classer à sévérité élevée par rapport à l'échelle de Stoessel. Concernant, la deuxième étape de synthèse, la réaction associée au durcissement de la résine BOG a une valeur TMR_{ad} plus élevée que celle de la résine PG. Les résultats montrent là aussi que l'ajout de biocharbon augmente la valeur du TMR et diminue celle de l'élévation de température adiabatique (17 K) dans le cas des deux résines. Cela est due principalement à l'augmentation de la capacité thermique du milieu réactionnel. En terme de risque, l'ajout du charbon permet de passer d'un niveau de sévérité moyenne à faible par rapport à la gravité potentielle de la réaction. Cette étude a mis en évidence que l'utilisation de bio-huile et de charbon dans la réaction de polymérisation de la résine et de son durcissement respectivement permet de réduire le risque thermique associé à la synthèse de ce matériau. Par ailleurs, la résistance thermique de la résine durcie à base de bio-huile et de charbon est similaire à celle de la résine commerciale.

Références bibliographiques :

Sarika PR, Nancarrow P, Khansaheb A, Ibrahim T. Bio-Based Alternatives to Phenol and Formaldehyde for the Production of Resins. *Polymers* 2020;12(10).

Mohabeer C, Abdelouahed L, Marcotte S, Taouk B. Comparative analysis of pyrolytic liquid products of beech wood, flax shives and woody biomass components. *J Anal Appl Pyrolysis* 2017,127,269-77.

Xu J, Brodu N, Mignot M, Youssef B, Taouk B. Synthesis and characterization of phenolic resins based on pyrolysis bio-oil separated by fractional condensation and water extraction. *Biomass Bioenergy* 2022,159.