

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 06.04.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.10.24 Bulletin 24/41.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public — FR.

72 Inventeur(s) : SEBAG David et AUBERTIN Marie-
Liesse.

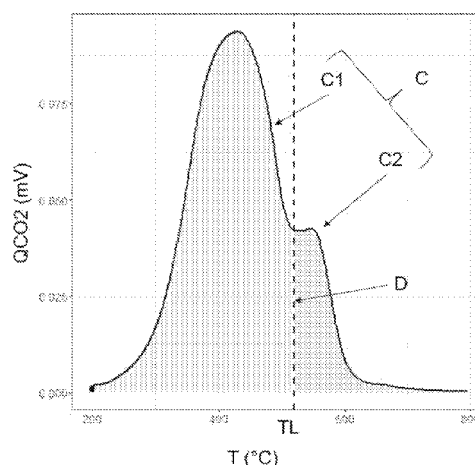
73 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles Etablissement
public.

74 Mandataire(s) :

54 Procédé pour quantifier le carbone pyrogénique présent dans un échantillon d'une matrice organo-minérale
ou minérale comprenant du charbon et/ou du biochar.

57 La présente invention concerne un procédé pour quantifier la teneur en carbone pyrogénique d'un échantillon com-
prenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que
du charbon et/ou du biochar. Le procédé comprend une
chauffe en atmosphère inerte de l'échantillon puis une
chauffe en atmosphère oxydante du résidu de la chauffe en
atmosphère inerte, et la mesure de la quantité de CO₂ libéré
pendant la chauffe en atmosphère oxydante. On décom-
pose la courbe mesurée en une première composante cor-
respondant à la partie de la courbe associée à des tem-
pératures inférieures à une température limite, et en une
deuxième composante correspondant à une partie de la
courbe associée à des températures supérieures ou égales
à la température limite, la température limite étant comprise
entre 500°C et 550°C, et valant préférentiellement 530°C.
On détermine la teneur en carbone pyrogénique à partir des
surfaces des première et deuxième composantes.

Figure 2 à publier



Description

Titre de l'invention : Procédé pour quantifier le carbone pyrogénique présent dans un échantillon d'une matrice organo-minérale ou minérale comprenant du charbon et/ou du biochar

Domaine technique

- [0001] La présente invention peut concerner en particulier le domaine des sciences du sol, de l'agronomie et de l'environnement, et plus généralement tout domaine s'intéressant à la quantification de biochar et/ou de charbon présent dans une matrice minérale ou organo-minérale.
- [0002] La présente invention peut par exemple concerner le domaine de la production et de la commercialisation de biochar, en particulier lorsque celui-ci est commercialisé sous la forme d'un mélange avec une matrice organo-minérale ou minérale, en vue par exemple d'être utilisé comme amendement organique (biochar-sédiment) ou comme matériau de construction pour le bâtiment, à l'instar du béton vert hybride (biochar-carbonate de calcium) ou simplement en mélangeant le biochar à du béton (matrice minérale).
- [0003] Dans le domaine de l'environnement, afin de répondre aux enjeux environnementaux et notamment de limiter le réchauffement climatique à 1.5 °C par rapport à l'époque pré-industrielle, il est nécessaire d'atteindre l'objectif de « Zéro émission nette » d'ici 2050. Pour cela, il est nécessaire non seulement de réduire drastiquement nos émissions de CO₂, mais aussi de développer des technologies d'émission négatives. Le biochar, produit issu de la pyrolyse d'une biomasse, constitue une technologie d'émission négative puisqu'il s'agit d'un matériau riche en carbone et stable biologiquement. Par ailleurs, dans les dernières décennies, la matière organique pyrogénique a été reconnue comme un composant important des sols très fertiles d'Amazonie. En effet, ce matériau peut avoir des effets bénéfiques sur la fertilité du sol, en particulier pour la rétention en eau et nutriments et l'effet de chaulage. Le nom donné à la matière organique pyrolysée diffère en fonction de son utilisation finale. On parle de « biochar » lorsque la matière organique est pyrolysée dans l'objectif de l'amender au sol pour améliorer ses propriétés. Dans la littérature, le noir de carbone (« black carbon » en anglais) décrit les composants volatiles résultants de la combustion incomplète de biomasse. Dans certaines études, le terme de « black carbon » est également utilisé pour décrire une gamme plus large de matériau, formant un continuum allant du charbon de bois aux suies. On parle de « charbon » (« char » ou « charcoal » en anglais) ou encore parfois de charbon de bois lorsque la matière organique est pyrolysée délibérément dans l'objectif par exemple de l'utiliser comme

combustible ou filtre. A noter que le charbon diffère du charbon géologique ou d'origine géologique (« coal » en anglais) par leurs modes de production, ainsi que par leurs propriétés chimiques et physiques très différentes. Contrairement au charbon issu de la pyrolyse de la biomasse, le charbon géologique (par exemple la houille) est produit par des processus géologiques sous haute pression et haute température, sur une échelle de temps plus longue (plusieurs milliers d'années). Notamment, le charbon géologique ne contient pas de carbone pyrogénique.

- [0004] Ainsi les formes de charbon autres que le charbon géologique (c'est-à-dire des charbons de type charcoal, char ou biochar) peuvent être présentes dans un sol en raison de plusieurs contextes, tels que les feux de végétations et l'amendement intentionnel en vue d'améliorer les propriétés du sol. Le charbon étant riche en carbone biologiquement stable (c'est-à-dire en composés aromatiques), sa quantification peut se faire au travers du carbone pyrogénique qui le constitue en majorité. Les intérêts de pouvoir quantifier le carbone pyrogénique dans le sol sont multiples et dépendent du contexte dans lequel il a été introduit. Dans le cas des feux de végétation, la teneur en carbone pyrogénique constitue un marqueur de la fréquence des feux. Ce marqueur est particulièrement utile aux études archéologiques, puisque les hautes fréquences de feux sur un même site peuvent témoigner d'une occupation humaine antérieure, tandis que les intensités moindres sont plutôt issues de feux d'origine naturelle. Dans le cas des amendements de biochar, la quantification du carbone pyrogénique dans une parcelle amendée permet un suivi de la teneur restante de biochar dans le sol. En effet, le biochar peut être facilement sujet à la dégradation physique. Par ailleurs, la quantification du carbone pyrogénique en dehors de la parcelle amendée permet le suivi du devenir du biochar dans l'environnement et notamment de ses zones de dépôt.

Technique antérieure

- [0005] Les documents suivants seront cités au cours de la description :
- [0006] Arroyo-Kalin, M. A. (2008). Steps towards an ecology of landscape: A geoarchaeological approach to the study of anthropogenic dark earths in the central Amazon region, Brazil (Doctoral dissertation, University of Cambridge).
- [0007] Aubertin, M. L. (2022). Biochar-compost mixtures: interactions and impact on carbon sequestration and soil fertility (Doctoral dissertation, Sorbonne université).
- [0008] Behar, F., Beaumont, V., & Penteado, H. D. B. (2001). Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), 111-134.
- [0009] Chalk, P., & Smith, C. J. (2022). ¹³C methodologies for quantifying biochar stability in soil: A critique. *European Journal of Soil Science*, 73(3), e13245.
- [0010] Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K. G., Franco, E. M., de Jager, A., & Rulkens, W. (2002). Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate

- oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere*, 48(9), 919-931.
- [0011] Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., & Zech, W. (1998). Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Organic geochemistry*, 29(4), 811-819.
- [0012] Llorente, M., Turrión, M. B., & Glaser, B. (2018). Rapid and economical quantification of black carbon in soils using a modified benzene polycarboxylic acids (BPCA) method. *Organic Geochemistry*, 115, 197-204.
- [0013] Paterson, G. A., & Heslop, D. (2015). New methods for unmixing sediment grain size data. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(12), 4494-4506.
- [0014] Poot, A., Quik, J. T., Veld, H., & Koelmans, A. A. (2009). Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods. *Journal of Chromatography A*, 1216(3), 613-622.
- [0015] Sebag, D., Disnar, J. R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E. P., & Durand, A. (2006). Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. *European journal of soil science*, 57(3), 344-355.
- [0016] Sebag, D., Garcin, Y., Adatte, T., Deschamps, P., Ménot, G., & Verrecchia, E. P. (2018). Correction for the siderite effect on Rock-Eval parameters: application to the sediments of Lake Barombi (southwest Cameroon). *Organic Geochemistry*, 123, 126-135.
- [0017] Simpson, M. J., & Hatcher, P. G. (2004). Overestimates of black carbon in soils and sediments. *Naturwissenschaften*, 91(9), 436-440.
- [0018] On connaît différentes techniques permettant de quantifier le carbone pyrogénique dans un sol ou dans un matériau sédimentaire, basées sur les différences chimiques, magnétiques, optiques ou thermiques entre le sol et le charbon ou par la présence de marqueurs moléculaires.
- [0019] Une technique couramment utilisée est la quantification par extraction des acides polycarboxyliques du benzene (BPCA) suite à l'oxydation chimique des structures aromatiques, par analyse en chromatographie gazeuse, comme décrit par exemple dans le document (Glaser et al., 1998), ou encore par analyse élémentaire, comme décrit par exemple dans le document (Llorente et al. 2018). Cependant, l'extraction est chronophage et peut ajouter un biais à la quantification des BPCA.
- [0020] L'utilisation de l'isotopie naturelle du carbone est une méthode de quantification directe, précise et reproductible, permettant de distinguer la source d'un carbone issu d'un mélange de deux composants carbonés de signature isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) significativement différents, comme décrit par exemple dans le document (Aubertin et al., 2022). Cependant, l'analyse isotopique ne peut s'appliquer que dans le cas d'un

mélange charbon-sol, où les deux composants ont des signatures isotopiques significativement différentes. Les méthodes d'enrichissement isotopiques peuvent également être utilisées pour quantifier le carbone pyrogénique, mais cela implique une incubation (chronophage) et les résultats peuvent être biaisés par la répartition non uniforme du carbone labellisé ajouté dans la plante, comme décrit par exemple dans le document (Chalk et Smith, 2022).

[0021] D'autres méthodes de quantification du charbon sont basées sur l'observation des différences de couleur ou de densité des particules de charbon à partir d'une photo au microscope, comme décrit par exemple dans le document (Arroyo-Kalin, 2008). Ces méthodes sont cependant chronophages (temps de préparation des lames minces et pour la manipulation de l'échantillon), ne prennent en compte que les particules supérieures à un certain diamètre, sont peu reproductibles car manipulateur-dépendantes et ne font qu'une approximation de la masse du charbon, à partir d'un comptage d'une surface.

[0022] Parmi les méthodes thermiques, la méthode d'oxydation thermochimique implique un pré-traitement d'oxydation chimique avec un acide pour enlever le carbone inorganique puis la séparation du carbone pyrogénique et non-pyrogénique avec la combustion à des températures autour de 350 °C pendant au minimum 2 heures, puis l'analyse du carbone résiduel par RMN ^{13}C ou analyse élémentaire, comme décrit par exemple dans le document (Poot et al. 2009). Outre l'aspect chronophage de cette méthode, elle peut également induire des surestimations du carbone pyrogénique en raison de la formation de carbone pyrogénique lors de la phase de combustion, comme décrit par exemple dans le document (Simpson et Hatcher, 2004). L'analyse thermogravimétrique mesure plusieurs pics d'émissions pendant le chauffage, mais il est cependant difficile de différencier les pics d'émissions liés au carbone pyrogénique et aux composants du sol avec cette méthode, comme décrit par exemple dans le document (Cuypers et al., 2002). Une méthode de quantification du carbone pyrogénique dans le sol est la technique de calorimétrie différentielle à balayage, connue sous l'acronyme DSC (« Differential Scanning Calorimetry » en anglais), dans laquelle l'échantillon provoque des changements de flux de chaleur en fonction du gradient de montée en température. Une corrélation étroite peut être faite entre les variations des flux de chaleur et la quantité de carbone. Pour quantifier le carbone pyrogénique, il suffit de faire la différence entre la quantité de carbone au-delà d'une température seuil, autour de 400°C, d'un échantillon du même sol/sédiment avec et sans carbone. Cependant, le DSC est une mesure indirecte du carbone stable dans un échantillon, ce qui peut introduire une imprécision dans la quantification du carbone.

[0023] Ainsi, malgré son intérêt évident, la quantification du carbone pyrogénique dans le sol demeure souvent difficile à réaliser et les différentes techniques existantes

présentent des inconvénients dû par exemple à leur prix, au temps d'analyse, à la précision, ou au fait qu'elles ne sont pas toujours bien reproductibles.

[0024] On connaît aussi des méthodes d'analyse thermique de la matière organique des sols reposant sur des mesures de quantités de composés hydrocarbonés (HC), de monoxyde de carbone (CO) et/ou de dioxyde de carbone (CO₂) libérées au cours du temps par un échantillon soumis à une séquence de températures en atmosphère inerte (phase de pyrolyse) puis/ou à une séquence de températures en atmosphère oxydante (phase d'oxydation). Ces méthodes ont été développées initialement dans le domaine de l'industrie pétrolière, à des fins de caractérisation de la fraction organique des roches sédimentaires. On connaît par exemple la méthode "ROCK-EVAL® BULK ROCK", développée initialement dans le cadre d'échantillons conventionnels de roches mères, et qui permet de distinguer le carbone organique pyrolysé du carbone organique réfractaire (Behar et al., 2001). Le document (Poot et al., 2009) décrit que la quantité de carbone réfractaire mesurée lors de d'une telle analyse thermique peut être utilisée pour quantifier de manière approchée le carbone pyrogénique dans un échantillon de sol ou de sédiments. Plus précisément, ce document décrit que la méthode "ROCK-EVAL® BULK ROCK", permet de séparer facilement et rapidement le carbone pyrolysable (PC) du carbone résiduel (RC). Le RC correspond au carbone organique réfractaire, issu de la matière organique thermiquement résistante à la phase de pyrolyse et qui est oxydée lors de la phase d'oxydation. Ce document propose ainsi l'idée d'approximer le RC comme une mesure du carbone pyrogénique qu'il nomme « black carbon » et qu'il définit comme étant un continuum allant du charbon de biomasse pyrolysée aux suies. Toutefois, cette dernière variante demeure imprécise, du fait que le RC peut également être en partie produit lors de la phase de pyrolyse. Ainsi, le carbone pyrogénique analysé avec cette méthode peut être légèrement surestimé.

[0025] La présente invention permet de pallier ces inconvénients. Notamment la présente invention permet de quantifier rapidement et précisément le carbone pyrogénique dans un échantillon d'une matrice organo-minérale ou minérale telle qu'un sol, au moyen d'une analyse thermique, comprenant notamment l'analyse des émissions de carbone lors d'une phase d'oxydation de l'échantillon.

Résumé de l'invention

[0026] La présente invention concerne un procédé pour quantifier la teneur en carbone pyrogénique présent dans un échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar. Le procédé selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes :

[0027] A) on chauffe ledit échantillon en atmosphère inerte selon une première séquence de températures dont une température initiale (T₀) est comprise entre 100 et 300°C, et

vaut préférentiellement 200°C, et une température finale (TF) est comprise entre 500 et 800°C, et vaut préférentiellement 650°C;

- [0028] B) on chauffe en atmosphère oxydante un résidu dudit échantillon issu de ladite chauffe en atmosphère inerte selon une seconde séquence de températures dont une température initiale (T0') est comprise entre 100 et 300 °C, et vaut préférentiellement 200°C, et une température finale (TF') est comprise entre 700 et 1000°C, et vaut préférentiellement 850°C, et on mesure au moins une quantité de CO₂ (QCO₂) libéré pendant ladite seconde séquence de températures ;
- [0029] C) à partir d'une courbe représentative de l'évolution en fonction de la température de ladite quantité de CO₂ libéré pendant ladite chauffe en atmosphère oxydante, on décompose ladite courbe en au moins une première et une deuxième composantes, ladite première composante correspondant à une partie de ladite courbe associée à des températures inférieures à une température limite, et ladite deuxième composante correspondant à une partie de ladite courbe associée à des températures supérieures ou égales à ladite température limite, ladite température limite étant comprise entre 500°C et 550°C, et valant préférentiellement 530°C ;
- [0030] D) A partir des surfaces desdites première et deuxième composantes, on détermine ladite teneur en carbone pyrogénique X_3 présent dans ledit échantillon selon une formule du type :
- [0031]
$$X_3 = \frac{X_2 - A.X_1}{1 + A.B}$$
- [0032] où X_1 et X_2 sont des teneurs en carbone déterminées respectivement à partir des surfaces desdites première et deuxième composantes, A est un coefficient représentant la proportion de ladite matrice dans ladite deuxième composante par rapport à ladite première composante, et B est un coefficient représentant la proportion dudit charbon et/ou dudit biochar dans ladite première composante par rapport à ladite deuxième composante.
- [0033] Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite première séquence de températures peut comprendre un palier isotherme d'une durée prédéterminée à ladite température initiale (T0) de ladite première séquence de températures, suivi d'un gradient thermique pour atteindre ladite température finale (TF) de ladite première séquence de températures, ladite durée prédéterminée dudit palier isotherme de ladite première séquence de températures pouvant être comprise entre 1 à 5 minutes, et pouvant valoir préférentiellement 3 minutes, et ledit gradient thermique de ladite première séquence de températures pouvant être compris entre 1°C/min et 50°C/min, préférentiellement entre 15°C/min et 35°C/min, et pouvant valoir très préférentiellement 25°C/min.
- [0034] Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite seconde séquence de températures peut comprendre au moins un gradient thermique compris entre 1°C/min et 50°C/min,

préférentiellement entre 15°C/min et 35°C/min, et valant très préférentiellement 25°C/min.

[0035] Selon une mise en œuvre de l'invention, ladite seconde séquence de températures peut comprendre en outre un palier isotherme d'une durée prédéterminée à une température comprise entre 490 et 600°C, de préférence entre 500 et 550°C, et valant préférentiellement 520°C, ladite durée prédéterminée dudit palier isotherme de ladite seconde séquence de températures pouvant être comprise entre 1 à 5 minutes, et pouvant valoir préférentiellement 3 minutes.

[0036] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut disposer en outre d'un échantillon de ladite matrice organo-minérale ou minérale pure, et on peut déterminer préalablement ledit coefficient A de l'étape D) de la manière suivante : on applique les étapes A) à C) audit échantillon de ladite matrice organo-minérale ou minérale pure, et on détermine le coefficient A en calculant le rapport entre la surface d'une deuxième composante et la surface d'une première composante déterminées à partir dudit échantillon de ladite matrice organo-minérale ou minérale pure.

[0037] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut disposer en outre d'un échantillon dudit biochar et/ou dudit charbon pur, et on peut déterminer préalablement ledit coefficient B de l'étape D) de la manière suivante : on applique les étapes A) à C) audit échantillon dudit biochar et/ou dudit charbon, et on détermine le coefficient B en calculant le rapport entre la surface de ladite première composante et la surface de ladite deuxième composante déterminées à partir dudit échantillon de biochar et/ou de charbon pur.

[0038] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut appliquer l'étape D) au moyen d'un coefficient A compris entre une valeur de 0.08 et une valeur de 0.76 et valant préférentiellement 0.09, et/ou d'un coefficient B compris entre une valeur de 0.90 et une valeur de 46.60 et valant préférentiellement 20.73.

[0039] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut déterminer une masse totale de carbone pyrogénique Q_{c, bc_mix} présente dans ledit échantillon selon une formule du type : $Q_{c, bc_mix} = X3 / C * K$, où C est un ratio entre une teneur en carbone déterminée à partir d'une surface d'une deuxième composante déterminée pour un échantillon de biochar et/ou de charbon de pur, et une masse totale de carbone dans ledit échantillon de biochar et/ou de charbon pur, et où K est un coefficient multiplicatif compris entre 3.5 et 4.0, et valant préférentiellement 3.7.

[0040] Alternativement, on peut déterminer une masse totale de carbone pyrogénique Q_{c, bc_mix} présente dans ledit échantillon selon une formule du type : $Q_{c, bc_mix} = X3 / C * K$, où C est un ratio compris entre une valeur de 0.04 et une valeur de 0.74 et valant préférentiellement 0.07, et où K est un coefficient multiplicatif compris entre 3.5 et 4.0, et valant préférentiellement 3.7.

[0041] D'autres caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention, apparaîtront à la lecture de la description ci-après d'exemples non limitatifs de réalisations, en se référant aux figures annexées et décrites ci-après.

Liste des figures

[Fig 1A]

[0042] La [Fig.1A] illustre de manière schématique l'évolution de la température en fonction du temps de la séquence de températures de la première étape du procédé selon l'invention.

[Fig 1B]

[0043] La [Fig.1B] illustre de manière schématique l'évolution de la température en fonction du temps d'une variante de la séquence de températures de la première étape du procédé selon l'invention.

[Fig 2]

[0044] La [Fig.2] présente, sur un exemple d'application, la courbe de CO₂ mesurée pendant l'étape 2) du procédé selon l'invention, ainsi que les première et deuxième composantes issues de la décomposition selon l'étape 3) du procédé selon l'invention.

[Fig 3]

[0045] La [Fig.3] présente schématiquement la part de la matrice organo-minérale ou minérale et la part du biochar et/ou du charbon dans la première composante issue de la décomposition selon l'étape 3) du procédé selon l'invention, ainsi que la part du biochar et/ou du charbon et la part de la matrice organo-minérale ou minérale dans la deuxième composante issue de la décomposition selon l'étape 3) du procédé selon l'invention.

Description des modes de réalisation

[0046] L'invention concerne un procédé pour quantifier le carbone pyrogénique présent dans un échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar.

[0047] Par carbone pyrogénique, on entend la fraction organique ayant subi une pyrolyse, c'est-à-dire ayant subi l'effet du feu et/ou de la chaleur (température > 200°C) en absence ou en faible concentration d'oxygène.

[0048] Par matrice organo-minérale ou minérale, on entend un matériau non consolidé, poreux, constitué d'un mélange de particules organiques et/ou minérales, de taille et de composition chimiques et/ou minéralogiques variables.

[0049] Par charbon, on entend les résidus solides d'une transformation chimique sous l'effet d'une montée en température, résultant d'une pyrolyse ou d'une combustion incomplète de biomasse végétale ou animale.

[0050] Par biochar, on entend un charbon produit avec l'intention de l'utiliser comme

amendement organique, notamment pour améliorer les propriétés physico-chimiques d'un sol ou son stockage en carbone.

[0051] Le procédé selon l'invention requiert de disposer au moins d'un échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar.

[0052] Selon une mise en œuvre de l'invention, l'échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar peut être un échantillon d'un sol comprenant du charbon et/ou du biochar. Par sol ("soil" en anglais), on entend l'ensemble des couches externes des formations superficielles de la Terre. Un échantillon de sol peut être prélevé manuellement dans une fosse ou par carottage à l'aide d'une tarière.

[0053] Selon une mise en œuvre de l'invention, l'échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar peut être un échantillon d'un amendement comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar.

[0054] Selon une mise en œuvre de l'invention, l'échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar peut être un échantillon de sol, un échantillon de sédiment naturel ou pollué par des résidus d'incendie, ou encore un échantillon de matériaux minéraux (béton, terres excavées, sédiments) mélangés avec des charbons/biochars. Le sol peut être un sol agricole ou un anthrosol volontairement enrichi en biochar.

[0055] Avantageusement, l'échantillon peut être tamisé au moyen d'un tamis dont les orifices ont un diamètre de 2 mm, séché à une température inférieure à 40°C, puis broyé jusqu'à obtenir des fragments ayant des dimensions inférieures à 200 µm.

[0056] De manière préférée, on peut en outre disposer d'un échantillon de ladite matrice organo-minérale ou minérale pure, c'est-à-dire ne comprenant ni de biochar ni de charbon.

[0057] De manière avantageuse, on peut en outre disposer d'un échantillon du biochar et/ou de charbon présent dans l'échantillon considéré.

[0058] Le procédé selon l'invention peut être avantageusement mais non limitativement mis en œuvre au moyen du dispositif ROCK-EVAL® (IFP Energies nouvelles, France), tel que décrit dans les brevets FR 2227797 (US 3953171) et FR 2472754 (US 4352673). En effet, le dispositif ROCK-EVAL® comprend au moins :

[0059] - un four de pyrolyse en atmosphère non oxydante,

[0060] - des moyens de transfert des résidus de pyrolyse dans un four d'oxydation,

[0061] - un four d'oxydation en atmosphère oxydante,

[0062] - des moyens de mesure de la quantité de composés hydrocarbonés (HC) libérés au cours de la pyrolyse,

- [0063] - des moyens de mesure du monoxyde de carbone (CO) et du dioxyde de carbone (CO₂).
- [0064] Le procédé peut également être mis en œuvre au moyen d'un unique four de pyrolyse, pouvant fonctionner à la fois en atmosphère non oxydante et en atmosphère oxydante, coopérant avec un dispositif de mesures de la quantité de composés hydrocarbonés libérés au cours de la pyrolyse, et un dispositif de mesure du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.
- [0065] Le procédé selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes :
- [0066] 1) Séquence de chauffe sous atmosphère inerte (pyrolyse)
- [0067] 2) Séquence de chauffe sous atmosphère oxydante (oxydation)
- [0068] 3) Décomposition en deux composantes
- [0069] 4) Détermination de la teneur en carbone pyrogénique
- [0070] Les étapes du procédé selon l'invention sont détaillées ci-après.
- [0071] **1. Séquence de chauffe sous atmosphère inerte (pyrolyse)**
- [0072] Au cours de cette étape, l'échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du biochar et/ou du charbon est chauffé sous atmosphère inerte (comme par exemple sous un flux d'azote ou d'hélium) selon une séquence de températures dont la température initiale (notée T₀ par la suite) est comprise entre 100 et 300 °C et vaut préférentiellement 200°C, et la température finale (notée T_F par la suite) est comprise entre 500 et 800°C, et vaut préférentiellement 650°C.
- [0073] De manière préférée, la séquence de températures sous atmosphère inerte peut comprendre au moins un palier isotherme à la température initiale T₀, suivi par un gradient thermique prédéterminé de manière à élever la température de l'échantillon jusqu'à la température finale T_F. La [Fig.1A] illustre de manière schématique l'évolution de la température T en fonction du temps t d'une telle séquence de températures, présentant un palier isotherme à la température T₀, suivi d'un gradient thermique jusqu'à atteindre la température T_F.
- [0074] Avantagusement, la séquence de températures sous atmosphère inerte de ce mode de réalisation peut comprendre en outre un deuxième palier isotherme, à la température finale T_F. Autrement dit, un deuxième palier isotherme à la température finale T_F suit la phase de la séquence de températures se présentant sous la forme d'un gradient thermique. Cela permet de poursuivre, si besoin, le craquage des composés ayant une température de craquage proche de la température finale T_F de la séquence de températures sous atmosphère inerte selon l'invention. La [Fig.1B] illustre de manière schématique l'évolution de la température T en fonction du temps t d'une telle séquence de températures, présentant deux paliers isothermes, aux températures T₀ et T_F telles que définies ci-dessus, et reliées entre elles par un gradient thermique.
- [0075] Selon une mise en œuvre de l'invention, la température initiale T₀ vaut de préférence

200°C. Cette température est en effet suffisante pour libérer les composés organiques les plus labiles présents dans la plupart des échantillons de sol, d'amendement organique ou de sédiment.

- [0076] Selon une mise en œuvre de l'invention, la température finale TF vaut de préférence 650°C, de manière à éviter d'obtenir des courbes de CO et de CO₂ présentant des pics incomplets en fin de pyrolyse mesurés notamment sur les échantillons naturels (tissus végétaux frais et séchés, litières, tourbes, et composts végétaux, sols organo-minéraux et minéraux, formations superficielles).
- [0077] Selon une mise en œuvre de l'invention, le ou les paliers isothermes de la séquence de températures sous atmosphère inerte peuvent avoir une durée prédéterminée non nulle (par exemple supérieure à une demi-minute), préférentiellement comprise entre 1 et 5 minutes, et valant très préférentiellement 3 minutes. De telles durées permettent de considérer que le craquage des composés ayant une température de craquage proche de la température du palier isotherme est terminé. Selon la mise en œuvre de l'invention selon laquelle la séquence de températures sous atmosphère inerte selon l'invention comprend plusieurs paliers isothermes et en particulier deux paliers isothermes aux températures T0 et TF, la durée d'un palier isotherme peut être différente de la durée du ou des autres paliers isothermes.
- [0078] Selon une mise en œuvre de l'invention, le ou les gradients thermiques de la séquence de températures sous atmosphère inerte peuvent être compris entre 1 et 50°C/min, de préférence entre 15° et 35°C/min, et valent de préférence 25°C/min. De telles valeurs constituent des compromis permettant le craquage thermique des composés, tout en limitant la durée de mise en œuvre du procédé.
- [0079] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut mesurer, en continu (c'est-à-dire de manière continue dans le temps), une quantité de composés hydrocarbonés libérés durant la chauffe sous atmosphère inerte, et/ou quantité de CO₂ et/ou une quantité de CO contenus dans un effluent résultant de ladite chauffe. Autrement dit, au cours de cette séquence, on peut mesurer en continu la quantité de HC, de CO et de CO₂ libérés par l'échantillon par craquage thermique de la matière organique et par la décomposition thermique des minéraux carbonatés. La mesure de la quantité de composés hydrocarbonés peut être réalisée au moyen d'un détecteur du type à ionisation de flamme (FID). La mesure de la quantité de CO et CO₂ libérés peut être réalisée au moyen d'un détecteur du type infrarouge (IR). En variante, d'autres moyens de mesure de la quantité de HC, de CO et/ou de CO₂ peuvent être utilisés. Selon cette mise en œuvre, on peut obtenir à l'issue de cette étape appliquée à un échantillon donné, une première courbe représentative de la quantité de composés hydrocarbonés libérés au cours du temps pendant la phase de pyrolyse, ainsi que deux autres courbes représentatives de la quantité de CO et CO₂ libérés au cours du temps, pendant la phase de pyrolyse. De

telles mesures peuvent permettre de contribuer à déterminer des paramètres standards d'une telle analyse thermique, en particulier le paramètre noté TOC (pour "Total Organic Carbon" en anglais) qui correspond à la teneur en carbone de l'échantillon, déterminée à partir de la quantité d'hydrocarbures libérée par l'échantillon et des quantités de CO et de CO₂ libérées en-dessous de températures-seuils pendant la phase de pyrolyse et la phase d'oxydation ; et le paramètre noté MinC (pour "Mineral Carbon" en anglais) qui correspond à la teneur en carbone minéral de l'échantillon, déterminée à partir des quantités de CO et de CO₂ libérées par l'échantillon au-dessus de températures-seuils pendant la phase de pyrolyse et la phase d'oxydation. On pourra trouver une description de ces paramètres généraux dans le document (Behar et al., 2001).

- [0080] De manière générale, cette séquence particulière de chauffe sous atmosphère inerte est suffisante pour permettre le craquage thermique des classes de composés comprenant du carbone minéral et du carbone organique, notamment :
- [0081] - les composés très labiles thermiquement, qui sont particulièrement abondants dans les tissus biologiques frais, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 80 et 360°C ;
- [0082] - les composés labiles thermiquement, qui sont majoritaires dans les échantillons organiques comme les litières ou les tourbes, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 360 et 420°C ;
- [0083] - les composés résistant thermiquement, qui sont majoritaires dans les échantillons organo-minéraux (sols) ou minéraux (alluvions, colluvions), et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 420°C et 470°C ;
- [0084] - les composés réfractaires thermiquement, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 470 et 520°C ;
- [0085] - et les composés très réfractaires thermiquement, qui sont présents en plus grandes proportions dans des résidus de décomposition ou des fractions exogènes, comme les matières organiques pyrogéniques ou pétrogéniques, et qui sont en général libérés à des températures comprises entre environ 520 et 650°C.
- [0086] Selon une mise en œuvre de l'invention, la séquence de températures sous atmosphère inerte selon l'invention peut être précédée par une phase de montée en température du four de pyrolyse, qui peut être sous la forme d'un gradient thermique, par exemple compris entre 1 et 50°C/min, de préférence entre 20 et 25°C/min, ou de tout autre forme de courbe de montée en température du four de pyrolyse. Cette phase préliminaire de montée en température du four de pyrolyse permet de mettre le four de pyrolyse à la température initiale de la séquence de températures en atmosphère inerte selon l'invention. Cette phase préliminaire peut contribuer à débiter le craquage thermique des composés dont la température de craquage est inférieure à la tem-

pérature initiale de la séquence de températures sous atmosphère inerte selon l'invention, notamment dans le cas de tissus biologiques frais.

- [0087] Selon une mise en œuvre de l'invention, la séquence de températures sous atmosphère inerte selon l'invention peut être suivie par une phase d'abaissement de la température du four de pyrolyse, qui peut être sous la forme d'un gradient thermique, par exemple compris entre -1 et -50°C/min, de préférence entre -20 et -25°C/min, ou de tout autre forme de courbe de baisse en température du four de pyrolyse. Cette phase terminale d'abaissement de la température du four de pyrolyse permet, si besoin, de terminer le craquage thermique des composés associés à la température finale de la séquence de températures sous atmosphère inerte selon l'invention.
- [0088] **2) Séquence de chauffe sous atmosphère oxydante (oxydation)**
- [0089] Au cours de cette deuxième étape, le résidu solide de l'échantillon obtenu à l'issue de la séquence de de chauffe sous atmosphère inerte telle que décrite à l'étape 1 ci-dessus est soumis à une oxydation selon une séquence de températures prédéfinie, dont la température initiale (notée T0' par la suite) est comprise entre 100 et 300 °C et vaut préférentiellement 200°C, et la température finale (notée TF' par la suite) est comprise 700 et 1000°C, et valant de préférence 850°C (de manière à épuiser le stock de carbone minéral).
- [0090] Selon une mise en œuvre de l'invention, la séquence de températures de cette chauffe sous atmosphère oxydante comprend au moins un gradient thermique compris entre 1 et 50°C/min, de préférence entre 15° et 35°C/min, et vaut de préférence 25°C/min. Notamment cette seconde séquence de températures peut comprendre un tel gradient thermique pour relier les températures initiale T0' et finale TF' de la séquence de températures sous atmosphère oxydante.
- [0091] De manière générale, la gamme de températures préférentielle pour la température initiale T0' de la séquence de températures sous atmosphère oxydante permet d'éviter des épisodes de combustion instantanée du résidu de l'échantillon au début du cycle d'oxydation.
- [0092] Selon une mise en œuvre de l'invention, la séquence de températures sous atmosphère oxydante peut en outre comprendre un palier isotherme à la température initiale T0' d'une durée prédéterminée non nulle (par exemple supérieure à une demi-minute), et peut être préférentiellement comprise entre 1 et 5 minutes, très préférentiellement 3 minutes.
- [0093] Selon l'invention, on mesure, en continu, au moins une quantité de CO₂(et optionnellement une quantité de CO) libéré pendant cette seconde séquence de températures. Selon une mise en œuvre de l'invention, cette mesure peut être réalisée au moyen d'un détecteur du type infrarouge (IR). A noter qu'un tel capteur fournit des valeurs mesurées en millivolts (mV). De manière classique, on détermine une quantité de CO₂

libéré pendant cette seconde séquence de températures, notée X_{tot} par la suite, en déterminant une aire sous la courbe mesurée (éventuellement entre des températures pré-définies) par ce capteur, selon une formule du type :

[0094]
$$X_{tot} = \frac{12}{44} \cdot \frac{SurfC}{masse} \quad (1)$$

[0095] où $SurfC$ correspond à l'aire sous la courbe (aussi appelée thermogramme) représentative la quantité de CO_2 libéré pendant cette seconde séquence de températures, $masse$ correspond à la masse de l'échantillon, et où X_{tot} est exprimé en mg/g d'échantillon. En variante, d'autres moyens de mesure de la quantité de CO_2 peuvent être utilisés.

[0096] Avantageusement, la séquence de températures sous atmosphère oxydante peut en outre comprendre un palier isotherme d'une durée prédéterminée à une température comprise entre 490 et 600°C, de préférence entre 500 et 550°C, et valant préférentiellement 520°C. Ce palier isotherme permet de mieux séparer, dans une courbe représentative de l'évolution en fonction de la température de la quantité de CO_2 libéré pendant la chauffe sous atmosphère oxydante, une composante attribuée au biochar ou au charbon d'une composante attribuée à la matrice minérale ou organo-minérale présentes dans l'échantillon considéré. Cela permet notamment de contribuer à améliorer le résultat de l'étape 3) du procédé selon l'invention décrite ci-dessous. Ce palier isotherme peut être d'une durée prédéterminée non nulle (par exemple supérieure à une demi-minute), préférentiellement comprise entre 1 et 5 minutes, très préférentiellement 3 minutes. Selon ce mode de réalisation, la séquence de températures sous atmosphère oxydante peut comprendre deux gradients thermiques, de préférence compris entre 1 et 50°C/min, de préférence entre 15 et 35°C/min, et valant très préférentiellement 25°C/min. Selon cette mise en œuvre, le palier isotherme à une température comprise entre 490 et 600°C, de préférence entre 500 et 550°C, et valant préférentiellement 520°C peut être à la fois précédé et suivi par les au moins deux gradients thermiques de ce mode de mise en œuvre.

3) Décomposition en deux composantes

[0097] Au cours de cette étape, on décompose une courbe représentative de l'évolution en fonction de la température de ladite quantité de CO_2 libéré pendant la seconde séquence de chauffe en au moins une première et une deuxième composantes, la première composante correspondant à la partie de ladite courbe associée à des températures inférieures à une température limite, et ladite deuxième composante correspondant à la partie de ladite courbe associée à des températures supérieures ou égales à ladite température limite, ladite température limite étant comprise entre 500°C et 550°C, et valant préférentiellement 530°C.

[0098] Autrement dit, au cours de cette étape, on délimite, sur la courbe de CO_2 mesurée à

l'étape 2), deux composantes en fonction d'une droite verticale passant par la température limite selon l'invention. Ceci est illustré sur la [Fig.2], qui présente le résultat de la décomposition d'une courbe C de mesure de la quantité de CO₂ libéré pendant l'étape 2) du procédé selon l'invention en deux composantes C1, C2 en fonction d'une droite verticale D passant par la température limite TL, 520°C pour cette illustration.

[0099] La température limite selon l'invention correspond à la température en-dessous de laquelle la majeure partie du CO₂ issu de la matrice minérale ou organo-minérale est émise et au-dessus de laquelle la majeure partie du CO₂ issu du biochar ou charbon est émise. Cette température limite a pu être observée sur plusieurs échantillons de sol ou sédiments comprenant du biochar ou charbon. On obtient ainsi une première composante qui représente la part de CO₂ libéré majoritairement par la matrice minérale ou organo-minérale composant l'échantillon considéré, et une deuxième composante qui représente la part de CO₂ libéré majoritairement par le biochar et/ou le charbon composant l'échantillon considéré.

[0100] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut déterminer la température limite selon l'invention en déterminant la température d'un point d'inflexion de la courbe représentative de l'évolution en fonction de la température de la quantité de CO₂ libéré pendant la seconde séquence de chauffe dans une partie de cette courbe comprise entre 500°C et 550°C.

[0101] **4) Détermination de la teneur en carbone pyrogénique**

[0102] Au cours de cette étape, à partir des surfaces des première et deuxième composantes déterminées à l'étape 3), on détermine la teneur en carbone pyrogénique présent dans l'échantillon considéré. Plus précisément, selon l'invention, on détermine la teneur en carbone pyrogénique présent dans l'échantillon considéré, notée X_3 par la suite, selon une formule du type :

[0103]
$$X_3 = \frac{X_2 - AX_1}{1 + AB} \quad (2)$$

[0104] où X_1 et X_2 sont des teneurs en carbone déterminées respectivement à partir des surfaces desdites première et deuxième composantes, A est un coefficient représentant la proportion de ladite matrice dans ladite deuxième composante par rapport à ladite première composante, et B est un coefficient représentant la proportion dudit charbon et/ou dudit biochar dans ladite première composante par rapport à ladite deuxième composante.

[0105] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut déterminer X_1 selon la formule :

[0106]
$$X_1 = \text{Surf}G1 \quad (3)$$

[0107] et X_2 selon la formule :

[0108]
$$X_2 = \text{Surf}G2 \quad (4)$$

[0109] où *SurfG1* et *SurfG2* sont respectivement les surfaces des première et deuxième composantes déterminées à l'issue de l'étape 3 du procédé selon l'invention.

[0110] L'équation (2) provient du fait que la décomposition selon l'étape 3) est imparfaite pour séparer la contribution de la matrice organo-minérale ou minérale de la contribution du biochar et/ou du charbon de dans une courbe de mesure de la quantité de CO₂ libéré pendant une phase d'oxydation. Autrement dit, la première composante issue de la décomposition selon l'invention comprend certes majoritairement une contribution liée à la matrice organo-minérale ou minérale (notée $X_{1,mat}$ par la suite), mais comprend aussi une contribution du biochar et/ou du charbon de (notée $X_{1,bc}$ par la suite). De la même façon, la deuxième composante issue de la décomposition selon l'invention comprend certes majoritairement une contribution du biochar et/ou du charbon (notée $X_{2,bc}$ par la suite), mais comprend aussi une contribution liée à la matrice organo-minérale ou minérale (notée $X_{2,mat}$ par la suite). Ceci est notamment illustré sur la [Fig.3], qui représente schématiquement la part de la matrice organo-minérale ou minérale $X_{1,mat}$ et la part du biochar et/ou du charbon $X_{1,bc}$ dans la première composante C1, ainsi que la part du biochar et/ou du charbon $X_{2,bc}$ et la part de la matrice organo-minérale ou minérale $X_{2,mat}$ dans la deuxième composante C2, les composantes C1 et C2 étant délimitées par la droite D. Avec ces notations, les coefficients A et B selon l'invention peuvent être décrits par les formules suivantes :

[0111]
$$A = \frac{X_{2,mat}}{X_{1,mat}} \quad (5)$$

[0112] et

[0113]
$$B = \frac{X_{1,bc}}{X_{2,bc}} \quad (6)$$

[0114] Selon une première variante de l'invention, le coefficient A et/ou le coefficient B peuvent être déterminés à partir respectivement d'un échantillon de la matrice organo-minérale ou minérale pure et d'un échantillon de biochar et/ou charbon purs, représentatifs de la matrice organo-minérale ou minérale et du biochar et/ou charbon présents dans l'échantillon considéré, auxquels on applique les étapes 1), 2) et 3) décrites ci-dessus. Le coefficient A peut alors être déterminé par le rapport entre la surface de la deuxième composante et la surface de la première composante déterminées à partir de l'échantillon de matrice organo-minérale ou minérale pure. Le coefficient B peut être déterminé par le rapport entre la surface de la première composante et la surface de la deuxième composante déterminées à partir de l'échantillon de biochar et/ou de charbon pur.

[0115] Selon une deuxième variante de l'invention, et notamment si des échantillons de la matrice organo-minérale ou minérale pure et/ou de biochar et/ou charbon purs, représentatifs de la matrice organo-minérale ou minérale et du biochar et/ou charbon

présents dans l'échantillon considéré, ne sont pas disponibles, on peut mettre en œuvre l'équation (2) ci-dessus au moyen d'un coefficient A compris entre une valeur de 0.08 et une valeur de 0.76 et valant préférentiellement 0.09, et/ou d'un coefficient B compris entre une valeur de 0.90 et une valeur de 46.60 et valant préférentiellement 20.73. Ces gammes et valeurs préférentielles des coefficients A et B ont été déterminées à partir d'une pluralité d'échantillons de matrice organo-minérale ou minérale pure et d'une pluralité d'échantillons de biochar et/ou charbon purs, de types différents, auxquels on a appliqué la méthode décrite ci-dessus. Notamment, on a utilisé des échantillons de matrice organo-minérale ou minérale pure de type sol et sédiments issus de conditions climatiques variées et avec des teneurs en carbone organique total variées, et des d'échantillons de biochar et/ou charbon purs de biomasse végétale variée et de températures de pyrolyse variées, comprises entre 450 °C et 650 °C. La valeur préférentielle des coefficients A et B correspond à la médiane des valeurs ainsi déterminées pour la pluralité des échantillons.

[0116] Ainsi à l'issue de cette étape, on obtient la teneur en carbone pyrogénique présente dans l'échantillon considéré, comprenant à la fois une matrice minérale ou organo-minérale et du charbon et/ou du biochar.

[0117] Selon une mise en œuvre de l'invention, on peut déterminer la masse totale, de carbone pyrogénique présente dans l'échantillon considéré, notée par la suite Q_{c, bc_mix} , selon une formule du type :

[0118] $Q_{c, bc_mix} = X3 / C * K$ (7)

[0119] Où

[0120] - C est le ratio entre la teneur en carbone déterminée à partir de la surface de la deuxième composante déterminée dans le cas d'un échantillon de biochar et/ou de charbon de pur, notée $X2, bc$, et la masse totale de carbone dans l'échantillon de biochar et/ou de charbon pur ; autrement dit, le ratio C peut s'écrire

[0121] $C = X2, bc / (TOC, bc * Q_{ty, bc})$ (8)

[0122] où TOC, bc et $Q_{ty, bc}$ correspondent respectivement au carbone organique total et la masse totale d'un échantillon de biochar/charbon de pur. Selon une mise en œuvre de l'invention, et notamment si un échantillon de biochar et/ou charbon de purs, représentatif du biochar et/ou charbon présents dans l'échantillon considéré, n'est pas disponible, on peut mettre en œuvre l'équation (2) ci-dessus au moyen d'un ratio C compris entre une valeur de 0.04 et une valeur de 0.74 et valant préférentiellement 0.07. Cette gamme et cette valeur préférentielle ont été déterminées à partir d'une pluralité d'échantillons de biochar et/ou charbon purs, de type différent. La valeur préférentielle correspond à la médiane des valeurs ainsi déterminées pour la pluralité des échantillons.

[0123] - K est un coefficient multiplicatif. Selon une mise en œuvre de l'invention, le co-

efficient K peut être compris entre 3.5 et 4.0, et vaut préférentiellement 3.7. De telles valeurs ont été déterminées à partir d'une pluralité d'échantillons de biochar et/ou charbon purs, de type différent.

Exemples

- [0124] Les caractéristiques et avantages du procédé selon l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de l'exemple d'application ci-après.
- [0125] La présente invention est appliquée en vue de la détermination de la masse de carbone pyrogénique présent dans un échantillon correspondant à un mélange sol-biochar,
- [0126] Une pluralité d'échantillons sont générés, pour différents ratios massiques entre biochar et sol, par un mélange homogène entre un sol d'origine agricole, et un biochar industriel de végétaux herbacés. Le carbone organique total (TOC) du biochar et du sol s'élèvent respectivement à 82.60 % et 5.55 %. Chaque échantillon ainsi formé est séché à une température inférieure ou égale à 40 °C jusqu'à stabilisation de son poids, puis broyé en dessous de 200 µm.
- [0127] Chaque échantillon est soumis à une chauffe sous atmosphère inerte selon l'invention, puis son résidu est soumis à une chauffe sous atmosphère oxydante selon l'invention. La [Fig.2] présente, dans le cas d'un échantillon à hauteur de 1 % massique de biochar, la courbe C de la quantité de CO₂ QCO₂ mesurée pendant l'étape 2) du procédé selon l'invention, ainsi que le résultat de l'étape 3) du procédé selon l'invention, sous la forme de deux composantes C1, C2 délimitées par la droite verticale D passant par la température limite TL égale à 520°C.
- [0128] Le tableau 1 présente la masse de carbone pyrogénique (donnée en mg de carbone, mgC) présent dans les échantillons considérés, déterminée à l'issue de l'étape 4 du procédé selon l'invention appliqué selon la première variante décrite ci-dessus (détermination des coefficients A et B de l'équation (2) à partir d'échantillons de sol et de biochar purs ; colonne Qc,bc_mix_V1) et selon la deuxième variante décrite ci-dessus (détermination des coefficients A et B de l'équation (2) à partir de leurs valeurs préférentielles définies ci-dessus ; colonne Qc,bc_mix_V2), ainsi que la masse réelle de carbone pyrogénique présent dans les échantillons considérés (colonne Qc,bc_mix-REAL), en fonction de leur ratio massique entre biochar et sol (colonne Ratio). On peut observer que la masse de carbone pyrogénique déterminée par la présente invention, appliquée selon sa première variante ou sa deuxième variante sont très proches des valeurs réelles (erreur moyenne de 1.36 % et maximale de 26.37 % pour la première variante ; erreur moyenne de -18.43 % et maximale de -46.80 % pour la deuxième variante).
- [0129] Ces résultats ont été obtenus en moins de 90 minutes pour chaque échantillon, durée

qui correspond essentiellement au temps de chauffe en atmosphère inerte et au temps de chauffe en atmosphère oxydante pour chaque échantillon.

[0130] Ainsi, la présente invention permet de quantifier rapidement et précisément le carbone pyrogénique dans un échantillon d'une matrice organo-minérale ou minérale comprenant en outre du biochar ou du charbon, au moyen d'une analyse thermique simple de mise en œuvre.

[0131] [Tableaux1]

Ratio	Qc,bc_mix_REAL (mgC)	Qc,bc_mix_V1 (mgC)	Qc,bc_mix_V2 (mgC)
0,05	4,5	5,7	2,4
0,11	9,0	9,4	9,7
0,21	17,3	17,3	17,7
0,51	43,2	39,3	40,2
0,56	47,3	42,3	38,8
1,02	84,9	78,9	76,0
1,11	93,0	97,8	100,1

Revendications

[Revendication 1]

Procédé pour quantifier la teneur en carbone pyrogénique présent dans un échantillon comprenant une matrice organo-minérale ou minérale ainsi que du charbon et/ou du biochar, caractérisé en ce que :

A) on chauffe ledit échantillon en atmosphère inerte selon une première séquence de températures dont une température initiale (T0) est comprise entre 100 et 300°C, et vaut préférentiellement 200°C, et une température finale (TF) est comprise entre 500 et 800°C, et vaut préférentiellement 650°C;

B) on chauffe en atmosphère oxydante un résidu dudit échantillon issu de ladite chauffe en atmosphère inerte selon une seconde séquence de températures dont une température initiale (T0') est comprise entre 100 et 300 °C, et vaut préférentiellement 200°C, et une température finale (TF') est comprise entre 700 et 1000°C, et vaut préférentiellement 850°C, et on mesure au moins une quantité de CO₂ (QCO2) libéré pendant ladite seconde séquence de températures ;

C) à partir d'une courbe représentative de l'évolution en fonction de la température de ladite quantité de CO₂ libéré pendant ladite chauffe en atmosphère oxydante, on décompose ladite courbe en au moins une première et une deuxième composantes, ladite première composante correspondant à une partie de ladite courbe associée à des températures inférieures à une température limite, et ladite deuxième composante correspondant à une partie de ladite courbe associée à des températures supérieures ou égales à ladite température limite, ladite température limite étant comprise entre 500°C et 550°C, et valant préférentiellement 530°C ;

D) A partir des surfaces desdites première et deuxième composantes, on détermine ladite teneur en carbone pyrogénique X_3 présent dans ledit échantillon selon une formule du type :

$$X_3 = \frac{X_2 - A \cdot X_1}{1 + AB}$$

où X_1 et X_2 sont des teneurs en carbone déterminées respectivement à partir des surfaces desdites première et deuxième composantes, A est un coefficient représentant la proportion de ladite matrice dans ladite deuxième composante par rapport à ladite première composante, et B est un coefficient représentant la proportion dudit charbon et/ou dudit biochar dans ladite première composante par rapport à ladite deuxième composante.

- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite première séquence de températures comprend un palier isotherme d'une durée prédéterminée à ladite température initiale (T0) de ladite première séquence de températures, suivi d'un gradient thermique pour atteindre ladite température finale (TF) de ladite première séquence de températures, ladite durée prédéterminée dudit palier isotherme de ladite première séquence de températures étant comprise entre 1 à 5 minutes, et valant préférentiellement 3 minutes, et ledit gradient thermique de ladite première séquence de températures étant compris entre 1°C/min et 50°C/min, préférentiellement entre 15°C/min et 35°C/min, et valant très préférentiellement 25°C/min.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite seconde séquence de températures comprend au moins un gradient thermique compris entre 1°C/min et 50°C/min, préférentiellement entre 15°C/min et 35°C/min, et valant très préférentiellement 25°C/min.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ladite seconde séquence de températures comprend en outre un palier isotherme d'une durée prédéterminée à une température comprise entre 490 et 600°C, de préférence entre 500 et 550°C, et valant préférentiellement 520°C, ladite durée prédéterminée dudit palier isotherme de ladite seconde séquence de températures étant comprise entre 1 à 5 minutes, et valant préférentiellement 3 minutes.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on dispose en outre d'un échantillon de ladite matrice organo-minérale ou minérale pure, et dans lequel on détermine préalablement ledit coefficient A de l'étape D) de la manière suivante : on applique les étapes A) à C) audit échantillon de ladite matrice organo-minérale ou minérale pure, et on détermine le coefficient A en calculant le rapport entre la surface d'une deuxième composante et la surface d'une première composante déterminées à partir dudit échantillon de ladite matrice organo-minérale ou minérale pure.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on dispose en outre d'un échantillon dudit biochar et/ou dudit charbon pur, et dans lequel on détermine préalablement ledit coefficient B de l'étape D) de la manière suivante : on applique les étapes A) à C) audit échantillon dudit biochar et/ou dudit charbon, et on détermine le coefficient B en calculant le rapport entre la surface de ladite première composante et la surface de ladite deuxième composante déterminées à

partir dudit échantillon de biochar et/ou de charbon pur.

[Revendication 7]

Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on applique l'étape D) au moyen d'un coefficient A compris entre une valeur de 0.08 et une valeur de 0.76 et valant préférentiellement 0.09, et/ou d'un coefficient B compris entre une valeur de 0.90 et une valeur de 46.60 et valant préférentiellement 20.73.

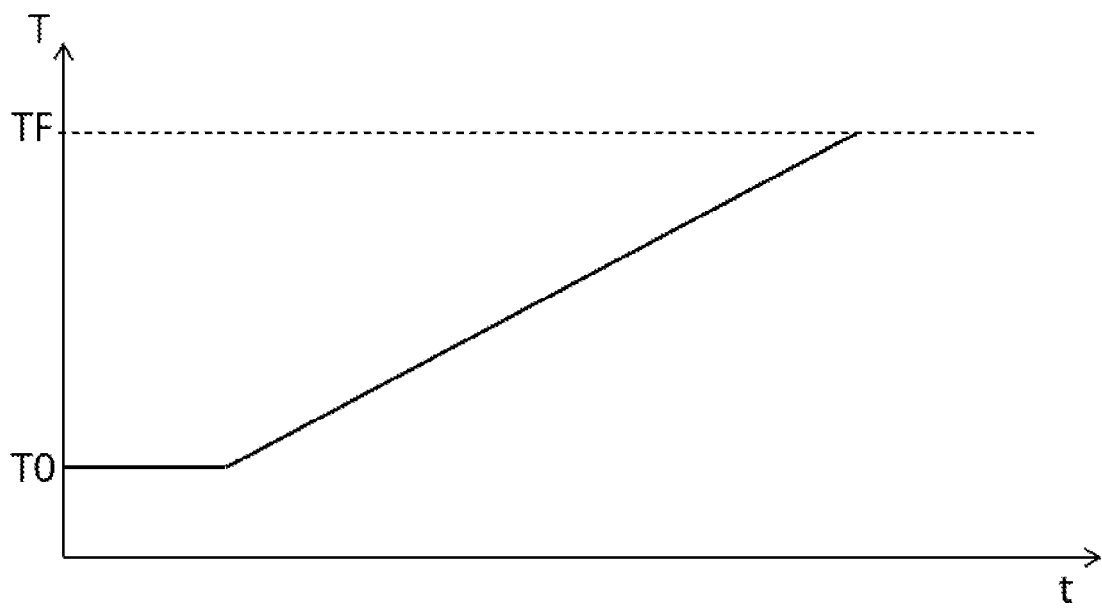
[Revendication 8]

Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on détermine une masse totale de carbone pyrogénique Qc, bc_mix présente dans ledit échantillon selon une formule du type :
 $Qc, bc_mix = X3 / C * K$, où C est un ratio entre une teneur en carbone déterminée à partir d'une surface d'une deuxième composante déterminée pour un échantillon de biochar et/ou de charbon de pur, et une masse totale de carbone dans ledit échantillon de biochar et/ou de charbon pur, et où K est un coefficient multiplicatif compris entre 3.5 et 4.0, et valant préférentiellement 3.7.

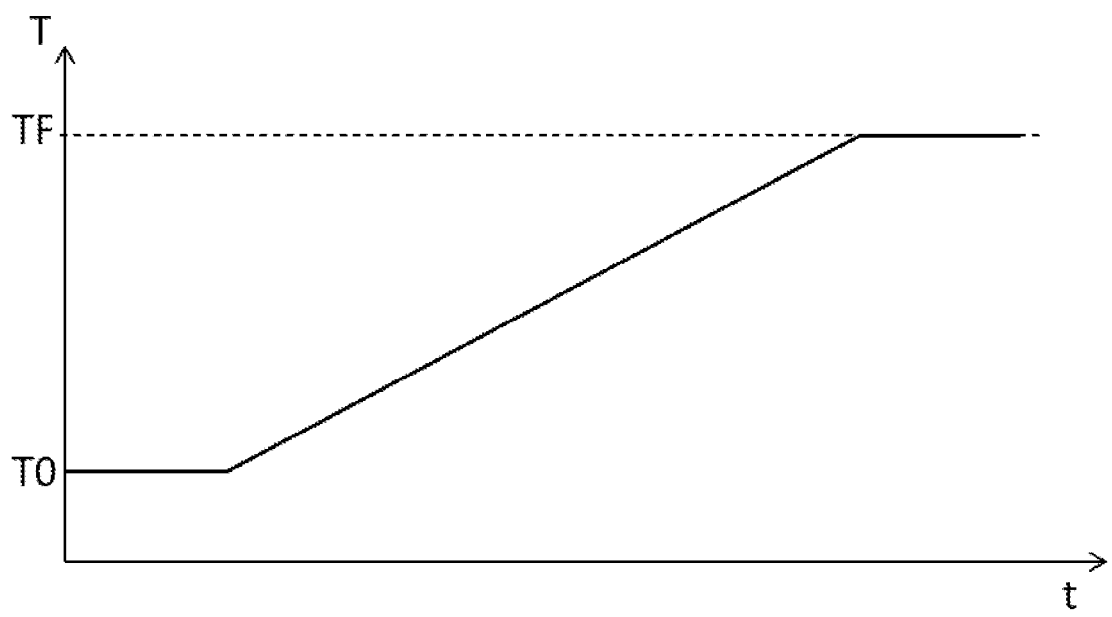
[Revendication 9]

Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on détermine une masse totale de carbone pyrogénique Qc, bc_mix présente dans ledit échantillon selon une formule du type :
 $Qc, bc_mix = X3 / C * K$, où C est un ratio compris entre une valeur de 0.04 et une valeur de 0.74 et valant préférentiellement 0.07, et où K est un coefficient multiplicatif compris entre 3.5 et 4.0, et valant préférentiellement 3.7.

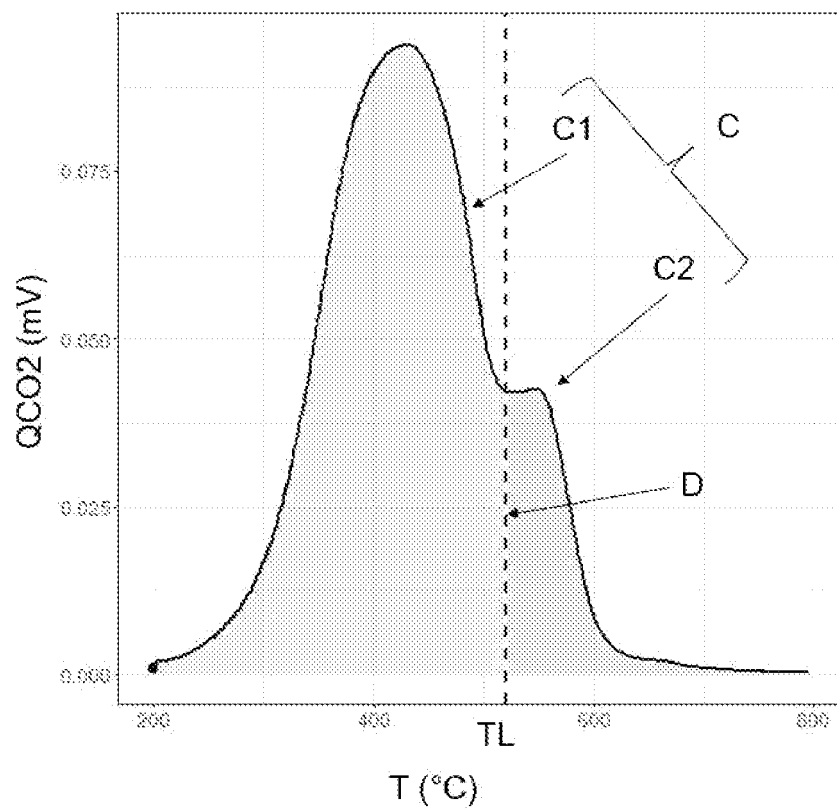
[Fig. 1A]



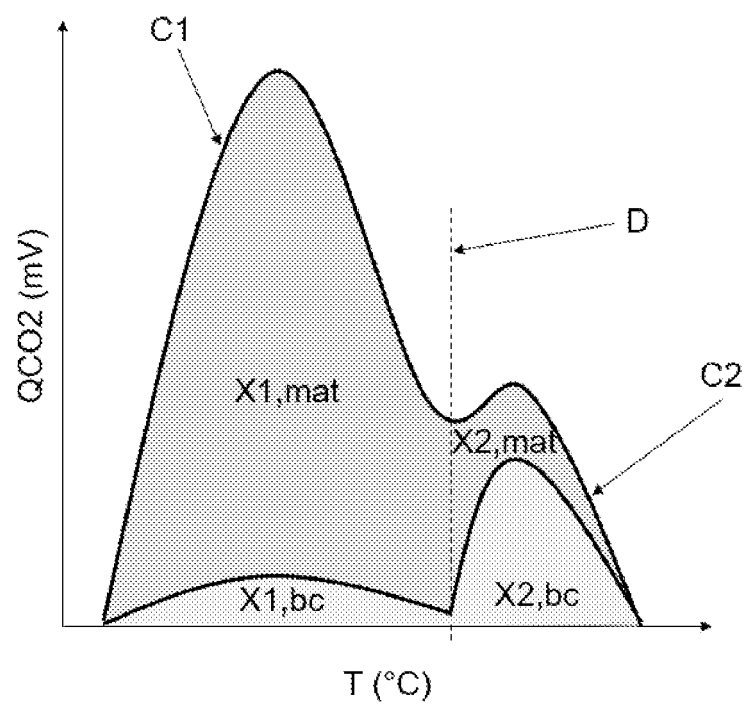
[Fig. 1B]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 918483
FR 2303436

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	POOT A ET AL: "Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 1216, no. 3, 16 janvier 2009 (2009-01-16), pages 613-622, XP025840029, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/J.CHROMA.2008.08.011 [extrait le 2008-08-12] * le document en entier * -----	1-9	G01N 31/12 G01N 33/24
A,D	Simpson Myrna J ET AL: "Overestimates of black carbon in soils and sediments", Die Naturwissenschaften, 1 septembre 2004 (2004-09-01), pages 436-440, XP093092991, Germany DOI: 10.1007/s00114-004-0550-8 Extrait de l'Internet: URL:https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s00114-004-0550-8.pdf?pdf=button [extrait le 2023-10-18] * page 1, colonne de gauche, ligne 1 - page 2, colonne de gauche, ligne 40 * -----	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) G01N
A,D	F. BEHAR ET AL: "Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments", OIL & GAS SCIENCE AND TECHNOLOGY &NDASH; REVUE DE L&RSQUO;INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, vol. 56, no. 2, 1 mars 2001 (2001-03-01), pages 111-134, XP055113461, ISSN: 1294-4475, DOI: 10.2516/ogst:2001013 * le document en entier * -----	1-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 octobre 2023		Gilow, Christoph	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			