



UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques Béni-Mellal

Centre d'Études Doctorales : Sciences et Techniques
Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et
Santé (RNES)

THÈSE

Présentée par

Amine TABAL

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline : Chimie

Spécialité : Génie des Procédés Energétiques

**VALORISATION THERMIQUE DU BOIS DE *FICUS NITIDA* PAR
PYROLYSE INTERMEDIAIRE : ETUDE PARAMETRIQUE ET
CARACTERISATION DES PRODUITS LIQUIDES ET SOLIDES**

Soutenue publiquement le 21/05/2022 devant la Commission d'Examen :

A. HAFID	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Président
My .Y. AIT ITTO	Professeur, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech	Rapporteur
L. EL FIRDOUSSI	Professeur, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech	Rapporteur
M. BERKANI	Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Rapporteur
A. ESSOUMHI	Professeur Habilité, Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Examineur
A. ABOULKAS	Professeur Habilité, Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Co-encadrant
K. EL HARFI	Professeur, Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni Mellal	Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, sous la direction du Professeur **Khalifa El HARFI**.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le Professeur **Khalifa El HARFI** pour l'aide scientifique qu'il a su m'apporter tout au long de ces années et pour m'avoir ouvert au monde de la recherche, aussi pour sa patience, sa disponibilité, son soutien, son encouragement et ses nombreuses relectures de mon manuscrit. Je tiens à lui témoigner mon plus grand respect.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur **Adil Aboulkas**, co-encadrant de ma thèse je le remercie pour sa sympathie, ses conseils et l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur **A. HAFID** Monsieur le Professeur **My.Y. AIT ITTO**, Monsieur le Professeur **L. EL FIRDOUSSI** et Monsieur le Professeur **M. BERKANI** m'ont fait l'honneur de juger ce travail ainsi que Monsieur le Professeur **A. ESSOUMHI** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à tous mes collègues pour l'ambiance qu'ils ont su créer tout au long de ces années de thèse.

Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille en particulier mes parents mes frères qui m'ont permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

Avant-Propos

Nom et Prénom de l'auteur : TABAL AMINE

E-mail : a.tabale@usms.ma

- Intitulé du travail :

VALORISATION THERMIQUE DU BOIS DE *FICUS NITIDA* PAR PYROLYSE INTERMEDIAIRE : ETUDE PARAMETRIQUE ET CARACTERISATION DES PRODUITS LIQUIDES ET SOLIDES

- Encadrant :

Nom, prénom et grade : **khalifa El HARFI**, PES, Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, BP 592, 23000 Béni-Mellal, Maroc.

- Co- encadrant :

Nom et prénom et grade : **Adil ABOULKAS**, PH Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, BP 592, 23000 Béni-Mellal, Maroc.

- Lieux de réalisation des travaux :

Laboratoire des procédés chimiques et matériaux appliqués (LPCMA), Faculté polydisciplinaire de Béni-Mellal, Université Sultan Moulay Slimane, BP 592, 23000 Béni- Mellal, Morocco.

Publications:

- Tabal, A. Barakat, A. Aboulkas, and K. El, "Pyrolysis of ficus nitida wood : Determination of kinetic and thermodynamic parameters," Fuel, vol. 283, no. September 2020, p. 119253, 2021.
- Hassan Bouaika, A. Tabal, Abdellatif Barakatb, c, Khalifa El Harfia and Adil Aboulkas*, a, B. (2021). Comptes Rendus Chimie. Comptes Rendus - Chimie, 1, 1–12. <https://comptes-rendus.academie-sciences.fr/chimie/>

- H. Bouaik, A. Tabal, A. Aboulkas, and K. El Harfi, “Thermochemical Behaviour of Red Algae : Kinetics and Mechanism of the Pyrolysis,” vol. 05, no. 06, pp. 699–705, 2020.
- H. Bouaik, A. Tabal, A. Aboulkas, K. El harfi, and C. A. Authors Aboulkas, “Investigation of the Pyrolysis Behaviour of Marine Macroalgae Biomass Using the Thermogravimetric Analysis,” Eng. Technol. J., vol. 1, no. 09, pp. 2456–3358, 2018.
- Aboulkas, A. Tabbal, H. Bouaik, M. El Achaby, K. El Harfi, and A. Barakat, “Thermochemical behaviour of Algal Waste: Kinetics and Mechanism of the Pyrolysis,” Eng. Technol. J., vol. 3, no. 3, pp. 2456–3358, 2018.

Communication:

- Amine Tabal, Cherki El Habli, Hicham Dahman, Adil Aboulkas and Khalifa El Harfi. Pyrolysis ficus wood using Fixed-bed reactor. 6^{ème} édition du congrès international de thermique AMT 2020 à l’Université Sultan Moulay Sliman , ENSA Kouribga-Maroc les 1 et 2 Décembre 2020.
- Hicham Dahman, Cherki El Habli, Amine Tabal, Adil Aboulkas and Khalifa El Harfi. Valorisation énergétique des déchets plastiques par pyrolyse : production des combustibles. 6^{ème} édition du congrès international de thermique AMT 2020 à l’Université Sultan Moulay Sliman , ENSA Kouribga-Maroc les 1 et 2 Décembre 2020.
- Cherki El Habli, Hicham Dahman, Amine Tabal, Adil Aboulkas and Khalifa El Harfi. Hydrothermal liquefaction of olive mill wastewater: influence of parameters on products yield. 6^{ème} édition du congrès international de thermique AMT 2020 à l’Université Sultan Moulay Sliman , ENSA Kouribga-Maroc les 1 et 2 Décembre 2020.
- Tabal .H. Bouaik. Ch.el habli. A. Aboulkas .K. El harfi. A detailed study of pyrolysis kinetics of ficus wood using thermogravimetric analysis. La première édition conférence internationale de développement des eaux et des énergies verte, organisée à l’Ecole Supérieure de Technologie de Casablanca le 20 et 21 juin 2019.
- Ch.el habli A. Tabal . A. Aboulkas .K. El harfi. Pyrolysis under pressure of olive mill wastewater: production and characterization of bio-oil. La première édition conférence internationale de développement des eaux et des énergies verte, organisée à l’Ecole Supérieure de Technologie de Casablanca le 20 et 21 juin 2019.

Liste des figures

Figure. 1 : Evolution de la demande énergétique (exprimée en tonnes équivalent pétrole) et la croissance de la population mondiale (exprimée par habitants) entre 1950 et 2030 [3].	15
Figure. 2 : Demande en énergie primaire (exprimée en Mtep) entre 2000 et 2040 [5].	16
Figure. 3: Répartition de la consommation mondiale d'énergie primaire par zone géographique [4].	16
Figure. 4: Évolution des émissions de CO ₂ (en million de tonnes, Mt) dues à la combustion de différents types d'énergie entre 1973 et 2015 [6].	17
Figure. 5: Cycle du Carbone [10].	19
Figure.I. 1: Paroi cellulaire du bois, reproduit à partir de la publication de David Martin Alonso [11].	25
Figure.I. 2: schéma de la cellulose.	26
Figure.I. 3: Structure supramoléculaire de la cellulose. [14].	27
Figure.I. 4: Structures moléculaires des principaux sucres constituant l'hémicellulose.[15].	28
Figure.I. 5 : Molécules d'alcools de base des lignines [17].	29
Figure.I. 6 : TCR de Peuplier en fin de 2e rotation, tiges de 10 ans sur souches de 17 ans [27]	35
Figure.I. 7 : TTCR de Peuplier, rejets d'un an sur souches de 3 ans [27].	35
Figure.I. 8 : Schéma récapitulatif des voies de conversion thermochimique du bois (syngas : gaz synthétique) [31].	38
Figure.I. 9: Schéma du mécanisme réactionnel de la liquéfaction de la biomasse entre 300°C et 450°C [35].	43
Figure.I. 10. Schéma représentant la relation entre la pyrolyse, la combustion et la gazéification [38],[39].	44
Figure.I. 11. Schéma général décrivant les différentes phases de la pyrolyse de la biomasse [59].	47
Figure.II. 1. Conversion x and its derivative (dx/dt) curves of <i>ficus nitida</i> wood at heating rate 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹ .	79
Figure.II. 2: Characteristic of temperature of pseudo-components of ficus wood using second derivative method.	80

Figure.II. 3: Linear plots for determining activation energy of hemicellulose calculated by FR (a), FWO (b) and VYA (c); (d) the dependence of activation energy with the degree of conversion	82
Figure.II. 4: Linear plots for determining activation energy of cellulose calculated by FR (a), FWO (b) and VYA (c); (d) the dependence of activation energy with the degree of conversion	83
Figure.II. 5: Linear plots for determining activation energy of lignin calculated by FR (a), FWO (b) and VYA (c); (d) the dependence of activation energy with the degree of conversion.	84
Figure.II. 6 : Master plots of theoretical $g(x)/g(0.5)$ and experimental master plots for the decomposition of Hemicellulose at a heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹	85
Figure.II. 7: Master plots of theoretical $g(x)/g(0.5)$ and experimental master plots for the decomposition of Cellulose at a heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹	85
Figure.II. 8: Master plots of theoretical $g(x)/g(0.5)$ and experimental master plots for the decomposition of Lignin at a heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹	86
Figure.II. 9: Pre-exponential factor at different conversion degree for three pseudo-components of ficus wood: (a)-Hemicellulose, (b)-Cellulose, and (c)-Lignin.....	87
Figure.II. 10: Isokinetic relationships between ln A and E for three pseudo-components of ficus wood at four heating rates: (a)-Hemicellulose, (b)-Cellulose and (c)-Lignin.....	89
Figure.II. 11: (a) ΔH , (b) ΔG and (c) ΔS at different conversion degree; (d) ΔH , ΔG and ΔS at heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹ for hemicellulose.	90
Figure.II. 12: (a) ΔH , (b) ΔG and (c) ΔS at different conversion degree; (d) ΔH , ΔG and ΔS at heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹ for Cellulose.	91
Figure.II. 13: (a) ΔH , (b) ΔG and (c) ΔS at different conversion degree; (d) ΔH , ΔG and ΔS at heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹ for Lignin.....	92
Figure.III. 1: FTIR spectra of ficus wood.	110
Figure.III. 2: TGA/DTG of ficus wood.....	111
Figure.III. 3: The effect of pyrolysis temperature and heating rate on the products yields. .	112
Figure.III. 4: Effect of nitrogen flow rate on product yields at a heating rate of 100 °C.min ⁻¹ and pyrolysis temperature of 500 °C.....	114
Figure.III. 5: FTIR spectrum of bio-oil from <i>Ficus nitida</i> wood obtained at 500°C for 100°C/min and 100 cm ³ /min of N ₂	117
Figure.III. 6: 1H-NMR spectrum of bio-oil from Ficus wood obtained at 500°C for 100°C/min and 100 cm ³ /min of N ₂	118

Figure.III. 7: GC/MS spectrum of bio-oil from Ficus wood obtained at 500°C for 100°C/min and 100 cm ³ /min of N ₂	120
Figure.III. 8: TGA/DTG curve of the bio-oil produced by intermediate pyrolysis of ficus wood.	122
Figure.III. 9: FTIR spectrum of bio-char from Ficus wood obtained at 500°C for 10°C/min and 100 cm ³ /min of N ₂	125
Figure.III. 10: SEM micrograph of a) the ficus wood and b) the bio-char obtained at 500°C for 10°C/min and 100 cm ³ /min of N ₂	126

Listes des tableaux

Tableau. I. 1 : Quelques paramètres influençant la liquéfaction du bois [34].....	42
Tableau. I. 2. Produits majoritaires obtenus par pyrolyse de la biomasse à pression atmosphérique selon Bridgwater [40].	45
Tableau. I. 3. : Classification des procédés de pyrolyse [41],[42].	45
Tableau. I. 4. Comparaison de la bio-huile obtenue par pyrolyse rapide et intermédiaire avec le diesel et le biodiesel [71].	50
Tableau.I. 5. Comparaison des propriétés du bio-char à différentes catégories de pyrolyse et du carbone activé [71].	53
Table. II. 1: Proximate and elemental analyses of <i>ficus nitida</i> wood.....	73
Table.II. 2: Set of reaction models applied to describe the reaction kinetics in heterogeneous solid-state systems.....	75
Table.II. 3: Characteristic temperatures of the three pseudo-components of ficus wood.....	80
Table.II. 4: Average value of the activation energy obtained by isoconversional methods for each component of <i>ficus nitida</i> wood.....	83
Table.II. 5: Values of the kinetic compensation effects parameters obtained for each component of <i>ficus nitida</i> wood at the heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min ⁻¹	89
Table.III. 1: Proximate, ultimate, biochemical analyses, and HHV of <i>ficus nitida</i> wood.	109
Table.III. 2: Proximate and ultimate analyses and physical characteristics of bio-oil.....	116
Table.III. 3: The amount of hydrogen types of the bio-oil.....	119
Table.III. 4: Chemical constituents of bio-oil identified by GC-MS.	121
Table.III. 5: Boiling-point distribution of the bio-oil obtained by TGA.....	123
Table.III. 6: Proximate and ultimate analyses and physical characteristics of bio-char.	124

Liste des abréviations

$^1\text{H RMN}$: Résonance Magnétique Nucléaire du Proton
A	: pre-exponential factor
AIE	: Agence Internationale de l'énergie.
BET	: Brunauer, Emmett et Teller.
BP	: Billions of People.
bpj	: baril par jour
CDC	: Caisse des dépôts et consignation
CDG	: Caisse de dépôts et de gestion
COP	: Conférences des parties
COV	: Composés Organiques Volatils
CPG-MS	: Couplage Chromatographie Gazeuse-Spectrométrie de Masse.
D2	: Diffusion
D4	: Ginstling-Brounshtein
DTG	: Dérivée par rapport au Temps
Ea	: Energie d'activation apparente
EnR	: Energie renouvelable
Eqs	: Equation
f(x)	: Réaction model
F3	:Third-order
FCR	: Futaie à courte révolution
FMF	: Fonds Maroc Forêts
FNW	: <i>Ficus nitida</i> wood
FR	: Friedman
FTIR	: Infrarouge à Transformée de Fourier
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa
g(α)	: Integral form of the conversion
GES	: gaz à effet de serre
h	: Plank constant
HAP	: Hydrocarbure Aromatique Polycycliques
HHV	: Higher heating value
K (T)	: Température -dépendent constant

KAS	: Kissinger, Akahira et Sunose.
KB	: Boltzmann constant
LPCMA	: Laboratoire des Procédés Chimiques et Matériaux Appliqués
NF B 50-003	: Normes – Afnor, norme française établie pour définir la nomenclature du bois
OPEP	: Organisation des pays Exportateurs de Pétrole
R	: Gas constant
SEM	: Scanning Electron Microscopy
SFCDG	: Société Forestière de la Caisse des Dépôts et Gestion
T	: Température
TCR	: Taillis à courte rotation
TGA	: Analyse Thermogravimétrique
T_m	: Peak temperature of the DTG curve.
TTCR	: Taillis à très courte rotation
VYA	: Vyazovkin
x;	: The conversion
β	: Vitesse de chauffer

Résumé

Ces dernières années, l'arbre *ficus nitida* a connu une grande diffusion au Maroc, dans les zones vertes, dans les boulevards, dans les fleuves et les jardins publics ... etc. Il peut être cultivé dans des conditions difficiles où il y a peu d'eau et d'effort. Cet arbre peut être utilisé pour les considérations environnementales et comme une culture énergétique dédiée. Cependant, son exploitation dans le monde et au Maroc en particulier, est encore très mal organisée. Dans ce sens, les recherches sur la valorisation de la biomasse ligneuse sont nombreuses et ne cessent de croître, afin d'optimiser son exploitation et celle de ses déchets.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur la valorisation thermochimique du bois de *ficus nitida* par pyrolyse intermédiaire. L'objectif est d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la production de bio-huile, et de contribuer à la compréhension des mécanismes de pyrolyse intermédiaire. Pour cela, nous avons préalablement mené une étude cinétique et thermodynamique à l'échelle d'un analyseur thermogravimétrique avant de s'intéresser au comportement global du réacteur à lit fixe.

A l'échelle d'analyseur thermogravimétrique, nous avons caractérisé expérimentalement le comportement thermique du bois de *ficus*. Cette étude nous a menés de déterminer les paramètres des lois cinétiques de la dégradation thermique du bois de *ficus*, d'identifier les mécanismes réactionnels associées et de déterminer les paramètres thermodynamiques.

A l'échelle du lit fixe, la production de bio-huile et du biochar a été effectuée à partir du bois de *ficus*. Une étude paramétrique a évalué l'influence de la température, de la vitesse de chauffe et du débit du flux de gaz sur le rendement des produits. Cette étude a permis d'identifier des conditions opératoires favorables à la production de bio-huile et de caractériser la bio-huile et du biochar obtenus à ces conditions optimales.

Mots clés : Pyrolyse intermédiaire ; Analyse thermogravimétrique ; Bois de *ficus nitida* ; Paramètres cinétiques ; Paramètres thermodynamique ; Bio-huile ; Biochar ; Caractérisation.

Table des matières

Introduction générale	15
Références :	21
Chapitre I : Contexte et enjeux.....	22
I.1 Introduction.....	23
I.2 Présentation du matériau bois.....	23
I.2.1 Définition et potentiel.....	23
I.2.2 Composition chimique du bois.....	24
I.2.2.1 La cellulose	26
I.2.2.2 Les Hémicelluloses:	27
I.2.2.3 Les lignines:	28
I.2.3 Le bois : une source d'énergie renouvelable.....	29
I.2.3.1 Les utilisations domestiques du bois.....	30
I.2.3.2 Les utilisations industrielles.....	30
I.2.3.3 Les cultures énergétiques dédiées.....	31
I.2.3.3.1 Taillis à Très Courte Rotation (TTCR)-Cultures très intensives d'arbres.	32
I.2.3.3.2 Taillis à Courte Rotation (TCR)-Cultures intensives d'arbres.....	33
I.2.3.4 Les plantations d'eucalyptus TCR au Maroc.....	36
I.3 Valorisation de la biomasse par voie thermochimique.....	37
I.3.1 Matériels et méthodes.....	38
I.3.2 Réactions mises en jeu.....	39
I.3.2.1 Combustion.....	39
I.3.2.2 Gazéification.....	40
I.3.2.3 Liquéfaction.....	41
I.3.2.4 Pyrolyse du bois.....	43
I.3.2.4.1 Généralités.....	43
I.3.2.4.2 Mécanismes mis en jeu lors de la pyrolyse.....	47
I.3.2.4.3 Produits de pyrolyse intermédiaire.....	49
I.3.2.4.3.1 Bio-huile.....	49
I.3.2.4.3.2 Bio-char.....	51
I.3.2.4.3.3 Bio-gaz.....	53

I.3.2.5	Facteurs influençant la pyrolyse.	54
I.3.2.5.1	La température de pyrolyse.	54
I.3.2.5.2	La vitesse de chauffe.	55
I.3.2.5.3	La taille des particules.	57
I.3.2.5.4	Le débit du gaz vecteur.	57
Conclusion :	58
Références:	59
Chapitre II : Étude expérimentale de la pyrolyse du bois à l'échelle d'un analyseur		
thermogravimétrie	68
II.1	Abstract :	69
II.2	Introduction :	70
II.3	Experimental techniques.	73
II.3.1	Materials :	73
II.3.2	Pyrolysis Experiment.	74
II.3.3	Kinetic theory.	74
II.3.3.1	Determination of activation energy.	76
II.3.3.1.1	Differential isoconversional method of Friedman.	76
II.3.3.1.2	Integral isoconversional method of Flynn–Wall–Ozawa method (FWO). 76	
II.3.3.1.3	Integral isoconversional method of Vyazovkin (VYA).	76
II.3.3.1.4	Prediction of reaction model using master plots method.	76
II.3.4	Determination of pre-exponential factor and thermodynamic parameter.	77
II.4	Results and discussion.	78
II.4.1	Characterization of raw material.	78
II.4.2	Thermal degradation process.	78
II.4.3	Determination of activation energy.	80
II.4.4	Reaction mechanisms by master-plots.	84
II.4.5	Estimation of pre-exponential factor and thermodynamic parameter.	87
Conclusions:	95
References	96
Chapitre III : Étude expérimentale de la pyrolyse du bois en lit fixe		
III.1	Abstract :	102
III.2	Introduction :	103

III.3	Experimental study.....	105
III.3.1	Raw material	105
III.3.2	Experimental procedure.	106
III.3.3	Characterization.	107
III.3.3.1	Proximate analysis.	107
III.3.3.2	Ultimate analysis.....	107
III.3.3.3	High heating value (HHV).....	107
III.3.3.4	Thermal analysis.	107
III.3.3.5	FT-IR analysis.....	107
III.3.3.6	¹ H NMR analysis.....	108
III.3.3.7	GC-MS analysis.	108
III.3.3.8	SEM analysis.	108
III.3.3.9	BET analysis.	108
III.4	Results and discussion.....	108
III.4.1	Characterization of Ficus Wood.....	108
III.4.2	Effect of pyrolysis parameters on the product distribution.	111
III.4.2.1	Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product distribution. 111	
III.4.2.2	Effect of gas flow rate on the product distribution.	114
III.4.3	Characterization of bio-oil.	115
III.4.3.1	Physicochemical characteristics.....	115
III.4.3.2	Chemical composition.	116
III.4.3.3	Thermal behavior.	122
III.4.4	Characterization of bio-char.....	123
III.4.4.1	Chemical characteristics.	123
III.4.4.2	Surface area analysis BET.	125
III.4.4.3	Surface morphology SEM.....	126
	Conclusion:	127
	References:	128
	Conclusion générale :	132

Introduction générale

Contexte énergétique et enjeux :

Pourquoi la consommation d'énergie augmente dans le monde ?

Depuis longtemps, l'énergie a joué, sous ses différentes formes, un rôle essentiel pour satisfaire tous les besoins humains et assurer le développement et la prospérité de l'humanité. L'énergie constitue un vrai enjeu vital mondial, vu que la demande énergétique ne cesse de croître à cause, en autres, de la hausse de la population mondiale et la croissance économique, surtout dans les pays en développement. Selon l'Organisation des Nations Unies (ONU), la population mondiale devrait atteindre 9,8 milliards en 2050 [1]. Ce facteur démographique contribue à la hausse de la demande énergétique mondiale (figure 1) qui devrait augmenter de l'ordre de 30% en 2040, selon les prévisions de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) [2].

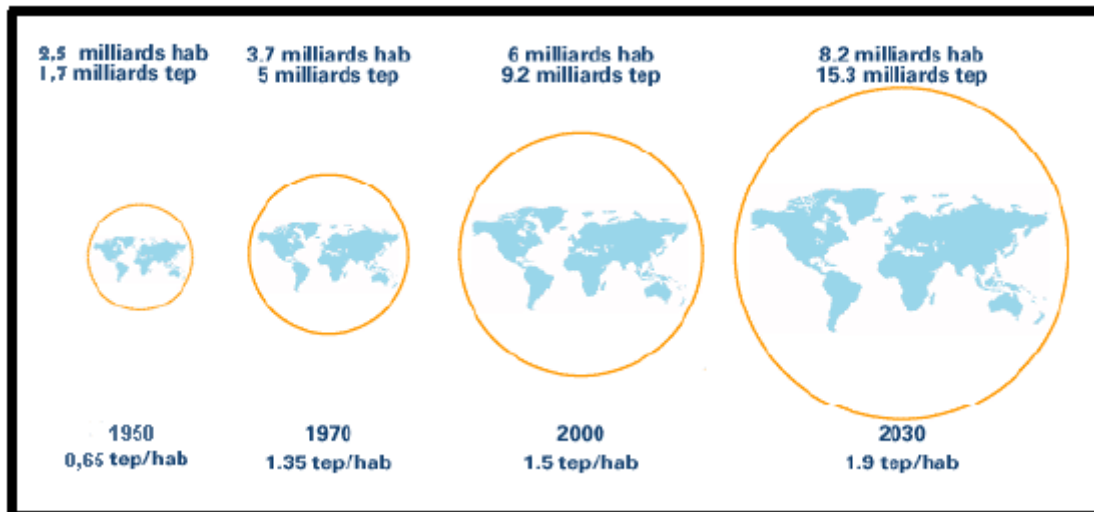


Figure. 1 : Evolution de la demande énergétique (exprimée en tonnes équivalent pétrole) et la croissance de la population mondiale (exprimée par habitants) entre 1950 et 2030 [3].

Quelle est la part des énergies fossiles dans la demande énergétique mondiale ?

Malgré l'augmentation de la demande mondiale en énergies renouvelables, les combustibles fossiles traditionnels, comme le pétrole, le gaz et le charbon, sont toujours omniprésents et continuent d'occuper une place majoritaire dans les sources d'énergie (figure 2). Ils représentent plus de 80 % de l'approvisionnement mondial en énergie primaire en 2015 [4]. Le pétrole reste toujours la source d'énergie la plus consommée, notamment dans le secteur du transport.

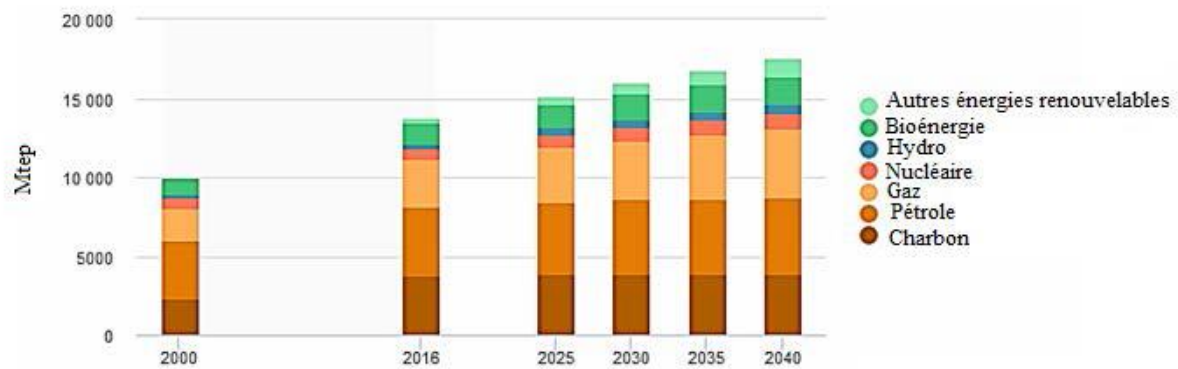


Figure. 2 : Demande en énergie primaire (exprimée en Mtep) entre 2000 et 2040 [5].

Quels sont les problèmes des ressources fossiles ?

Ce type de ressources n'est pas inépuisable. D'autre part, les énergies fossiles sont inégalement réparties et inégalement consommées dans le monde, comme le montre la figure 3. La production et le coût de ces combustibles, notamment le pétrole, qui sont toujours en fluctuation, rendent légitime les interrogations sur l'avenir de la demande énergétique mondiale.

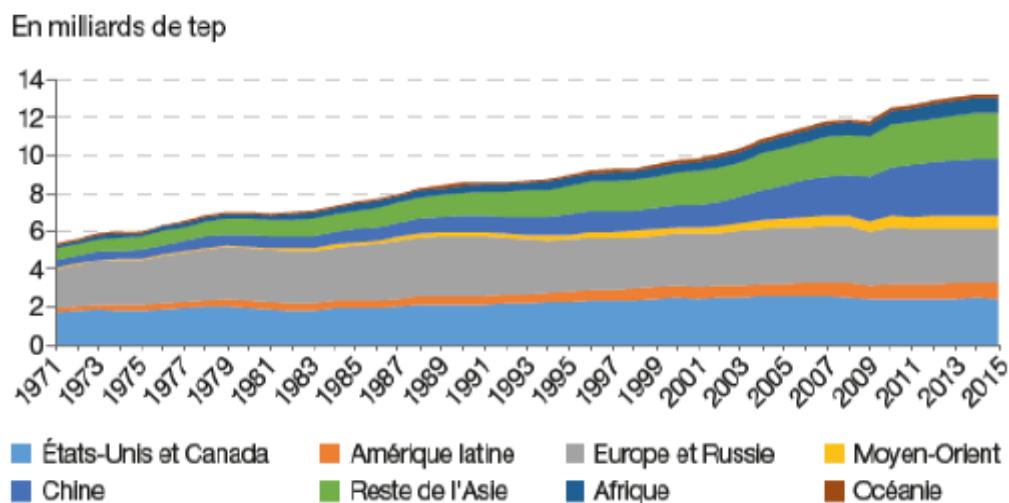


Figure. 3: Répartition de la consommation mondiale d'énergie primaire par zone géographique [4].

Les émissions de dioxyde de carbone, le gaz à effet serre (GES) le plus problématique, provoquée par la combustion, sont passées de 15 458 Mt en 1973 à 32 294 Mt en 2015 (figure 4) [6].

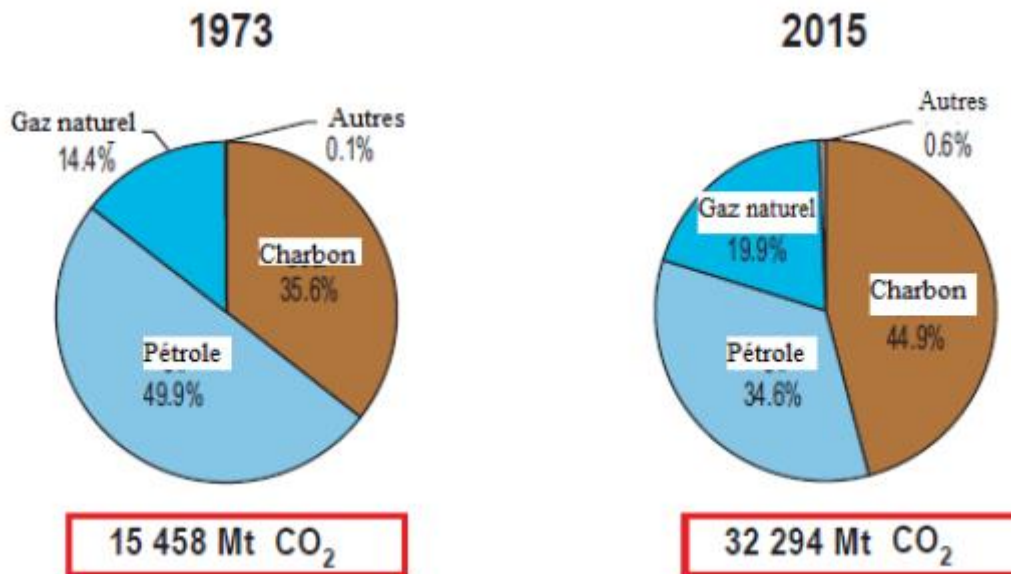


Figure. 4 Évolution des émissions de CO₂ (en million de tonnes, Mt) dues à la combustion de différents types d'énergie entre 1973 et 2015 [6].

La concentration de CO₂ dans l'atmosphère a considérablement augmentée avec une croissance moyenne de 2 ppm / an au cours des dix dernières années [7]. Des augmentations significatives sont également remarquées pour les émissions de méthane (CH₄) et d'oxyde nitreux (N₂O). Cette augmentation est considérée comme l'un des principaux facteurs du réchauffement climatique.

Quelles sont les solutions alternatives ?

Pour assurer les besoins énergétiques d'une population en croissance, il faut produire une énergie renouvelable, propre, durable et facilement accessible par toutes les populations. Plusieurs sommets internationaux (Kyoto 1997, Copenhague 2009, Rio 2012, Paris 2015 et récemment la COP21 de Paris, de Marrakech COP22 et celle de Bonn COP23, ...) ont proposé des politiques énergétiques pour rationaliser la demande, encourager l'utilisation des énergies renouvelables et surtout prendre les mesures nécessaires pour contrôler et diminuer les émissions des GES. Lors du sommet international à Paris en décembre 2015 (COP 21 [8]), la communauté mondiale a élaboré le premier accord international sur le climat qui implique tous

les pays, développés et en développement. C'est dans ce contexte que l'exploitation des énergies renouvelables et notamment celle des bio-ressources comme la biomasse, telle la filière biomasse-énergie, présente un fort intérêt.

Quels sont les avantages de la filière biomasse ?

Jusqu'à la fin du XVIIème siècle, le bois était la première source d'énergie utilisée par l'homme. La filière biomasse représente aujourd'hui une voie très prometteuse, qui apparaît comme une solution durable et positive, du moins sur certains points. Elle est définie comme étant l'ensemble des processus de production permettant de convertir la matière brute en produit fini facilement valorisable [9]. En plus de son utilisation industrielle, la biomasse peut servir pour produire de la chaleur et/ou de l'électricité, des biocombustibles (bio-char, biogaz, bio-huile), des biomatériaux et des composés biosourcés en exploitant les gisements de biomasse lignocellulosique. L'évolution de l'utilisation énergétique au Maroc de la biomasse à grande échelle, présente le potentiel pour les secteurs de l'agriculture, de la sylviculture, des déchets, des eaux usées et les algues.

Le potentiel énergétique technique au Maroc s'élève à environ 13,4 Millions de MWh par an (énergie primaire), dont 6,6 Millions MWh par an issus du secteur agricole, 3,5 Millions MWh issus du secteur forestier, 3,1 Millions MWh par an issus du secteur des déchets et 0,2 Millions MWh par an issu du secteur des eaux usées.

Cette filière présente plusieurs intérêts : un premier intérêt économique dans le contexte de la hausse durable du prix des énergies fossiles ; un deuxième intérêt social car cela permet de valoriser les ressources locales qui peuvent potentiellement créer de l'emploi, notamment au Maroc et un dernier intérêt écologique car l'utilisation de l'énergie-biomasse permet de réduire les émissions des GES et de respecter ainsi les engagements Marocains en termes de qualité d'air. En effet, la biomasse constitue une ressource renouvelable et abondante à faible coût de carbone. Elle fonctionne comme une sorte de stock naturel de CO₂ comme le montre la figure 5. Le CO₂ émis par la combustion de biomasse sera réabsorbé par la végétation durant la photosynthèse. Le cycle de carbone peut donc être qualifié de quasi-neutre (aux opérations de transformation et transport).

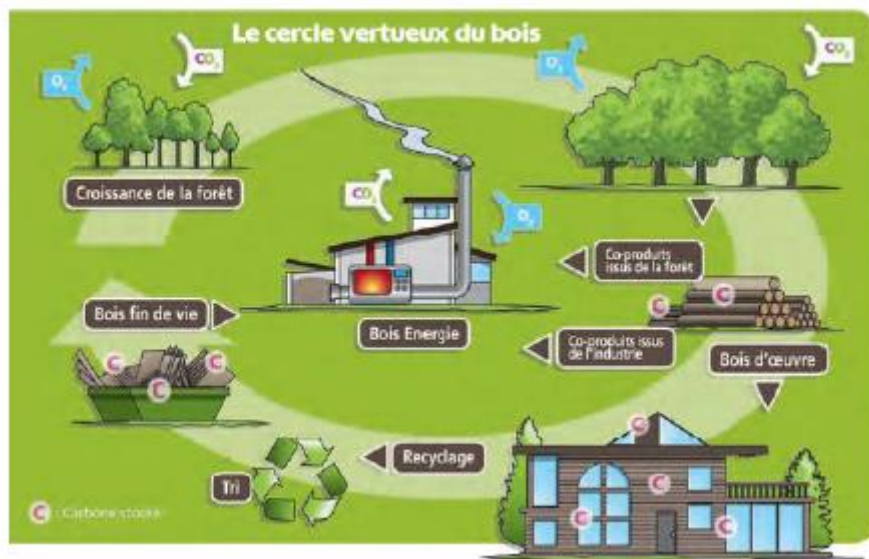


Figure. 5: Cycle du Carbone [10].

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse, ont porté sur l'étude de la valorisation du bois de l'arbre *figus nitida* par le procédé de la pyrolyse pour la production et la caractérisation du bio-char, de la bio-huile et des gaz. Dans cette recherche particulière, nous nous sommes intéressés à la pyrolyse du bois de l'arbre figus puisque cet arbre fait partie des cultures dédiées à la production de la biomasse. Les plantations de l'arbre figus au Maroc ont commencé depuis plusieurs années dans les jardins des maisons, la route, dans des terres arides et semi arides. L'arbre *figus nitida* pousse relativement bien dans les zones arides, sur les sols dégradés qui sont marginalement adaptés à l'agriculture. Les racines de l'arbre pénètrent profondément dans le sol pour y chercher l'eau. Quant aux racines superficielles, elles contribuent à lier le sol et à réduire l'érosion. L'arbre *figus nitida* pourrait devenir une culture à haut rendement, productive sur des sols dégradés et salins dans les zones sujettes à de faibles précipitations. La **culture pleine d'avenir** de cette variété d'arbres au Maroc peut contribuer au paysage forestier national comme l'Eucalyptus.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont présentés en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la composition du bois, leurs utilisations, les différentes méthodes d'extraction de produits valorisables, les procédés de pyrolyse, l'influence des principaux paramètres opératoires influençant la formation des produits de pyrolyse, l'utilisation du bio-char et de la bio-huile. En outre, ce chapitre, évoque également les différentes approches utilisées dans la littérature pour modéliser la dégradation

thermochimique de la biomasse lignocellulosique. La description et la validation des modèles cinétiques de décomposition de ces échantillons.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de la décomposition thermique du bois de ficus au moyen d'analyse thermogravimétrique, pour différentes vitesses de chauffage. Dans ce chapitre, nous avons traité la cinétique thermique à l'état solide, les bases fondamentales et les modèles cinétiques permettant d'atteindre le mécanisme réactionnel de la réaction. Les énergies d'activation de chaque processus isolé de la pyrolyse du bois ficus (l'hémicellulose, la cellulose et la lignine) ont été estimées en utilisant les méthodes isoconversionnelles de Friedman, de Flynn-Wall-Ozawa et de Vyazovkin. Les mécanismes cinétiques des trois processus de pyrolyse du bois de ficus ont été estimés par la méthode de Master Plots (courbes maitresses). Les paramètres thermodynamiques ont également été déterminés et discutés sur la base de données des courbes cinétiques.

Le troisième chapitre III traite la pyrolyse intermédiaire du bois du ficus dans un réacteur à lit fixe. Pour cela, nous avons étudié l'effet de la température, de la vitesse de chauffe et du débit du flux de gaz sur le rendement des produits de pyrolyse afin de déterminer les conditions expérimentales optimales de pyrolyse. Puis, une série des analyses a été utilisée afin de caractériser les produits de la pyrolyse (la bio-huile et du bio-char) obtenus aux conditions optimales.

Références :

- [1] “Nations Unies,” *Tiers. Monde.*, vol. 1, no. 4, pp. 544–547, 1960, doi: 10.3406/tiers.1960.1240.
- [2] “World Energy Outlook 2016 – Analysis - IEA.” <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2016> (accessed Jun. 01, 2022).
- [3] “Empreinte écologique mondiale — Astronoo.” <http://www.astronoo.com/fr/articles/empreinte-ecologique.html> (accessed Jun. 01, 2022).
- [4] Service de la donnée et des études statistiques SDES, “Chiffres clés de l’énergie 2018,” 2018.: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>.
- [5] “Energy Access Outlook 2017,” *Energy Access Outlook 2017*, Oct. 2017, doi: 10.1787/9789264285569-EN.
- [6] International Energy Agency, “Key World Energy Statistic 2017,” p. 95, 2017., <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>.
- [7] I. E. Agency, “CO2 Emissions from Fuel Combustion 2017 - Highlights,” *Libr. Technol. Rep.*, vol. 53, no. 3, pp. 28–30, 2017, [Online]. Available: www.iea.org.
- [8] “cop - La COP21 sur le climat (définition, enjeu, résumé). L’accord de Paris | Agence Parisienne du Climat.” <https://www.apc-paris.com/cop-21> (accessed Jun. 01, 2022).
- [9] J. F. BONTOUX, “La filière bois-énergie,” vol. N° 53 JANV, 2009.
- [10] Chiffres clés du bois-énergie en France, “Le bois , la première des énergies renouvelables,” 2013.

Chapitre I : Contexte et enjeux

1.1 Introduction.

Ce chapitre fait une revue des données bibliographiques liées au bois ainsi qu'à leur valorisation énergétique par voie thermochimique. Il vise à proposer une aide décisionnelle afin d'élaborer un procédé de valorisation de bois en biocombustible, répondant à la fois aux exigences environnementales et au marché économique actuel. Pour ce faire, la première partie est consacrée à la présentation du matériau bois. Ensuite, un aperçu de la littérature sur chaque procédé thermochimique est présenté avec une focalisation particulière sur leur application au bois. Il en ressort que la pyrolyse est un procédé actuellement exploités à l'échelle industrielle. En tenant compte de l'ensemble des avantages et des inconvénients de chaque procédé thermochimique appliqué aux bois, notre choix s'est porté sur la pyrolyse intermédiaire pour la valorisation de bois traités en biocombustible.

1.2 Présentation du matériau bois.

1.2.1 Définition et potentiel.

Le bois est un matériau naturel végétal, polyvalent, renouvelable et écologique, qui ne se trouve que sur la plus grande partie du tronc des plantes ligneuses. Une norme française a été établie pour définir la nomenclature du bois. Il s'agit de la norme NF B 50-003, selon laquelle le bois est « **un ensemble de tissus résistants secondaires qui forment les troncs, branches et racines des plantes ligneuses. Issu du fonctionnement du cambium périphérique, il est situé entre celui-ci et la moelle** ».

Le bois est un matériau principalement formé de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et en faible quantité d'azote. Sa composition chimique peut se considérer à deux niveaux : les principaux constituants et la composition élémentaire. Il est principalement composé de trois constituants qui sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, et dans une moindre mesure les extractibles et les éléments inorganiques. Longtemps exploitée pour la production d'énergie sous forme de chaleur, son utilisation actuelle est principalement portée sur la construction, le papier, la production de produits chimiques [1],[2] et de composites biosourcés à haute valeur ajoutée [3], [4] C'est un matériau apprécié pour ses propriétés mécaniques, pour son pouvoir calorifique et une matière première pour l'industrie chimique, que l'on tire principalement du tronc des arbres et des bambous. Aucun autre matériau naturel n'est aussi polyvalent que le

bois. Ses utilisations sont multiples: matériau de construction et matière première pour les maisons et les meubles, fournisseur de fibres pour la fabrication du papier et du carton ou encore source d'énergie renouvelable [5]. Rien d'étonnant donc à ce que l'homme l'utilise depuis toujours. Aujourd'hui encore, à l'ère des matériaux high-tech, le bois reste l'une des principales matières premières. A l'échelle mondiale, la quantité de bois exploité dépasse celle de l'acier, de l'aluminium ou du béton.

Le bois se démarque par sa polyvalence et ses propriétés écologiques. Dans la mesure où le volume d'arbres abattus ne dépasse pas celui des nouveaux arbres plantés, le bois est une matière première renouvelable dont l'exploitation est en principe illimitée [6]. La possibilité de réutiliser le bois plusieurs fois est un autre point positif. Par exemple, les anciennes poutres de charpente peuvent être transformées d'abord en panneaux de fibres et plus tard la combustion servira à produire de l'énergie. Cette utilisation en cascade n'en est toutefois qu'à ses débuts. Par exemple, la majeure partie du bois des arbres feuillus est directement destinée à la production d'énergie sans avoir servi au préalable de matériau de construction.

1.2.2 Composition chimique du bois.

Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former les principaux composants organiques du bois: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine [7]. Des constituants minoritaires tels que les composés extractibles (entre 2 et 20% m/m) et les matières minérales (entre 0,1 et 2 % m/m pour les bois, et jusqu'à plus de 20 % m/m pour certains résidus agricoles) sont aussi présents [7]. Les constituants du bois sont interconnectés l'un à l'autre grâce à de nombreuses liaisons covalentes et non-covalentes, donnant lieu à une structure très complexe (Figure.I.1). [8]. La composition chimique du bois dépend de plusieurs facteurs comme l'espèce végétale, les conditions de croissance, l'âge etc. [7],[8].

En effet, la lignine réalise le lien entre les fibres de bois tandis que les hémicelluloses permettent de lier la lignine à la cellulose. Le carbone est l'atome présent en plus grand nombre, avec une quantité pouvant varier entre 32 et 64 % selon le type de bois [9]. L'oxygène vient ensuite avec une teneur pouvant varier entre 27 et 53 %. L'hydrogène se retrouve en plus faible quantité, de l'ordre de 2 à 6 % [9], [10]. Enfin, la quantité d'azote dans le bois est généralement inférieure à 1 % et peut se retrouver souvent sous forme de traces.

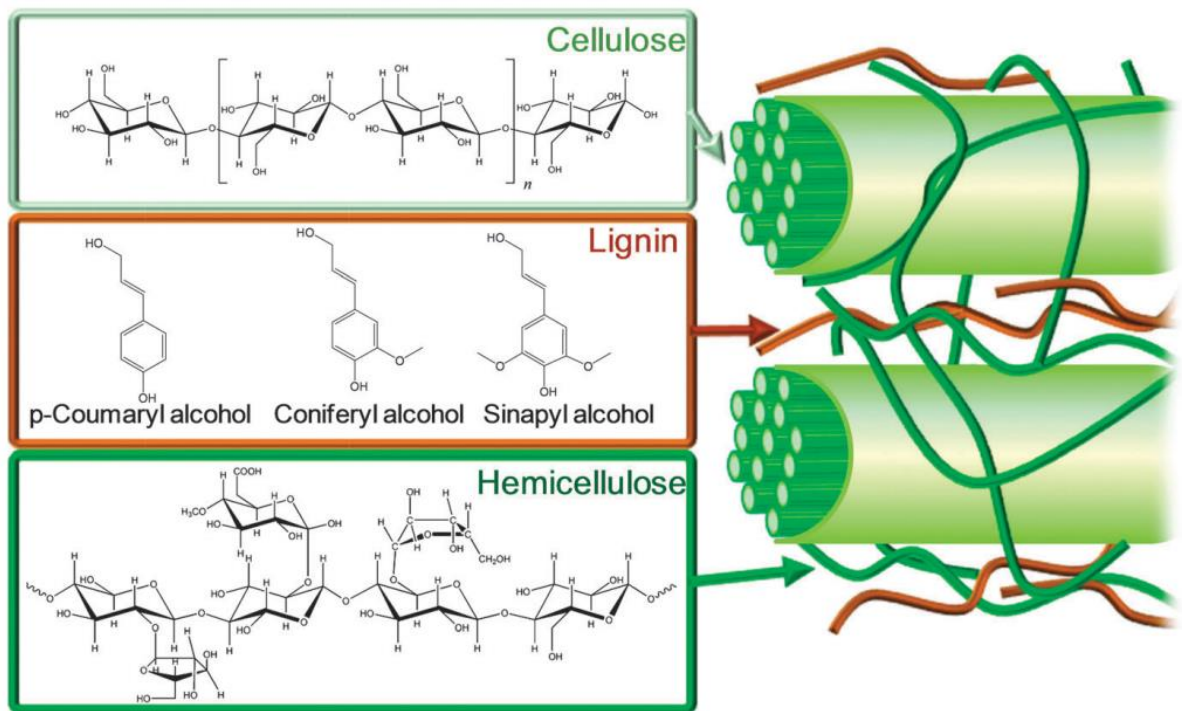


Figure.I. 1: Paroi cellulaire du bois, reproduit à partir de la publication de David Martin Alonso [11].

On distingue dans le bois trois catégories de constituants : les extraits, les composés des parois des cellules du bois (bois vivant) et les cendres.

Les extraits présents en quantité variables de 4 à 15 % sont des produits issus de la cellule vivante ou morte à savoir : terpènes, résines, acides gras, tannins et pigments.

- Les composés des parois de cellules du bois (masse du bois) sont principalement la lignine et l'holocellulose (fraction totale en carbohydrate : cellulose et hémicelluloses).
- Le taux de lignine varie de 18 à 25 % pour les feuillus et 25 à 35 % pour les résineux par rapport au bois total, en fonction des essences et le taux d'holocellulose de 40 à 60 %.

- Les cendres pour la plupart des bois, représentent de l'ordre de 1 % de la masse totale. Ce sont principalement des oxydes de Ca, K, Na, Mg, Si, Fe, P pouvant avoir un rôle catalytique dans les réactions de gazéification.

Nous pouvons donc dire schématiquement que le bois est composé de trois polymères principaux : la lignine, les hémicelluloses et la cellulose.

1.2.2.1 La cellulose

La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose (entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux et en particulier de la paroi de leurs cellules. Ce polyholoside à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$, est caractérisé par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motif glucopyranose (Figure.I.2)

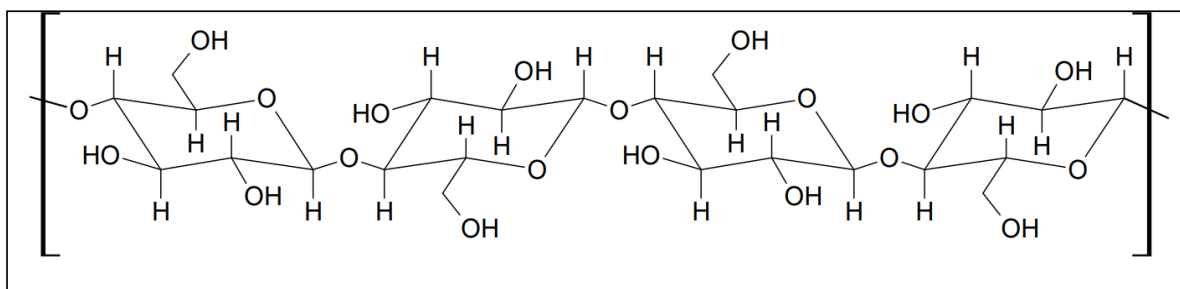


Figure.I. 2: schéma de la cellulose.

Les molécules de cellulose sont complètement linéaires et présentent une forte tendance à former des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires [12]. Les chaînes de cellulose sont regroupées pour former des microfibrilles, dans lesquelles les régions hautement organisées (cristallines) sont alternées avec d'autres moins organisées (amorphes) [13],[12]. Le degré de cristallinité (fraction massique de cellulose cristalline de l'échantillon), qui peut se traduire par l'état d'organisation du polymère, est d'environ 70% pour la cellulose. Les microfibrilles sont regroupées pour former des fibrilles qui sont à leur tour couverts par les hémicelluloses et la lignine, formant enfin les fibres de cellulose [14] (Figure.I. 3). Grâce à sa structure fibreuse et de fortes liaisons hydrogène, la cellulose a une forte résistance à la traction et est insoluble dans la plupart des solvants.

Extraite majoritairement du bois en raison de sa disponibilité, de sa facilité d'extraction et de son caractère renouvelable, la cellulose est le polymère naturel le plus exploité dans

l'industrie, notamment à travers le papier. Ses remarquables propriétés physiques, sa chimie de surface et ses excellentes propriétés biologiques (une toxicité très faible) en font, aujourd'hui, une des voies de renouveau dans l'industrie papetière. Elle émerge d'autant plus sur le marché, qu'elle présente l'avantage d'être biodégradable contrairement à la majorité des plastiques. Il est également possible de l'obtenir via d'autres ressources, comme à partir d'algues, ou encore de bactéries.

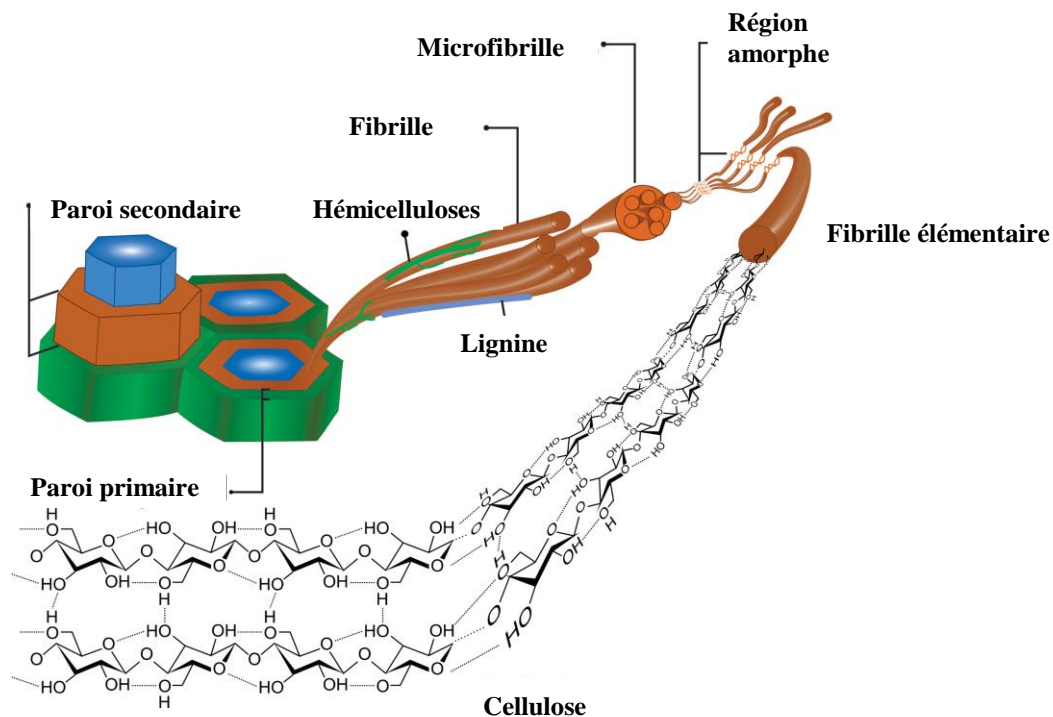


Figure.I. 3: Structure supramoléculaire de la cellulose. [14].

1.2.2.2 Les Hémicelluloses:

Les hémicelluloses (Figure. I. 4) sont des hétéropolysaccharides non cristallins ramifiés composés de plusieurs types de sucres à cinq carbones (e.i. les pentoses), ou de six carbones (e.i. les hexoses), ainsi que de polyuronides (condensation d'acide uronique et d'oses). En plus du glucose, les sucres les plus couramment retrouvés dans les hémicelluloses sont le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose et l'arabinose [15]. Les variations de sa composition dépendent essentiellement de la plante dont elle provient et du milieu de celle-ci.

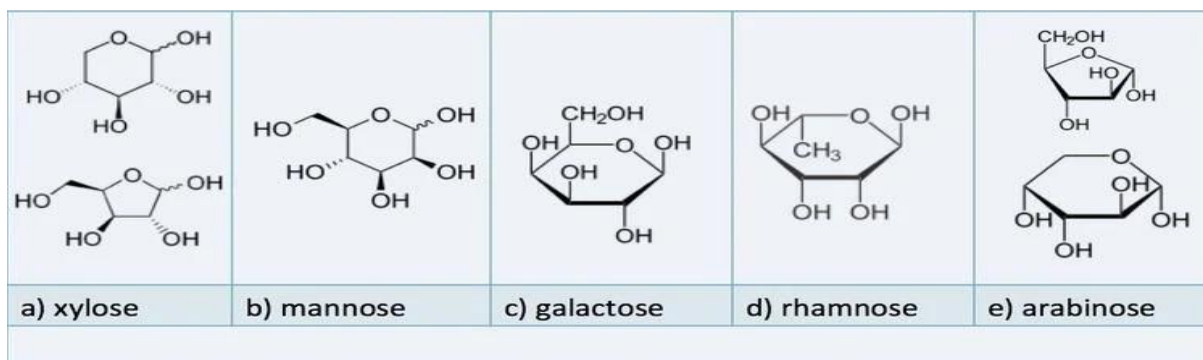


Figure.I. 4: Structures moléculaires des principaux sucres constituant l'hémicellulose.[15].

Ces hémicelluloses ont pour rôle de lier les filaments des fibres de cellulose entre elles en les enrobant, mais contrairement à la cellulose, elle est composée uniquement de zones amorphes et forme des chaînes plus courtes. Cette structure entraîne de faibles propriétés mécaniques, une moins grande stabilité thermique et chimique ce qui rend son hydrolyse plus facile à réaliser. De plus, la présence de groupement R-COOH (groupement carboxyle) participe à l'augmentation de sa solubilité en milieu alcalin. Malgré cela, l'hémicellulose, qui compose également les parois végétales, présente d'excellentes propriétés barrière aux gaz, notamment à l'oxygène. Ceci vient du fait que ce polymère est capable de former un réseau macromoléculaire dense [16]. Grâce à cela, l'application majeure envisagée pour ce polymère est son utilisation dans les plastiques d'emballages alimentaires biosourcés, où cette capacité barrière à l'oxygène est essentielle pour optimiser la conservation des aliments.

1.2.2.3 Les lignines:

Les lignines sont les deuxièmes biopolymères renouvelables les plus abondants sur terre après la cellulose et font partie des composants principaux du bois. À l'heure actuelle, il n'existe pas de définition unique concernant sa structure très complexe et d'une grande variabilité. Son unité de base est considérée comme étant le monolignol, un monomère de phénylpropène, dont le degré de substitution et l'arrangement dans l'espace dépendront des conditions de croissance ainsi que de la nature de la plante d'où sera extraite la lignine. Cette unité de base se décline en trois alcools différents : l'alcool coumarylique ou *p*-hydroxyphényl, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure.I. 5)

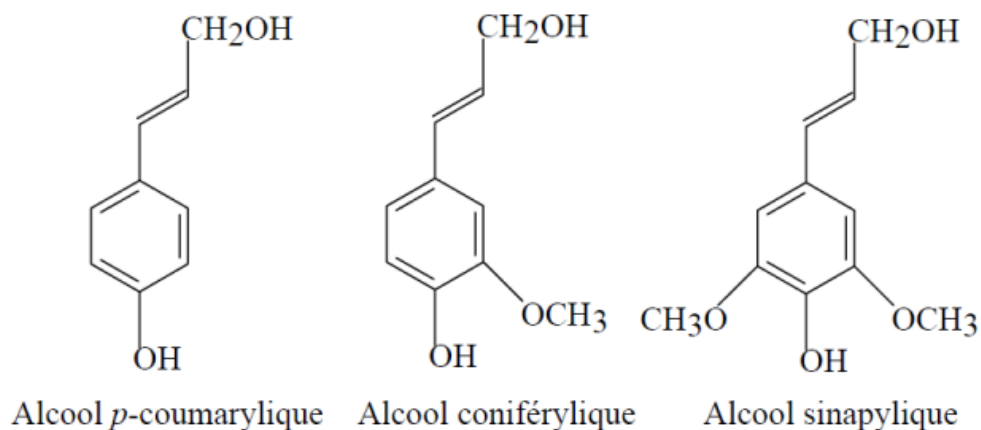


Figure.I. 5 : Molécules d'alcools de base des lignines [17].

De même, les propriétés chimiques et physiques des lignines vont varier en fonction du procédé d'extraction utilisé. Au sein du règne végétal, on la retrouve essentiellement dans les tissus rigides de la plante ainsi que dans ceux servant au transport de l'eau. En effet, elle possède un réseau tridimensionnel hydrophobe qui lui donne ce caractère imperméable et qui lui permet de lier les cellules fibreuses formées par la cellulose et les hémicelluloses en renforçant leurs liaisons. De par cette nature chimique complexe, la lignine est un matériau résistant à divers agents chimiques et à certaines dégradations biologiques (champignons, levures ...) [16]. Les recherches portent actuellement sur son utilisation comme source d'énergie et/ou de chauffage, car, étant majoritairement composée de phénol et pauvre en hydrogène (environ 6 %), la lignine offre un pouvoir calorifique important. La difficulté pour la dégrader donne également lieu à des recherches en vue de trouver des valorisations autres que ses utilisations actuelles comme le développement de colle à base de phénol, une conversion en molécule de vanilline, ou encore comme utilisation en tant qu'émulsifiant, colorant ou agent de dispersion.

1.2.3 Le bois : une source d'énergie renouvelable.

Le bois est sans doute la première source d'énergie maîtrisée par l'homme, puisque l'utilisation du feu remonte à la Préhistoire. Cette source d'énergie reste encore aujourd'hui très utilisée dans le monde, aussi bien pour des usages domestiques qu'industriels, renouvelable et abondante, cette ressource appartient à la biomasse dite « traditionnelle » et est très employée dans le monde.

Le bois n'est pas toujours mis en avant face aux autres énergies renouvelables. Si le solaire, l'éolien et l'hydraulique semblent plus valorisés, le bois reste pourtant l'une des premières sources d'énergie verte et renouvelable au monde. Au cœur de la transition

énergétique, la filière bois énergie est de plus en plus plébiscitée. Cette filière désigne son utilisation à des fins énergétiques : production de chaleur, d'électricité ou de biocarburants de 2^{ème} génération après transformation. Rappelons que le bois est par ailleurs employé dans d'autres secteurs :

I.2.3.1 Les utilisations domestiques du bois.

Le bois énergie peut s'employer sous diverses formes selon l'usage que l'on en fait.

- le charbon de bois est utilisé pour la cuisson des aliments. À masse égale, ce combustible possède un pouvoir calorifique deux fois supérieur à celui du bois sec ;
- le bois sec issu de résineux (épicéa, pin, sapin) ou de feuillus tendres (mélèze, saule, peuplier) alimente les fours à pain traditionnels. Ces bois brûlent vite et dégagent rapidement de la chaleur en quantité importante ; des bûches de feuillus durs (chêne, hêtre, frêne, charme, noyer, châtaignier) sont utilisées comme mode de chauffage dans des cheminées ouvertes ou fermées (inserts), des poêles ou des chaudières ;
- des plaquettes (branches déchiquetées) ou des granulés (sciure de bois compressée) sont de plus en plus proposées dans les grandes surfaces commerciales.

I.2.3.2 Les utilisations industrielles.

Le bois énergie trouve de nombreux usages dans le secteur industriel : cuisson de céramiques, tuiles ou briques, chauffage ou séchage de produits, production d'eau chaude ou de vapeur (par exemple pour le nettoyage à sec). Parfois, ce combustible sert aussi à la production d'électricité : on chauffe de l'eau dans une grande chaudière à bois et la vapeur d'eau qui en sort fait tourner une turbine générant du courant électrique. A l'échelle mondiale, l'usage de bois représente la principale utilisation de la biomasse pour produire de l'électricité.

La grande quantité de la ressource en bois est en majorité exploitée par combustion pour satisfaire l'approvisionnement en énergie pour des utilisations domestiques et industrielles. Cette technique d'utilisation du bois à des fins énergétiques n'est pas optimale, dans la mesure où les techniques de combustions utilisées obtiennent généralement de faibles rendements car une très grande quantité de ressources en bois est nécessaire. Cependant, la transformation du

bois par pyrolyse et gazéification devraient permettre d'accroître la part de production d'énergie électrique à partir du bois. En suisse, une attention particulière portée à réalisation des centrales électriques au bois dans lesquelles les copeaux de bois ne sont pas brûlés mais carbonisés par pyrolyse. Il est ainsi possible de produire non seulement de la chaleur mais aussi de l'électricité, ainsi que du bio-charbon de qualité pour l'agriculture, l'horticulture ou l'industrie alimentaire animale [18].

L'exploitation efficace de la biomasse en bois offre un potentiel important de développement énergétique et économique sans introduire de perturbations excessives dans les pratiques agricoles et la production alimentaire des populations concernées. Pour une bonne description de cette ressource en bois, le bois utilisé comme source d'énergie thermique a plusieurs origines :

- Des bois issus de l'exploitation forestière et de ses résidus tels que les branchages, les houppiers et les souches ; des déchets de la production des vergers ;
- Des déchets de l'industrie du bois tels que les écorces, les sciures, les copeaux et autres chutes générés par les scieries, les papeteries, les fabriques de palettes, de meubles et de charpentes ;
- Des emballages en bois brut usagés ou mis au rebut : les cageots, caisses ou palettes de manutention, excepté le bois aggloméré qui a subi des traitements et garde souvent des résidus de colle, de peinture ou de vernis - leur combustion émet des polluants corrosifs et toxiques.

À la limite des secteurs forestier, les plantations d'arbres à vocation énergétique (cultures énergétiques dédiées) représentent une des options envisageables pour satisfaire la demande qualitative et quantitative en bois à venir [19] , [20].

I.2.3.3 *Les cultures énergétiques dédiées.*

Une culture énergétique est une espèce végétale cultivée pour produire de la biomasse destinée à une valorisation énergétique, afin de produire de l'électricité ou de la chaleur. Ces plantes peuvent être ligneuses ou herbacées, ces dernières étant souvent des graminées (famille des *Poaceae*). Leur valorisation se fait soit en les brûlant directement comme biocombustible,

soit en les transformant en biocarburants, tels que le bioéthanol. Les cultures énergétiques sont une des sources de la biomasse-énergie, aux côtés d'autres ressources telles que les résidus de culture, les résidus forestiers, les effluents d'élevage, les résidus industriels, les déchets urbains et les eaux usées [20].

Les cultures énergétiques sont typiquement des espèces de plantes cultivées à haut rendement, plantées à une densité élevée. Des plantes ligneuses telles que les saules [21] ou les peupliers sont largement utilisées, ainsi que des graminées de climat tempéré telles que les herbes à éléphant, *Miscanthus sinensis* et *Pennisetum purpureum*[22]. Si c'est la teneur en glucides qui est recherchée pour la production de biogaz, des plantes récoltées entières, telles que le maïs, le sorgho du Soudan (*Sorghum drummondii*), les millets, le mélilot Oblanc (*Melilotus albus*) et beaucoup d'autres peuvent être transformées en ensilage et ensuite transformés en biogaz [20].

Les cultures énergétiques peuvent être spécifiquement dédiées à cet usage. On cultive à cet effet des plantes pérennes telles que le miscanthus géant, le panic érigé (ou *switchgrass*), ou les taillis à courte (TCR) (figure.1.6) et très courte rotation (TTCR) (figure.I.7). Certaines plantes annuelles, généralement cultivées à des fins alimentaires, peuvent aussi être valorisées à des fins énergétiques. C'est le cas notamment du maïs, qui a une teneur énergétique élevée, mais aussi du triticale, du blé, du lin, du chanvre, etc., au risque de créer une concurrence avec la production alimentaire. Les résidus de récoltes, tels que la paille, peuvent aussi être valorisés en production énergétique.

1.2.3.3.1 Taillis à Très Courte Rotation (TTCR)-Cultures très intensives d'arbres.

Les taillis à très courte rotation (TTCR) sont des plantations (de saules le plus souvent) comportant de 10 000 à 20 000 plants par hectare, produisant de 8 à 12 tonnes de matière sèche par hectare et par an et exploitées tous les 2 à 4 ans sous forme de plaquettes, généralement pour un usage énergétique.

Les TTCR ont été développés essentiellement en Suède où ils couvrent environ 18 000 ha. Des expérimentations ont également été entreprises au Danemark et au Royaume-Uni [23]. Cette diversification des sources d'approvisionnement en biomasse ligneuse concerne des pays qui ont un programme de développement du bois-énergie plutôt ambitieux dans une perspective

à long terme et qui exploitent déjà très largement leurs ressources forestières (Suède) ou qui, comme le Danemark, importent du bois. En France, seule une centaine d'hectares a été plantée (Bretagne, Nord-Pas-de-Calais) à titre expérimental ou pour des buts premiers autres qu'énergétiques (épuration des eaux usées, réhabilitation de sols pollués, favoriser l'infiltration des eaux de pluies pour éviter le lessivage).

Ce type de culture est séduisant du point de vue mécanisation mais il convient de s'assurer que le combustible produit est de bonne qualité (granulométrie notamment).

1.2.3.3.2 Taillis à Courte Rotation (TCR)-Cultures intensives d'arbres.

À mi-chemin entre la foresterie traditionnelle et l'agriculture, les taillis à courte rotation sont des cultures intensives d'arbres plantés à haute densité (1 500 à 3 000 plants par hectare), exploités selon un cycle court (7 à 10 ans) et qui « rejettent de souche » [23]. On les connaît également sous les appellations de taillis à croissance rapide. Ils correspondent à une stratégie de long terme, sous réserve qu'il n'y ait pas de risque de concurrence avec les productions alimentaires.

L'objectif est de produire le maximum de biomasse ligneuse par unité de surface (10 à 13 tonnes de matière sèche par hectare et par an, soit 150 à 250 tonnes de matière fraîche par hectare lors de la récolte) à partir d'un matériel végétal sélectionné et homogène (peupliers, saules, eucalyptus...), exclusivement pour des usages industriels (papeteries) ou énergétiques (chaufferies bois) [24]. Ces peuplements nécessitent des terrains à forte potentialité agronomique, profonds, humifères et bien irrigués, ce qui exclut pour plusieurs essences la zone méditerranéenne.

Cette filière en est encore au stade expérimental et n'a pas atteint son seuil de compétitivité. Il faut cependant souligner qu'elle peut s'inscrire dans une perspective d'aménagement du territoire, de dépollution des sols et des boues d'épuration, de protection des espaces agricoles abandonnés ou gelés (jachères) et de sécurité d'approvisionnement à long terme en matières premières et en énergie.

En marge de ces espèces pour lesquelles le potentiel de production n'est plus à prouver, d'autres espèces, rejetant ou non de souche, bien que peu documentées, laissent également

entrevoir des dispositions pour produire des quantités importantes de biomasse dans le cadre d'une culture en futaie à courte révolution (FCR) dédiée ou semi-dédiée : *Mélèze hybride*, *Douglas*, *Pin maritime*, *Sequoia sempervirens*, *Thuja plicata*, *Cupressocyparis leylandii*, etc. Les nouvelles dispositions permettent depuis 2007 de cultiver ces espèces ligneuses au sein des exploitations agricoles [25]. La biomasse ligneuse produite pourra être utilisée pour alimenter des chaudières, pour générer localement de l'électricité « verte » et ultérieurement fournir la matière première pour des bioconversions (carburants, synthons (3)).

Jusqu'à aujourd'hui, le développement des TCR pour la production d'énergie a été lent dans la plupart des pays membres de l'Union européenne et de l'Agence internationale de l'énergie (IEA). Un rapport de l'IEA a listé les barrières techniques et non techniques à la mise en œuvre à grande échelle de ce type de système à courte rotation [26]. Ces barrières sont pour partie simplement la jeunesse de l'industrie, la nouveauté des approches concernant la culture des plantes et la production d'énergie à partir de la biomasse. En plus des inévitables réticences socioculturelles liées au développement de plantations ligneuses à grande échelle, la principale barrière au développement des TCR est économique. En tant que source d'énergie, le bois issu des TCR est en effet en compétition avec les carburants fossiles, les résidus agricoles et forestiers et d'autres sources d'énergie. Il reste globalement encore peu attractif sur un plan économique (le cours des matières concernées reste bas et les mesures de soutien public n'existent pas). En tout état de cause, il sera indispensable de réduire les coûts de production pour promouvoir l'utilisation de biomasse provenant de TCR. L'utilisation accrue de ces cultures dédiées comme espace de traitement final d'eaux résiduaires permettra certainement de contribuer à rendre ces cultures économiquement viables. Enfin, au-delà de l'analyse des potentialités pédoclimatiques et des améliorations techniques (sélection du matériel végétal, techniques de production et de récolte, etc.), le développement des TCR nécessitera d'analyser les conditions d'une insertion réussie dans le tissu local, fondée sur l'adhésion des acteurs du territoire (producteurs, industriels et usagers, élus, citoyens). Certains travaux ont déjà débuté sur ce thème et doivent être confortés. Le TCR doit contribuer à satisfaire des attentes bien comprises : enjeux économiques et environnementaux, utilité sociale et contribution à un équilibre global.



Figure.I. 6 : TCR de Peuplier en fin de 2e rotation, tiges de 10 ans sur souches de 17 ans [27]



Figure.I. 7 : TTCR de Peuplier, rejets d'un an sur souches de 3 ans [27].

1.2.3.4 Les plantations d'eucalyptus TCR au Maroc.

L'eucalyptus est l'arbre le plus utilisé en reboisement en Afrique du Nord, grâce à sa plasticité écologique et à la rapidité de sa croissance. Comme le Maroc, par sa situation géographique entre l'océan Atlantique, la Mer Méditerranéenne et du fait de la présence de nombreuses chaînes montagneuses présente une grande diversité bioécologique et une gamme très importante de milieux naturels différents. Les plantations d'Eucalyptus font depuis plusieurs décennies partie intégrante du paysage forestier national. Elles sont devenues une composante majeure de l'économie de la filière forêt bois. Le développement de la culture dédiée a permis le développement d'un massif cultivé à haute productivité. Les débouchés, initialement ciblés sur la fourniture de bois d'industrie pour la pâte à papier, se diversifient au gré de l'apparition de nouveaux besoins. Si ces plantations à forte productivité ont un objectif principal économique et contribuent à la fourniture de bois et produits ligneux, elles procurent également plusieurs biens et services communs, sociaux et environnementaux.

Au Maroc, Les plantations d'eucalyptus occupent actuellement une superficie totale de plus de 209 000 ha, soit environ 38% de la superficie totale des reboisements [28]. Le Département des Eaux et Forêts marocain a tracé une stratégie nationale dont l'objectif est d'assurer la pérennité de la forêt et la conservation de la biodiversité et de permettre une exploitation durable des produits forestiers ligneux et non ligneux Marien [29].

Dès 1994, une convention spécifique entre l'Administration des Eaux et Forêts et la Cellulose du Maroc a jeté les bases du lancement d'une société spécialisée, filiale de la CDM, la société EUCAFOREST. Cette société gère 26 000 ha et est gestionnaire majeur des plantations clonales intensives, sur des surfaces qui vont encore augmenter ces prochaines années (MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE, 1994).

Vers les années 2000, EUCAFOREST présentait les caractéristiques suivantes :

- ✓ Sur le plan technique, une maîtrise correcte des processus et des itinéraires et une production satisfaisante des plantations doubles voire triples par rapport à la plantation classique d'Eucalyptus camaldulensis ;
- ✓ Sur le plan managérial, un fonctionnement selon des principes et règles que l'on retrouve chez la plupart des Sociétés forestières privées mondiales (Europe et Amérique Latine) avec des procédures de gestion certifiées ISO 9001, ISO 14001 et FSC ;

- ✓ Sur le plan économique : appropriation d'une notoriété et d'une place respectable dans le tissu économique de son domaine d'action. L'expérience EUCAFOREST est considérée par les instances de décisions de la CDG (Caisse de dépôts et de gestion) comme une réussite méritant d'être renforcée et étendue à d'autres essences que l'Eucalyptus pour le développement de la foresterie privée au Maroc.

Ainsi, la Caisse de dépôts et gestion (CDG Maroc) et la Caisse des dépôts et consignation (CDC France) ont opté pour un montage à deux niveaux séparant la création d'actifs forestiers de la gestion de ces actifs. Une Société de gestion d'actif agricoles et forestiers a été créée en 2008, la société forestière de la Caisse des dépôts et gestion (SFCDG), ainsi qu'un fonds d'investissement forestiers le "Fonds Maroc Forêts" (FMF). SFCDG a été dotée des moyens humains et matériels d'EUCAFOREST, elle-même transformée en fonds forestier.

Depuis juillet 2008, SFCDG est opérationnelle dans quatre métiers :

- Gestion durable forestière : gestion patrimoniale, technique, administrative, comptable et fiscale ;
- Pépinière : production de plants forestiers et ornementaux ;
- Assistance à l'investissement forestier et au contrôle du foncier : recherche de terrains à reboiser et/ou à gérer, etc.
- Étude, conseil et assistance à la maîtrise d'ouvrage en matière d'aménagement forestier, rural et paysager.

1.3 Valorisation de la biomasse par voie thermochimique.

La valorisation raisonnée des biomasses lignocellulosiques constitue une voie importante pour contribuer à une meilleure maîtrise de la consommation de ressources non renouvelables et pour lutter contre les effets négatifs du réchauffement climatique [30]. Les procédés, dits de « conversion thermochimique », sont encore en cours de développement. Ils combinent une conversion thermique (sous l'effet de la chaleur) et une conversion chimique (réaction entre deux corps ou plus mis en présence). La voie thermochimique (ou sèche) regroupe ainsi les technologies de la combustion, de la gazéification, de la liquéfaction et de la pyrolyse. Ces différentes voies sont développées en ce qui suit.

1.3.1 Matériels et méthodes.

L'utilisation de la biomasse est en constante augmentation par son caractère renouvelable en comparaison des carburants fossiles. De multiples applications sont possibles pour la biomasse en fonction de son origine (produits issus de l'agriculture, déchets ménagers, bois...). La biomasse peut être utilisée directement dans de nombreuses applications. Par exemple, le bois peut être utilisé pour la génération d'énergie par combustion.

Les procédés thermochimiques se distinguent selon la nature de l'agent oxydant en présence :

- Combustion : le bois est oxydé à l'air, la chaleur dégagée est directement utilisable.
- Gazéification : le bois, chauffé par combustion d'une partie des produits de la réaction de gazéification, est oxydé par un oxydant doux tel H_2O , CO_2 , etc. ;
- Liquéfaction : le bois est maintenu sous pression dans un milieu réducteur, les produits sont des liquides qu'il est nécessaire de fractionner pour être utilisés en carburant liquide.
- Pyrolyse : le bois est porté de $400\text{ }^\circ\text{C}$ à plus de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, la chaleur nécessaire est apportée par combustion d'une partie des produits de la pyrolyse. Le procédé fournit principalement du charbon, de la bio-huile et des gaz incondensables ;

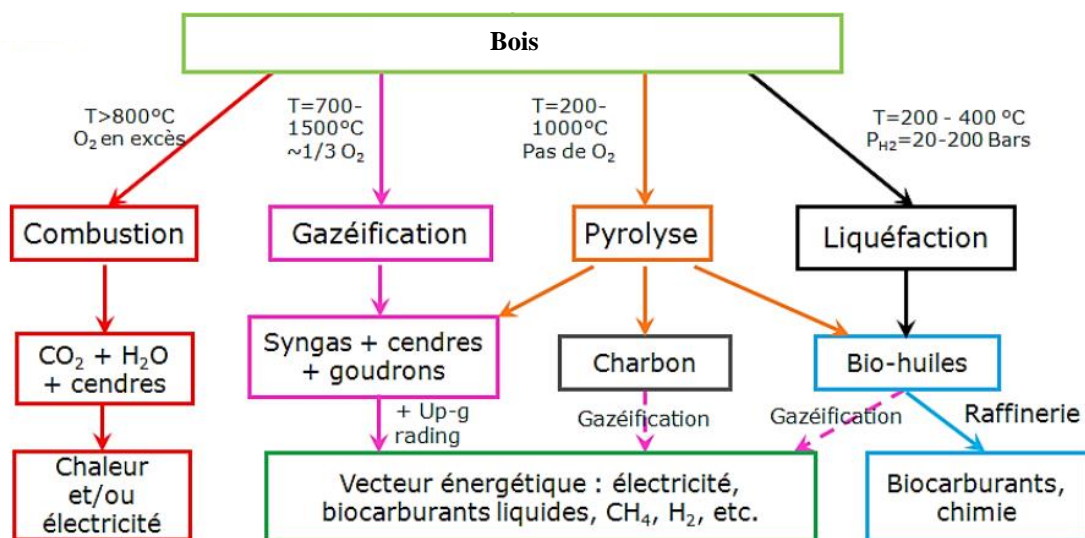
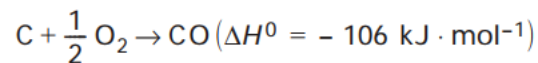


Figure.I. 8 : Schéma récapitulatif des voies de conversion thermochimique du bois (syngas : gaz synthétique) [31].

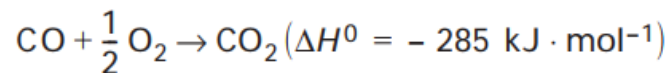
1.3.2 Réactions mises en jeu.

1.3.2.1 Combustion.

La combustion se produit en présence d'un excès air, dont l'oxygène, qui agit alors comme oxydant. Elle se divise en deux étapes successives : décomposition thermique du bois (pyrolyse) et oxydation des produits de pyrolyse. Tout processus de combustion produit des fumées (CO₂ et H₂O dans le cas d'une combustion parfaite). La combustion se fait à des températures comprises entre 1500 et 2000 °C. Les principales réactions se faisant à haute température, le produit primaire est probablement CO selon :



Qui s'oxyde ensuite au cours du refroidissement des gaz conformément à la réaction :



Il est ainsi important de laisser le temps aux réactions d'oxydation de CO d'agir, sinon il peut facilement être entraîné dans les fumées et devenir ainsi un polluant rejeté à l'atmosphère. Dans les cas de mauvais réglage de la combustion soit par défaut d'air, soit à cause de temps de séjour des gaz dans le brûleur trop faible, une partie du carbone des gaz se retrouve dans les fumées. Ainsi une combustion mal réglée se traduit par la formation d'une quantité de suies importantes. Dans la flamme, la température élevée peut conduire à la formation de NO_x par oxydation de l'azote atmosphérique. En ce qui concerne la réaction d'oxydation du charbon de bois, elle conduit à la formation de CO₂ par oxydation du CO, oxyde primaire de la combustion du carbone. Le résidu de la combustion comporte des cendres, constituées majoritairement de SiO₂ et d'oxyde d'alcalins ou d'alcalino-terreux (K₂O, CaO, MgO) et des oxydes métalliques de fer, etc., dont la température de fusion est voisine de 900 °C. L'énergie thermique obtenue par combustion peut être valorisée dans un réseau de chaleur (vapeur, eau chaude) et en électricité via un cycle vapeur. Cependant, le rendement électrique net de cette filière reste faible (12% à 25% selon le niveau de cogénération) à cause des limitations des caractéristiques thermodynamiques de la vapeur en sortie de chaudière (pression et température). Néanmoins, la combustion est une technologie ancienne largement maîtrisée. De nombreuses installations existent surtout dans le secteur papetier là où la ressource biomasse est disponible à faible coût (écorces, liqueur noire, etc.). Le choix des technologies utilisées dépend directement de la taille

de l'installation et de la nature du combustible. Il existe notamment : les chaudières à grilles fixes, inclinées, mobiles ou vibrantes, ainsi que des lits fluidisés denses ou circulants [32].

À l'échelle domestique, la valorisation énergétique par combustion reste toutefois une source polluante, notamment avec le bois dont le principal impact est l'émission de particules dans l'atmosphère. Cependant, le bois n'a peu, voire pas de soufre dans sa composition, ce qui permet de négliger la pollution au dioxyde de soufre. Les autres polluants atmosphériques sont, dans le cas d'une combustion incomplète, le monoxyde de carbone, les suies et les hydrocarbures polycycliques et les dioxines [33].

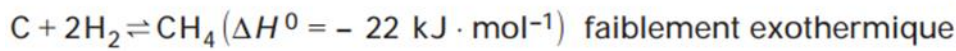
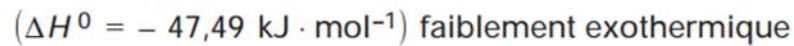
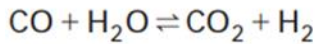
1.3.2.2 Gazéification.

La gazéification est un procédé de transformation thermique de matières carbonées ou organiques en présence d'un agent oxydant (oxygène, dioxyde de carbone, vapeur d'eau) pour obtenir un gaz de synthèse (« syngas » en anglais), composé majoritairement de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H₂).

Elle diffère de la pyrolyse, où le solide est dégradé en l'absence de gaz réactif, et de la combustion où le solide est complètement oxydé en dioxyde de carbone et en eau. La gazéification met en jeu un ensemble de mécanismes thermochimiques fortement couplés entre eux.

Le processus chimique que subit la biomasse dans un réacteur de gazéification suit l'ordre suivant :

- Préchauffage et séchage du bois (jusqu'à environ 200°C) ;
- Pyrolyse du bois entre 200 et 600°C avec production de charbon de bois, gaz et vapeurs condensables ;
- Décomposition des vapeurs condensables (reformage ou craquage) ;
- Gazéification du charbon de bois en présence d'un gaz oxydant (H₂O, CO₂) caractérisée par les réactions suivantes



Les gazogènes à contre-courant et à cocourant ont été les premiers utilisés, en particulier dans les périodes de crise (guerres mondiales). Ils sont encore utilisés surtout pour le dispositif à cocourant, pour des petites unités. Leur principal problème vient des goudrons produits dans l'étape de pyrolyse et que l'on retrouve dans les gaz, car ils sont peu réactifs. Il faut donc ensuite les éliminer.

Actuellement, les gazogènes proposés en développement sont à lit fluidisé ou à lit fluidisé circulant. Avec ces types de gazogènes, il est possible de produire un gaz dont la composition sera adaptée à l'utilisation que l'on veut en faire, comme du gaz à PCI moyen, du gaz de synthèse, de l'hydrogène...

1.3.2.3 Liquéfaction.

La liquéfaction est la décomposition du bois en produits liquides à haut pouvoir calorifique, sources de combustibles ou de produits chimiques. C'est un processus à haute pression (100 – 500 bars) exécuté à température modérée (200 – 500 °C) dans un milieu aqueux (on parle d'hydrolyse) ou dans un solvant organique (c'est la solvolysse).

Les produits de la liquéfaction sont : le liquide, les gaz ainsi que le résidu solide. Le liquide obtenu est très complexe, il contient de l'eau, du solvant ainsi que des produits dérivés du bois issus de la dépolymérisation des carbohydrates et de la lignine. La recherche de sa composition nécessite un fractionnement (fraction légère ou huile, fraction aqueuse, fraction lourde ou goudrons).

Les produits de cette décomposition se subdivisent en quatre catégories : une huile ou phase organique qui peut représenter jusqu'à 60% du bois sec, un résidu solide (10% environ), une phase aqueuse constituée essentiellement d'acides carboxyliques, des phénols et du

méthanol et enfin une phase gazeuse contenant du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi qu'un peu d'hydrogène [34].

La liquéfaction est très sensible aux conditions opératoires mais le nombre de paramètres qui influent sur les résultats est limité. Le *Tableau I.1* indique les différents paramètres utilisés dans la recherche sur la liquéfaction du bois [34].

Tableau. I. 1 : Quelques paramètres influençant la liquéfaction du bois [34].

Température (°C)	230-450
Pression (bar)	0-500
Temps de réaction (h)	0-5
Granulométrie	Poudre, sciure, copeaux
Gaz réducteur	Hydrogène, oxydes de carbone, mélange H ₂ /oxydes de carbone
Catalyseurs	Hydroxyde alcalins, bicarbonates, métaux (Zn, Cu, Ni, ...), oxydes métalliques, Formiates, acides, I ₂ , COS, ZnCl ₂ , Fe(OH) ₃ , Cendres de bois

La liquéfaction directe du bois a été chronologiquement la première approche pour produire des fuels liquides ainsi que des produits chimiques. A la différence de la pyrolyse avec laquelle le traitement thermique conduit à une dépolymérisation des macromolécules du bois (carbohydrates et lignine), des réactions supplémentaires sont induites en liquéfaction par la présence de gaz réducteur et de catalyseur. La formation de résidu solide est fortement diminuée, car les réactions de recondensation et de recombinaison des produits, suite à un crackage thermique sont réduites.

Lors de la réaction de liquéfaction, le bois est dépolymérisé, ses constituants sont hydrolysés, voire solubilisés dans le cas des hémicelluloses. Le produit majoritaire est un liquide fait de deux phases (e.i. une aqueuse et une organique), non miscible. La phase organique, ou bio-huile, est faite de nombreux composés différents (dérivés du benzène, alcool ...). Il est souvent nécessaire d'ajouter des solvants organiques afin de réduire sa viscosité. À

cause de sa grande instabilité et d'une concentration en oxygène trop importante, elle ne peut être utilisée directement comme biocarburant. Bien que l'huile produite soit de meilleure qualité que celle produite avec la pyrolyse, son coût de production est sensiblement plus élevé à cause des pressions élevées qu'il faut maintenir, ainsi que des quantités moindres en huile obtenue (qui avoisine les 30 à 50 % contre 50 à 75 % pour la pyrolyse rapide). Beauchet et al. [35] ont proposé un schéma du mécanisme réactionnel de liquéfaction entre 300°C et 450°C (Figure.I.9).

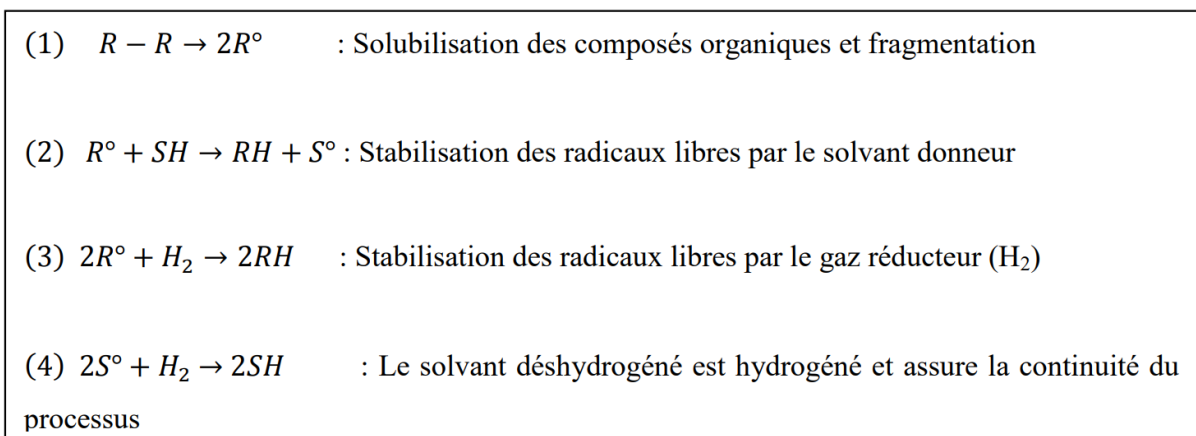


Figure.I. 9: Schéma du mécanisme réactionnel de la liquéfaction de la biomasse entre 300°C et 450°C [35].

I.3.2.4 Pyrolyse du bois.

I.3.2.4.1 Généralités.

La pyrolyse est la première réaction clef de tout procédé thermochimique (Figure.I.10). Elle est une conversion thermochimique qui se déroule en l'absence d'oxygène ou dans une atmosphère très pauvre en oxygène [36]. Sous l'action de la chaleur, la conversion se déroule par rupture et réarrangement des liaisons des polymères naturels de la biomasse, et par des réactions secondaires telles que le craquage thermique des vapeurs et les réactions hétérogènes vapeurs/solides pouvant intervenir rapidement après la formation de certains composés organiques. Les produits obtenus sont regroupés en trois classes :

- Un produit solide constitué en majorité de carbones appelé charbon ;
- Des composés de hauts poids moléculaires, volatiles à la température de pyrolyse et condensables à la température ambiante (bio-oil, goudrons, vapeurs, jus pyroligneux...).

- Des composés de faibles poids moléculaires et volatiles, tels que le CO, le CO₂, le H₂ et des hydrocarbures C₁₋₃. [37].

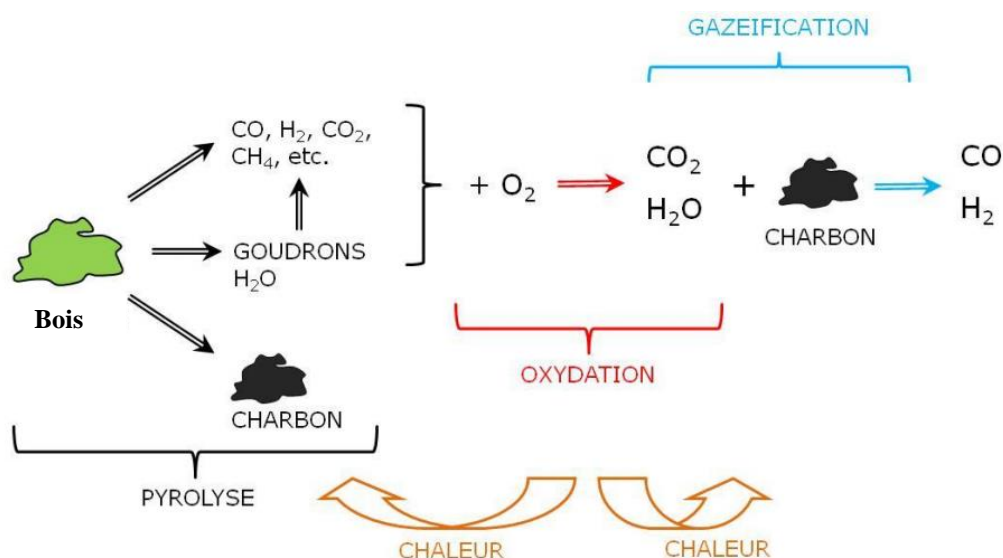


Figure.I. 10. Schéma représentant la relation entre la pyrolyse, la combustion et la gazéification [38],[39].

Le rendement et la qualité du charbon varient considérablement en fonction des conditions opératoires mais aussi avec la nature et l'espèce du bois. Selon les conditions opératoires, il est possible de maximiser les rendements de solide, de liquide ou de gaz. Une vitesse de chauffe lente favorisera la formation de charbon alors qu'une vitesse de chauffe rapide à des températures de l'ordre de 400 à 500°C favorisera la formation des vapeurs condensables (liquide). Lorsque les températures sont supérieures à 500°C les réactions de craquage des vapeurs en gaz permanents ont lieu. Les modes de pyrolyses et les ordres de grandeurs de chacune de ces conversions sont présentés dans le Tableau. I.2 [40].

Tableau. I. 2. Produits majoritaires obtenus par pyrolyse de la biomasse à pression atmosphérique selon Bridgwater [40].

Mode	Conditions	Rendement massique		
		liquide	charbon	gaz
Rapide ou flash	Température modérée ~500°C Temps de résidence de la vapeur ~1s	75%	12%	13%
intermédiaire	Température modérée ~500°C Temps de résidence de la vapeur ~15s	50%	20%	30%
Lente (carbonisation)	Température modérée ~400°C Temps de résidence des solides longs	30%	35%	35%

Tableau. I. 3. : Classification des procédés de pyrolyse [41],[42].

Mode de chauffage	Lent	Intermédiaire	Rapide	Flash
Vitesse de chauffe (°C/s)	1.1-1	1-10	10-200	>1000
Taille de particule (mm)	5-50	1-5	<1	<0.5
Température de la réaction (°C)	400-500	400-650	850-1250	>1000
Temps de séjour des vapeurs (s)	300-550	0.5-20	0.5-10	<1
Teneur en eau (%)	Up to 40	Up to 40	<<10	<<10
Rendement en bio-huile (%)	20-50	35-50	60-75	60-75
Rendement en bio-char (%)	25-35	25-40	10-25	10-25
Rendement en bio-gaz (%)	20-50	20-30	10-30	10-30

Les études expérimentales de pyrolyse peuvent se regrouper selon trois types (lente, intermédiaire (modérée) et rapide). La pyrolyse conventionnelle est aussi appelée pyrolyse lente. Les termes « pyrolyse lente » et « pyrolyse rapide » sont quelque peu arbitraires et non pas liés de manière précise aux temps ou aux vitesses de chauffe, impliqués dans chacun des procédés.

- La pyrolyse lente est appliquée depuis des milliers d'années et a été principalement utilisée pour la production de charbon de bois. En pyrolyse lente, le bois est chauffé à des températures autour de 500 °C et le temps de résidence des vapeurs de pyrolyse et résidus carboné varie de 5 à 30 minutes [43],[44]. Les vapeurs de pyrolyse ne s'échappent pas aussi rapidement comme dans la pyrolyse rapide. Ainsi, les composants dans la phase vapeur continuent à réagir les uns avec les autres. La vitesse de chauffe en pyrolyse lente est généralement beaucoup plus lente que celle utilisée en pyrolyse rapide et intermédiaire. La

matière première peut être maintenue à une température constante ou chauffée lentement et les vapeurs peuvent être éliminées en continu comme elles sont formées.

- La pyrolyse rapide est un processus à haute température dans lequel le bois est chauffé rapidement en l'absence d'oxygène [45],[46]. Le bois se décompose pour générer des vapeurs, d'aérosols, et une petite quantité de charbon. Après refroidissement, les vapeurs et les aérosols se condensent pour former un liquide brun foncé à haute valeur énergétique. En fonction de la matière première utilisée, les procédés de pyrolyse rapide produisent 60 à 75 % de bio-oil, 15 à 25 % de charbon et 10 à 20 % de gaz incondensables [47]. Les vitesses de chauffe en pyrolyse rapide sont beaucoup plus élevées qu'en pyrolyse lente. La pyrolyse rapide est caractérisée par quatre caractéristiques essentielles. Premièrement, les vitesses de chauffe et de transfert de chaleur très élevées sont utilisées, ce qui nécessite généralement une alimentation en biomasse finement broyée. En second lieu, une température de réaction de pyrolyse soigneusement contrôlée et située dans la plage de 400 à 500 °C est utilisée. Troisièmement, les temps de séjour des vapeurs utilisés sont très courts (typiquement <2 s). Quatrièmement, les vapeurs de pyrolyse et les aérosols sont refroidis rapidement et forment la fraction liquide qu'on appelle communément bio-oil. Généralement les vitesses de chauffe de 1000 °C/s, voire 10 000 °C/s, et des températures inférieures 650 °C sont utilisés [48].
- La pyrolyse intermédiaire c'est une pyrolyse qui se situe entre la pyrolyse rapide et la pyrolyse lente. D'après le tableau.I.2, la pyrolyse intermédiaire a une bonne distribution des produits et peut donc être utilisée pour la coproduction combinée du bio-char, bio-huile, et gaz [34]. En comparissant aux deux autres catégories, la pyrolyse intermédiaire produit une bio-huile facilement séparable et un bio-char sec et de haute qualité [49],[50],[51],[52]. Sa capacité de traiter les déchets de la biomasse lui donne des avantages pour être utilisé dans les pays en développement où ces déchets pose actuellement un problème [53],[54]. Les chercheurs ont également constaté qu'il possède des phases liquides facilement séparables avec une phase organique ayant des propriétés similaires à celles du bio-diesel [54], [55]. La phase organique peut être mélangée à 50% avec le liquide fossile [54]. Sa phase aqueuse est également utile pour la production de biogaz et d'éthanol, car elle contient des sucres en C2-C6, des hydroxyacides, des oligomères et des phénols solubles dans l'eau [56],[57]. Elle présente l'avantage non seulement d'une simple valorisation de la bio-huile par rapport à la bio-huile de pyrolyse rapide, mais aussi d'une utilisation totale de tous les produits. La pyrolyse intermédiaire a la capacité de traiter des

matières premières à haute teneur en humidité, et lorsque cela se produit, le bio-char atteint les propriétés du charbon actif en raison de l'interaction complète avec la vapeur [54]. Les avantages mentionnés ci-dessus indiquent que la pyrolyse intermédiaire est favorisée pour la coproduction de bio-huile et de bio-char d'adsorption

1.3.2.4.2 Mécanismes mis en jeu lors de la pyrolyse.

Sous l'effet de la chaleur, le bois se dégrade suivant différents mécanismes chimiques en produits dits « primaires » (Figure.I.11). Ces composés peuvent par la suite subir des réactions dites secondaires si le temps de séjour des vapeurs (goudrons et gaz) à une température supérieure à environ 500°C au sein du réacteur est suffisamment long. La géométrie des particules pyrolysées est un paramètre important car si la taille ou l'épaisseur sont trop élevées, le temps de séjour des goudrons au sein des particules augmente ce qui peut provoquer la dégradation de ces goudrons via des réactions secondaires intra-particulaires [58].

La Figure.I. 11 décrit l'influence du temps de séjour et de la température de la phase vapeur sur la nature des produits de pyrolyse.

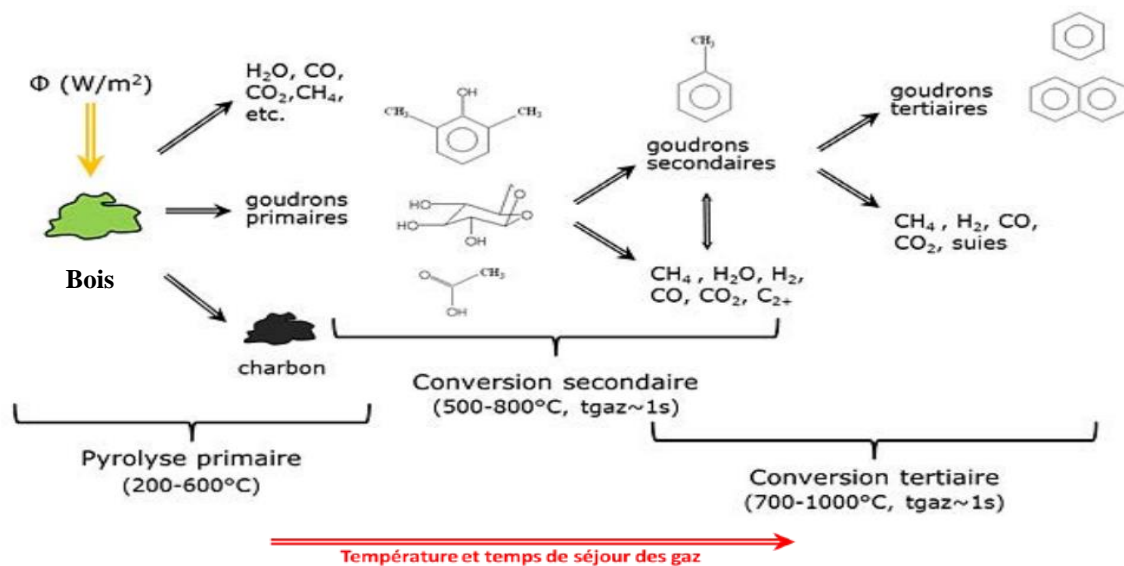


Figure.I. 11. Schéma général décrivant les différentes phases de la pyrolyse de la biomasse [59].

D'une manière générale, la dégradation thermique du bois lors de l'opération de pyrolyse se déroule en trois phases distinctes [60]. (Figure.I.11) :

- Processus primaire de la pyrolyse : elle inclut les différentes réactions primaires subies par la biomasse exposée à une densité de flux de chaleur externe donnée. Ses différents constituants subissent des transformations thermochimiques au sein de l'échantillon solide en donnant naissance à diverses espèces (solide, liquide et/ou gazeuse) ;
- Conversion secondaire des vapeurs primaires (goudrons primaires): elle correspond à l'étape où les produits issus de la pyrolyse primaire se décomposent aussi sous l'action de la chaleur pour former du gaz et des goudrons secondaires. Ces derniers sont des produits carbonés moins complexes résultant de la dégradation des vapeurs primaires en aromatiques faiblement oxygénés (phénol, crésols, etc.).
- Conversion tertiaire des vapeurs secondaires (goudrons secondaires) : au cours de cette étape, les goudrons secondaires se dégradent eux aussi et forment du gaz et des goudrons tertiaires. Ces derniers sont des molécules à teneurs élevées en carbone qui sont en général des hydrocarbures aromatiques polycycliques.[60].

Collard et Blin [61] ont proposé une description des mécanismes mis en jeu durant la dégradation de biomasse lignocellulosique. D'après ces auteurs, trois phases principales sont observées durant la dégradation du bois :

- Pour des températures inférieures à 150 °C, la perte de masse des échantillons est essentiellement due à l'évaporation de l'eau, liée physiquement à la biomasse. Aucune modification majeure de la structure chimique de l'échantillon ne se produit, ce qui est confirmé par une allure presque inchangée du spectre IRTF de la biomasse étudiée.
- Lorsque la température augmente de 150 °C à 450 °C, une très forte perte de masse se produit. Selon les biomasses, entre 50 et 80 % de la matière sèche initiale peut être volatilisée dans cette gamme de température. Par rapport à la biomasse de départ, l'intensité de plusieurs bandes du spectre IRTF diminue fortement. Les bandes, dont l'intensité diminue le plus, correspondent aux liaisons O-H, C-O et C-H aliphatique, tandis que l'intensité des bandes caractéristiques des noyaux aromatiques augmente. Les fonctions chimiques les moins stables, converties en premier, sont celles contenant de l'oxygène. Leur conversion conduit à la libération de diverses molécules oxygénées, dont les plus courantes sont H₂O, CO₂, CO et des molécules de goudrons, qui sont essentiellement formées sur cette gamme de température. Lors de cette phase, la

composition chimique du matériel lignocellulosique est fortement modifiée, ainsi que sa structure dont la proportion en motifs aromatiques augmente.

- Une augmentation de la température au-dessus de 450 °C jusqu'à 900°C conduit à une faible et progressive perte de masse. Les fonctions oxygénées résiduelles sont éliminées et la structure du charbon devient de plus en plus aromatique. À 800 °C les bandes IRTF correspondant aux liaisons O-H, C-H aliphatique, C-O, C=O et C=C non conjuguées ont disparu. Les principales molécules dégagées sur cette gamme de température sont les gaz incondensables CO, CH₄ et H₂.

1.3.2.4.3 Produits de pyrolyse intermédiaire.

1.3.2.4.3.1 Bio-huile.

La bio-huile est définie comme un produit de condensation des vapeurs de la pyrolyse caractérisée généralement par une couleur brun-foncée et un dégagement de vapeurs âcres pouvant irriter les yeux après une période d'exposition prolongée [62]. Ces huiles de pyrolyse, ayant des pH compris entre 2 et 3 [63], sont obtenues par condensation des vapeurs de pyrolyse après une séparation plus ou moins efficace des particules de charbon. Les bio-huiles contiennent typiquement plus d'une centaine de composés chimiques organiques, avec des teneurs variables en fonction de la nature de biomasse lignocellulosique et des conditions opératoires de pyrolyse et de condensation [63]. Les bio-huiles sont thermiquement instables en raison du % élevé d'oxygène. Donc, si elle est stockée plus de deux mois, il est plus difficile de l'enflammer et de la brûler [64]. La composition de la bio-huile est majoritairement constituée du groupe phénolique (environ 31 %), du groupe carbonyle, suivi du groupe carboxyle [65],[66].

La bio-huile obtenue par pyrolyse rapide présente une mauvaise combustibilité et une faible miscibilité, ce qui rend difficile son utilisation directe dans les moteurs normaux [55]. Cela est dû à sa viscosité élevée et ses teneurs élevées en oxygène et en eau. Elle présente également une faible stabilité thermique et une forte corrosivité. Cela s'explique par le fait que la pyrolyse rapide ne fait que liquéfier une partie de la matière première et n'améliore pas la bio-huile [67]. Ainsi, cette bio-huile ne peut être utilisée sans prétraitement préalable.

Par contre, la bio-huile obtenue par pyrolyse intermédiaire présente de meilleures propriétés physiques et chimiques, telles qu'une faible teneur en oxygène, une meilleure miscibilité avec les combustibles fossiles et un pouvoir calorifique élevé [65]. Le tableau 3 résume les propriétés de la bio-huile obtenue par pyrolyse intermédiaire et rapide et les compare au diesel et au biodiesel. Un carburant de meilleure qualité doit toujours avoir de faibles teneurs en humidité, en cendres, en soufre, en oxygène et en azote et des teneurs élevées de carbone, d'hydrogène et un pouvoir calorifique élevé. D'après le tableau.1.4, la bio-huile obtenue par pyrolyse intermédiaire a une faible teneur en cendres (<0,23) qui est comparable au biodiesel (<0,2%) et au diesel fossile (<0,1 %). Une teneur élevée en eau provoque la séparation des phases, ce qui entraîne la corrosion, des problèmes dans le brûleur et la formation d'émulsions [68]. En outre, une teneur élevée en eau réduit le pouvoir calorifique, la stabilité, la densité et augmente le pH [69],[70]. Comparée avec la bio-huile obtenue pyrolyse rapide, la bio-huile obtenue pyrolyse intermédiaire contient moins d'eau (2-15%) devant (15-30%).

En outre, la bio-huile obtenue par pyrolyse intermédiaire contient moins d'oxygène (8-33%) que bio-huile obtenue par pyrolyse rapide (35-40%). Une quantité élevée d'oxygène dans la bio-huile entraîne son instabilité, diminue son contenu énergétique, diminue sa miscibilité et augmente son pH [69]. Cela apporte à la bio-huile obtenue par pyrolyse intermédiaire une meilleure qualité en comparaison avec la bio-huile obtenue par pyrolyse rapide et présente un précurseur pour la mélanger avec des carburant.

Tableau. I. 4. Comparaison de la bio-huile obtenue par pyrolyse rapide et intermédiaire avec le diesel et le biodiesel [71].

<i>Propriété</i>	<i>Intermédiaire</i>	<i>Fast</i>	<i>Diesel</i>	<i>Biodiesel</i>
<i>Eau (%)</i>	1.7–15.3 [20, 39, 61, 104, 108, 109]	15–30 [107, 110–112]	0.05 [108, 113]	0.05 [108, 114–116]
<i>Cendres (%), base sèche</i>	0.16–0.23 [20, 39, 108]	0.01–1.5 [99, 111]	<0.1 [108, 111]	<0.2 [108, 114, 115]
<i>C (%), sans cendres sèches</i>	49–74 [18, 20, 27, 39, 104, 108, 109]	54–61 [98, 107, 110, 111]	85.6 [108, 110, 117]	78.86 [108, 115, 116]
<i>S (%), sans cendres sèches</i>	0.1–3.3 [18, 27, 104, 108, 109]	0.03–0.3 [112, 118]	<0.8 [108, 110]	<0.74 [108, 114–116]
<i>O (%), sans cendres sèches</i>	8.72–33 [18, 20, 39, 104, 108, 109]	35–40 [107, 110, 111]	1.01 [108, 117]	8.36–11 [115, 116, 119]
<i>H (%), sans cendres sèches</i>	6.79–10.6 [18, 20, 27, 39, 61, 104, 108, 109]	5.5–7 [107, 110]	13.37 [108, 117]	11–13 [108, 115, 116]
<i>N (%), sans cendres sèches</i>	0.1–5.8 [18, 20, 27, 39, 104, 108, 109]	0.4–2 [99, 112]	<0.1 [108, 117]	0.1 [108, 115, 116]

<i>Densité (g/cc), à 25°C</i>	0.95–1.082 [39, 104, 108]	1.14–1.2	0.82 [108, 110]	0.88 [108, 115, 116]
<i>Viscosité (cp), à 40°C</i>	2.82–98 [39, 104, 109]	15–100 [111, 112]	1.9–4.1 [108, 110, 113]	1.9–6 [108, 114–116]
<i>HHV (MJ/kg)</i>	22–40 [18, 20, 26, 27, 38, 39, 61, 104, 108, 109]	16–19 [98, 107, 110, 111]	45–47 [108, 110, 113]	35–40 [115, 116, 121]

1.3.2.4.3.2 Bio-char.

Le bio-char est un produit solide riche en carbone issu de la pyrolyse dont la qualité est comparable à celle du charbon industriel, avec une quantité élevée de carbone et une quantité faible d'oxygène et d'hydrogène [72],[73]. Il possède une structure microporeuse qui est utilisée pour contrôler la qualité des sols et agit comme du charbon actif pour l'élimination de métaux tels que le chrome, le plomb, le mercure et l'uranium. L'élimination de métaux tels que le chrome, le cadmium, le nickel, le mercure, le plomb, l'or et l'argent à partir de solutions [74],[75].

Le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire a des propriétés intéressantes pour l'énergie et l'adsorption [76]. Il a d'une structure sèche, très énergétique et cassante, avec moins de poussière et de goudron, et donc moins toxique [77], [78]. Il a un pouvoir calorifique similaire à celui du charbon semi-bitumineux [55]. Il convient également comme adsorbant, et sa qualité augmente avec la teneur en humidité du matériau brut [54].

Un bon adsorbant doit toujours avoir une capacité d'adsorption, un taux d'adsorption, une résistance mécanique, une résistance à l'usure, des caractéristiques de réactivation et une bonne distribution de la taille des particules [79]. Les bio-chars utilisés comme adsorbant avec un pouvoir d'absorption et une affinité élevés pour les métaux sont ceux qui ont une faible teneur en carbone, une forte teneur en azote et en oxygène, ainsi que des rapports C/N plus faibles et des rapports O/C et H/C plus élevés, un volume de pores plus important et un pH plus élevé [80]. Il est toujours produit avec une basse température de pyrolyse et un long temps de résidence. Différemment à la pyrolyse lente, la pyrolyse intermédiaire peut être la meilleure méthode de production d'un bio-char qui a la capacité d'être comme du charbon actif.

Le tableau. I. 5 présente les données publiées disponibles sur le bio-char issu de la pyrolyse lente, intermédiaire et rapide, ainsi que sur le charbon actif commercial. Pour déterminer si le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire est de meilleure qualité pour l'utiliser comme charbon actif, on évalue les propriétés des différentes techniques de production et du charbon actif commercial. On constate que le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire est plus

sec (0,7-4%) que la pyrolyse rapide (3-6%) et lente (2-42%). La teneur en humidité des charbons actifs commerciaux est plus élevée que celle des charbons issus de la pyrolyse intermédiaire en raison de l'eau introduite lors de l'activation. Une teneur en humidité plus faible est avantageuse pour le transport et le stockage. En termes d'adsorption, l'effet n'est pas perceptible car la teneur en humidité n'affecte pas la capacité d'adsorption [81].

L'adsorption des métaux par le bio-char est régulée par le pH. Une augmentation du pH favorise l'adsorption, mais elle est limitée à un certain niveau [82]. D'après le tableau.I.5, on peut noter que le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire a un pH de (8-9.6) proche de celle du charbon actif (5-8) et donc efficace pour l'adsorption des métaux en le comparant avec ceux issus de la pyrolyse rapide (7-11) et lente (6-12). Le taux d'adsorption est contrôlé par le volume élevé des pores [79]. D'après les données du tableau 2, le bio-char issu de la pyrolyse rapide a un volume de pores plus élevé (0.1-1 cm³/g), proche de celui du charbon actif (0.05-1.5 cm³/g), comparé à celui de la pyrolyse intermédiaire (0.05-0.16 cm³/g) et de la pyrolyse lente (moins de 0.14 cm³/g). Cela rend le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire supérieur à celui issu de la pyrolyse lente. En outre, un bon adsorbant doit avoir une capacité d'adsorption élevée qui est déterminée par la surface. D'après les données du tableau.I.5, le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire a une surface spécifique (100-250 m²/g) supérieure à celle du bio-char issu la pyrolyse rapide (15-110 m²/g), mais inférieur à celle charbon actif (500-2058 m²/g). La grande surface spécifique du bio-char issu de la pyrolyse lente et intermédiaire est due au long temps de résidence par rapport à la pyrolyse rapide [83], [84]. Cela permet d'activer le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire mieux que celui issu de la pyrolyse rapide.

En termes de rapports H/C, C/N, et O/C, un meilleur adsorbant est celui qui a un faible rapport de C/N et un grand rapport de O/C et H/C. Le bio-char issu de la pyrolyse intermédiaire est favorisé comme adsorbant en comparant avec ceux issus de la pyrolyse lente et rapide. Ces ratios sont proches de ceux du charbon actif.

Tableau.I. 5. Comparaison des propriétés du biochar à différentes catégories de pyrolyse et du carbone activé [71].

Propriété	Type de Pyrolyse			Commercialement Charbon actif
	Lente	Fast	Intermédiaire	
Teneur en eau (%), base humide	2–42 [57, 58]	3–6 [59, 60]	0.7–4 [21, 61]	1–12 [62–67]
Matières volatiles (%), base sèche	7–41 [57, 58, 68–70]	11–27 [59, 60]	15–29 [21, 25]	7–21 [64–66]
Teneur en cendres (%), base sèche	1.4–9 [58, 68, 70]	8–12 [59, 60]	3–14 [19, 21, 25, 39]	2–13 [62, 64, 71]
Carbone fixe, base sèche	26–91 [57, 68–70, 72]	58–75 [59, 60]	55–65 [21, 25]	76–89 [64, 66]
pH	6–12 [58, 69, 70, 73]	7–11 [59, 73]	8–9.6 [19, 20]	5–8 [62, 64, 74]
Carbone (%), sans cendres sèches	45–85 [57, 68, 70, 72]	63–89 [59, 75]	65–85 [19–21, 39, 61]	49–64 [66, 71]
Hydrogène (%), sans cendres sèches	0.3–7 [57, 68, 70, 73]	0.3–4 [59, 73, 75]	0.5–4 [19, 20, 39, 61]	0.5–4.52 [66, 67]
Azote (%), sans cendres sèches	0.2–3 [57, 68, 73]	0.5–5 [59, 73, 75]	0.1–3 [19, 25, 39, 61]	0.1–2 [66, 67]
Oxygène (%), sans cendres sèches	0.2–19 [57, 68, 73]	0.2–24 [59, 73, 75, 76]	2.2–23 [19, 20, 39, 61]	31–34 [66, 67, 71]
Surface spécifique moyenne (m ² /g)	0.4–370 [58, 70, 72]	15–110 [60, 77]	100–250 [19]	500–2058 [67, 74, 78–81]
Volume total des pores (cm ³ /g)	0.0013–0.14 [72, 82]	0.1–1 [60, 75]	0.05–0.16 [19, 25]	0.05–1.5 [64, 74, 78, 81]
Rapport H/C	0.02–0.61 [70, 73, 83, 84]	0.05–0.59 [85–87]	0.06–0.86 [23, 24, 88]	0.24–1.1 [89–91]
Rapport C/N	80–177 [73, 92]	117–180 [85–87]	73–155 [21, 23]	104–135 [67, 89]
Rapport O/C	0.08–0.4 [73, 84, 92]	0.05–0.18 [85–87]	0.1–0.23 [17, 23, 24, 88]	0.18–0.52 [67, 90]

I.3.2.4.3.3 Bio-gaz.

La fraction gazeuse obtenue par pyrolyse est constituée de molécules de faibles masses molaires, incondensables à température ambiante. Quel que soit le type de biomasse convertie, la fraction gazeuse est majoritairement composée de monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO₂), de méthane (CH₄) et de dihydrogène (H₂)[63]. Les autres molécules identifiées sont l'éthane (C₂H₆), l'éthylène (C₂H₄), et le propane (C₃H₈) [85]. Le pouvoir

calorifique moyen des gaz pyrolytiques varie en fonction de leurs compositions entre 10 et 20 MJ.Nm⁻³ [86]. Les produits primaires de la pyrolyse de la biomasse : le CO₂ et le CO, proviennent principalement de la décomposition des groupes carbonyle (C=O) et carboxyle (COOH) [87]. La formation des hydrocarbures légers (principalement le CH₄) est principalement attribuée à la décomposition des groupements méthoxy (O-CH₃) et méthyléniques (CH₂) [88]. La formation du dihydrogène résulte principalement de la décomposition secondaire et du reformage des groupes aromatiques à haute température [89].

1.3.2.5 Facteurs influençant la pyrolyse.

Selon le type de procédé et les paramètres opératoires adaptés y compris le type de réacteur, la température maximale de fonctionnement, la vitesse de chauffe, la taille de particule, et le temps de séjour des gaz, le rendement et la composition des produits pyrolytiques seront affectés. La dégradation thermique du bois commence à environ 350 °C à pression atmosphérique et par conséquent les expériences de pyrolyse sont habituellement menées dans la gamme de 400-650 °C. À noter que d'autres paramètres, non discutés dans la partie suivante, à savoir la composition de la matière première, la pression, le temps de séjour de solide, etc. ont aussi des effets notables sur le rendement de la pyrolyse.

1.3.2.5.1 La température de pyrolyse.

La température est un facteur indispensable au cours de la réaction de pyrolyse intermédiaire du bois. Plusieurs études se sont intéressées à son influence sur les rendements en produits et leurs compositions. Il a été constaté que le procédé de pyrolyse du bois à basse et moyenne température favorise un rendement élevé en huile de pyrolyse tandis que le procédé à haute température favorise la production de gaz.

I. D. V. Torri et al. [52], ont étudié la pyrolyse intermédiaire de deux types de bois dans un réacteur à lit fixe à des températures 400, 550 et 700 °C et une vitesse de chauffage de 100 °C/min en utilisant de l'azote comme gaz vecteur (100 mL.min⁻¹). Ils ont obtenu le rendement le plus élevé en huile environ 49 % à 550 °C pour la pyrolyse d'eucalyptus. Ils ont également constaté que d'après l'analyse GC/MS, la bio-huile obtenue par pyrolyse intermédiaire de l'Eucalyptus est riche en composés cétoniques et phénoliques.

La pyrolyse intermédiaire du bois de pin a été étudiée par Kim et al. [90] dans un réacteur auger. Une poudre (4 mm) a été pyrolysée en continu dans un réacteur auger pendant moins de 72 s. L'effet d'une température de 500 à 550 °C sur le rendement a été étudié. Ils ont noté que la bio-huile était le produit majoritairement formé avec environ 59.8 % à 500 °C, 55.2% à 525°C et 53.6 % 550 °C. Cependant, le rendement en gaz a augmenté linéairement à mesure que la température augmente et le rendement en char diminué. La densité de la bio-huile a diminuée quand la température de pyrolyse augmente de 500 °C à 550 °C. L'augmentation de la température augmente la viscosité de la bio-huile.

L'augmentation de la température d'un échantillon provoque la rupture de liaisons chimiques, ce qui conduit à la formation de matières volatiles qui se dégagent, avec pour conséquence une diminution progressive de la masse de l'échantillon. L'étude par ATG montre qu'après la forte perte de masse entre 200 et 450 °C, les rendements en char continuent à diminuer faiblement lorsque la température augmente jusqu'à 1000 °C pour atteindre des valeurs comprises entre 10 et 20%, voire légèrement supérieures, pour des biomasses ayant des fortes teneurs en cendres [36]. Les rendements en huile de pyrolyse augmentent avec la température jusqu'à une température optimale qui varie de 450 à 550 °C, en fonction des autres paramètres opératoires appliqués ; les valeurs les plus fréquemment citées avoisinent 500 °C. A cette température, les mécanismes de dépolymérisation du bois sont favorisés. A des températures de conversion supérieures, les rendements en huile diminuent, tandis que ceux en gaz incondensable augmentent, compensant, à la fois, les diminutions de rendements en huile et en char [36].

1.3.2.5.2 La vitesse de chauffe.

La vitesse de chauffe influe sur la prépondérance des différents mécanismes primaires et ainsi sur les rendements des produits de pyrolyse. Il a été démontré qu'une vitesse de chauffe faible (quelques °C min⁻¹) favorise la carbonisation donc les rendements en charbon. tandis qu'une vitesse de chauffe très élevée (> 100 °C min⁻¹) facilite la production des matières volatiles par dépolymérisation ou fragmentation [36].

Ainsi, Varma et al [91] ont montré que l'augmentation de la vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹ à 50 °C.min⁻¹ améliore le rendement en huile de 41,10 à 44,16 % à une température de pyrolyse de 500 °C. La pyrolyse du bois a été faite dans un réacteur à lit fixe à la gamme de

température 350-650 °C avec deux vitesses de chauffe de 10 °C/min et 50 °C.min⁻¹. Ils ont observé également que le rendement en bio-char diminue de 55,11 à 28,97 % en poids pour une vitesse de chauffage de 10 °C/min et de 52,85 à 26,19 % pour une vitesse de chauffage de 50 °C.min⁻¹ lorsque la température augmente de 350 à 650 °C. Le rendement des gaz passe de 18,66 à 36,12 % et de 19,29 à 39,42 % lorsque la température passe de 350 à 650 °C pour une vitesse de chauffage de 10 °C/min et 50 °C/min, respectivement.

L'augmentation du rendement en bio-huile est due au fait qu'un taux de chauffage plus élevé diminue la limitation du transfert de masse et de chaleur et évite également les réactions de décomposition secondaire.

Dans une étude récente, Yorgun et Yıldız [92], ont étudié la pyrolyse du bois de paulownia dans un réacteur à lit fixe à des températures comprises entre 350 et 550 °C avec deux vitesses de chauffe de 10 et 50 °C.min⁻¹. Ils ont observé qu'il y avait une diminution du rendement en gaz et une augmentation du rendement en huile en augmentant la vitesse de chauffage de 10 à 50 °C.min⁻¹. Le rendement maximal en huile de 29,5 % a été atteint à une vitesse de chauffage de 50 °C.min⁻¹ à 500 °C. En effet, la rupture rapide des liaisons due à une augmentation de la vitesse de chauffage a formé des molécules d'hydrocarbures à très faible poids moléculaire qui ne pouvaient pas être condensées en liquide.

Lorsque la particule du bois est chauffée lentement et qu'un type de liaison chimique est rompu, des réactions de réarrangement se produisent dans les polymères. Celles-ci ont pour conséquence la formation d'une matrice thermiquement plus stable, ce qui conduit à des rendements élevés en char. Au contraire, lorsque la vitesse de chauffe est plus élevée, plusieurs types de liaisons chimiques sont rompus en un espace de temps plus court, ce qui facilite le dégagement de matières volatiles, avant que des réactions de réarrangement n'aient pu se produire. Cette rapide volatilisation favorise la diffusion des matières volatiles et a tendance à limiter les réactions secondaires dans la matrice solide, ce qui contribue également à diminuer les rendements en charbon [93],[91].

Le rendement et la composition des produits de pyrolyse sont affectés par les facteurs opérationnels du procédé de pyrolyse, y compris le type de réacteur, le temps de séjour, la température de fonctionnement et le type de catalyseur utilisé.

1.3.2.5.3 La taille des particules.

Dans les procédés thermochimiques, il est supposé que les petites particules présentent un comportement isotherme et n'ont aucune limitation au transfert de matière interne, alors que l'inverse est le cas pour les grosses particules [91],[92],[94]. La taille des particules influe donc sur les transferts de chaleur et de matière à l'intérieur de celle-ci.

Varma et al. [91] ont étudié l'influence de la taille des particules sur le rendement des produits de la pyrolyse du bois à la température de 500 °C en présence d'azote comme gaz vecteur à un débit de 100 cm³.min⁻¹. Des particules de taille variant de 0,25 à 1,7 mm ont été pyrolysées avec une vitesse de chauffe de 50 °C.min⁻¹. Ils ont enregistré une augmentation du rendement en huile de 37,82 à 43,83 % pour une granulométrie de TP<0,25 et 0,6<TP<1 mm, respectivement. Au-delà de 1 mm, le rendement en liquide a diminué progressivement. Néanmoins, à mesure que la taille de particules passe de 0,25 à 1,7 mm, le rendement en gaz a diminué régulièrement et le rendement en char a augmenté. Cela est dû à la faible conductivité thermique et à la surface moins exposée de la matière première.

De même, l'effet d'une taille de particule comprise entre 10 et 25 cm³ sur le rendement de la pyrolyse a été étudié dans un réacteur batch à lit fixe par Aziz et al. [43]. Ils ont constaté une augmentation de rendement en liquide pyrolytique de 40 % à 42 % avec une taille de 10 cm³ et 15 cm³ respectivement. Au-delà de de cette taille (15 cm³), le rendement en liquide a commencé à diminuer accompagné d'une augmentation du rendement en char.

1.3.2.5.4 Le débit du gaz vecteur.

Le débit du gaz vecteur est un autre paramètre qui influe sur la distribution des produits de pyrolyse du bois. Une quantité modérée à élever de vapeurs est formée pendant la pyrolyse du bois et si ces vapeurs ne sont pas purgées, elles peuvent s'impliquer dans les réactions secondaires et modifier la nature et la composition des produits de pyrolyse. L'azote, l'argon et les vapeurs d'eau ont été utilisés comme gaz vecteur mais l'azote est le plus couramment utilisé pour purger les vapeurs produites lors de la pyrolyse car il est inerte, moins cher que les autres gaz inertes et facilement disponible.

Plusieurs travaux dans la littérature ont étudié l'influence du débit du gaz vecteur sur la distribution des produits de pyrolyse. Heidari et al [95] lors de la pyrolyse du bois d'eucalyptus

ont observé la diminution du rendement en charbon avec l'augmentation du débit de gaz vecteur. Le rendement maximal en bio-huile d'environ 61% a été obtenu à un débit de 12.6 L/min.

William J. DeSisto et al [96] ont étudié l'influence des paramètres sur la pyrolyse rapide du bois de pin dans un réacteur à lit fluidisé. Les auteurs ont signalé une légère augmentation du rendement en bio-char de lors de l'augmentation du débit d'azote de 11 à 15-LPM. Ils ont également observé que le rendement en huile atteint son maximum de 66 % à un débit de 13-LPM.

SaitYorgun et DeryaYıldız [92] ont aussi étudié l'influence du débit du gaz vecteur sur le rendement des produits de pyrolyse du bois paulownia. Ils ont noté que l'augmentation du débit d'azote de 100 mL.min⁻¹ à 300 mL.min⁻¹ conduit à diminution du rendement en bio-huile de 32,5% à 28,2%.

Conclusion :

Ces études montrent que l'augmentation du débit du gaz vecteur diminue le rendement en bio-char mais il a également été observé que le rendement en bio-huile passe par un maximum. L'augmentation du débit du gaz vecteur dégage rapidement les vapeurs du réacteur, ce qui réduit le temps de résidence des vapeurs. Ceci minimise les réactions secondaires telles que le craquage thermique, la dépolymérisation, la recondensation et la formation de charbon et favorise la production des produits pyrolytiques [97],[98],[99].

Références:

- [1] K. Gabov, R. J. A. Gosselink, A. I. Smeds, and P. Fardim, “Characterization of lignin extracted from birch wood by a modified hydrotropic process,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, no. 44, pp. 10759–10767, 2014, doi: 10.1021/jf5037728.
- [2] M. A. Khan and S. M. Ashraf, “Studies on thermal characterization of lignin : SSSubstituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 89, no. 3, pp. 993–1000, 2007, doi: 10.1007/s10973-004-6844-4.
- [3] M. Rajinipriya, M. Nagalakshmaiah, M. Robert, and S. Elkoun, “Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 2807–2828, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03437.
- [4] M. A. Hubbe and W. Grigsby, “From nanocellulose to wood particles: A review of particle size vs. the properties of plastic composites reinforced with cellulose-based entities,” *BioResources*, vol. 15, no. 1, pp. 2030–2081, 2020, doi: 10.15376/biores.15.1.2030-2081.
- [5] ADEME, *Forêts et usages du bois dans l’atténuation du changement climatique*. 2021.
- [6] Rémi Grovel. François Pasquier. Tammouz Eñaut Helou . Didier Barthele, “Bois énergie L’approvisionnement en plaquettes forestière.” <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-1741-2> (accessed Feb. 11, 2021).
- [7] D. D. silva perez and D. D. silva perez, “Caractérisation d’espèces résineuses et feuillues pour la mise en pâte kraft,” *Informations forêt*, no. Vol. 3 n° 735, 2006.
- [8] S. Zhao, Y. Luo, Y. Su, Y. Zhang, and Y. Long, “Experimental investigation of the oxidative pyrolysis mechanism of pinewood on a fixed-bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 8, pp. 5049–5056, 2014, doi: 10.1021/ef500612q.
- [9] T. Fateh, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard, and F. Jabouille, “Characterization of the thermal decomposition of two kinds of plywood with a cone calorimeter - FTIR apparatus,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 87–100, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.02.008.
- [10] Z. Chen, Q. Zhu, X. Wang, B. Xiao, and S. Liu, “Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis,” *Energy Convers. Manag.*,

vol. 105, pp. 251–259, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.07.077.

- [11] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, “Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 24, p. 8075, 2012, doi: 10.1039/c2cs35188a.
- [12] E. Sjoström, “Wood chemistry: fundamentals and applications,” no. 978/-0-12-647481–1, pp. 251–276, 1993, Accessed: Feb. 05, 2022. [Online]. Available: www.anpnet.com.
- [13] P. Bajpai, *Pretreatment of lignocellulosic biomass*. SpringerBriefs in, 2016.
- [14] H. L. Poletto, Matheus; Ornaghi, “Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends,” *Cellul. - Fundam. Asp. Curr. Trends*, Dec. 2015, doi: 10.5772/59889.
- [15] P. Bajpai, “Structure of Lignocellulosic Biomass,” *Green Chem. Sustain.*, pp. 7–12, 2016, doi: 10.1007/978-981-10-0687-6_2.
- [16] D. Stevanovic, T., Perrin, “Chimie du bois , Chapitre 3 : La cellulose, édition presse polytechnique et universitaire romandes.,” 04/06/2009, 2009. .
- [17] P. HALUK, J. P. et JODIN, “Composition chimique du bois. Le bois: matériau d’ingénierie,” 1994. .
- [18] “Le bois, source d’énergie.” <https://www.energie360.ch/fr/energie360/savoir/le-bois-source-denergie/> (accessed Feb. 05, 2022).
- [19] M. Lemoine, “La biomasse agricole : quelles ressources pour quel potentiel énergétique ?,” vol. 2021–03, p. 31, 2021, doi: www.strategie.gouv.fr.
- [20] “L ’ Eucalyptus En Fran Ce Production Des Plantations Sur Fcba Info,” vol. 10_avril 2, pp. 3–6, 2018, doi: www.fcbainfo.fr.
- [21] B. Mola-Yudego and P. Aronsson, “Yield models for commercial willow biomass plantations in Sweden,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 9, pp. 829–837, 2008, doi: 10.1016/j.biombioe.2008.01.002.
- [22] E. Casalprim-calvés, “the Promotion of Non-Food Crops Study,” *Agriculture*, 2005.
- [23] “Encyclopédie du bois-énergie - Biomasse Normandie.” <https://www.biomasse-normandie.fr/encyclopedie-du-bois-energie> (accessed Feb. 03, 2022).
- [24] J.-C. Pouet, “Mise en place d’une chaufferie au bois - Étude et installation d’une unité à alimentation automatique -,” 2021. <https://doi.org/10.1051/978-2-7598-0262-3> (accessed Feb. 03, 2022).
- [25] J. C. Bastien, N. Marron, A. Berthelot, and A. Leplus, “Les systèmes dédiés à la production de bois énergie en france. travaux de recherche et projets en cours,” *Rev. For. Fr.*, vol. 63, no. 2, pp. 217–228, 2011, doi: 10.4267/2042/45207.

- [26] R. . K. ALKER .G, BURTON .C, *Assessment of Technical and Non-Technical Barriers. IEA Bioenergy Task 30: Short rotation crops for bioenergy systems. In : Short Rotation Forestry, Short Rotation Coppice and perenial grasses in the European Union : Agro-environmental aspects, present us.* 2005.
- [27] J. B. Nicolas, M. Alain, and B. Aurélie, “Les systèmes dédiés à la production de bois énergie en france . travaux de recherche et projets en cours,” vol. 2050, no. 2007, pp. 217–228, 2015.
- [28] M. Boulmane, A. Khia, and H. Abbasi, “Eucalyptus camaldulensis et fertilité des sols dans la plaine de Sidi Yahya-Gharb (Nord ouest du Maroc),” *Nat. Technol.*, vol. 16, pp. 1–15, 2017.
- [29] J. . Marien and I. Azami, “Le Développement des plantations des eucalyptus clonales au maroc Une dynamique toujours plus actuelle,” *For. Méditerranéenne*, vol. XXXII, no. 1, pp. 31–38, 2011.
- [30] A. Nzihou, “Waste and biomass valorization,” *Waste Biomass Valor*, vol. 1, no. 1, pp. 1–2, 2010, doi: 10.1007/s12649-010-9013-y.
- [31] M. C. Sous, “Pyrolyse de bois dans les conditions d’un lit fluidisé : étude expérimentale et modélisation,” 2018.
- [32] T. Nussbaumer, “Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction,” *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 6, pp. 1510–1521, 2003, doi: 10.1021/ef030031q.
- [33] “Note de service du 10/04/01 relative aux Installations classées pour la protection de l’environnement, Pollution de l’air et combustion du bois, Cas particulier des déchets de bois | AIDA.” https://aida.ineris.fr/consultation_document/9845 (accessed Feb. 03, 2022).
- [34] H. Kafrouni, “Liquéfaction directe du bois. Mémoire de thèse, spécialité génie chimique. Vandoeuvre -les-Nancy, INPL,” 1982. .
- [35] M. Diack, “Hydroliquéfaction du charbon : méthodes analytiques d ’ évaluation de l ’ activité catalytique,” 2018.
- [36] R. E. Guedes, A. S. Luna, and A. R. Torres, “Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 129, no. July 2017, pp. 134–149, 2018, doi: 10.1016/j.jaap.2017.11.019.
- [37] E. S. Noumi, “Optimisation paramétrique de la pyrolyse en vue d ’ améliorer la réactivité des charbons végétaux comme agents réducteurs : applications aux biomasses

tropicales,” p. 194, 2016.

- [38] T. a Milne and R. J. Evans, “Biomass Gasifier ‘ Tars ’: Their Nature , Formation , and Conversion,” *Constraints*, no. November, p. v, 1998, doi: 10.2172/3726.
- [39] M. C. Sous, “Pyrolyse de bois dans les conditions d ’ un lit fluidisé : étude expérimentale et modélisation,” 2018.
- [40] T. Bridgwater, “IEA bioenergy update 27: biomass pyrolysis,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, no. October, pp. 1–5, 2007.
- [41] H. Jouhara, D. Ahmad, I. van den Boogaert, E. Katsou, S. Simons, and N. Spencer, “Pyrolysis of domestic based feedstock at temperatures up to 300 °C,” *Therm. Sci. Eng. Prog.*, vol. 5, no. November 2017, pp. 117–143, 2018, doi: 10.1016/j.tsep.2017.11.007.
- [42] S. Nanda and F. Berruti, “Thermochemical conversion of plastic waste to fuels: a review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 1, pp. 123–148, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01094-7.
- [43] A. V. Bridgwater, “Catalysis in thermal biomass conversion,” *Appl. Catal. A*, no. February 2019, 1994.
- [44] A. V. Bridgwater, D. Meier, and D. Radlein, “An overview of fast pyrolysis of biomass,” *Org. Geochem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1479–1493, 1999, doi: 10.1016/S0146-6380(99)00120-5.
- [45] A.V. Bridgwater, “Catalysis in thermal biomass conversion,” no. February 2019, 2013.
- [46] M. E. Boucher, A. Chaala, and C. Roy, “Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, no. 5, pp. 337–350, 2000, doi: 10.1016/S0961-9534(00)00043-X.
- [47] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review,” *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 3, pp. 848–889, 2006, doi: 10.1021/ef0502397.
- [48] A. V. Bridgwater, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass,” *Chem. Eng. J.*, vol. 91, no. 2–3, pp. 87–102, 2003, doi: 10.1016/S1385-8947(02)00142-0.
- [49] M. T. Morgano, B. Bergfeldt, H. Leibold, F. Richter, and D. Stapf, “Intermediate pyrolysis of agricultural waste: A decentral approach towards circular economy,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 65, no. June, pp. 649–654, 2018, doi: 10.3303/CET1865109.
- [50] A. Hornung, *Intermediate pyrolysis of biomass*. Woodhead Publishing Limited, 2013.

- [51] C. Boscagli, M. Tomasi Morgano, K. Raffelt, H. Leibold, and J. D. Grunwaldt, "Influence of feedstock, catalyst, pyrolysis and hydrotreatment temperature on the composition of upgraded oils from intermediate pyrolysis," *Biomass and Bioenergy*, vol. 116, no. June, pp. 236–248, 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.06.022.
- [52] I. D. V. Torri *et al.*, "Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization," *Bioresour. Technol.*, vol. 200, pp. 680–690, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.086.
- [53] Y. Yang, Y. Zhang, E. Omairey, J. Cai, F. Gu, and A. V. Bridgwater, "Intermediate pyrolysis of organic fraction of municipal solid waste and rheological study of the pyrolysis oil for potential use as bio-bitumen," *J. Clean. Prod.*, vol. 187, pp. 390–399, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.205.
- [54] Y. Y. A, J. G. B. B, D. G. W. A, J. A. S. A, C. S. A, and and A. V. B. A, "Combined Heat and Power from the Intermediate Pyrolysis of Biomass Materials: Performance, Economics and Environmental Impact," *Angew. Chemie Int. Ed.* 6(11), 951–952., pp. 5–24, 2017.
- [55] Y. Yang, J. G. Brammer, A. S. N. Mahmood, and A. Hornung, "Intermediate pyrolysis of biomass energy pellets for producing sustainable liquid, gaseous and solid fuels," *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 794–799, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.07.044.
- [56] C. Torri and D. Fabbri, "Bio-char enables anaerobic digestion of aqueous phase from intermediate pyrolysis of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 172, pp. 335–341, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.021.
- [57] I. N. Zaini, N. Sophonrat, K. Sjöblom, and W. Yang, "Creating values from biomass pyrolysis in Sweden: Co-production of H₂, biocarbon and bio-oil," *Processes*, vol. 9, no. 3, pp. 1–21, 2021, doi: 10.3390/pr9030415.
- [58] B. Pecha and M. Garcia-Perez, *Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass*. Anju Dahiya, 2015.
- [59] T. a Milne and R. J. Evans, "Biomass Gasifier ' Tars ': Their Nature , Formation , and Conversion," *Constraints*, no. November, p. v, 1998, doi: 10.2172/3726.
- [60] W. S. Carvalho, I. F. Cunha, M. S. Pereira, and C. H. Ataíde, "Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts," *Ind. Crops Prod.*, vol. 74, pp. 372–380, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.05.020.
- [61] F. X. Collard and J. Blin, "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms

and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.

- [62] D. K. Shen, S. Gu, K. H. Luo, S. R. Wang, and M. X. Fang, “Bioresource Technology The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 6136–6146, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.078.
- [63] W. N. R. W. Isahak, M. W. M. Hisham, M. A. Yarmo, and T. Y. Yun Hin, “A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5910–5923, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.05.039.
- [64] K. W. Robert C Brown, *Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology*. 2017.
- [65] J. Santos, M. Ouadi, H. Jahangiri, and A. Hornung, “Integrated intermediate catalytic pyrolysis of wheat husk,” *Food Bioprod. Process.*, vol. 114, pp. 23–30, 2019, doi: 10.1016/j.fbp.2018.11.001.
- [66] J. Waluyo, I. G. B. N. Makertihartha, and H. Susanto, “Pyrolysis with intermediate heating rate of palm kernel shells: Effect temperature and catalyst on product distribution,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1977, no. June, 2018, doi: 10.1063/1.5042882.
- [67] V. Mani and D. Wasalathanthri, “TWO DECADES OF INTERMEDIATE PYROLYSIS: A MAJOR STEP TOWARDS CHP APPLICABLE BIO-OILS,” vol. 585, p. 2009, 2009, doi: 10.1210/jc.2009-0058.
- [68] A. Oasmaa and C. Peacocke, “A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids,” *VTT Publ.*, no. 450, pp. 2–65, 2001.
- [69] H. Chen, “Lignocellulose biorefinery conversion engineering,” *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, 2015. .
- [70] T. Bridgwater, “Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I,” *Johnson Matthey Technol. Rev.*, vol. 62, no. 1, pp. 118–130, 2018, doi: 10.1595/205651318X696693.
- [71] D. Kazawadi, J. Ntalikwa, and G. Kombe, “A Review of Intermediate Pyrolysis as a Technology of Biomass Conversion for Coproduction of Biooil and Adsorption Biochar,” *J. Renew. Energy*, vol. 2021, pp. 1–10, May 2021, doi: 10.1155/2021/5533780.
- [72] A. M. Warhurst, G. L. McConnachie, and S. J. T. Pollard, “Characterisation and applications of activated carbon produced from *Moringa oleifera* seed husks by single-step steam pyrolysis,” *Water Res.*, vol. 31, no. 4, pp. 759–766, 1997, doi:

10.1016/S0043-1354(97)80989-X.

- [73] P. Mohanty, K. K. Pant, S. N. Naik, J. Parikh, A. Hornung, and J. N. Sahu, "Synthesis of green fuels from biogenic waste through thermochemical route - The role of heterogeneous catalyst: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 131–153, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.05.011.
- [74] M. Balat, "An overview of the properties and applications of biomass pyrolysis oils," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 33, no. 7, pp. 674–689, 2011, doi: 10.1080/15567030903228914.
- [75] D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, and C. U. Pittman, "Organic and inorganic contaminants removal from water with bio-char, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review," *Bioresour. Technol.*, vol. 160, no. October, pp. 191–202, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.120.
- [76] A. Ahmed, M. S. Abu Bakar, A. K. Azad, R. S. Sukri, and N. Phusunti, "Intermediate pyrolysis of *Acacia cincinnata* and *Acacia holosericea* species for bio-oil and bio-char production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 176, no. August, pp. 393–408, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.09.041.
- [77] K. Kebelmann, A. Hornung, U. Karsten, and G. Griffiths, "Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components," *Biomass and Bioenergy*, vol. 49, no. 0, pp. 38–48, 2013, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.12.006.
- [78] A. Hornung, A. Apfelbacher, and S. Sagi, "Intermediate pyrolysis: A sustainable biomass-to-energy concept-biothermal valorisation of biomass (BtVB) process," *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 70, no. 8, pp. 664–667, 2011.
- [79] J. Marsden and I. House, "The Chemistry of Gold Extraction," 2006. .
- [80] E. Thomas, N. Borchard, C. Sarmiento, R. Atkinson, and B. Ladd, "Key factors determining bio-char sorption capacity for metal contaminants: a literature synthesis," *Bio-char*, vol. 2, no. 2, pp. 151–163, 2020, doi: 10.1007/s42773-020-00053-3.
- [81] S. Madhavakrishnan *et al.*, "Ricin *communis* pericarp activated carbon as an adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution and industrial wastewater," *Environ. Prot. Eng.*, vol. 36, no. 1, pp. 83–94, 2010.
- [82] E. A. Deliyanni, G. Z. Kyzas, K. S. Triantafyllidis, and K. A. Matis, "Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions," *Open Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 699–708, 2015, doi:

10.1515/chem-2015-0087.

- [83] B. Zhao *et al.*, “Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived bio-char,” *J. Clean. Prod.*, vol. 174, pp. 977–987, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.013.
- [84] Z. Wang, K. Liu, L. Xie, H. Zhu, S. Ji, and X. Shu, “Effects of residence time on characteristics of bio-chars prepared via co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 142, no. May, p. 104659, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.104659.
- [85] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, and A. Gómez-Barea, “Characterization and prediction of biomass pyrolysis products,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 5, pp. 611–630, 2011, doi: 10.1016/j.pecs.2011.01.001.
- [86] M. Verma, S. Godbout, S. K. Brar, O. Solomatnikova, S. P. Lemay, and J. P. Larouche, “Biofuels production from biomass by thermochemical conversion technologies,” *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/542426.
- [87] “Les principes de la pyrolyse et gazéification – Ademe.” <https://www.ademe.fr/expertises/dechets/passer-a-l'action/valorisation-energetique/dossier/pyrolyse-gazeification/principes-pyrolyse-gazeification> (accessed Feb. 04, 2022).
- [88] R. Azargohar, K. L. Jacobson, E. E. Powell, and A. K. Dalai, “Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 330–340, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2013.06.016.
- [89] F. X. Collard and J. Blin, “A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- [90] P. Kim, S. Weaver, K. Noh, and N. Labbé, “Characteristics of bio-oils produced by an intermediate semipilot scale pyrolysis auger reactor equipped with multistage condensers,” *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 11, pp. 6966–6973, 2014, doi: 10.1021/ef5016186.
- [91] A. K. Varma, L. S. Thakur, R. Shankar, and P. Mondal, “Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products,” *Waste Manag.*, vol. 89, no. April, pp. 224–235, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.04.016.
- [92] S. Yorgun and D. Yildiz, “Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis

- parameters on product yields and bio-oil characterization,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 114, no. December 2017, pp. 68–78, 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.05.003.
- [93] S. Mutsengerere, C. H. Chihobo, D. Musademba, and I. Nhapi, “A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 104, no. January, pp. 328–336, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.01.030.
- [94] M. Tripathi, J. N. Sahu, and P. Ganesan, “Effect of process parameters on production of bio-char from biomass waste through pyrolysis: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 467–481, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.10.122.
- [95] A. Heidari, R. Stahl, H. Younesi, A. Rashidi, N. Troeger, and A. A. Ghoreyshi, “Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 2594–2602, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.10.046.
- [96] W. J. DeSisto *et al.*, “Fast pyrolysis of pine sawdust in a fluidized-bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 4, pp. 2642–2651, 2010, doi: 10.1021/ef901120h.
- [97] F. Sulaiman and N. Abdullah, “Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches,” *Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 2352–2359, 2011, doi: 10.1016/j.energy.2010.12.067.
- [98] C. H. Biradar, K. A. Subramanian, and M. G. Dastidar, “Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from *Jatropha Curcas* de-oiled seed cake,” *Fuel*, vol. 119, pp. 81–89, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.11.035.
- [99] R. K. Mishra and K. Mohanty, “Effect of Process Parameters on the Production of Pyrolytic Products from Biomass Through Pyrolysis,” *Liq. Biofuels*, pp. 231–284, 2021, doi: 10.1002/9781119793038.ch8.

Chapitre II : Étude expérimentale de la pyrolyse du bois
à l'échelle d'un analyseur thermogravimétrique

Le chapitre II est la base d'un article publié au journal scientifique Fuel, Volume 283, 1 January 2021, 119253 : Pyrolysis of ficus nitida wood: Determination of kinetic and thermodynamic parameters. Ce chapitre présente les résultats obtenus du comportement thermique par pyrolyse du bois de ficus choisi dans le cadre de cette thèse. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon durant sa dégradation par chauffage. L'objectif de ce chapitre est de caractériser le comportement thermique, de déterminer les paramètres des lois cinétiques de la dégradation thermique du bois de ficus, d'identifier les mécanismes réactionnels associées et de déterminer les paramètres thermodynamiques. Les expériences ont été réalisées pour quatre vitesses de chauffage différentes : 5, 10, 20 et 50°C.min⁻¹ jusqu'à une température maximale de 900°C sous atmosphère inerte (N₂) avec 60 ml/min.

Les résultats de la pyrolyse ont montré que la principale étape de la dévolatilisation est comprise entre 171 et 475 °C. Cette étape est constituée de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine. La détermination de l'énergie d'activation dans l'intervalle de température exploré a été réalisée par la méthode isoconversionnelle (Model-Free) en utilisant l'équation différentielle de Friedman (FR) et les équations intégrales d'Ozawa-Flynn-Wall (OFW) et Vyazovkin (VYA). En se basant sur le calcul d'énergie d'activation obtenu à partir des trois méthodes isoconversionnelles, et en utilisant la méthode de Master Plots (courbes maitresses), les données cinétiques expérimentales de pyrolyse du bois du ficus sont parfaitement simulées par le modèle de la fonction de conversion D4 pour l'hémicellulose, D2 pour la cellulose et F3 pour la lignine, et ce pour toutes les vitesses de chauffe explorées. Les fonctions thermodynamiques (ΔS , ΔH et ΔG) ont été calculées pour chaque processus et les résultats obtenus sont en parfait accord avec les données thermiques expérimentales. La réaction de pyrolyse est un processus endothermique et non-spontanée.

II.1 Abstract :

In the present work, the kinetic and thermodynamic analysis of ficus wood was carried out using the thermogravimetric analysis (TGA). Thermal degradation of ficus wood has been evaluated under dynamic conditions from 373 K to 1173 K at heating rates of 5, 10, 20, and 50 K.min⁻¹. The kinetic analysis was performed using isoconversional methods (Friedman (FR), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Vyazovkin (VYA)) and the integral master-plots method to estimate the kinetic triplets. The thermogravimetric and kinetic data were used to calculate the

thermodynamic parameters (ΔG , ΔH and ΔS) and kinetic compensation effects. The conversion range of $0.05 \leq x \leq 0.9$ shows clearly that the pyrolysis of ficus wood could represent a triple-step reaction, which corresponds to the pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin, respectively. From the isoconversional plots of ficus wood having average activation energy values of 171.4-180.3 kJ.mol⁻¹, 206.48-214.42 kJ.mol⁻¹ and 237.85-248.23 kJ.mol⁻¹ for hemicellulose, hemicellulose, and lignin, respectively. The experimental data of focus wood had overlapped the D4, D2, and F3 in the conversion range of 5-35%, 35-75%, and 75-90%, respectively. All values of ΔH and ΔG maintain at a positive constant, whereas the value of ΔS is negative in the range of 5-35%. The difference between E-values and the ΔH value for the three pseudo-components of ficus wood is about ≈ 5 kJ.mol⁻¹. The kinetic and thermodynamic parameters will be beneficial in assimilating the thermal decomposition of ficus wood for its use in bioenergy.

Keywords: *ficus nitida* wood; TGA; Isoconversional methods; master-plots method; Thermodynamic parameters.

II.2 Introduction :

In the context of the depletion of fossil fuel resources and the reduction of climatic risks as linked to greenhouse gas emissions, the interest in renewable energies appears as an attention to the development and improvement of alternative energy sources which contributes to respond the current global environmental concern and the global energy needs [2,3]. Among all renewable alternatives, the energy obtained from biomass, represent a renewable alternative with a high potential. The biomass has attracted a great attention as a source for clean energy, environmental-friendly and CO₂ neutral energy source. Lignocellulosic biomass, otherwise known as second generation biomass, has great potential in comparison with sugar and starchy plants or other fossil hydrocarbons, offers better energy and environmental balances (reduction in water and fertilizer consumption)[4,5].

In recent years, the utilization of dedicated energy crops has been a significant potential for bio-energy application[6,7]. The wood cultivated has proved to be an interesting resource. The conversion of wood biomass results in biofuels called second-generation biofuels. These

wood biomass can be converted directly into liquid, gaseous and solid fuels, usable for transport, heat and/or power production [8–10].

Morocco has a large forest area which ensures it a large annual production of wood biomass which is used for different purposes (lumber, fuel wood, production of charcoal, production of pulp, etc.)[11–13]. In recent years, the *figus nitida* tree has known a great diffusion in morocco, in the green zones, in the boulevards, in the river and public garden ... etc. It can be grown under harsh conditions where there is a little water and effort. This tree can be used for the environmental considerations and can be used as a dedicated energy culture. However, its exploitation in the world and in Morocco in particular is still very wrong organized. In this sense, research on the wood biomass valorization is numerous and is continuously growing, in order to optimize its exploitation and that of its waste[14,15].

Among the diver's valorization, thermochemical processes appear to be one of the main alternatives. The environmental benefits of thermochemistry are the reduction in the mass and volume of solids removed, the reduction of pollutants and the potential for pollution and the potential for energy recovery [16–18]. The pyrolysis is one of the promising technologies for converting biomass into high-value-added chemicals and biofuels. Depending on the operating conditions (such as temperature, heating rate, residence time, size of particles, moisture, pressure and nature of biomass material), the biomass can be converted into bio-oil, bio-gas and bio-char [19–22].

To understand the pyrolysis reaction, the knowledge of the pyrolysis kinetic characteristics and thermodynamic parameters are very important to study the thermal decomposition of biomass and determine their possible valorization process and it is imperative for the design and optimization of reactors [23–28]. Thermogravimetric analysis is the most common technique used to estimate the kinetic triplets and thermodynamic parameters of pyrolysis process. Several studies have focused on the kinetic parameters of wood decomposition [1,23,29–32]. Słopiecka et al. [23] investigated the poplar wood pyrolysis using a thermogravimetric study. The authors divided the pyrolysis process of wood into three stages as material drying, passive and active pyrolysis. The results show that the average activation energy values are 153.92, 158.58 and 157.27 kJ mol⁻¹ from the Kissinger, FWO and KAS models, respectively. M. Poletto [30] calculated the E values using FWO method to use them to determine the decomposition mechanisms. The results also showed that the degradation

mechanism for both woods is governed by diffusion process, mainly by diffusion process in three dimensions, a D3 mechanism. The devolatilization behavior of several hardwoods and softwoods grown in Europe and USA, was investigated by Grønli et al. [1] using thermogravimetric analyzer to temperature of to 723 °K with heating rate of 5 K/min. The authors show that the decomposition of all wood is as one reaction. The authors show that decomposition of all wood is mainly occurred as three parallel reactions. The average activation energies are 100, 236, and 46 kJ/mol for hemicellulose, cellulose, and lignin, respectively. Mishra et al. [29] presented a kinetics of pinewood decomposition. The results show that the decomposition mechanism is observed to be governed by a diffusion mechanism up to conversion values of 0.7 and then by a 1½ order reaction. The authors state that the decomposition mechanism obeys of D₂ diffusion. The isoconversional plots show three stages with activation energy values of 134.32, 146.89 and 155.76 kJ/mol, respectively.

The model-free isoconversional methods showed a clear dependence of activation energy on the reaction extent, suggesting that the pyrolysis process includes many different reactions occurring at the same time. The pyrolysis process of biomass may be considered as a pseudo-components approach, separating the individual processes by derivative TGA (DTG) peak followed by the kinetic, mechanistic, and thermodynamic modelling of the resulting individual curves. Few studies have been reported for kinetic, mechanistic, and thermodynamic analysis of biomass pyrolysis using the pseudo-components approach. *Ficus nitida* wood kinetic, mechanistic, and thermodynamic analysis using this approach has not been reported yet.

According to this, the objective of this research is to quantitatively identify the thermal decomposition characteristics of *ficus nitida* wood. Firstly, the TGA experiments of ficus wood were performed using a thermogravimetric analyzer with four different heating rates, e.g. 5, 10, 20, and 50 C.min⁻¹. Secondly, based on the TGA results, the isoconversional methods combined with the master-plots integral method is used to determine the activation energies and reaction models $g(\alpha)$ during the pyrolysis process of ficus wood. Finally, with the obtained activation energies, the thermodynamic parameters including pre-exponential factor (A) in Arrhenius equation, as well as the changes of enthalpy (ΔH), free Gibbs energy (ΔG), and entropy (ΔS) were also calculated.

II.3 Experimental techniques.

II.3.1 Materials :

The biomass sample used in this study was *ficus nitida* wood extracted from one trunk. This trunk was harvested in the green zones in region of Beni Mellal-Khenifra (Morocco). The sample was milled and sieved to a size range of 0.1 to 0.2 mm. Moisture percentage, Ash percentage and Volatile matter were determined using thermogravimetric analysis.

Fixed carbon was calculated by:

$$\text{Fixed carbon (wt\%)} = 100 - (\text{Ash (wt\%)} + \text{Volatile Matter (wt\%)})$$

To give an overview of the properties of the raw material, the immediate, final and biochemical composition of *ficus nitida* wood was carried out, and the results are listed in Table.II. 1.

Table. II. 1: Proximate and elemental analyses of *ficus nitida* wood.

Characteristics	Percentage	
Proximate analysis (wt. %)	Moisture content	5.38
	Volatile matter	68.75
	Ash	14.4
	Fixed carbon	16.85
Ultimate analysis (wt. %)	Carbon	43.55
	Hydrogen	5.76
	Nitrogen	0.68
	Sulfur	--
	Oxygen	38.61
Fiber analysis (wt. %)	Extractive	5.33
	Hemicellulose	31.78
	Cellulose	41.09
	Lignin	21.80
H/C molar ratio	1.587	
O/C molar ratio	0.665	
Empirical formula	CH _{1.587} O _{0.667} N _{0.013}	
Higher heating value (MJ kg ⁻¹)	16.82	

II.3.2 Pyrolysis Experiment.

Ficus nitida wood samples were subjected to thermogravimetric analysis (TGA) in nitrogen atmosphere. SETARAM- LABSYS evo STA 1600 analyzer was used to measure and record the change in sample mass with temperature during the pyrolysis reaction. The thermogravimetric experiments were conducted in nitrogen atmosphere from 373 K and 1173 K at four heating rates of 5, 10, 20, and 50 K/min. The flow rate of high purity nitrogen was 60 mL.min⁻¹. The experiments were carried out two or three times for the accuracy of results.

II.3.3 Kinetic theory.

In the kinetic, thermal decomposition results from the reactions of solid / gas systems which obey the following reaction scheme:



For non-isothermal decomposition experiments, the rate of heterogeneous solid-state reactions can be generally described by

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (1)$$

x is the conversion; T is the temperature; $k(T)$ is a temperature-dependent constant; $f(x)$ is the reaction model.

According to Arrhenius equation, the rate constant was

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

$k(T)$ is the rate constant; E is the apparent activation energy; A is the frequency factor; $f(x)$ is the reaction model; R is the gas constant.

By combining the Eqs. (1) and (2), the reaction rate can be written in the form:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(x) \quad (3)$$

Integrating the equation (3) for a constant rate of heating β , it became:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p(u) \quad (4)$$

where $g(x)$ is the integral form of the conversion dependence function $f(x)$ (Table.II.2). This Eq. (4) has no explicit solution.

Table.II. 2: Set of reaction models applied to describe the reaction kinetics in heterogeneous solid-state systems.

Model		Differential form	Integral form
		$f(x) = \frac{1}{k} \frac{dx}{dt}$	$g(x)$
Nucleation models			
Power law	P2	$2x^{1/2}$	$x^{1/2}$
Power law	P3	$3x^{2/3}$	$x^{1/3}$
Power law	P4	$4x^{3/4}$	$x^{1/4}$
Avrami-Erofeyev	A2	$2(1-x)[- \ln(1-x)]^{1/2}$	$[- \ln(1-x)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev	A3	$3(1-x)[- \ln(1-x)]^{2/3}$	$[- \ln(1-x)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev	A4	$4(1-x)[- \ln(1-x)]^{3/4}$	$[- \ln(1-x)]^{1/4}$
Geometrical contraction models			
Contracting area	R2	$2(1-x)^{1/2}$	$[1-(1-x)^{1/2}]$
Contracting volume	R3	$3(1-x)^{2/3}$	$[1-(1-x)^{1/3}]$
Diffusion models			
1-D diffusion	D1	$1/2x$	x^2
2-D diffusion	D2	$[- \ln(1-x)]^{-1}$	$[(1-x) \ln(1-x)] + x$
3-D diffusion, Jander	D3	$3(1-x)^{2/3} / [2(1-(1-x)^{1/3})]$	$[1-(1-x)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein	D4	$3/[2((1-x)^{-1/3} - 1)]$	$1 - (2x/3) - (1-x)^{2/3}$
Reaction-order models			
First-order	F1	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$
Second-order	F2	$(1-x)^2$	$(1-x)^{-1} - 1$
Third-order	F3	$(1-x)^3$	$[(1-x)^{-2} - 1] / 2$

II.3.3.1 Determination of activation energy.

II.3.3.1.1 Differential isoconversional method of Friedman.

This method is a differential isoconversional method and probably the most general, since it is a direct integration of the equation (3) after having carried its logarithm, which gives [33]:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[Af(x)] - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

The apparent activation energy could be determined by plotting $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ against $1/T$ under a given value of x .

II.3.3.1.2 Integral isoconversional method of Flynn–Wall–Ozawa method (FWO).

All the integral isoconversional methods are established on the different assumptions of $p(u)$ in Eq. (4). Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method [34–36], uses the Doyle's approximation of $p(x)$ [37], and can determine the E_a values without any knowledge of the reaction mechanisms.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(x)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

Thus, for each value of x , E is calculated from the slope of the plot $\ln(\beta)$ versus $1/T$ in Eq. (6).

II.3.3.1.3 Integral isoconversional method of Vyazovkin (VYA).

The Vyazovkin method [38,39] is based on the following expression:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(x)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

The apparent activation energy can be calculated from the plot of $\ln(\beta/T^2)$ as a function $1/T$ for each value of x , where the slope is $- E/R$.

II.3.3.1.4 Prediction of reaction model using master plots method.

The master plots method can be used to predict the reaction mechanism that describes the pyrolysis of *ficus nitida* wood. This method uses the eq (4):

$$g(x) = \frac{AE}{\beta R} p(u) \quad (8)$$

Where $p(u)$ defined as:

$$p(u) = \int_{\infty}^u - \left(\frac{e^{-u}}{u^2} \right) du \quad (9)$$

where $u = E/RT$.

Doyle's approximation [40] can be used to obtain of equation solution of $p(u)$. From Eq. (8) and taking $x = 0.5$ as a reference it follows:

$$g(0.5) = \frac{AE}{\beta R} p(u_{0.5}) \quad (10)$$

The ratio of Eq. (8) and Eq. (10) yields.

$$\frac{g(x)}{g(0.5)} = \frac{P(u)}{P(u_{0.5})} \quad (11)$$

The term $\frac{P(u)}{P(u_{0.5})} = \frac{g(x)}{g(0.5)} = \frac{T^2}{T_{0.5}^2} \frac{\exp(-E/RT)}{\exp(-E/RT_{0.5})}$ is used to represent the experimental curves

for each heating rate. By comparing these experimental curves with the curves $\frac{g(x)}{g(0.5)}$ for each model, the type of mechanism involved in the thermal degradation can be identified.

II.3.4 Determination of pre-exponential factor and thermodynamic parameter.

Thermodynamic consideration is important for understanding the variation of enthalpy ΔH , entropy ΔS , and free energy ΔG with conversion. The pre-exponential factor was calculated according to the Kissinger method (Eq. 12). This method is used at different heating rate; however, it gives only one activation energy value for the overall conversion process. It was therefore not used to determinate the activation energy in this study. When determining the activation energy at each conversion point, Eqs. (13) can be utilized to calculate pre-exponential factor.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (12)$$

$$A = \frac{\beta E \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right)}{R T_m} \quad (13)$$

Once the activation energy and pre-exponential factor was known at each conversion point, the three thermodynamic parameters of ΔH , ΔG , and ΔS can be calculated as the following expressions:

$$\Delta H^\circ = E - RT \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = E + RT_m \ln \left(\frac{K_B T_m}{hA} \right) \quad (15)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T_m} \quad (16)$$

were

T_m = Peak temperature of the DTG curve.

K_B = Boltzmann constant (1.381×10^{-23} J/K).

H = Plank constant (6.626×10^{-34} J.s)

II.4 Results and discussion.

II.4.1 Characterization of raw material.

The proximate analysis, ultimate analysis and fiber analysis are listed in Table.II 1. The results are presented as mass percentage (wt%). The proximate analysis shows that the sample had a volatile matter percentage of 69.8 w%, which indicates that the sample would produce condensable vapors during pyrolysis. The ash content of *ficus nitida* wood was 14.4 wt%. Higher content of ash may impart negative effect on the HHV. Inorganic minerals present in ash affects the mechanism of biomass pyrolysis.

From the ultimate analysis, the *ficus nitida* wood has a low carbon content (43.55 wt%), which indicated that the calorific value of the sample would be low. The HHV (16.82 MJ.kg^{-1}) is low due to the high ash content and low volatiles content of *ficus nitida* wood. The ultimate analysis shows also that the ficus wood had low nitrogen content (0.68 wt%). The wood with low nitrogen content can be good candidates for thermochemical conversion.

II.4.2 Thermal degradation process.

The conversion x and derivative conversion x (dx/dt) curves of *ficus nitida* wood at four heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min^{-1} are shown in Fig.II.1, respectively. *Ficus nitida* wood is a biomass, which contains cellulose, hemicellulose, and lignin. Each pseudo-component has a different decomposition temperature region.

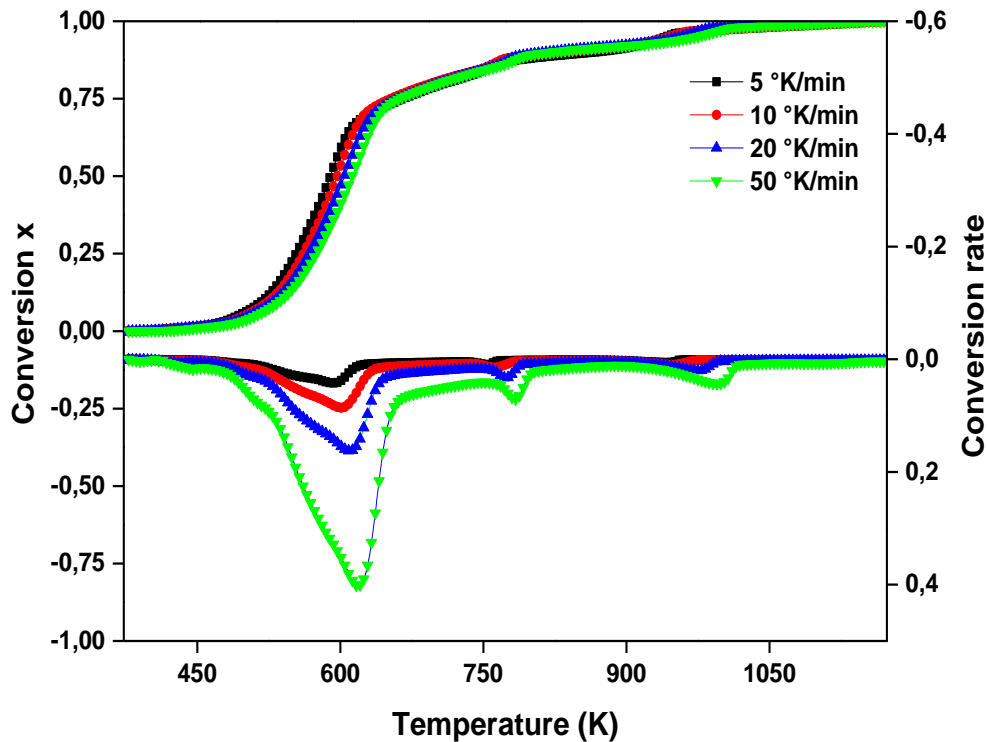


Figure.II. 1. Conversion x and its derivative (dx/dt) curves of *ficus nitida* wood at heating rate 5, 10, 20 and 50 $K \cdot min^{-1}$.

Three zones can be identified for thermal decomposition of *ficus nitida* wood from the conversion x curves. The first zone occurred in the temperature range from ambient to around 171-206 °C, is related to the moisture and some light volatiles. The main volatilization process occurs in the second zone which is also known as the active pyrolysis, ranging from 171-206 °C to about 447-475 °C. The third zone (mainly 447 °C - 900 °C) is probably attributed to the slow degradation of carbonaceous in the residues. It is note that two small peaks are induced in this zone. This reflects that the wood includes two important components which are reactive only when the temperature is higher than 447 °C. The last peak can be probably attributed to mineral components (metal carbonates). The second zone can be divided into three stages from dx/dt and d^2x/dt curves, which involves the main decomposition of hemicellulose, cellulose, and lignin, respectively. In this zone, the large quantitie of volatiles is produced. By using second derivative method (Fig.II. 2), the initial temperature (T_i) and final temperature (T_f) of different stages are listed in Table.II.3 The first stage corresponds to the decomposition of hemicellulose which mainly occurred at 180-301 °C and that the second which corresponds to cellulose ranging from 301°C to 392 °C. Lignin, is a slow rate to decompose, can be seen in the third stage, as it has been decomposed in a temperature range from 180 to 574 °C. In general, the high peak of the dx/dt curve corresponds to the cellulose and the shoulder corresponds to

the hemicellulose and lignin, which covers a wider range of temperature. As far as we know, for lignocellulosic biomass materials, the hemicellulose is usually associated with a shoulder in the DTG curve and the cellulose with the highest decomposition peak [41]. Chen et al. [42] found that temperature decomposition of hemicellulose, cellulose, and lignin for five lignocellulosic biomasses were 141-304 °C, 276-407 °C, and 380-588 °C at 10 °C/min, respectively. Kaur et al. [43] obtained that the main of active pyrolysis which involves the decomposition of hemicellulose, cellulose and of lignin at temperature range of 160-520 °C.

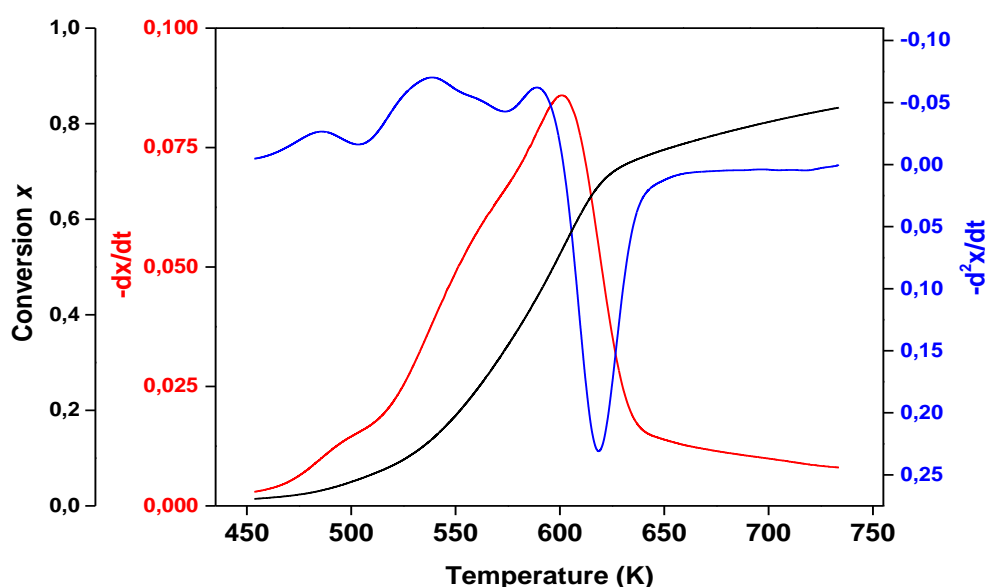


Figure.II. 2: Characteristic of temperature of pseudo-components of ficus wood using second derivative method.

Table.II. 3: Characteristic temperatures of the three pseudo-components of ficus wood.

	Stage I			Stage II			Stage III		
	T _i (°C)	T _m (°C)	T _f (°C)	T _i (°C)	T _m (°C)	T _f (°C)	T _i (°C)	T _m (°C)	T _f (°C)
5 K.min ⁻¹	171	276	291	291	319	367	367	421	447
10K.min ⁻¹	180	284	301	301	328	380	380	429	460
20 K.min ⁻¹	193	291	307	307	337	387	387	440	468
50 K.min ⁻¹	206	300	317	317	347	397	397	451	475

II.4.3 Determination of activation energy.

Decomposition kinetics during the *ficus nitida* wood pyrolysis process were determined by using the isoconversional methods namely Friedman (Eq. (5)), Flynn-Wall-Ozawa (Eq.

(6)) and Vyazovkin (Eq. (7)). The E values have been determined in a broad x interval of 10-90 % with an increment of not greater than 5% for the three stages.

Based on Eqs. (5), (6) and (7), for a specified x , the the apparent activation energy values can be calculated from the slope of the fitted straight line ($-E/R$). The isoconversional lines derived from the three methods for each component (hemicellulose, cellulose, and lignin) within a selected conversion range of 0.1-0.9 are shown in Figs.II.3a, 4a and 5a, respectively. Table.II. 4 summarizes the activation energy values and the pre-exponential factor calculated for each component of *ficus nitida* wood (hemicellulose, cellulose, and lignin) according to the Friedman, Flynn-Wall-Ozawa and Vyazovkin methods. The dependence of E_a with the degree of conversion are shown in Figs. II. 3d, 4d and 5d. The results from Friedman, Flynn-Wall-Ozawa and Vyazovkin methods are similar to each other, making these results comparable among different methods. The three activation energy curves display a similar change, an increasing tendency with the increase of the conversion degree. These are in accord with reported findings by J. Nisar et al.[44–46]. Furthermore, it should be notice that the values from Flynn-Wall-Ozawa and Vyazovkin methods are slightly lower than those from the Fridman method. It is easy to explain the reason for the difference by analysing the calculation principles of the three methods. Flynn-Wall-Ozawa and Vyazovkin methods include some assumptions and approximations, but Friedman method not. The activation energy was determined to be 180.30 kJ/mol, 214.42 kJ/mol, and 248.23 kJ/mol from Friedman method; 172.31 kJ/mol, 206.48 kJ/mol, and 237.85 kJ/mol from FWO method; 171.40 kJ mol, 209.45 kJ/mol, and 239.05 kJ/mol from Vyavozkin method for decomposition of hemicellulose, cellulose, and lignin respectively. In this sens, the distribution of activation energies during the pyrolysis process of ficus wood was performed according to the conversion range. In stage I, $x = 0.05-0.35$, the values of activation energy of the hemicellulose decomposition were found to be 171.4-180.3 kJ.mol⁻¹. In stage II, $x = 0.35-0.70$, The cellulose decomposition generally took place in this pyrolysis stage. The values of activation energy are 206.48 kJ.mol⁻¹ to 214.42 kJ.mol⁻¹. For stage III, $x = 0.7-0.90$, the calculated value of activation energy from the thermal decomposition of lignin varied within 237.85-248.23 kJ.mol⁻¹. It is noted that the activation energies follow the order of E_a (lignin) > E_a (cellulose) > E_a (hemicellulose), which indicates that the activation energy for the decomposition of lignin is the highest one then that of cellulose and hemicellulose. The order of E_a is in good agreement with the results reported by other autors [42,47–49]. Cai et al. [48] found an average value of E_a 169.7-186.8 kJ.mol⁻¹, 204.2-212.5

kJ.mol⁻¹ and 237-266.6 kJ.mol⁻¹ for hemicellulose, cellulose and lignin, respectively. Chen et al. [42] obtained activation energies of 148.12-164.56 kJ.mol⁻¹, 171.04-179.54 kJ.mol⁻¹ and 175.71-201.6 for hemicellulose, cellulose, and lignin, respectively. According to Anca-couce et al., [47] the activation energy was determined to be 150.8-179.3 kJ.mol⁻¹, 177.4-190.2 kJ.mol⁻¹, and 203-211.4 kJ.mol⁻¹ for hemicellulose, cellulose and lignin from beech wood, respectively. Hu et al. [49] determined the mean activation energies for hemicelluloses, cellulose and lignin are 154.55-168.63 kJ.mol⁻¹, 188.14-206.71 kJ.mol⁻¹ and 199.08-221.21 kJ.mol⁻¹, with standard deviations of 26.45-28.47, 23.79-24.88 and 33.31-37.24 kJ.mol⁻¹, respectively.

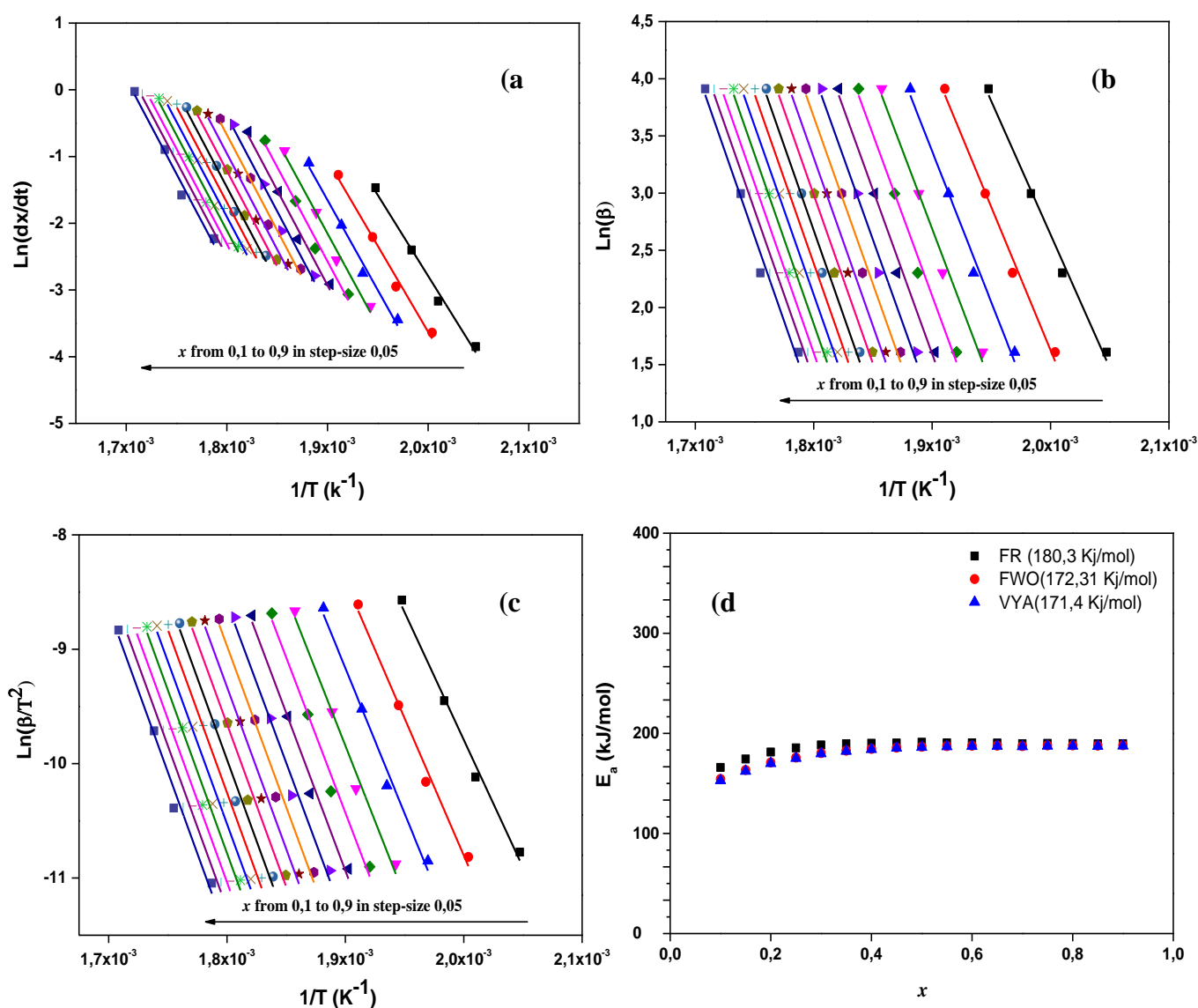


Figure.II. 3: Linear plots for determining activation energy of hemicellulose calculated by FR (a), FWO (b) and VYA (c); (d) the dependence of activation energy with the degree of conversion

Table.II. 4: Average value of the activation energy obtained by isoconversional methods for each component of *ficus nitida* wood.

Isoconversional methods	E_a , kJ/mol Friedman	E_a , kJ/mol Flynn-Wall-Ozawa	E_a , kJ/mol Vyazovkin
Hemicellulose	180,30±7	172,31±3	171,40±3
cellulose	214,42±11	206,48±3	209,45±3
lignin	248.23±9	237.85±5	239.05±6

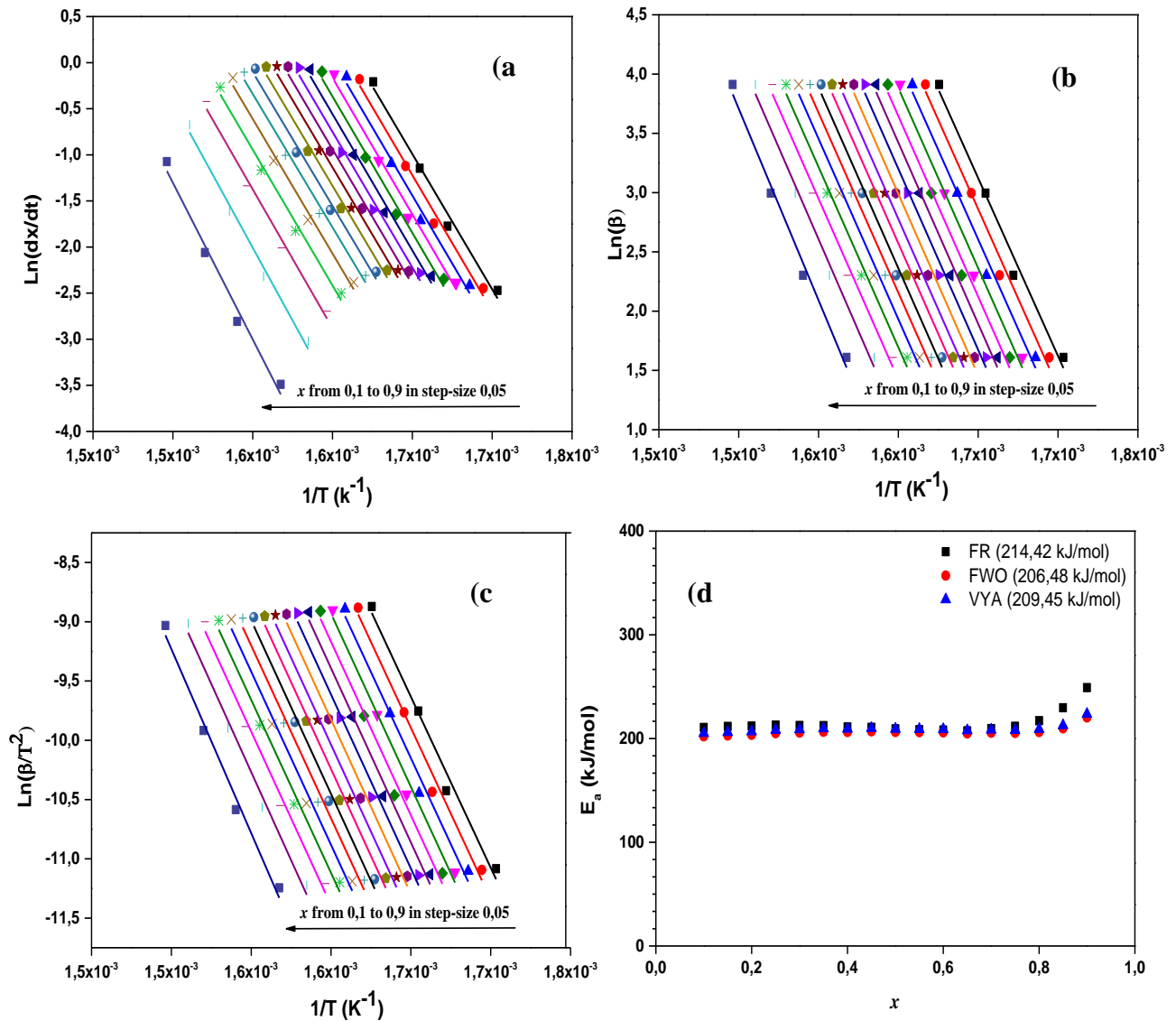


Figure.II. 4: Linear plots for determining activation energy of cellulose calculated by FR (a), FWO (b) and VYA (c); (d) the dependence of activation energy with the degree of conversion

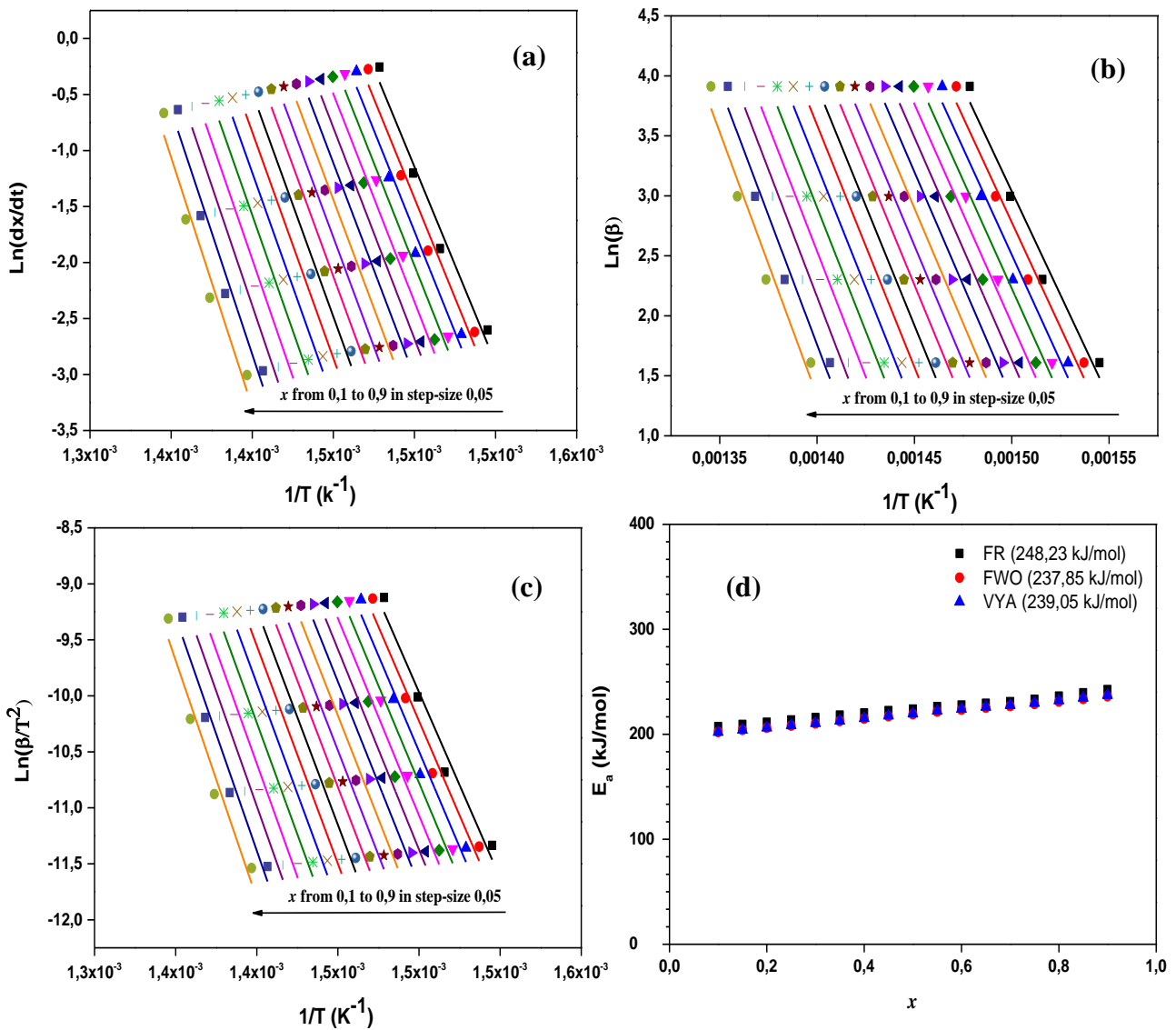


Figure.II. 5: Linear plots for determining activation energy of lignin calculated by FR (a), FWO (b) and VYA (c); (d) the dependence of activation energy with the degree of conversion.

II.4.4 Reaction mechanisms by master-plots.

For the complete reaction kinetics to be understood, the kinetic model need to be estimated. The kinetic models can be found using the integral master-plots when E is specified. The theoretical versus experimental master-plots are compared to obtain the most probable model. Based on the E_a value obtained using the FWO method, and the temperature measured as a function of x , the experimental master-plots $\frac{P(u)}{P(u_{0,5})} = \frac{T^2}{T_{0,5}^2} \frac{\exp(-E/RT)}{\exp(-E/RT_{0,5})}$ can be determined. The comparison of the theoretical masterplots with the experimental masterplots

for decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin is shown in FigsII. 6, 7 and 8, respectively.

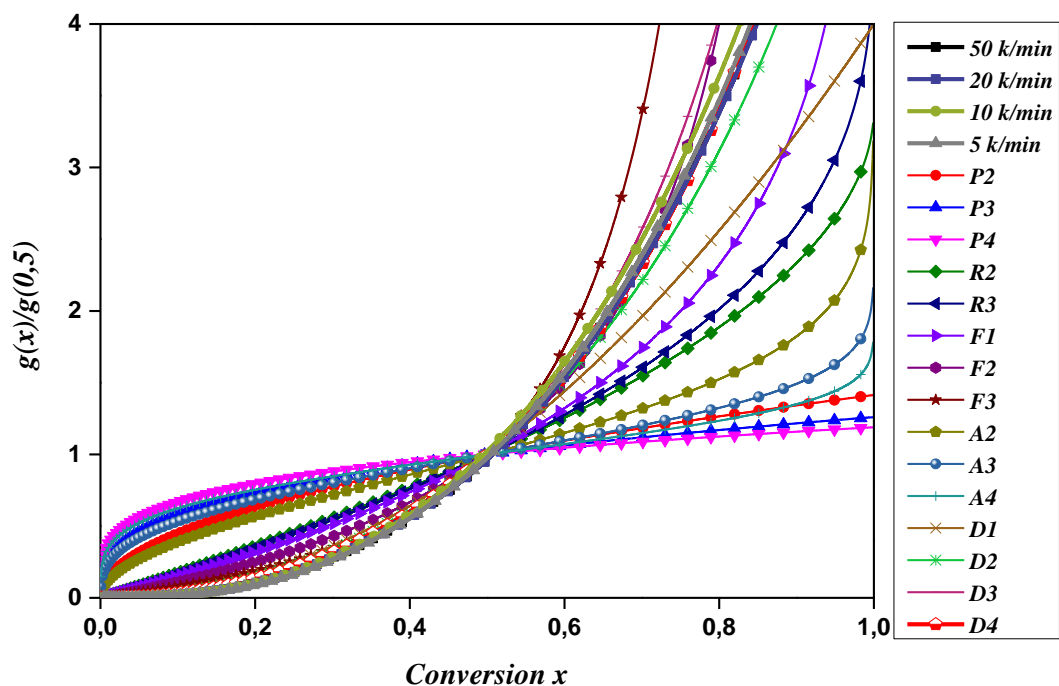


Figure.II. 6 : Master plots of theoretical $g(x)/g(0,5)$ and experimental master plots for the decomposition of Hemicellulose at a heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min-1.

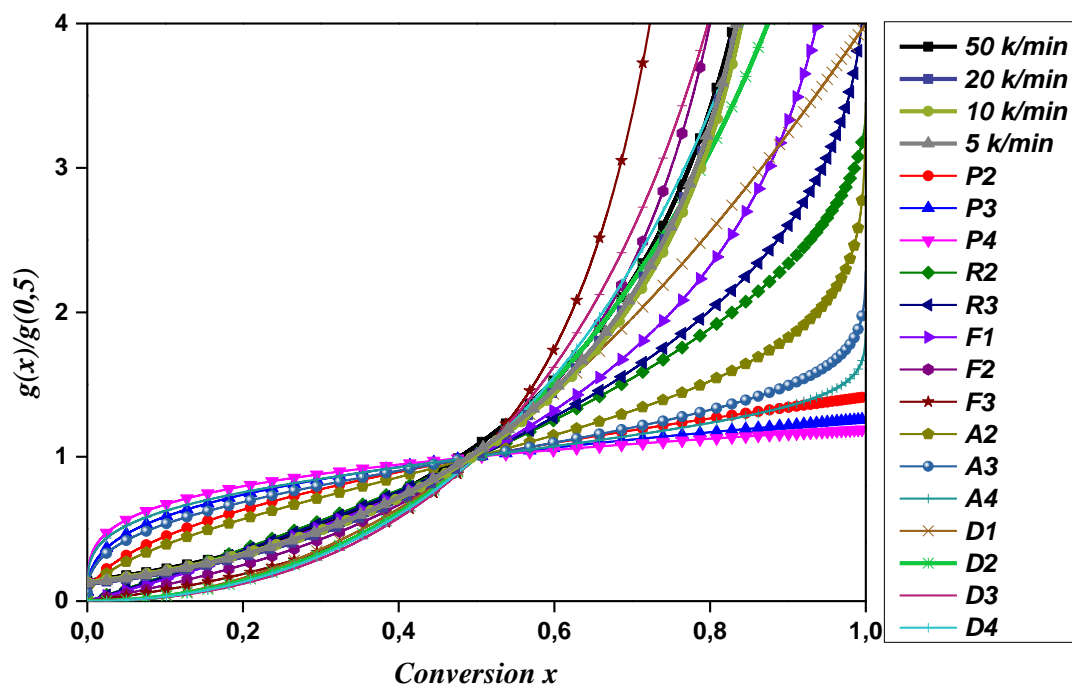


Figure.II. 7: Master plots of theoretical $g(x)/g(0,5)$ and experimental master plots for the decomposition of Cellulose at a heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min-1.

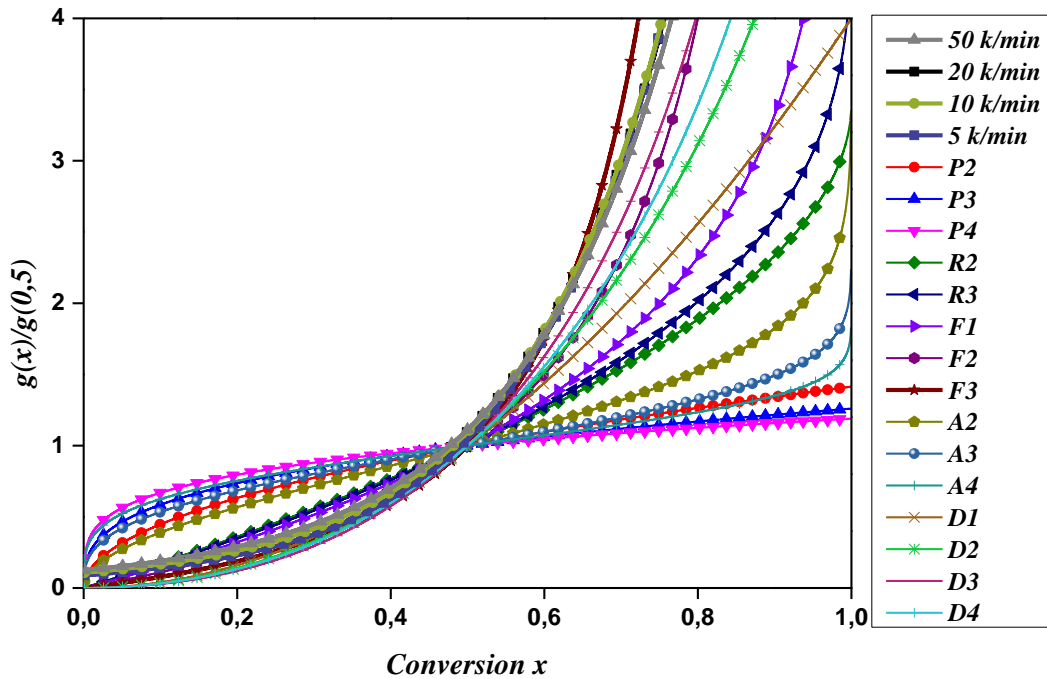


Figure.II. 8: Master plots of theoretical $g(x)/g(0,5)$ and experimental master plots for the decomposition of Lignin at a heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min-1.

As shown in Figs.2. 6, 7 and 8, the experimental masterplots of $\frac{P(u)}{P(u_{0,5})}$ versus x at different heating rates are practically identical, indicating that the kinetics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis could be described by a single kinetic model. The comparison of the experimental master-plots with the theoretical ones in Fig. 6 indicates that the kinetic process for the decomposition of hemicellulose can be described by the diffusion model, since the experimental master-plots overlap D_4 of the theoretical master-plots. Therefore, the experimental master-plots in Fig.2. 7 shows that for cellulose decomposition, they were close to overlap the D_2 curve. However, the $P(u)/P(u_{0,5})$ plots (Fig.2. 8) for lignin decomposition can be described the theoretical master-plots F_3 , thus indicating that the reaction-order model best described the kinetic process of lignin. The results indicate that the diffusion process is followed by the pyrolysis of the ficus wood, at conversion values up to 0.75. When the conversion value increased above 0.75, the shape of experimental curve tends to follow F_3 mechanism.

II.4.5 Estimation of pre-exponential factor and thermodynamic parameter.

The pre-exponential factors (A) were calculated by using Eq. 13. In this study, pre-exponential factor was calculated using activation energy derived from isoconversionnel methods and variation in pre-exponential values with conversion are presented in Fig.II. 9.

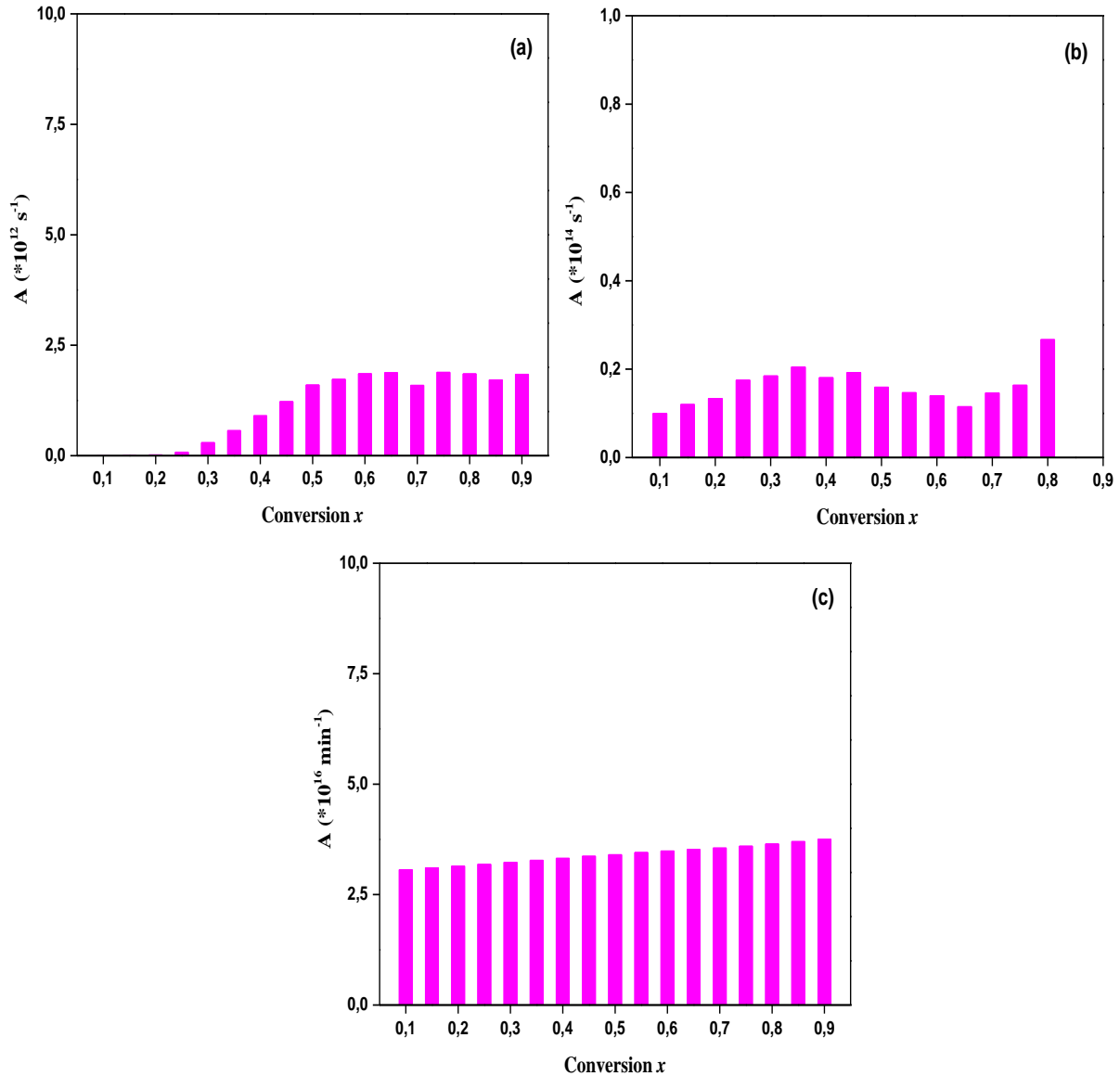


Figure.II. 9: Pre-exponential factor at different conversion degree for three pseudo-components of ficus wood: (a)-Hemicellulose, (b)-Cellulose, and (c)-Lignin.

The average values of pre-exponential factor for three pseudo-components of ficus wood ranges from $7,5 \cdot 10^7$ to $1,84 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($A_{\text{Hemicellulose}} = 1,12 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$), $9,97 \cdot 10^{12}$ to $1,6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ($A_{\text{Cellulose}} = 1,14 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$) and $1,77 \cdot 10^{10}$ to $3,49 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ($A_{\text{Lignin}} = 3,4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$), respectively. The

variation of the pre-exponential factor values is due to the complex composition of the biomass and to the complex thermal behavior of the biomass. It was also noted that the pre-exponential factor value is proportional to the activation energy. It is generally admitted that there will be a linear relationship between the activation energy and the pre-exponential factors which is the so-called "kinetic compensation effects", as follows [50,51]:

$$\ln A = a + bE$$

$$a = \ln(k_{iso})$$

$$b = \frac{1}{RT_{iso}}$$

where a and b are constants. k_{iso} and T_{iso} denote the artificial isokinetic rate constant and the artificial isokinetic temperature, respectively.

Fig.II. 10 shows the average linear fit obtained by the compensation effect for each pseudo-component of *ficus nitida* wood. The isokinetic parameters determined for each pseudo-component at four heating rates are shown in Table.II. 5. Fig.II. 10 indicates a satisfactory linear fit for all pseudo-components, with a high regression coefficient ($R^2 \geq 9919$), which demonstrates a great approximation with the A values calculated by the linear equation. It is observed that when the heating rate increases, the value of the pre-exponential factor increases as well. This is due to increase in collision intensity at high heating rate.

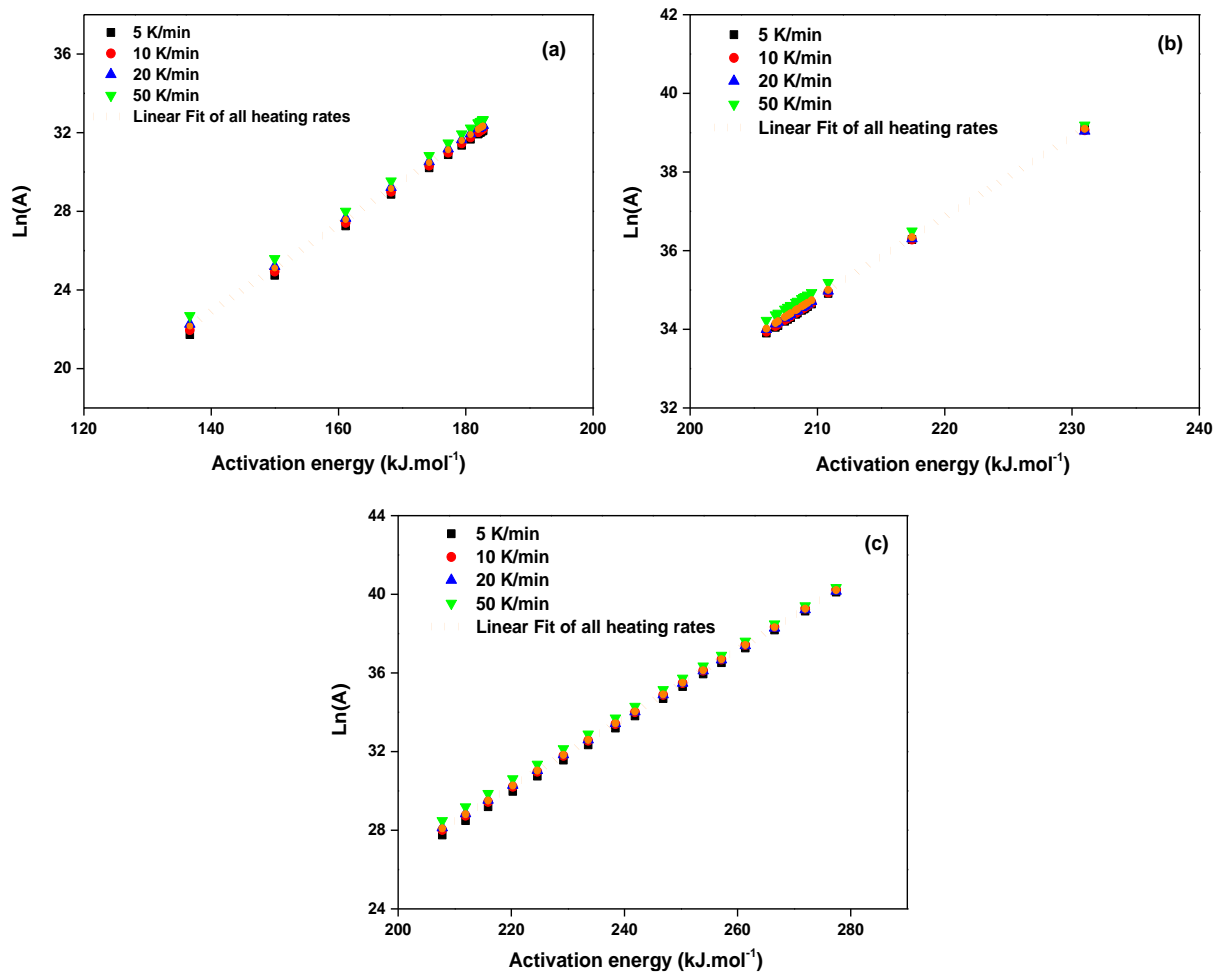


Figure.II. 10: Isokinetic relationships between $\ln A$ and E for three pseudo-components of ficus wood at four heating rates: (a)-Hemicellulose, (b)-Cellulose and (c)-Lignin.

Table.II. 5: Values of the kinetic compensation effects parameters obtained for each component of *ficus nitida* wood at the heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min⁻¹.

	Hemicellulose				Cellulose				Lignin			
	a	b	K_{iso}	T_{iso}	a	b	K_{iso}	T_{iso}	a	b	K_{iso}	T_{iso}
5 K/min	-9,0439	0,2253	0,00012	533,96	-8,8914	0,2078	0,00014	578,93	-9,1134	0,1775	0,00011	677,74
10 K/min	-8,3797	0,2221	0,00023	541,50	-8,2285	0,2047	0,00027	587,53	-8,4432	0,1755	0,00022	685,39
20 K/min	-7,7115	0,2194	0,00045	548,12	-7,5651	0,2018	0,00052	596,15	-7,7812	0,1729	0,00042	695,86
50 K/min	-6,8269	0,2161	0,00108	556,62	-6,6013	0,1986	0,00136	605,70	-6,8955	0,1703	0,00101	706,36

Based upon the obtained values of A , the average values of ΔH , ΔG , and ΔS at four heating rates versus x are determined and presented in Figs.II. 11d, 12d and 13d. It is presented in Figs.II. 11a, b, c, 12a, b, c, and 13a, b,c that the average values of ΔH , ΔG , and ΔS in the

whole pyrolysis process maintain at a constant value, which indicates that the heating rate has little influence on ΔH , ΔG , and ΔS .

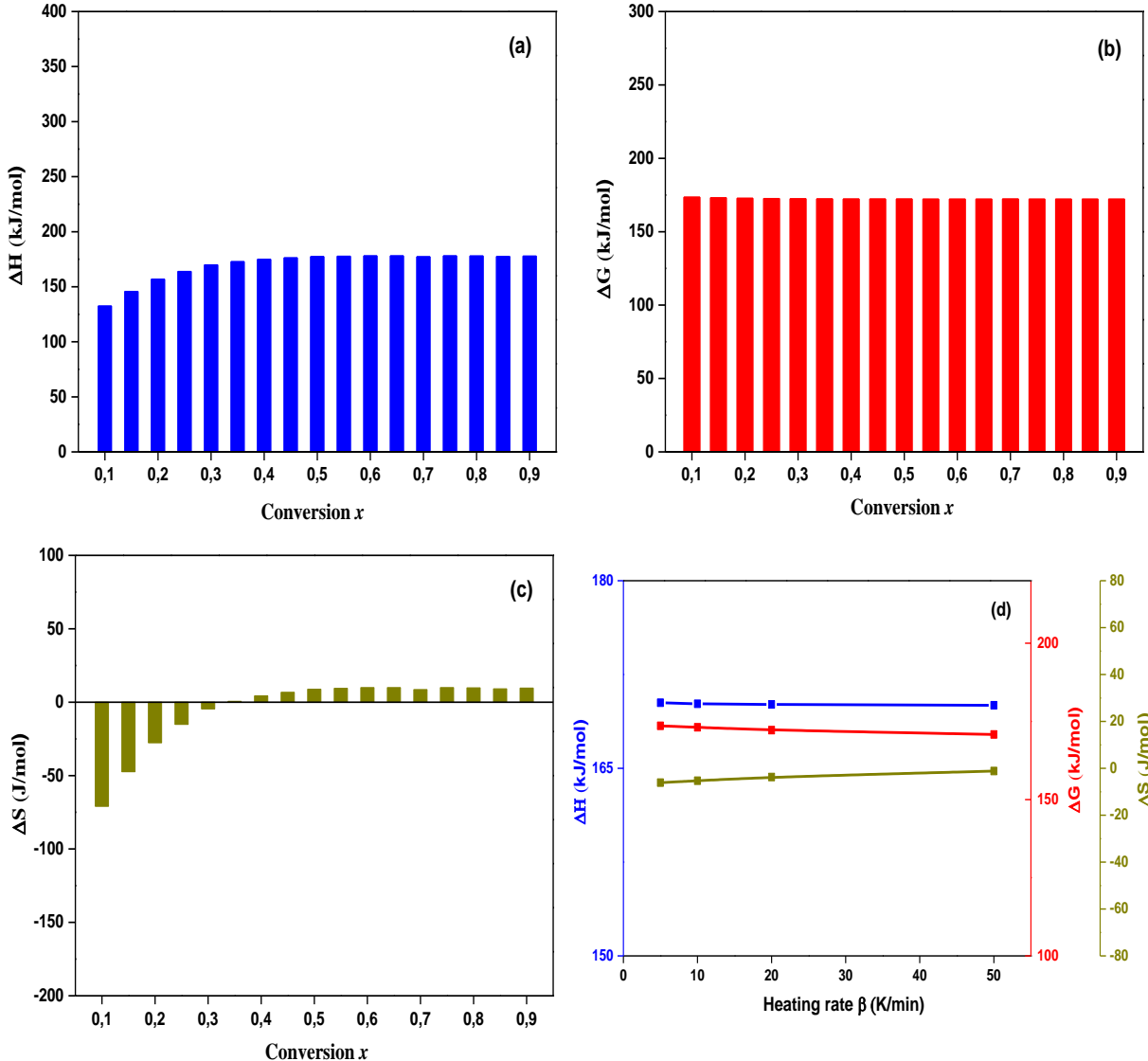


Figure.II. 11: (a) ΔH , (b) ΔG and (c) ΔS at different conversion degree; (d) ΔH , ΔG and ΔS at heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min⁻¹ for hemicellulose.

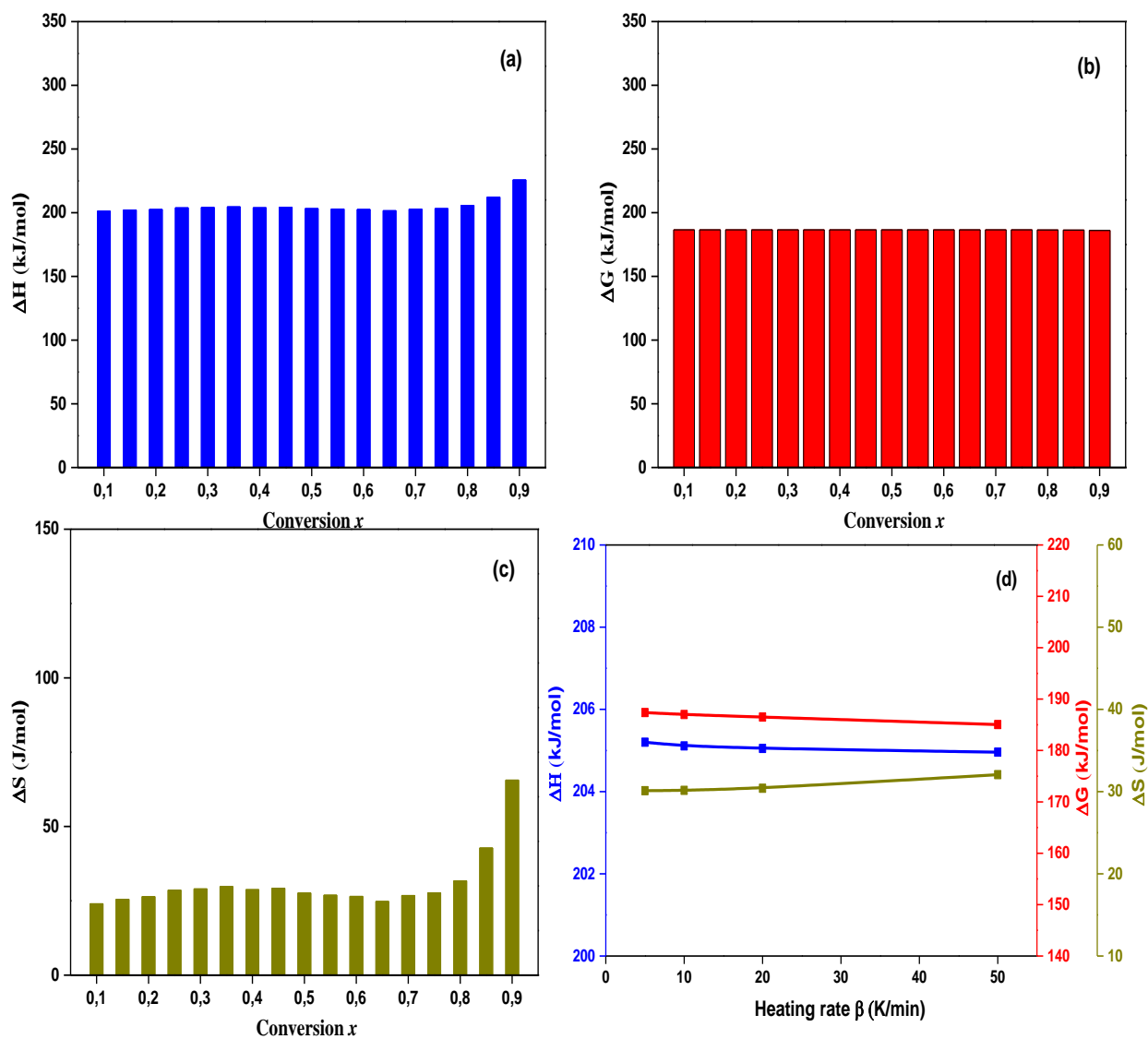


Figure.II. 12: (a) ΔH , (b) ΔG and (c) ΔS at different conversion degree; (d) ΔH , ΔG and ΔS at heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min⁻¹ for Cellulose.

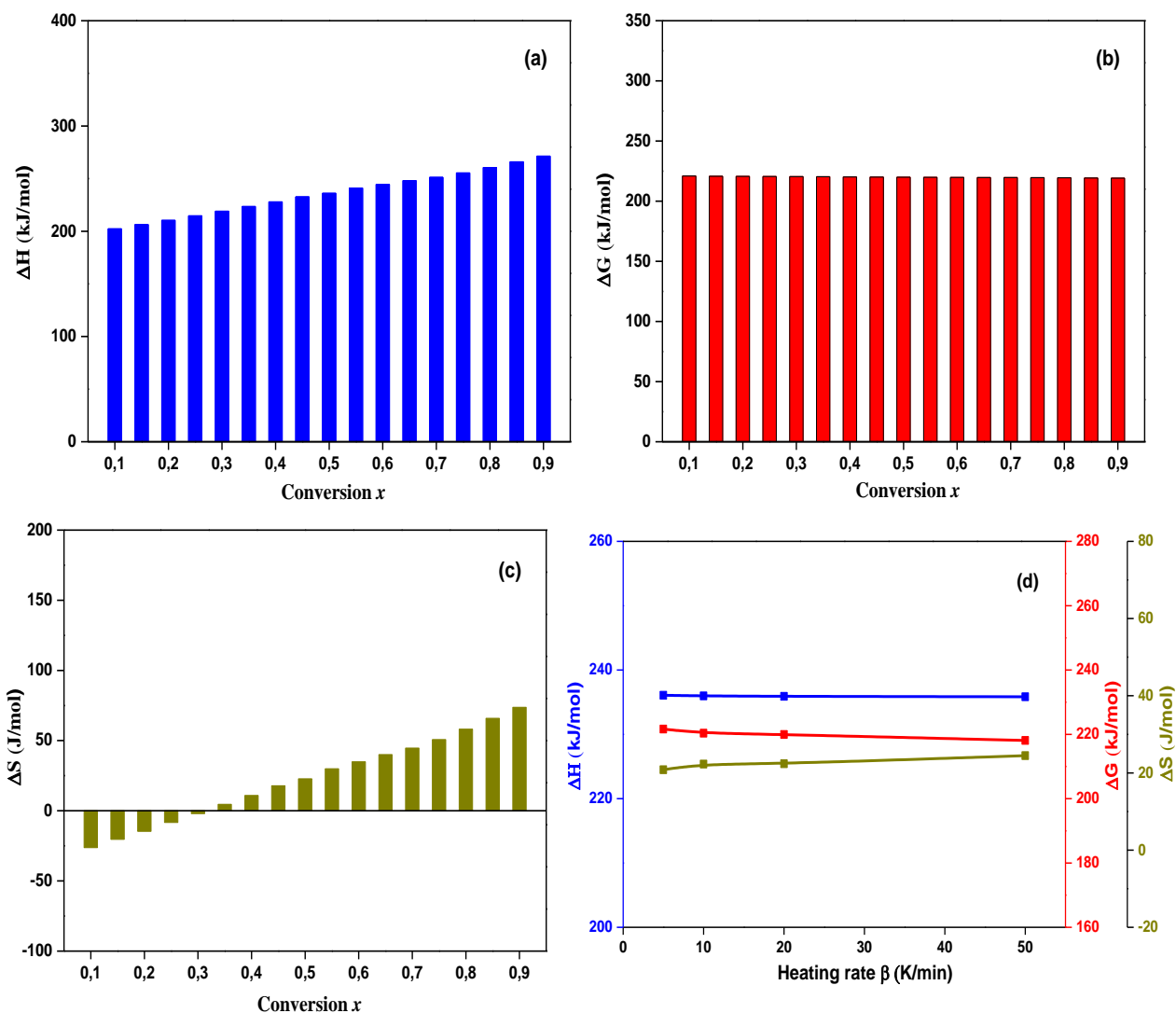


Figure.II. 13: (a) ΔH , (b) ΔG and (c) ΔS at different conversion degree; (d) ΔH , ΔG and ΔS at heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min⁻¹ for Lignin.

Table.II.6. Values of pre-exponential factor and thermodynamic parameters obtained for each component of *ficus nitida* wood at the heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min⁻¹.

	Vitesse de chauffe	A min ⁻¹	ΔH kJ/mol	ΔG kJ/mol	ΔS J/mol
Hémicellulose	5 K/min	$5,23 \cdot 10^{13}$	170.24	173.59	-6.11
	10 K/min	$5,73 \cdot 10^{13}$	170.16	173.11	- 5.30
	20K/min	$6,87 \cdot 10^{13}$	170.11	172.21	- 3.72
	50 K/min	$9,05 \cdot 10^{13}$	170.04	170.82	- 1.19
	Valeur moyenne	$6,72 \cdot 10^{13}$	170,14	172,43	- 4,08

Cellulose	5K/min	$6,74.10^{15}$	205.20	187.38	30.1
	10 K/min	$6,54.10^{15}$	205.11	186.99	30.15
	20K/min	$6,49.10^{15}$	205.05	186.50	30.4
	50 K/min	$7,62.10^{15}$	204.96	185.05	32.06
	Valeur moyenne	$6,85.10^{15}$	205,08	186,48	30,68
Lignine	5K/min	$2,54.10^{16}$	236,08	221,63	20,82
	10 K/min	$2,9.10^{16}$	235,98	220,34	22,28
	20K/min	$2,72.10^{16}$	235,91	219,96	22,38
	50 K/min	$3,28.10^{16}$	235,84	218,11	24,49
	Valeur moyenne	$2,86.10^{16}$	235,95	220,01	22,49

The enthalpy (ΔH) is the amount energy exchanged during a chemical reaction. For pyrolysis, the enthalpy is the energy consumed to convert biomass into bio-char, bio-oil and bio-gas. The positive values of ΔH ($170.17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for hemicellulose, $205.08 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for cellulose and $235.95 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for lignin) indicate that the pyrolysis of *ficus nitida* wood is endothermic process in nitrogen. The difference between E-values and the ΔH value for the three pseudo-components of ficus wood is about $\approx 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. This little difference of energy reflects that the product generation is being favored owing to low potential energy[52].

Gibbs free energy (ΔG) represents the total increase in total energy of the reaction during the formation of the activated complex. As mentined in Figs.II. 11b, 12b and 13c, the ΔG values maintain at a constant value with the increase of x during the decomposition of hemicellulose, cellulose, and lignin. The average ΔG values of pseudo-components of ficus wood was 172.43, 186.48 and 220.01 kJ.mol^{-1} , respectively. Moreover, the high Gibb's free energy value observed for ficus wood pyrolysis showed that it has the potential to be utilized as a substitute for bio-energy production.

ΔS represents the degree of disorder which relates to the formation of the activated complex species. Figs.II. 11c, 12c and 13c represent the negative and positive values of amount of entropy as a function of conversion degree. In Table.II. 6, it was observed that average ΔS

of pseudo-components of ficus wood has negative (-4.08 J.mol^{-1}), positive ($+30.68 \text{ J.mol}^{-1}$) and positive ($+22.49 \text{ J.mol}^{-1}$) values, respectively. The ΔS value is negative, suggesting that the reaction system moves from a disordered state to an ordered state, which is of great importance to convert ficus wood into biofuels and chemical feedstocks. The low ΔS means the material just passes through some physical and chemical changes, bringing it to state near to its thermodynamic equilibrium [53]. The negative and positive values suggest the complexity of the thermal decomposition of ficus wood into bio-oil, bio-gas and bio-char which may be further characterized using GC-MS, H-RMN and FTIR based analyses of the volatiles.

Conclusions:

In this study, the bioenergy potential of *ficus nitida* wood was analyzed using thermogravimetric study. To provide guidance its conversion to fuels or chemical raw materials, the physicochemical characteristics, kinetic behavior, and thermodynamics parameters are investigated by a thermogravimetric analyzer under nitrogen atmosphere at different heating rates of 5, 10, 20 and 50 K.min⁻¹.

The pyrolysis of *ficus nitida* wood in the range of $0.05 < x < 0.9$ can be roughly divided into three stages. Kinetics analysis indicated that the average activation energies for the pyrolysis of hemicellulose, cellulose and lignin were 171.4-180.3 kJ.mol⁻¹, 206.48-214.42 kJ.mol⁻¹ and 237.85-248.23 kJ.mol⁻¹, respectively. The most optimal kinetic models for the pyrolysis of three pseudo-components of ficus wood were D4, D2 and F3, respectively.

Each of the ΔH and ΔG values maintains at a positive constant, whereas ΔS value is negative in the range of 5-35% and positive in two range 35-75% and 75-90%. In addition, the heating rate has little influence on the average values of ΔH , ΔG , and ΔS in the whole pyrolysis process.

In addition, the little difference in energy (≈ 5 kJ.mol⁻¹) between E and ΔH , which confirms that product formation requires only a low potential energy. From these parameters, it is concluded that the ficus wood has significant potential to be used as a feedstock for bioenergy/biofuels production.

References

- [1] Grønli MG, Várhegyi G, Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002;41:4201–8.
- [2] Meyer PA, Snowden-Swan LJ, Jones SB, Rappé KG, Hartley DS. The effect of feedstock composition on fast pyrolysis and upgrading to transportation fuels: Techno-economic analysis and greenhouse gas life cycle analysis. *Fuel* 2020;259:116218.
- [3] Ubando AT, Rivera DRT, Chen W-H, Culaba AB. A comprehensive review of life cycle assessment (LCA) of microalgal and lignocellulosic bioenergy products from thermochemical processes. *Bioresource Technology* 2019;291:121837.
- [4] Amaniampong PN, Asiedu NY, Fletcher E, Dadoo-Arhin D, Olatunji OJ, Trinh QT. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Fuels and Value-Added Chemicals Using Emerging Technologies and State-of-the-Art Density Functional Theory Simulations Approach. In: Daramola MO, Ayeni AO, editors. *Valorization of Biomass to Value-Added Commodities: Current Trends, Challenges, and Future Prospects*, Cham: Springer International Publishing; 2020, p. 193–220. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38032-8_10.
- [5] Arun N, Dalai AK. Chapter 9 - Environmental and socioeconomic impact assessment of biofuels from lignocellulosic biomass. In: Yousuf A, Pirozzi D, Sannino F, editors. *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, Academic Press; 2020, p. 283–99. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00009-5>.
- [6] Moorman CE, Grodsky SM, Rupp S. *Renewable Energy and Wildlife Conservation*. JHU Press; 2019.
- [7] Zucaro A, Fierro A, Forte A. A Review on Potential Candidate Lignocellulosic Feedstocks for Bio-energy Supply Chain. In: Basosi R, Cellura M, Longo S, Parisi ML, editors. *Life Cycle Assessment of Energy Systems and Sustainable Energy Technologies: The Italian Experience*, Cham: Springer International Publishing; 2019, p. 119–38. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93740-3_8.
- [8] Tursi A. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal* 2019;6:962–79.
- [9] Wei H, Liu W, Chen X, Yang Q, Li J, Chen H. Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. *Fuel* 2019;254:115599.

- [10] Pinho A de R, de Almeida MBB, Mendes FL, Casavechia LC, Talmadge MS, Kinchin CM, et al. Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production. *Fuel* 2017;188:462–73.
- [11] Moukrim S, Lahssini S, Naggar M, Lahlaoui H, Rifai N, Arahou M, et al. Local community involvement in forest rangeland management: case study of compensation on forest area closed to grazing in Morocco. *Rangel J* 2019;41:43–53.
- [12] Šimelytė A. Chapter 13 - Promotion of renewable energy in Morocco. In: Tvaronavičienė M, Ślusarczyk B, editors. *Energy Transformation Towards Sustainability*, Elsevier; 2020, p. 249–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817688-7.00013-6>.
- [13] Zaher H, Sabir M, Benjelloun H, Paul-Igor H. Effect of forest land use change on carbohydrates, physical soil quality and carbon stocks in Moroccan cedar area. *Journal of Environmental Management* 2020;254:109544.
- [14] Cho EJ, Trinh LTP, Song Y, Lee YG, Bae H-J. Bioconversion of biomass waste into high value chemicals. *Bioresource Technology* 2020;298:122386.
- [15] Singhvi MS, Gokhale DV. Lignocellulosic biomass: Hurdles and challenges in its valorization. *Appl Microbiol Biotechnol* 2019;103:9305–20.
- [16] Varma AK, Thakur LS, Shankar R, Mondal P. Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products. *Waste Management* 2019;89:224–35.
- [17] Wang A, Austin D, Song H. Investigations of thermochemical upgrading of biomass and its model compounds: Opportunities for methane utilization. *Fuel* 2019;246:443–53.
- [18] Khiari B, Ghouma I, Ferjani AI, Azzaz AA, Jellali S, Limousy L, et al. Kenaf stems: Thermal characterization and conversion for biofuel and bio-char production. *Fuel* 2020;262:116654.
- [19] Aboulkas A, Hammani H, El Achaby M, Bilal E, Barakat A. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Bioresource Technology* 2017;243:400–8.
- [20] Setter C, Silva FTM, Assis MR, Ataíde CH, Trugilho PF, Oliveira TJP. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. *Fuel* 2020;261:116420.
- [21] Zhan H, Zhuang X, Song Y, Liu J, Li S, Chang G, et al. A review on evolution of nitrogen-containing species during selective pyrolysis of waste wood-based panels. *Fuel* 2019;253:1214–28.

- [22] Xiong Z, Wang Y, Syed-Hassan SSA, Hu X, Han H, Su S, et al. Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis. *Energy Conversion and Management* 2018;163:420–7.
- [23] Slopiecka K, Bartocci P, Fantozzi F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. *Applied Energy* 2012;97:491–7.
- [24] Sobek S, Werle S. Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance. *Fuel* 2020;261:116459.
- [25] Singh S, Prasad Chakraborty J, Kumar Mondal M. Intrinsic kinetics, thermodynamic parameters and reaction mechanism of non-isothermal degradation of torrefied *Acacia nilotica* using isoconversional methods. *Fuel* 2020;259:116263.
- [26] Zou H, Li W, Liu J, Buyukada M, Evrendilek F. Catalytic combustion performances, kinetics, reaction mechanisms and gas emissions of *Lentinus edodes*. *Bioresource Technology* 2020;300:122630.
- [27] Zou H, Zhang J, Liu J, Buyukada M, Evrendilek F, Liang G. Pyrolytic behaviors, kinetics, decomposition mechanisms, product distributions and joint optimization of *Lentinus edodes* stipe. *Energy Conversion and Management* 2020;213:112858.
- [28] Cai H, Liu J, Xie W, Kuo J, Buyukada M, Evrendilek F. Pyrolytic kinetics, reaction mechanisms and products of waste tea via TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy Conversion and Management* 2019;184:436–47.
- [29] Mishra G, Kumar J, Bhaskar T. Kinetic studies on the pyrolysis of pinewood. *Bioresource Technology* 2015;182:282–8.
- [30] Poletto M. Thermogravimetric analysis and kinetic study of pine wood pyrolysis. *Revista Ciência Da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)* 2016;7.
- [31] Xu X, Chen R, Pan R, Zhang D. Pyrolysis Kinetics, Thermodynamics, and Volatiles of Representative Pine Wood with Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Analysis. *Energy Fuels* 2020;34:1859–69.
- [32] He Q, Ding L, Gong Y, Li W, Wei J, Yu G. Effect of torrefaction on pinewood pyrolysis kinetics and thermal behavior using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* 2019;280:104–11.
- [33] Friedman HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J Polym Sci, C Polym Symp* 1964;6:183–95. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>.

- [34] Flynn JH, Wall LA. General treatment of the thermogravimetry of polymers. *J Res Nat Bur Stand* 1966;70:487–523.
- [35] Flynn JH, Wall LA. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *J Polym Sci B Polym Lett* 1966;4:323–8. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>.
- [36] Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *BCSJ* 1965;38:1881–6. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.
- [37] Doyle CD. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J Appl Polym Sci* 1961;5:285–92. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051506>.
- [38] Sbirrazzuoli N. Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $G(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way. *Thermochimica Acta* 2013;564:59–69.
- [39] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. *Analytica Chimica Acta* 1997;355:175–80. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(97\)00505-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(97)00505-9).
- [40] Doyle CD. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. *Nature* 1965;207:290–1.
- [41] Yuan X, He T, Cao H, Yuan Q. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. *Renewable Energy* 2017;107:489–96.
- [42] Chen Z, Hu M, Zhu X, Guo D, Liu S, Hu Z, et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* 2015;192:441–50. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062>.
- [43] Kaur R, Gera P, Jha MK, Bhaskar T. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* 2018;250:422–8.
- [44] Nisar J, Rahman A, Ali G, Shah A, Farooqi ZH, Bhatti IA, et al. Pyrolysis of almond shells waste: effect of zinc oxide on kinetics and product distribution. *Biomass Conv Bioref* 2020.
- [45] Nisar J, Ali G, Shah A, Iqbal M, Khan RA, Sirajuddin, et al. Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution. *Waste Management* 2019;88:236–47.

- [46] Nisar J, Ali F, Malana MA, Ali G, Iqbal M, Shah A, et al. Kinetics of the pyrolysis of cobalt-impregnated sesame stalk biomass. *Biomass Conv Bioref* 2019.
- [47] Anca-Couce A, Berger A, Zobel N. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. *Fuel* 2014;123:230–40.
- [48] Cai J, Wu W, Liu R, Huber GW. A distributed activation energy model for the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Green Chem* 2013;15:1331–40.
- [49] Hu M, Chen Z, Wang S, Guo D, Ma C, Zhou Y, et al. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Conversion and Management* 2016;118:1–11.
- [50] Nisar J, Khan MA, Ali G, Iqbal M, Shah A, Shah MR, et al. Pyrolysis of polypropylene over zeolite mordenite ammonium: kinetics and products distribution. *Journal of Polymer Engineering* 2019;39:785–93.
- [51] Ali G, Nisar J, Iqbal M, Shah A, Abbas M, Shah MR, et al. Thermo-catalytic decomposition of polystyrene waste: Comparative analysis using different kinetic models: *Waste Management & Research* 2019.
- [52] Nisar J, Ali G, Shah A, Shah MR, Iqbal M, Ashiq MN, et al. Pyrolysis of Expanded Waste Polystyrene: Influence of Nickel-Doped Copper Oxide on Kinetics, Thermodynamics, and Product Distribution. *Energy Fuels* 2019;33:12666–78.
- [53] Huang L, Liu J, He Y, Sun S, Chen J, Sun J, et al. Thermodynamics and kinetics parameters of co-combustion between sewage sludge and water hyacinth in CO₂/O₂ atmosphere as biomass to solid biofuel. *Bioresource Technology* 2016;218:631–42.

Chapitre III : Étude expérimentale de la pyrolyse du
bois en lit fixe

Avant-propos

Le chapitre III reprend l'article scientifique «Intermediate pyrolysis of ficus nitida wood in a fixed-bed reactor: effect of pyrolysis parameters on product yield and characterization of liquid product and biochar, A. Tabal, A. Aboulkas, K. El harfi soumis au journal Fuel. Il traite la pyrolyse intermédiaire du bois du ficus dans un réacteur à lit fixe. Il évalue l'effet de la température, de la vitesse de chauffe et du débit du flux de gaz sur le rendement des produits de pyrolyse afin de déterminer les conditions expérimentales optimales de pyrolyse. En outre, de nombreuses techniques analytiques ont été utilisés pour caractériser la bio-huile et du bio-char obtenus aux conditions optimales.

III.1 Abstract :

The general context of this study is to demonstrate the importance of wood biomass in the energy balance in Morocco and, on the other hand, to contribute effectively to ficus wood-to-energy via thermochemical technique like intermediate pyrolysis. The purpose of this study is to determine the effect of different operating conditions on pyrolysis product yields and pyrolysis conversion. The pyrolysis reaction was performed at temperature series of 400, 450, 500, 500, 550 and 600 °C, with heating rates of 20, 50, 80 and 100 °C.min⁻¹ and under flow rates of nitrogen of 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 L/min. The maximum bio-oil yield was found as 41.85 wt% at temperature of 500 °C, heating rate of 100 C.min⁻¹ and nitrogen flow rate of 100 L.min⁻¹. The composition and characteristics of bio-oil and bio-char was done by proximate and ultimate analysis, ATG, FTIR, 1H NMR, GC-MS, SEM and BET surface area. Thermogravimetric analysis shows that a 39 % mass fraction of the bio-oil boils in the medium naphtha petroleum fraction range. The bio-oil showed a high percentage of aliphatic functional groups and presence of phenolic ketones and aromatic group, underlining the need for further upgrading before any use for fuel applications. The bio-oil can also be used as feedstock for different chemicals. The proximate and ultimate composition of bio-char signify that it is carbonaceous matter with high carbon content and has high calorific value compare to its biomass. Thus, it can be used as a solid fuel.

III.2 Introduction :

It appears important to note that human activity through the consumption of fossil fuels and the air release of Greenhouse Gases would be the main cause of global warming. Since the second half of the twentieth century, the problem of climate change has driven choices to other sources of energy. The goal of reducing greenhouse gases in combination with energy needs is, therefore, declined at several levels to put in place them [2].

Energy is the target of the majority of activities and the development of renewable energy is becoming increasingly a major challenge [2,3]. Among them, the biomass is a promising source of energy. Biomass represents a significant part of renewable energy and will remain the world's largest of renewable energy sources in the coming years. To achieve efficient use of biomass, bioeconomy strategies are increasingly considering the concept of biorefinery [4,5]. This concept could potentially improve the overall economy in the energy sector by converting biomass into value-added chemicals, bioenergy, and bio-based products with current or potential demand, gains considerable interests [6–8].

There are various processes of biomass valorization into a variety of products. The most developed sectors currently on a commercial scale are first-generation biofuels from biomass resources and heat/electricity co-generation through combustion. However, the thermochemical industries (pyrolysis and gasification) are experiencing a great development with the various and interesting applications they offer direct production of heat and/or electricity, or of energy products and/or high value-added chemicals (second-generation biofuels) [2,9–11]. The pyrolysis process is the first step in any thermochemical treatment and the only thermochemical process which converts biomass into bio-oil, bio-char and bio-gas. These Bio-fuels can be converted into different forms: electricity and/or heat, fuel for transport and bio-products. However, the yields of pyrolysis products vary depending on operating conditions such as temperature and heating rate, but also on the nature of the biomass. Thus, depending on the severity of the process (based on the heating rate and residence time), three pyrolysis types are classified as: slow pyrolysis, moderate pyrolysis and fast pyrolysis [12,13].

The temperature and residence time (through heating rate) are mainly two factors that influence the pyrolysis, thus affecting the volumetric composition of pyrolysis products. Slow pyrolysis is a very old technique used to produce char. The reaction conditions are characterized

by low heating rates of particles (long residence time). It generates sufficiently tar, a small amount of gas, and sufficiently char. It is characterized by a low heating rate and promotes the production of low proportions of liquid and gaseous products and more carbon residue at low temperatures. The fast pyrolysis is characterized by a high heating rate and temperature. It is carried out under conditions of intense external heat transfer (short vapour residence times), produces little char, and promotes the production of high-quality bio-oil.

Intermediate pyrolysis appears recently to be an opportunity of the combined generation of bio-char and bio-oil quality. The advantage of intermediate pyrolysis over others is prevented the formation of high molecular tar with dry and broken char suitable for other applications such as biofertilization, soil amendment and gasification. Yang et al. [1] Performed intermediate pyrolysis of sewage sludge and deinking sludge in order to produce bio-oil usable as fuels in a diesel engine. The experiments were carried out at 450 °C at residence time is estimated at 7-10 min. The authors obtained the yields of bio-oil, bio-char and bio-gas were 40 wt.%, 48 wt.% and 12 wt.%, respectively. The bio-oils obtained have very interesting physical and chemical properties (higher heating value, high carbon and hydrogen contents, low cetane index...) comparable to diesel and biodiesel fuels. The authors have shown that these bio-oils in blend with biodiesel can be used as diesel engines. The intermediate pyrolysis of wood and barley straw was carried out at 450 °C at residence time of 1.5 min [14]. After separation of organic and aqueous, the organic phase yield is 34.1 wt.% for wood, and 12.0 wt.% for wood and barley straw. The author declared that the bio-oil had a heating value of 24 MJ/kg and was composed mainly by heterocyclic and phenolic compounds. Torri et al. [15] studied intermediate pyrolysis of two types of wood in a bench-scale fixed bed at temperatures of 400, 550 and 700 °C and heating rate of 100 °C/min. The author found the higher bio-oil yield at a pyrolysis temperature of 500 °C for two woods. Using GC/MS analysis, the obtained bio-oil from Eucalyptus pyrolysis rich in ketonic and phenolic compounds. Kim et al. [16] investigated the effects of temperature on intermediate pyrolysis of pine wood in auger reactor. The auger pyrolysis temperature varies between 500 °C, 525°C and 550°C. The authors obtained 59.8 %, 22.6 % and 17.6 % for bio-oil, bio-char and bio-gas, respectively at optimal a temperature of 500. Ahmed et al. [17] studied intermediate pyrolysis of four trees grown in a fixed-bed tubular reactor at temperature of 500 °C and rating rate of 25 °C.min⁻¹. The author found that, at this temperature of 500 °C, the pyrolysis experiments gave a bio-oil, bi-char, and bio-gas yields of 41.24-52.95 wt.%, 31.6-38.78 wt.% and 14.64-21.92 wt.%, respectively. The author claimed

that the Bio-oil produced had calorific values in the range of 23.46–30.65 MJ/kg and are mainly composed of heterocyclic and phenolic compounds. The characteristics of bio-chars show its application in energy, adsorption, and soil remediation. The effect of temperature and residence time on intermediate pyrolysis of agricultural waste are also examined by Morgano et al [18]. The temperature can be adjusted from 350 °C to 500 °C. The waste is heated in an auger reactor at different temperatures of 350-500 °C and different residence times of 2.5 - 40 min.

Morocco has a strong potential for renewable agricultural sources that the economy is based on these agriculture activities. One of these sources is wood biomass which is used for different purposes (lumber, fuelwood, production of charcoal, production of pulp, etc.) [19–21]. In recent years, the *ficus nitida* trees grows wildly in many areas. It can be grown under harsh conditions where there is a little water and effort. This tree can be used for the environmental considerations and can be used as a dedicated energy culture.

The few research on the intermediate pyrolysis biomass materials have been conducted. However, no data on the intermediate pyrolysis of ficus wood to produce bio-oil and bio-char is currently available. The main goal of this study is to add new knowledge on the intermediate pyrolysis of ficus wood as dedicated energy culture to produce energy-rich bio-oil and value-added bio-char. To achieve this objective, the work needs to make the following sub-objectives:

- Effect of different conditions (temperature (350-600°C), heating rate (20-100 °C/min) and sweeping gas flow rate (5-800 ml/min) on the mass balance and composition of the bio-oil and bio-char.
- Characterization of the bio-oil and bio-char produced under optimal conditions.

III.3 Experimental study

III.3.1 Raw material

The ficus wood used in the study as raw biomass was collected from the green zones in region of Beni Mellal-Khenifra, Morocco. The sample was first dried and then crushed into powder form. Sieving of the sample was done to obtain particles in the ranges of 0.1-0.2 mm. Moisture content, Ash content and Volatile matter were determined using thermogravimetric analysis. Fixed carbon was calculated by :

$$\text{Fixed carbon (wt\%)} = 100 - (\text{Ash (wt\%)} + \text{Volatile Matter(wt\%)})$$

To give some insights into the properties of raw material, the proximate, ultimate, and biochemical analysis for *ficus nitida* wood was carried out, and the results are presented in Table.III. 1.

III.3.2 Experimental procedure.

The pyrolysis experiments were carried out in a stainless steel fixed-bed reactor. These experiments were carried out to determine the effect of pyrolysis temperature, heating rate and nitrogen gas flow on the yields of the obtained products. The experiments were conducted in two series. In the first serie of the experiments, the objective was to determine both the effect of temperature and heating rate on product yields. For this, 10 g of the dried ficus wood were pyrolysed in the reactor to six pyrolysis temperatures (350, 400, 450, 500, 550 and 600 °C) with four heating rates (20, 50, 80 and 100 °C/min) under the N₂ gas flow of 200 ml/min and holding time of 10 min at this specific temperature. The condensed liquid products which contain an aqueous and oil phase were collected in bottles. They were washed with dichloromethane, put inseparating funnel and separated from each other by decantation. Bio-oil is dried with anhydrous sodium sulphate and recovered by evaporating the solvent in a rotary evaporator and its yield were calculated. After cooling the pyrolysis reactor, the amount of solid (bio-char) left behind was removed and weighed. The conversion of raw material to liquid and gaseous products was calculated by subtraction of amount of solid (bio-char) left behind in the reactor. The amount of gas evolved was calculated by subtraction of amount of solid and liquid products.

From the first group of experiments, it was found that 500 °C pyrolysis temperature and 100°C/min heating rate provide the optimum conditions for producing highest amount of bio-oil. In the second serie of the experiments, four N₂ gas flow (100, 200, 400, and 800 ml/min) were studied at the pyrolysis temperature of 500 °C with constant heating rate of 100 °C/min to investigate the effect of N₂ gas flow on product yields.

After completion of all experiments, the product yields were calculated by following:

$$\mathbf{Bio - oil\ yield(\%)} = \frac{\mathbf{bio - oil\ collected\ weight}}{\mathbf{initial\ feedstock\ weight}} \times \mathbf{100}$$

$$\mathbf{Bio - char\ yield(\%)} = \frac{\mathbf{Bio - char\ weight}}{\mathbf{initial\ feedstock\ weight}} \times \mathbf{100}$$

$$\text{Gas yield}(\%) = 100 - (\text{bio} - \text{oil yield} + \text{bio} - \text{char yield})$$

III.3.3 Characterization.

III.3.3.1 Proximate analysis.

Proximate analysis was conducted using a thermogravimetric analyser (SETARAM-LABSYS evo STA 1600). The moisture content is determined by the mass loss after the sample is heated to 105 °C under N₂. The volatile matter corresponds to the mass loss between 105 and 900 °C under N₂. Fixed carbon is the solid combustible material that leads to the mass loss at 900 °C when the atmosphere is switched from N₂ to air; the residue left is the ash content.

III.3.3.2 Ultimate analysis.

The ultimate analysis or elemental analysis for the evaluation of carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen was performed using an elemental analyzer (vario MICRO cube V4.0.2). The H/C, O/C molar ratios and empirical formula were calculated from elemental composition.

III.3.3.3 High heating value (HHV).

Higher heating value (HHV) of samples was experimentally measured using a bomb calorimetric (Model 1261, Parr Instruments) according to ASTM D 5865-04.

III.3.3.4 Thermal analysis.

Thermogravimetric analysis (TGA) of the bio-oil was performed to evaluate the boiling-point distribution of the bio-oil, using a SETARAM- LABSYS evo STA 1600 apparatus. A bio-oil sample of 10 mg in a platinum crucible was heated from 100 °C to 900 °C at a rate of 10°C/min to let it evaporate under a 60 cm³/min nitrogen flow at atmospheric pressure. The boiling point distribution was evaluated according to the classification proposed by Speight for petroleum products [22].

III.3.3.5 FT-IR analysis.

FTIR spectroscopic analyses were performed to determine the distribution of functional groups present in pyrolysis products. The FTIR spectra were recorded using a bruker tensor27 infrared spectrometer in the wavelength range of 400-4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹ and accumulation of 16 scans.

III.3.3.6 1H NMR analysis.

The ¹H NMR spectrum of the bio-oil was recorded using a 600 MHz Bruker spectroscope instruments. The samples were dissolved in deuterated chloroform.

III.3.3.7 GC-MS analysis.

Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Thermo scientific ISQ single quadrupole) was used to analyze the bio-oil fraction. By comparing the recorded mass spectra of compounds with those given in the NIST2008 c2.0/Xcalibur data system library, provided by the instrument software, compound identification was done. Bio-oil was separated by silica capillary column, using helium as the carrier gas (1.2 mL/min). The injection volume was 1 µL using a 20:1 split ratio and an injector temperature of 260 °C. The GC temperature sequence was 70 °C start, hold 2 min, and ramp at 10 °Cmin⁻¹ to 300 °C and hold at 300 °C for 5min.

III.3.3.8 SEM analysis.

The morphology of raw waste and its bio-char was investigated by a scanning electron microscope (phenom Pro X). SEM was carried out using an electron acceleration of 15 kV. Images were taken at a magnification of 3000×.

III.3.3.9 BET analysis.

The surface area of biomass and bio char was determined using Quantacrome instruments NOVA 1000 BET surface area and pore size analyser in nitrogen atmosphere. The sample was degassed in vacuum chamber at 50 & 180 °C for 5 h under nitrogen atmosphere. The degassed sample was then analysed in a Dewar containing liquid nitrogen.

III.4 Results and discussion.

III.4.1 Characterization of Ficus Wood.

Physicochemical properties of ficus wood studied are outlined in Table.III. 1. From the results of proximate analysis, it may be noted that the ficus wood has lower moisture content (5.38 %), higher volatile matter content (68.75 %) and less fixed carbon content (16.85 %) signifies that the material was more appropriate for bio-oil production [23]. Higher ash content (14.4 %) of ficus wood has negative effects on the conversion efficiency which led to higher

bio-char content and lowering heating value of the biomass [24]. The ultimate analysis showed that the ficus wood contains carbon content of 43.55 % which confirm the feasible of ficus wood for pyrolysis. The HHV was found to be 17.8 MJ/kg, which is due to O/C (0.851) and ash content (16.85 %) in the ficus wood. The holocellulose (Cellulose and hemi-cellulose) content was about 72.87 % which confirm that the material was more pleasant for bio-oil production.

Table.III. 1: Proximate, ultimate, biochemical analyses, and HHV of *ficus nitida* wood.

Characteristics		Ficus wood
Proximate analysis (wt. %)	Moisture content	5.38
	Volatile matter	68.75
	Ash	14.4
	Fixed carbon	16.85
Ultimate analysis (wt. %)	Carbon	43.55
	Hydrogen	5.76
	Nitrogen	0.68
	Sulfur	--
	Oxygen	50.01
Fiber analysis (wt. %)	Extractive	5.33
	Hemicellulose	31.78
	Cellulose	41.09
	Lignin	21.80
H/C molar ratio		1.587
O/C molar ratio		0.861
Empirical formula		$\text{CH}_{1.587}\text{O}_{0.861}\text{N}_{0.013}$
Higher heating value (MJ kg^{-1})		16.82

FT-IR spectra of ficus wood are given in Figure.III.1. The raw wood was characterized by FT-IR in the middle region, including the wave numbers between 4000 and 400 cm^{-1} . The aim of the analysis was to identify the functional groups of raw biomass and then compare any

structural changes after the pyrolysis process. The FT-IR analysis clearly depicts that the biomass is rich in alkyl, ester, phenolic groups which are most essential components of fuel. A stretching vibration around 3300 cm^{-1} indicates the presence of phenolic/alcoholic groups present in the wood. The weak band at 2900 cm^{-1} assigned to C-H stretching due to the aliphatic methylene groups. The peaks at $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ (carbonyl stretch) confirm greater concentrations of fatty acids. The presence of nitrogen components may be deduced by the N-H bending vibrations seen in the frequency range of $1660\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$. The O-H bending vibrations at 1420 cm^{-1} spectral frequency confirms the presence of alcoholic components in the ficus wood. Phenolic groups present in the feedstock can be figured out by the bending vibrations observed at the range of $1390\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. The C-O stretching absorbance peaks observed between $950\text{ and }1340\text{ cm}^{-1}$ indicate the presence of primary, secondary and tertiary alcohols, phenols, ethers and esters.

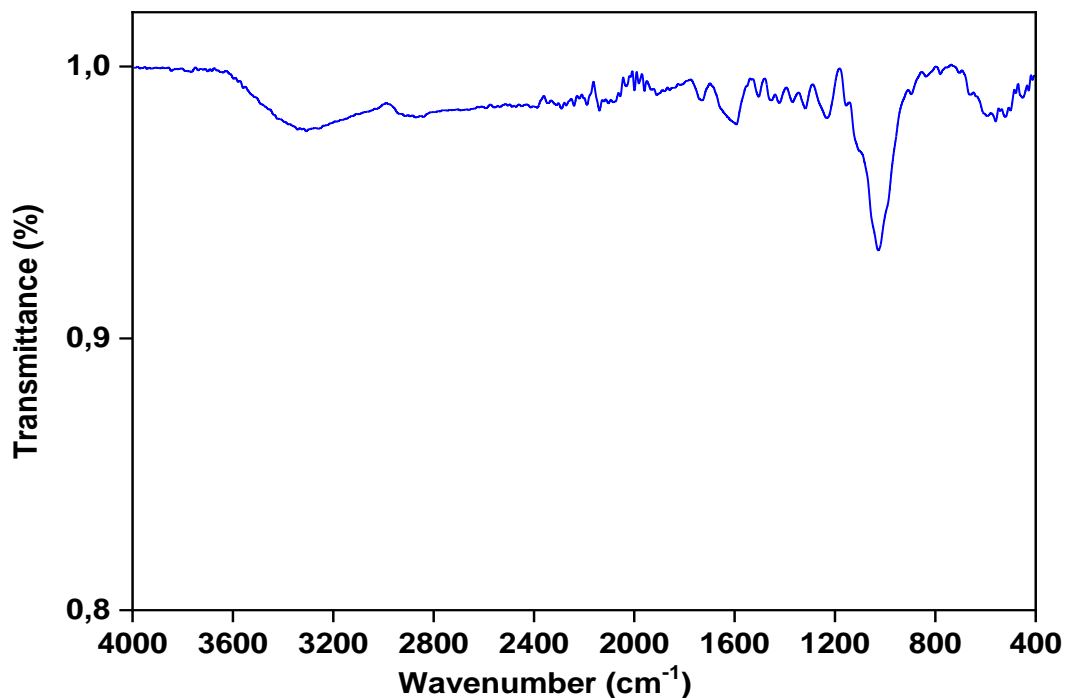


Figure.III. 1: FTIR spectra of ficus wood.

Before performing the pyrolysis experiments, thermal behaviour of the ficus wood was also investigated by thermogravimetric analysis. The thermogravimetric weight loss and the corresponding derivative curves are given in Figure.III.2. The figure shows that the main degradation process occurs at a temperature range of $200\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ which is also known as the active pyrolysis, resulted a total weight loss of 61.41% . The first volatilization of an active pyrolysis occurred at a temperature range of $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ that corresponded decomposition

of hemicellulose, cellulose molecules, and volatiles formation. The second stage in the active pyrolysis occurred in the temperature range of 380 °C to 600 °C, due to decomposition of lignin. After this temperature, mineral decomposition takes place (metal carbonates). From dm/dt curve, it is evident that de-volatilisation takes place from 180 to 380 °C and decomposition occurs from 380 to 600 °C. Therefore, the result of TGA/DTG curves shows that 350-600 °C range would be optimal for pyrolysis of ficus wood.

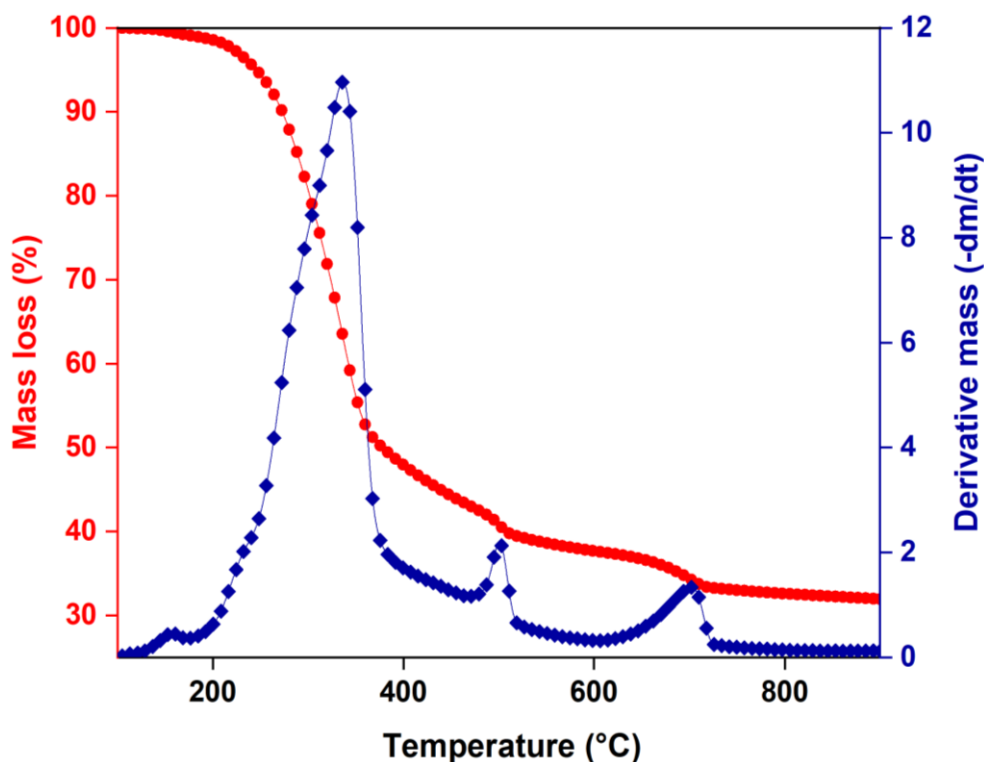


Figure.III. 2: TGA/DTG of ficus wood.

III.4.2 Effect of pyrolysis parameters on the product distribution.

III.4.2.1 Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product distribution.

Figure.III.3 shows the effect of pyrolysis temperature and heating rate on the yield distribution of pyrolysis products (Figure.III.3a: Conversion; Figure.III.3b; Bio-char yield; Figure 3c: Bio-oil yield; Figure.III.3d: Bio-gas yield, respectively). The experiments were conducted at various pyrolysis temperature of 350, 400, 450, 500, 550, and 600 °C with different heating rate of 20, 50, 80 and 100 °C/min with a nitrogen flow rate of 100 cm³/min.

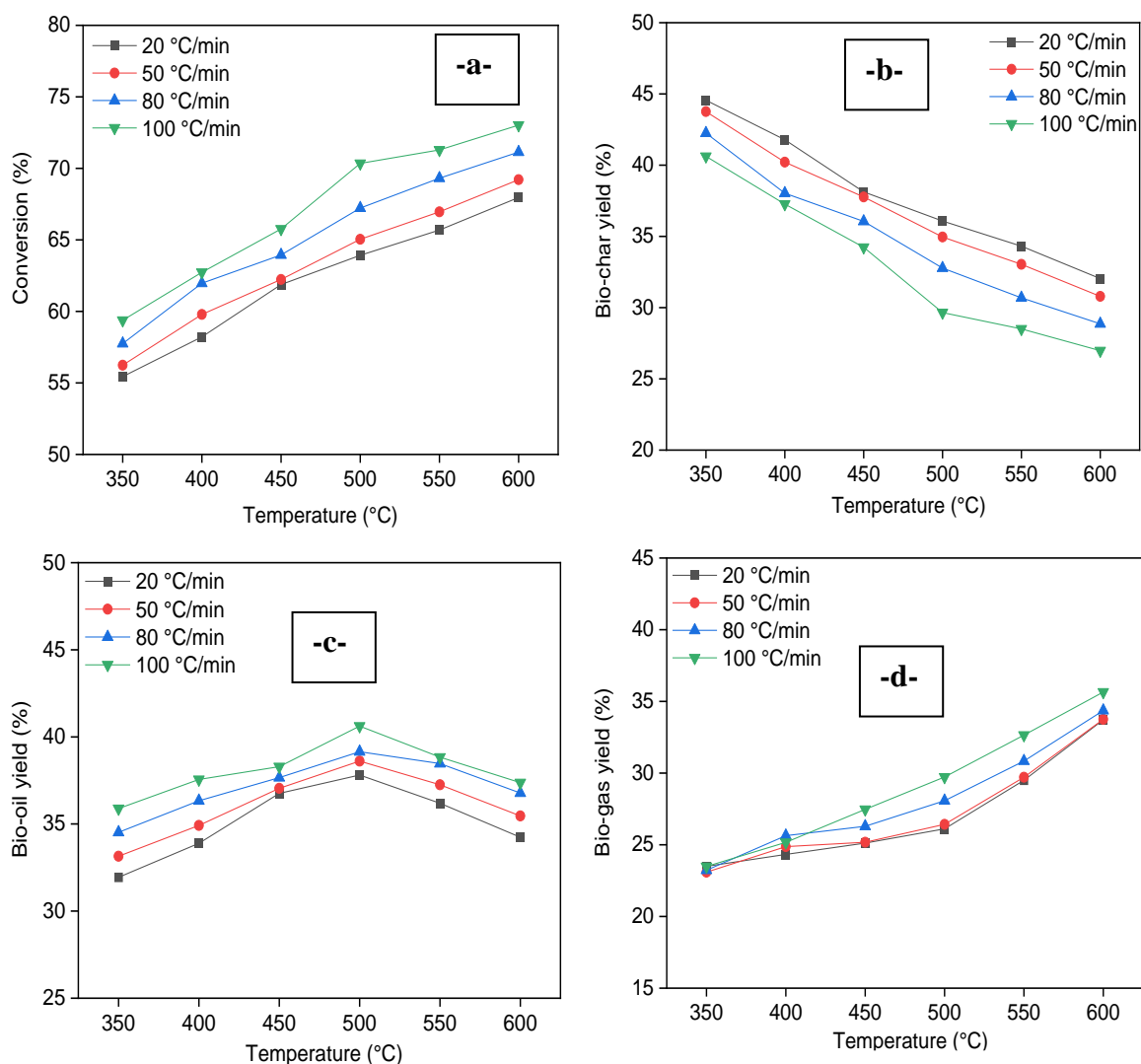


Figure.III. 3: The effect of pyrolysis temperature and heating rate on the products yields.

It can be seen from Figure.III.3 that pyrolysis temperature has a positive effect either sharply or slightly on both conversion and product distribution. For all heating rates, it can be concluded that, when the temperature increases from 350 to 500 °C, the bio-oil yield increased from 31.97 %-35.89 % to 37.81 %-40.62 % and this increase is more at heating rate of 100 °C/min. At 600 °C, the bio-oil yield decreased to 34.24 %-37,37 %. An increase of pyrolysis temperature from 350 °C to 600 °C and heating rate from 20 to 100 °C/min led to an increase of bio-gas yield from 23.09 %-23.50 to 33.72 %-35.65 % while a decrease in bio-char yield from 44.56 %-40.62 % to 26.98 %-32.04 %. The higher temperature has conducted to more bio-oil cracking resulting in higher bio-gas yield and lower bio-oil yield. Furthermore, the decrease in the char yield may be related either to greater primary decomposition of ficus wood

at higher temperature or to secondary pyrolysis of the bio-char. With high heating rate of 100 °C/min, about 7 to 15 % more bio-oil is produced than at heating rate of 20 °C/min. So, the highest bio-oil yield was obtained at 500 °C with heating rate of 100 °C/min. High heating rate facilitates the heat transfer between the reactor and the particles and prevents secondary degradation reactions what results to achieve high selectivity towards the production of bio-oil.

According to literature, the effect of temperature is the most important parameter on bio-oil production from intermediate pyrolysis. It has been shown that there is a parabolic behavior for bio-oil production in temperature range between 450 and 550°C, depending on the type of biomass. Santos et al. [25] has been studied the intermediate pyrolysis of lignocellulosic biomass at different temperature of at 400, 450 and 500 °C. The highest bio-oil obtained at pyrolysis temperature of 500 °C. The authors concluded that the increase of the pyrolysis temperature improved the water content, total acid number, viscosity, and density of the bio-oil, but not change significantly on the bio-char and syngas characteristics. In the study carried out by Torri et al. [15], two types of wood pyrolyzed in a bench-scale fixed bed under different pyrolysis conditions to determine the role of final temperature (400, 550 and 700 °C) were, mass of biomass (5, 7 and 9 g) and catalyst type (ZSM-5, SiO₂/Al₂O₃ ratio of 140) on the product yields. The author found the higher bio-oil yield at a pyrolysis temperature of 500 °C for two wood. They obtained raw bio-oil yields of 49 ± 1.3% and 50 ± 5.7% for eucalyptus sp. chips and picea abies residues, respectively. They observed that the obtained bio-oil from Eucalyptus pyrolysis rich in ketonic and phenolic compounds using GC/MS analysis. Kim et al. [16] studied pyrolysis of pine wood in auger reactor at various temperatures (500 °C, 525°C and 550°C). The author found that, at a temperature of 500 °C, the pyrolysis gave the highest bio-oil yield of 59.8 wt.%. It has been shown that there is a parabolic behavior for bio-oil production with temperature wherein the maximum bio-oil yield is obtained with reactor temperatures of between 450°C and 500°C, depending on the type of biomass and reactor. The maximum yields of lignin-derived oligomers has been reported between 450 and 500 °C [26]; this reflects the balance between primary reactions, which release oligomeric products from biomass, and secondary reactions which degrade these products into monomers and eventually small organics and gas above 500 °C [27].

III.4.2.2 Effect of gas flow rate on the product distribution.

The effect of five nitrogen flow rates of 50, 100, 200, 400, 800 cm³/min on product distribution was determined under the optimum conditions (temperature: 500 °C, heating rate: 100 °C/min) obtained in the first group of experiments. Figure.III. 4 shows the effect of nitrogen flow on product distribution. As seen from Figure.III. 4, the maximum bio-oil yield of 41.85 % was reached (obtained) at N₂ flow rate of 100 cm³/min. When the N₂ flow rate was 800 cm³/min, bio-oil yield dropped to 36.89 %. The bio-gas yield was increased from 28,98 % to 36,83 %, and the bio-char yield decreased from 30,71 % to 26,02 % when N₂ flow rate was increased from 50 cm³/min to 800 cm³/min. At lower N₂ flow rates, volatiles residence times were longer, which resulted in the formation of more bio-char. This results in low bio-oil yield since secondary reactions of vapors such as thermal cracking, repolymerization and recondensation take place. Thus, at 100 cm³/min, these secondary reactions were minimized, and the bio-oil yield exhibited an increase. As flow rate of N₂ increased, more steam formation occurred, caused a continuous decrease in bio-char yield, increase in bio-gas yield and significant decrease in bio-oil yield, this is due to either poor cooling or fast leaving of pyrolysis vapours before condensation. As reported in literature, sweeping gas removes the pyrolysis volatiles from hot zone where secondary reactions such as thermal cracking, repolymerization and recondensation take place [28–30].

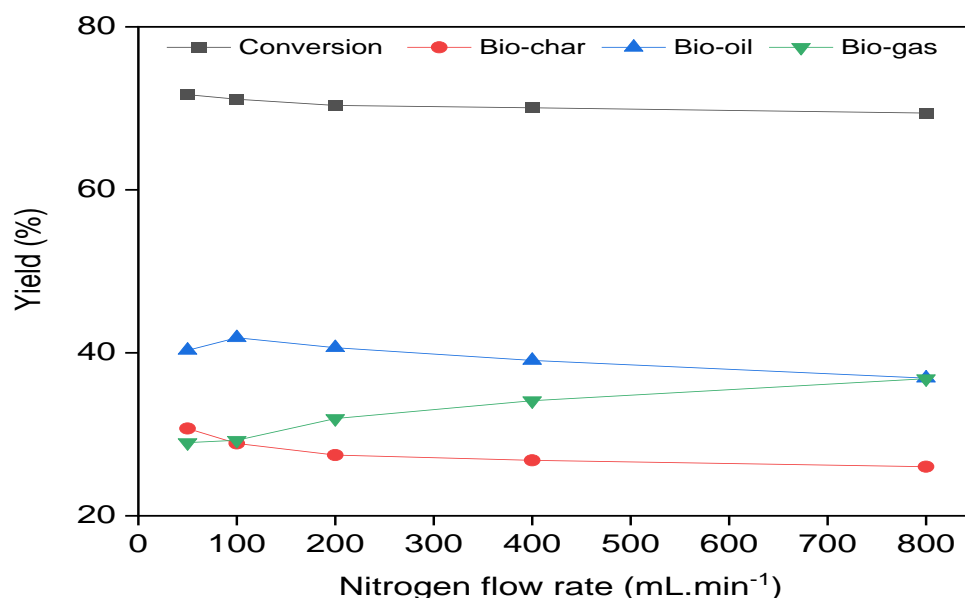


Figure.III. 4: Effect of nitrogen flow rate on product yields at a heating rate of 100 °C.min⁻¹ and pyrolysis temperature of 500 °C.

III.4.3 Characterization of bio-oil.

Physico-chemical, physical, and chemical properties of bio-oil produced at the optimum pyrolysis conditions (pyrolysis temperature 500 °C, heating rate of 100 °C/min, N₂ flow rate 100 cm³/min) were measured. Physicochemical characteristics of bio-oil includes proximate and ultimate analyses and physical analyses of the bio-oil includes density, pH, viscosity, water, ash and heating value measurements. Chemical composition was determined with a fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ¹H-NMR spectroscopy and gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS).

III.4.3.1 Physicochemical characteristics.

Proximate and ultimate analyses and physical characteristics of bio-oil is represented in Table.III.2. It was observed that carbon content (51.9 %) increased with a great amount when compared with ficus wood (43.55 %) and the oxygen contents of bio-oil (40.25 %) were found to be less than that of ficus wood (50.01 %). The calorific value of the bio-oil (22.56 %) is rather higher than those of ficus wood (16.82 %). The H/C and O/C molar ratios of bio-oil are 1.635 and 0.582, respectively. The H/C molar ratio of bio-oil was greater than ficus wood and between those of the light and heavy petroleum products (1.5-1.9) [31,32]. The empirical formula of bio-oil obtained from elemental analysis data is CH_{1.635}O_{0.582}N_{0.013}. For better quality of transportation fuel, the H/C ratio of bio-oil obtained in this research should be increased in the range of 1.9-2.0. Therefore, bio-oil upgradation is needed by hydrotreating to increase this ratio by adding hydrogen [33].

The bio-oil potentiality is an important property as it signifies the calorific value of it. The higher heating value of ficus wood bio-oil is 22.56 MJ/kg, which was comparable with the result obtained by other authors [8,30]. Since, bio-oil derived from biomass contains higher oxygen content compared to fossil fuel, therefore its calorific value and energy density will be inferior compared to commercial fuels [34].

Table.III. 2: Proximate and ultimate analyses and physical characteristics of bio-oil.

Characteristics		Raw wood	Bio-oil
Proximate analysis (wt. %)	Moisture content	5.38	9.85
	Volatile matter	68.75	87.12
	Ash	14.4	4.08
	Fixed carbon	16.85	8.8
Ultimate analysis (wt. %)	Carbon	43.55	51.9
	Hydrogen	5.76	7.07
	Nitrogen	0.68	0.78
	Sulfur	--	--
	Oxygen	50.01	40.25
Fiber analysis (wt. %)	Extractive	5.33	--
	Hemicellulose	31.78	--
	Cellulose	41.09	--
	Lignin	21.80	--
H/C molar ratio		1.587	1.635
O/C molar ratio		0.861	0.582
Empirical formula		CH _{1.587} O _{0.861} N _{0.01} ₃	CH _{1.635} O _{0.582} N _{0.01} ₃
Higher heating value (MJ kg ⁻¹)		16.82	22.56

III.4.3.2 Chemical composition.

In the present work, the chemical functional groups, types of protons and chemical compounds present in bio-oil are determined through FTIR, ¹H NMR and GC-MS analysis. FTIR characterization is to evaluate the functional groups present in the bio-oil. Results of the FTIR analysis for pyrolytic liquid derived from ficus wood is presented in Figure.III.5. There are various peaks with weak, medium, and strong intensity corresponding to different bonds present in bio-oil. The O-H stretching vibrations between 3100 and 3600 cm⁻¹ of the bio-oil indicate the presence of phenols and alcohols [35,36]. The saturated C-H stretching vibration in frequency range of 3000-2800 cm⁻¹, and C-H bending vibration bands between 1500 and 1315 cm⁻¹ indicate the presence of alkanes. The strong peaks at 1640 and 1820 cm⁻¹ show a rise due to C=O stretching vibration, which represent the existence of ketones, carboxylic acids or aldehydes [37,38]. The stretching vibration of C=C observed at 1515 and 1608 cm⁻¹ ascribe the presence of aromatics and alkenes. Aromatic compounds are confirmed by the aromatic C=C stretching vibrations between 1430 and 1545 cm⁻¹ [29]. The peaks between 1300 and 950 cm⁻¹ are due to the presence of primary, secondary and tertiary alcohols, phenols, esters and ethers are showing the C-O stretching and O-H bending [39]. The absorption peaks between 650-900

cm^{-1} indicate mono and polycyclic and substituted aromatic groups [40]. The present FT-IR analysis of bio-oil confirms the presence of various chemical components such as alkanes, alkenes, aromatics and several oxygen containing compounds such as alcohols, phenols, ketones, carboxylic acids or aldehydes. Further, to quantify the presence of different chemical components in the bio-oil and justify the existence of the above functional groups the bio-oil was analyzed through GC-MS.

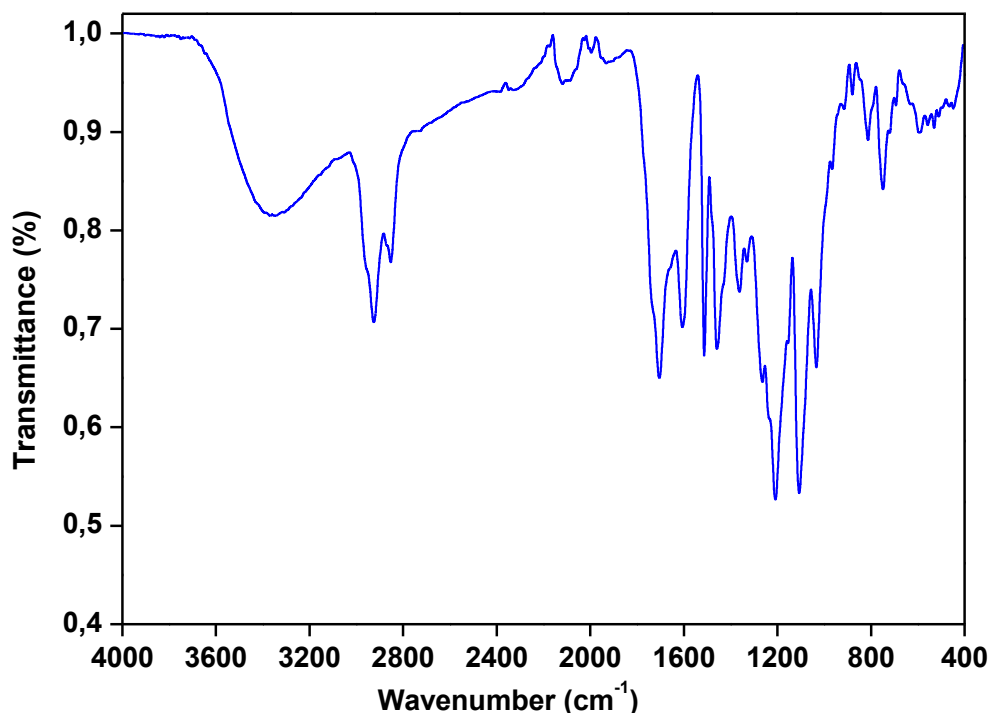


Figure.III. 5: FTIR spectrum of bio-oil from *Ficus nitida* wood obtained at 500°C for 100°C/min and 100 cm³/min of N₂.

¹H NMR spectroscopy is applied to examine the type of protons present in the entire bio-oil. The ¹H NMR spectra of ficus wood bio-oil is given in Figure.III.6. Table.III. 3 states the percentage of proton types present in the bio-oil computed on the basis of the chemical deviation obtained from the ¹H NMR spectra. From Figure.III. 6, the first region between 0.5 and 1.5 ppm represents about 39.68 % of resonated protons due to the existence of aliphatic protons. The following locale of the spectra 1.5-3.0 ppm demonstrates the aliphatic protons of 27.38 % that are attached to C=C either olefinic or two securities from heteroatoms. The district in the middle of 3.0-4.5 ppm is credited to the protons of amines, alcohols or aliphatic, or a methylene bunch which bonds two fragrant rings, around 17.08% protons for ficus wood bio-oil are in this area. The area between 4.5, and 6 ppm is perhaps inferable to the presence of

protons, which are attached to carbon molecules in methoxy or phenolic OH gatherings. The protons of 3.57 % are seen in this district for ficus wood bio-oil. Finally, for sweet-smelling area of the range 6.0-9 ppm contains around 12.31 % of protons. The above dialog means the existence of alkenes, alkanes, aromatics and other synthetic chemicals like alcohols, acids, phenols, etc. In the ficus wood bio-oil, this is additionally in concurrence with the FTIR study.

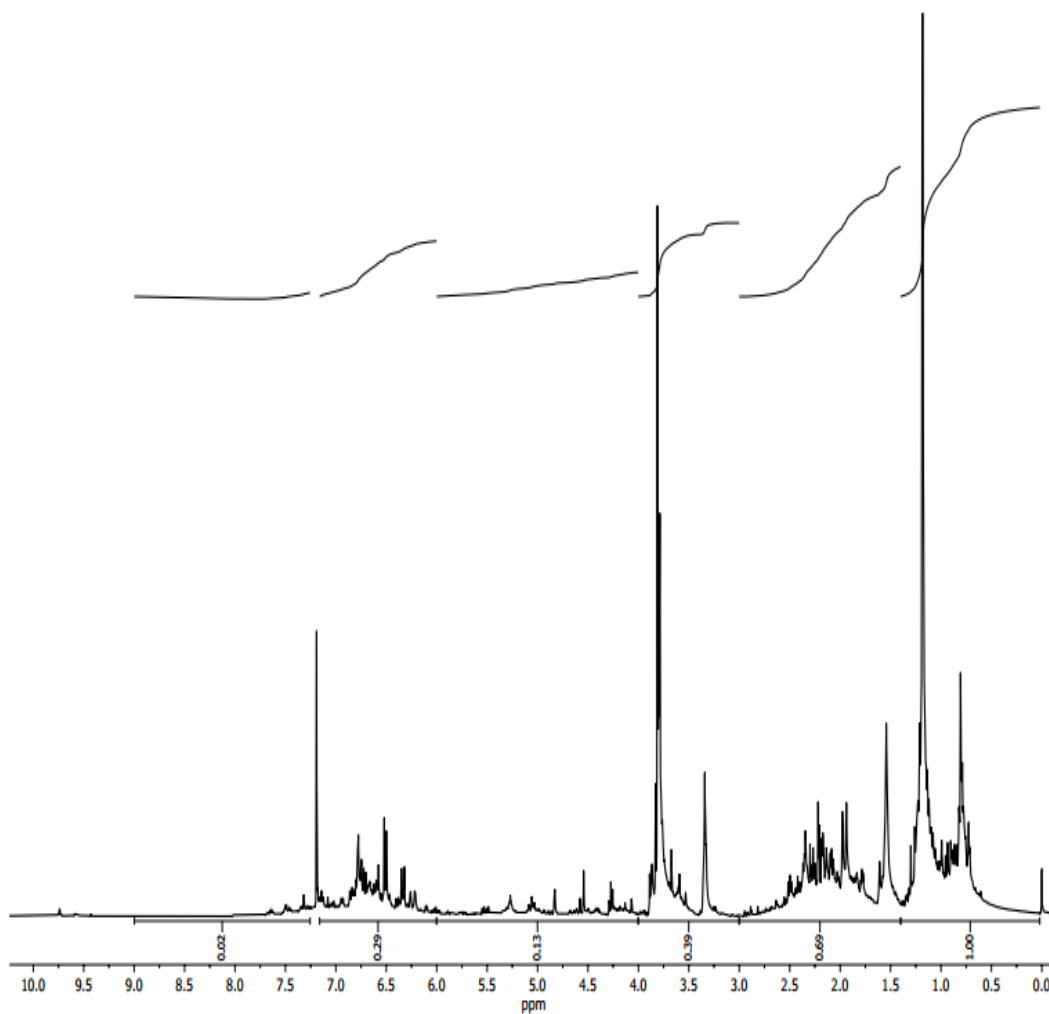


Figure.III. 6: ^1H -NMR spectrum of bio-oil from Ficus wood obtained at 500°C for $100^\circ\text{C}/\text{min}$ and $100\text{ cm}^3/\text{min}$ of N_2 .

Table.III. 3: The amount of hydrogen types of the bio-oil.

Chemical shift (ppm)	Type of protons	Area (%)
0.5-1.5	Aliphatic (attached to C that is two bonds from C=C or C connected to heteroatom)	39.68
1.5-3.0	CH ₃ , CH ₂ and CH α to aromatic ring or acetylenic	27.38
3.0-4.0	Hydroxyls, ring-joining methylene, methine or methoxy	15.47
4.0-6.0	Phenols, non-conjugated olefins	5.16
6.0-9.0	Aromatics, conjugated olefins	12.31

GC/MS spectrum of bio-oil is given in Figure.III. 7. The list of the compounds identified by GC/MS in Figure.III.8 is given in Table.III. 4. More than 200 peaks were detected in mass spectra with an observation that no major components are available and only a list of 43 components is presented with area more than 0.8%, which constitute 75 % of the total peak area. Bio-oil is a very complex mixture that contains hundreds of chemical compounds in a wide range of molecular weights. In this study, only the main peaks with higher area percentages were presented. Base on the result obtained, it shows 43 chemical compounds in the bio-oil from intermediate pyrolysis at 500 °C. Table.III. 4 shows the list of components present in bio-oil with its retention time, chemical formula, peak area, and chemical structure. Based on the Table.III. 4, and Figure.III. 7, it shows that the bio-oil compounds from intermediate pyrolysis of ficus wood can be grouped into four different classes of monoaromatics, aliphatics, oxygenated compounds, and polyaromatic compounds. Monoaromatic compounds include toluene, furans, phenols, benzene, and their derivatives. Aliphatics are mainly consist of alkanes and alkenes and their derivatives. Oxygenated compounds composed of aldehydes, ketones, carboxylic acid and esters [29,30]. As seen from Table.III.4, phenolics, and its derivatives (54 % of total area of bio-oil) and aliphatics (27 % of total area of bio-oil) are the major compounds of bio-oil. They consist of phenols, methoxy phenols, alkyl phenols and eugenol. During pyrolysis of woody biomass, hemicelluloses decompose first (200-280 °C) forming the acidic compounds such as acetic acid. On the other hand, decomposition of cellulose (240-350 °C) produces levoglucosan as the primary

breakdown product during thermal treatment, but other anhydroglucoses, furan and furan derivatives are also produced. Phenols and derivatives such as 2-methoxy phenol, 2,6-dimethoxy phenol and phenol, the majority of the compounds in bio-oil, are obviously the primary products of degradation of lignin (280-500 °C) during pyrolysis. Bio-oil can be used not only as a fuel in engines but also as a chemical feedstock, phenols could be considered as one of them because of their commercial values.

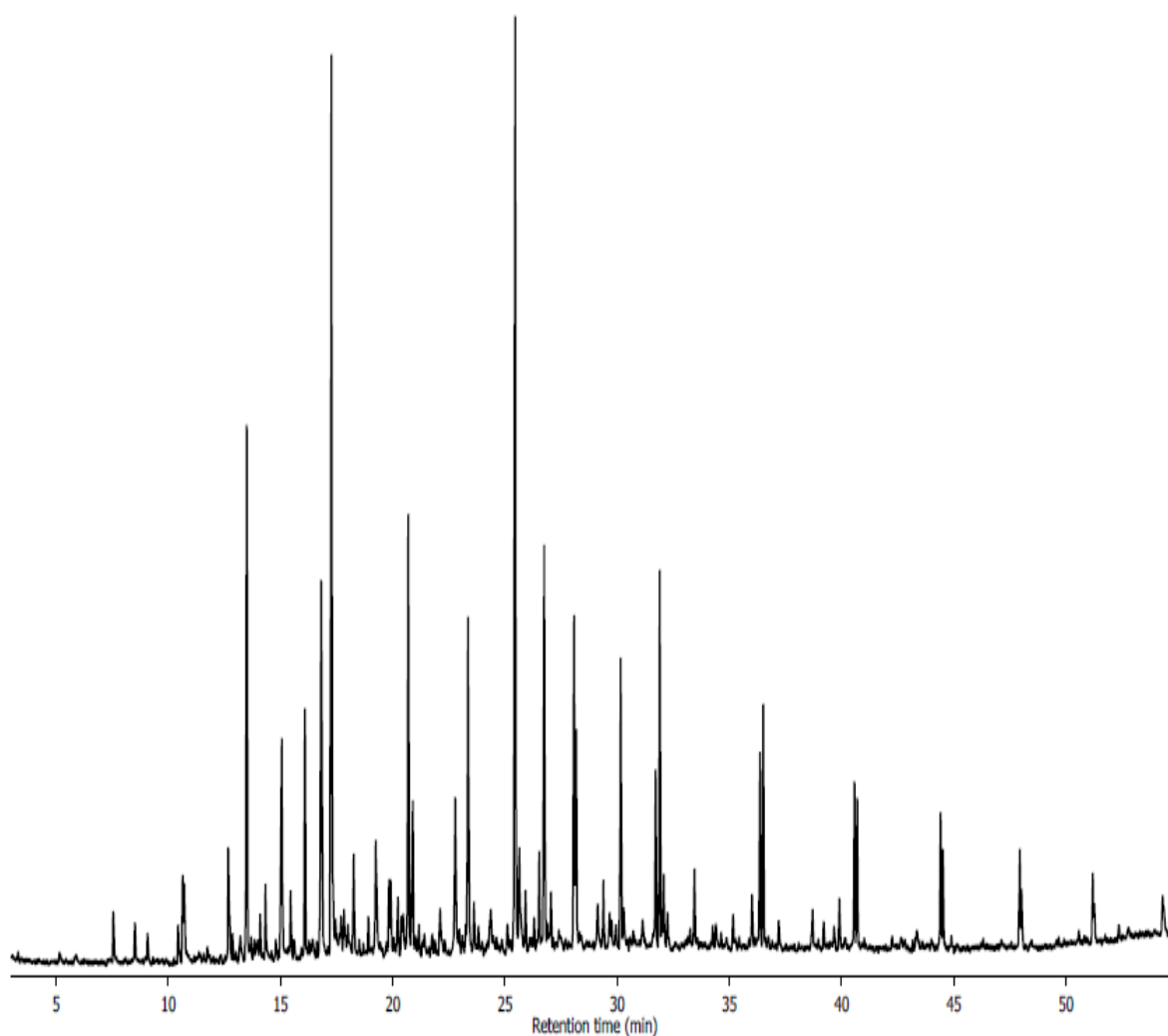


Figure.III. 7: GC/MS spectrum of bio-oil from Ficus wood obtained at 500°C for 100°C/min and 100 cm³/min of N₂.

Table.III. 4: Chemical constituents of bio-oil identified by GC-MS.

No	Retention time (min)	Compounds	Area (%)	Molecular formula
1	10.637	1-(3H-Imidazol-4-yl)-ethanone	0,82	C ₅ H ₆ N ₂ O
2	10.708	2(5H)-Furanone	0,89	C ₄ H ₄ O ₂
3	12.670	3-Oxabicyclo[3.3.0]oct-7-en-2-one, 7-methoxy-	1,04	C ₈ H ₁₀ O ₃
4	13.495	Phenol	5,8	C ₆ H ₆ O
5	14.325	2-Furanmethanol, tetrahydro-	0,78	C ₅ H ₆ O ₂
6	15.054	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	3,44	C ₆ H ₈ O ₂
7	15.444	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,77	C ₆ H ₁₀ O
8	16.087	Phenol, 2-methyl-	2,27	C ₇ H ₈ O ₂
9	16.812	p-Cresol	5,94	C ₇ H ₈ O
10	17.265	Phenol, 2-methoxy-	11,11	C ₇ H ₈ O ₂
11	18.261	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	1,37	C ₇ H ₁₀ O ₂
12	19.240	Phenol, 2,4-dimethyl-	2,09	C ₈ H ₁₀ O
13	19.836	Phenol, 4-ethyl-	0,79	C ₈ H ₁₀ O
14	19.906	Phenol, 3,5-dimethyl-	0,82	C ₈ H ₁₀ O
15	20.231	Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	0,87	C ₈ H ₁₀ O ₂
16	20.690	Creosol	4,6	C ₈ H ₁₀ O ₂
17	20.894	Dodecane	2,12	C ₁₂ H ₂₆
18	22.111	2,3-Dimethoxytoluene	0,81	C ₉ H ₁₂ O ₂
19	22.784	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	2,47	C ₇ H ₈ O
20	23.352	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	3,87	C ₉ H ₁₂ O ₂
21	23.617	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	0,8	C ₇ H ₈ O ₂
22	25.454	Phenol, 2,6-dimethoxy-	9,85	C ₈ H ₁₀ O ₃
23	25.638	3-Allyl-6-methoxyphenol	1,89	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
24	25.911	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0,74	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
25	26.523	1-Pentadecene	1,06	C ₁₅ H ₃₀
26	26.743	Tetradecane	4,41	C ₁₄ H ₃₀
27	28.078	1,2,3-Trimethoxybenzene	3,35	C ₉ H ₁₂ O ₃
28	28.169	trans-Isoeugenol	2,42	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
29	29.135	Apocynin	1,03	C ₉ H ₁₀ O ₃
30	29.385	Pentadecane	0,81	C ₁₅ H ₃₂
31	30.155	5-tert-Butylpyrogallol	2,92	C ₁₀ H ₁₄ O ₃
32	30.296	(+)-s-2-Phenethanamine, 1-methyl-N-vanillyl-	0,83	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂
33	31.130	3',5'-Dimethoxyacetophenone	0,78	C ₁₀ H ₁₂ O ₃
34	31.713	E-14-Hexadecenal	2,05	C ₁₆ H ₃₀ O
35	31.896	Hexadecane	3,4	C ₁₆ H ₃₄
36	32.074	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,93	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
37	32.243	2,4-Hexadienedioic acid, 3,4-diethyl-, dimethyl ester, (Z,Z)-	0,8	C ₁₂ H ₁₈ O ₄
38	33.444	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	1,12	C ₉ H ₁₀ O ₄
39	36.010	3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	0,77	C ₁₀ H ₁₂ O ₅
40	36.363	n-Nonadecanol-1	2,02	C ₁₉ H ₄₀ O
41	36.511	Octadecane	2,28	C ₁₈ H ₃₈
42	40.570	Behenic alcohol	1,61	C ₂₂ H ₄₆ O
43	40.694	Heneicosane	1,46	C ₂₁ H ₄₄

III.4.3.3 Thermal behavior.

Thermogravimetric analysis of the bio-oil obtained at 500°C for 100°C/min and 100 cm³/min of N₂ was performed to evaluate its volatility. The results of the TG/DTG analysis are shown in Figure.III.8. The boiling-point distribution was described according to the terminology and classification proposed by Speight for petroleum products [22]. Results of the analysis are reported in Table.III. 5. The evaporation behavior of the bio-oil shows that it is mainly constituted of a medium naphtha fraction (38.66 %), and of gasoil (20.32 %). High-boiling-point fractions (b.p. > 343 °C) represent 33.93 % mass fraction of the total bio-oil. On the other hand, the bio-oil has a small fraction of low-boiling point constituents (7.09 %). This observation might be explained by the bio-oil recovery procedure: low boiling point molecules are evaporated along with ethyl acetate, which is observed by GC-MS analysis of the bio-oil before and after evaporation [41]. While TG analysis is a useful tool to get insights on the distillation potential of the bio-oil, it should be kept in mind that not only the boiling-points but also the chemical nature of the molecules is important for further upgrading steps. In the following section, we present the molecular composition of the bio-oil obtained by GC-MS analysis.

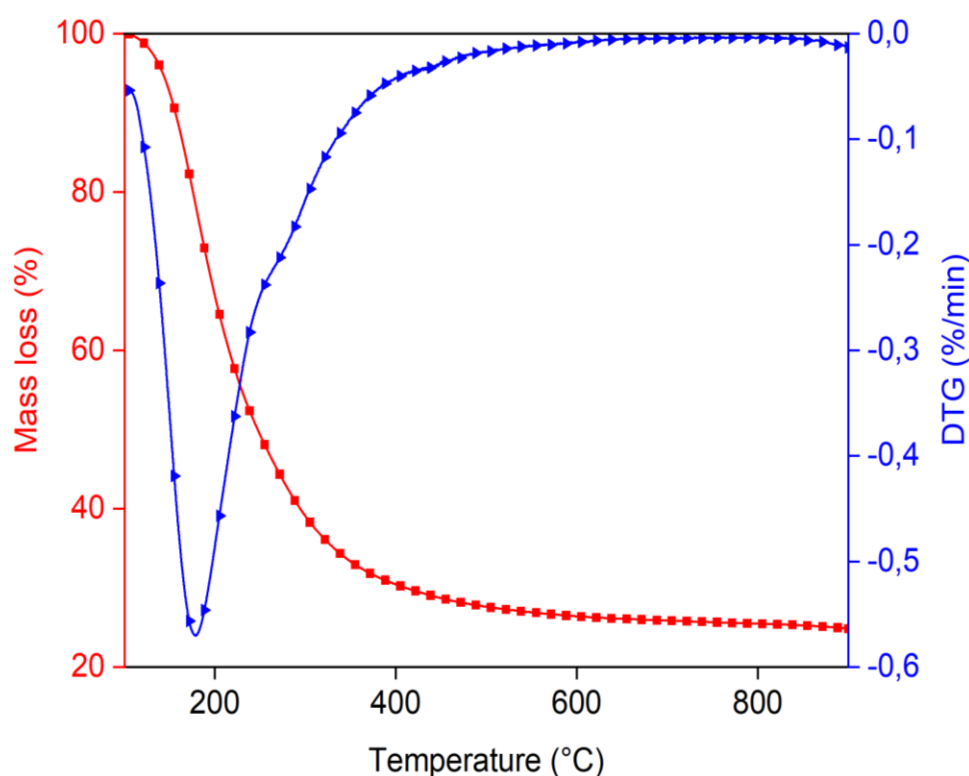


Figure.III. 8: TGA/DTG curve of the bio-oil produced by intermediate pyrolysis of ficus wood.

Table.III. 5: Boiling-point distribution of the bio-oil obtained by TGA.

	Temperature (°C)	% evaporated
Light Naphtha	< 149	7.09 (100-92.91)
Medium Naphtha	149-232	38.66 (92.91-54.25)
Gas oil	232-343	20.32 (54.25-33.93)
Light vacuum gas oil LVGO	343-371	2.05 (33.93-31.88)
Heavy vacuum gas oil HVGO	371-566	5.13 (31.88-26.75)
Residium	> 566	26.75(26.75-24.)

III.4.4 Characterization of bio-char.

III.4.4.1 Chemical characteristics.

The proximate analysis of the produced bio-char is summarized in Table.III.6. The moisture, volatiles, fixed-carbon and ash contents can be derived from the mass loss of the carbonaceous samples over the thermogravimetric analysis. The volatile matter fraction of the bio-char was found to decline from those found in the raw materials. The reduction in the volatile content is as a result of removal of more volatiles as the temperature increases during the pyrolysis. Comparing the C, H, O, and N content of bio-char and its biomass, it seems that bio-char becomes carbonaceous as the carbon content in bio-char is higher than the raw material. It is also observed that the significant variation occurs in C and O content as well as slight variation occurs in H content between wood and bio-char. This demonstrates the expulsion of oxygen and volatile components from wood during pyrolysis, which enhances the fixed carbon in bio-char. HHV of bio-char is 28.75 MJ/kg, which is higher than the original biomass.

Table.III. 6: Proximate and ultimate analyses and physical characteristics of bio-char.

Characteristics		Raw wood	Bio-char
Proximate analysis (wt. %)	Moisture content	5.38	6.64
	Volatile matter	68.75	30.86
	Ash	14.4	28.30
	Fixed carbon	16.85	40.84
Ultimate analysis (wt. %)	Carbon	43.55	55.46
	Hydrogen	5.76	5.51
	Nitrogen	0.68	1.48
	Sulfur	--	--
	Oxygen	50.01	37.55
Fiber analysis (wt. %)	Extractive	5.33	--
	Hemicellulose	31.78	--
	Cellulose	41.09	--
	Lignin	21.80	--
H/C molar ratio		1.587	1.237
O/C molar ratio		0.861	0.508
Empirical formula		CH _{1.587} O _{0.861} N _{0.01}	CH _{1.237} O _{0.508} N _{0.02}
Higher heating value (MJ kg ⁻¹)		16.82	28.75
Surface characteristics BET surface (m ² /g)		4.17	48.85

FT-IR spectrum of bio-char obtained at 500 °C is given in Figure.III.9. When they are compared with raw material, there have been significant changes in the FT-IR spectrum as a result of pyrolysis. The O-H stretching vibration band at 3335 cm⁻¹ has been almost disappeared for bio-char which shows that the oxygen was removed from raw material during pyrolysis which causes the phenolic, and aromatic structures to crack producing carbonaceous solid products. The bands observed at 2860-2970 cm⁻¹, which can be assigned to C-H alkyl functional groups, were almost absent in the bio-char. There were also drastic changes in the aliphatic and polysaccharide band intensities of raw wood and their bio-char, which provide further evidence of organic decompositions during the pyrolysis process. For example, a disappearance in band absorbance intensity at 1000 cm⁻¹ to 1100 cm⁻¹ (carbohydrates bands), and 2850 cm⁻¹ to 2920cm⁻¹ (aliphatic) can be seen from Figure.III. 9. This may be attributed to the effect of dehydration during the pyrolysis process. In addition, bands at 890 cm⁻¹ to 700 cm⁻¹, corresponding to aromatic C-H bends, were observed in chars but not in raw wood, indicating the presence of aromatic structure in bio-char. The olefinic $\nu(\text{C}=\text{C})$ functional groups (i.e., the band at 1640 cm⁻¹ for the raw wood) disappear while the skeletal C=C vibrations in aromatic

rings which correspond to the bands at 1586 cm^{-1} are intensified. The bio-char spectra suggest the presence of a variety of oxygen functional groups, as well as aromatic carbon groups. Strong peaks which are representative of aromatic C=O and C=C functional groups at 1408 cm^{-1} as well as a peak at 875 cm^{-1} which correlates with aromatic C-H stretching [42]. A wide band of intensity from 1115 to 1215 cm^{-1} shows aromatic C-O and phenolic O-H functional groups. The spectrum correlates well with the elemental analysis, which also revealed a relatively high amount of retained oxygen content.

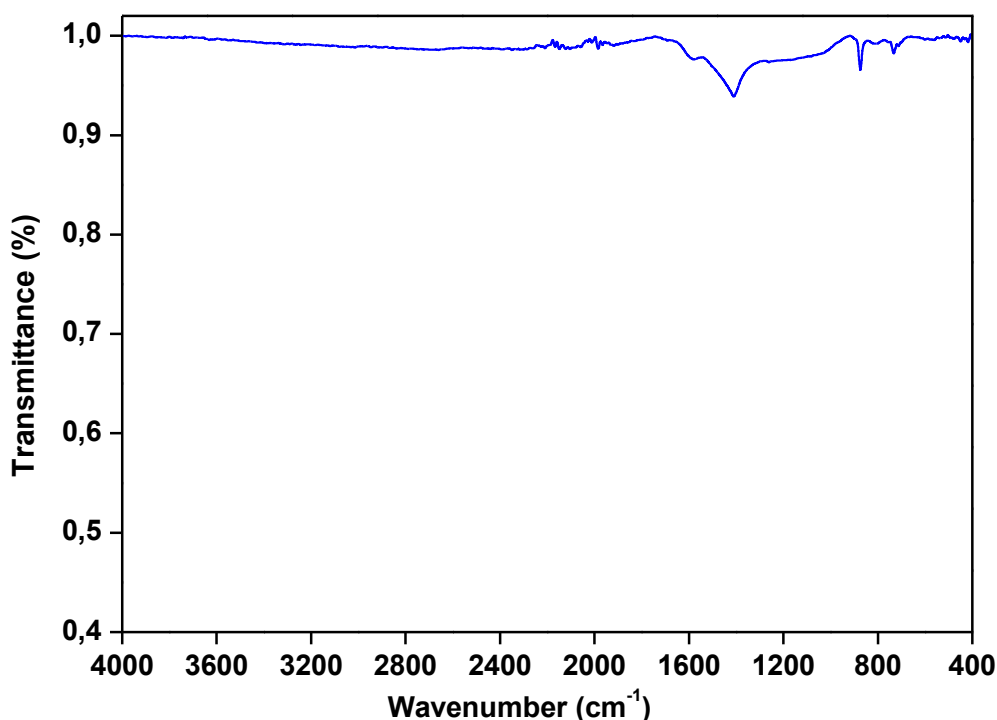


Figure.III. 9: FTIR spectrum of bio-char from Ficus wood obtained at 500°C for $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and $100\text{ cm}^3/\text{min}$ of N_2 .

III.4.4.2 Surface area analysis BET.

The results of the BET surface analysis are given in Table.III. 6. It was found that wood have low surface areas between $4.17\text{ m}^2/\text{g}$ after applying thermal treatment resulting product reached larger surface area $48.85\text{ m}^2/\text{g}$. Further pyrolysis process had increased the of the volatilities of organic compounds and create more pores which contribute to larger surface area. The higher surface area is preferable because it helps to improve the soil structure and increase total water retention in soil [43].

III.4.4.3 Surface morphology SEM.

Figure.III.10 presents the SEM pictures of the raw wood and their bio-char obtained after pyrolysis. The surface of raw wood as showed in Figure.III.10 was smooth without any ridges or pores. Nevertheless, after the pyrolysis process in Figure.III.10 many well-defined pores were created which might be caused by volatilization of organic compounds. Consequently, more void space and higher porosity are detectable on the surface of the bio-char, which have higher surface areas than the raw material.

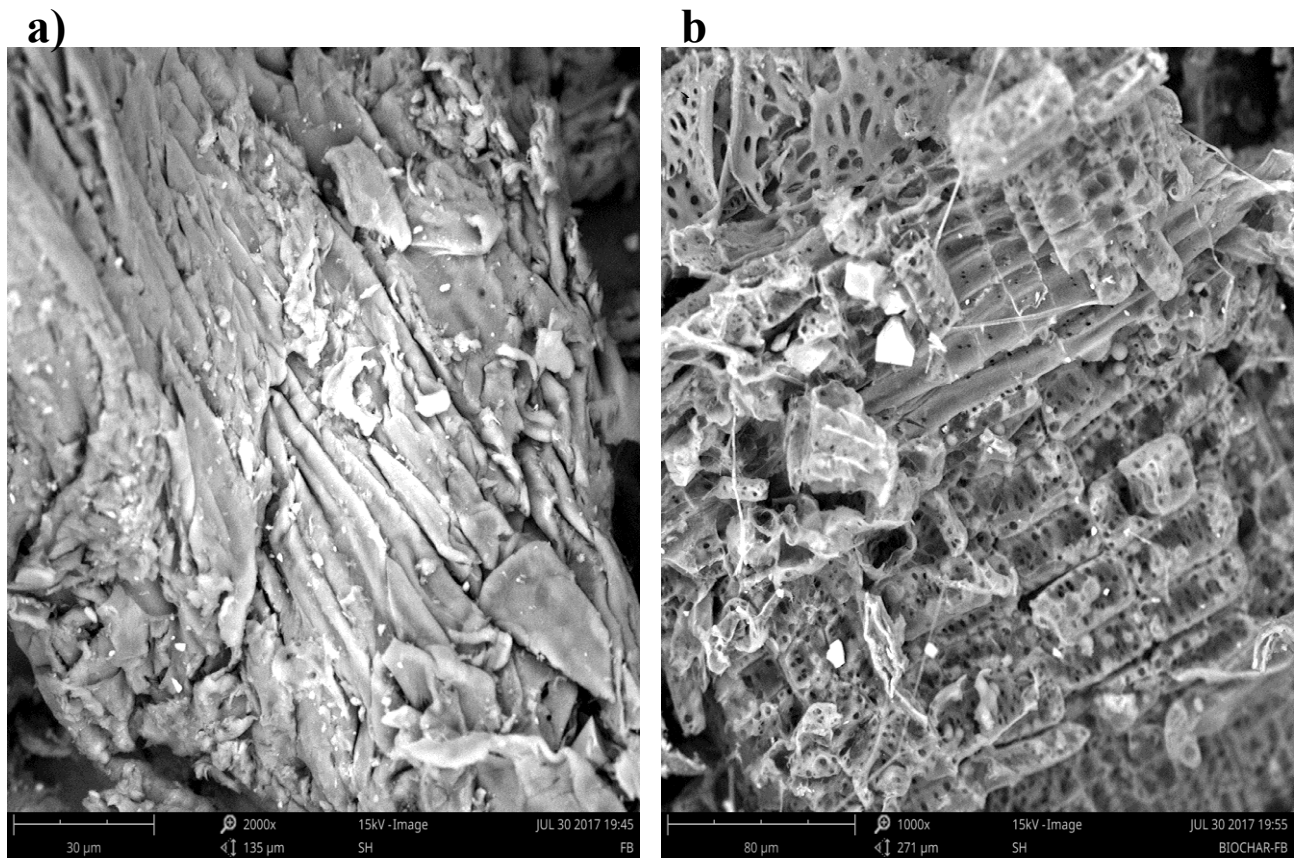


Figure.III. 10: SEM micrograph of a) the ficus wood and b) the bio-char obtained at 500°C for 10°C/min and 100 cm³/min of N₂.

Conclusion:

In this study, the potential of converting *ficus nitida* wood biomass to bio-oil and bio-char using intermediate pyrolysis was evaluated. The pyrolysis process of *ficus nitida* wood biomass was performed at the temperatures of 350-600 °C and heating rate of 20-100 °C/min and the optimum condition for bio-oil formation is at 500°C for 100°C/min and 100 cm³/min of N₂. It was found that the obtained bio-oil has higher heating value than the raw wood. From a GC/MS analysis of bio-oil, the main compounds of the bio-oil are phenol and its derivatives (54 % of total area of bio-oil) and aliphatics (27 % of total area of bio-oil). The hydrocarbon groups were found to be in a range of medium naphtha fraction and of gas oil. Bio-char analysis showed both the carbon and heating values increased, hydrogen and oxygen content decreased in comparasion with raw wood. This indicating an increase in the carbonaceous nature of the bio-char and making their utilization as solid fuel very attractive.

References:

- [1] Yang Y, Brammer JG, Wright DG, Scott JA, Serrano C, Bridgwater AV. Combined heat and power from the intermediate pyrolysis of biomass materials: performance, economics and environmental impact. *Applied Energy* 2017;191:639–52. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.02.004>.
- [2] Khuenkao N, Tippayawong N. Production and characterization of bio-oil and bio-char from ablative pyrolysis of lignocellulosic biomass residues. *Chemical Engineering Communications* 2020;207:153–60. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1574769>.
- [3] Owusu PA, Asumadu-Sarkodie S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering* 2016;3:1167990. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>.
- [4] Sambusiti C, Licari A, Solhy A, Aboulkas A, Cacciaguerra T, Barakat A. One-pot dry chemo-mechanical deconstruction for bioethanol production from sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 2015;181:200–6.
- [5] Guida MY, Bouaik H, Tabal A, Hannioui A, Solhy A, Barakat A, et al. Thermochemical treatment of olive mill solid waste and olive mill wastewater. *J Therm Anal Calorim* 2016;123:1657–66. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5061-7>.
- [6] Achaby ME, Fayoud N, Figueroa-Espinoza MC, Youcef HB, Aboulkas A. New highly hydrated cellulose microfibrils with a tendril helical morphology extracted from agro-waste material: application to removal of dyes from waste water. *RSC Adv* 2018;8:5212–24. <https://doi.org/10.1039/C7RA10239A>.
- [7] El Achaby M, El Miri N, Hannache H, Gmouh S, Trabadelo V, Aboulkas A, et al. Cellulose nanocrystals from Miscanthus fibers: insights into rheological, physico-chemical properties and polymer reinforcing ability. *Cellulose* 2018;25:6603–19. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2047-1>.
- [8] Varma AK, Thakur LS, Shankar R, Mondal P. Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products. *Waste Management* 2019;89:224–35.
- [9] Aboulkas A, Hammani H, El Achaby M, Bilal E, Barakat A. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Bioresource Technology* 2017;243:400–8.

- [10] Song C, Zhang C, Zhang S, Lin H, Kim Y, Ramakrishnan M, et al. Thermochemical liquefaction of agricultural and forestry wastes into biofuels and chemicals from circular economy perspectives. *Science of The Total Environment* 2020;749:141972. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141972>.
- [11] Zaman CZ, Pal K, Yehye WA, Sagadevan S, Shah ST, Adebisi GA, et al. Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste. *IntechOpen*; 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69036>.
- [12] Basu P. Chapter 5 - Pyrolysis. In: Basu P, editor. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Third Edition)*, Academic Press; 2018, p. 155–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0.00005-4>.
- [13] Ibrahim HA-H. Introductory Chapter: Pyrolysis. *IntechOpen*; 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90366>.
- [14] Yang Y, Brammer JG, Mahmood ASN, Hornung A. Intermediate pyrolysis of biomass energy pellets for producing sustainable liquid, gaseous and solid fuels. *Bioresource Technology* 2014;169:794–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.044>.
- [15] Torri IDV, Paasikallio V, Faccini CS, Huff R, Caramão EB, Sacon V, et al. Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues through fast and intermediate pyrolysis and its chromatographic characterization. *Bioresource Technology* 2016;200:680–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.086>.
- [16] Kim P, Weaver S, Noh K, Labbé N. Characteristics of Bio-Oils Produced by an Intermediate Semipilot Scale Pyrolysis Auger Reactor Equipped with Multistage Condensers. *Energy Fuels* 2014;28:6966–73. <https://doi.org/10.1021/ef5016186>.
- [17] Ahmed A, Abu Bakar MS, Azad AK, Sukri RS, Phusunti N. Intermediate pyrolysis of *Acacia cincinnata* and *Acacia holosericea* species for bio-oil and bio-char production. *Energy Conversion and Management* 2018;176:393–408.
- [18] Morgano MT, Bergfeldt B, Leibold H, Richter F, Stapf D. Intermediate Pyrolysis of Agricultural Waste: A Decentral Approach towards Circular Economy. *Chemical Engineering Transactions* 2018;65:649–54. <https://doi.org/10.3303/CET1865109>.
- [19] Moukrim S, Lahssini S, Naggar M, Lahlaoui H, Rifai N, Arahou M, et al. Local community involvement in forest rangeland management: case study of compensation on forest area closed to grazing in Morocco. *Rangel J* 2019;41:43–53.

- [20] Šimelytė A. Chapter 13 - Promotion of renewable energy in Morocco. In: Tvaronavičienė M, Ślusarczyk B, editors. *Energy Transformation Towards Sustainability*, Elsevier; 2020, p. 249–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817688-7.00013-6>.
- [21] Zaher H, Sabir M, Benjelloun H, Paul-Igor H. Effect of forest land use change on carbohydrates, physical soil quality and carbon stocks in Moroccan cedar area. *Journal of Environmental Management* 2020;254:109544.
- [22] James G. Speight. *Handbook of Petroleum Product Analysis*, 2nd Edition | Wiley. USA: 2015.
- [23] Rout T, Pradhan D, Singh RK, Kumari N. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016;4:3696–705.
- [24] Xie H, Gathergood N. *The role of green chemistry in biomass processing and conversion*. John Wiley & Sons; 2012.
- [25] Santos J, Ouadi M, Jahangiri H, Hornung A. Valorisation of lignocellulosic biomass investigating different pyrolysis temperatures. *Journal of the Energy Institute* 2020;93:1960–9.
- [26] Garcia-Perez M, Wang S, Shen J, Rhodes M, Lee WJ, Li C-Z. Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast pyrolysis of Mallee woody biomass. *Energy & Fuels* 2008;22:2022–32.
- [27] Zhou S, Garcia-Perez M, Pecha B, McDonald AG, Kersten SR, Westerhof RJ. Secondary vapor phase reactions of lignin-derived oligomers obtained by fast pyrolysis of pine wood. *Energy & Fuels* 2013;27:1428–38.
- [28] Ertaş M, Hakkı Alma M. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010;88:22–9.
- [29] Aysu T, Küçük MM. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy* 2014;64:1002–25.
- [30] Yorgun S, Yıldız D. Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2015;114:68–78.
- [31] Seal S, Panda AK, Kumar S, Singh RK. Production and characterization of bio oil from cotton seed. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2015;34:542–7.

- [32] Varma AK, Mondal P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products* 2017;95:704–17.
- [33] Azargohar R, Jacobson KL, Powell EE, Dalai AK. Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013;104:330–40.
- [34] Czernik S, Bridgwater AV. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy Fuels* 2004;18:590–8. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>.
- [35] Chen W, Shi S, Zhang J, Chen M, Zhou X. Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: Synergistic effect and oil characterization. *Energy Conversion and Management* 2016;112:41–8.
- [36] Zhou L, Yang H, Wu H, Wang M, Cheng D. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. *Fuel Processing Technology* 2013;106:385–91.
- [37] Lee M-K, Tsai W-T, Tsai Y-L, Lin S-H. Pyrolysis of napier grass in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010;88:110–6.
- [38] Kar Y. Co-pyrolysis of walnut shell and tar sand in a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology* 2011;102:9800–5.
- [39] Demiral İ, Ayan EA. Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology* 2011;102:3946–51.
- [40] Demiral İ, Eryazıcı A, Şensöz S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays* L.). *Biomass and Bioenergy* 2012;36:43–9.
- [41] Anouti S, Haarlemmer G, Déniel M, Roubaud A. Analysis of Physicochemical Properties of Bio-Oil from Hydrothermal Liquefaction of Blackcurrant Pomace. *Energy Fuels* 2016;30:398–406.
- [42] Abdel-Fattah TM, Mahmoud ME, Ahmed SB, Huff MD, Lee JW, Kumar S. Bio-char from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015;22:103–9.
- [43] Downie A, Crosky A, Munroe P. Physical properties of bio-char, Bio-char for environment managemen science and technology, Earthscan. London UK 2009:13.

Conclusion générale :

Durant ces travaux de thèse, l'échantillon de biomasse utilisé dans cette étude était du bois de *ficus nitida* extrait d'un tronc d'arbre. Ce tronc a été récolté dans les zones vertes de la région de Beni Mellal-Khenifra (Maroc). L'échantillon a été moulu et tamisé jusqu'à une taille comprise entre 0,5 et 1 mm. La décomposition de la biomasse a été caractérisée dans une plage de température de 25°C à une température de 900°C sous atmosphère inerte (N₂) avec 60 ml/min, pour quatre vitesses de chauffage différentes : 5, 10, 20 et 50°C.min⁻¹. D'après Les courbes TG et les courbes DTG, et afin de comparer les caractéristiques des composants majeurs du bois à savoir, Hémicellulose, cellulose et la lignine, nous avons défini les paramètres suivants : la température initiale de dégradation (T_i), la température de fin de dégradation (T_f), et la température pour laquelle la vitesse de perte en masse est maximale (T_{max}).

Dans le cadre de ces travaux, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été menée pour prévoir le comportement thermique du bois de *ficus nitida* sous atmosphère d'azote. L'ATG nous a permis de suivre la perte de masse du bois de *ficus nitida*, à quatre vitesses de chauffe (5, 10, 20 et 50 °C.min⁻¹), durant sa dégradation thermique entre 25°C et 900°C. l'analyse des courbes de conversion x en fonction de (dx/dt), montre que la dégradation de la biomasse se fait en trois étapes : La première étape est dans l'intervalle de température allant de la température ambiante à environ 171–206 ° C, est liée à l'évaporation de l'eau et à certains produits légers. La deuxième étape marque le principal processus de volatilisation, est dû à la dégradation des trois pseudo-composants (dégradation de l'hémicellulose entre 171 °C et 317 °C, la cellulose entre 291 °C et 397 °C et la lignine enregistrée entre 367 °C et 475 °C). La troisième étape (principalement de 447 ° C à 900 ° C) est due probablement à une lente dégradation du carbone dans les résidus. Le dernier pic peut probablement être attribué à des composants minéraux (carbonates métalliques)

Pendant le processus de pyrolyse du bois de *ficus nitida*, la cinétique de décomposition a été déterminée en utilisant les méthodes isoconversionnelles à savoir la méthode de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa et Vyazovkin. Les valeurs E_a ont été déterminées dans un large intervalle x de 10 à 90% avec un incrément ne dépassant pas 5% pour les trois pseudo-composants. Les valeurs moyennes E_a apparentes calculées pour l'hémicellulose ont été déterminées sur l'intervalle, x = 0,05 à x= 0,35 comme étant de 180,30 kJ / mol, 172,31 kJ / mol ; 171,40 kJ

/mol, Sur la plage de $x = 0,35$ à $x = 0,70$ les Energies d'activations de la cellulose sont de l'ordre de 214,42 kJ / mol ; 206,48 kJ / mol, 209,45 kJ / mol et de 248,23 kJ / mol, 237,85 kJ / mol, et 239,05 kJ / mol sur la plage de $x = 0,7$ à $x = 0,90$ pour la lignine, respectivement.

À la base de la valeur E_a obtenue par la méthode FWO et de la température mesurée en fonction de conversion x , les master-plots expérimentaux déterminés. La comparaison des master-plots théoriques et expérimentaux de décomposition de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine, a montré que les modèles des dégradations des trois composés sont : D4, D2 et F3, pour toutes les vitesses de chauffe explorées (5, 10, 20 et 50 °C.min⁻¹).

Les valeurs moyennes des facteurs pré-exponentiel (A) déterminés par la méthode de Kissinger et la valeur moyenne d'énergie d'activation des méthodes de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa et Vyazovkin sont de $6,72.10^{13} \text{ min}^{-1}$, $6,85.10^{15} \text{ min}^{-1}$, $2,86.10^{16} \text{ min}^{-1}$ pour la pyrolyse de l'hémicellulose, la cellulose et la lignine, respectivement.

Toutes les valeurs de ΔH et de ΔG se maintiennent à une constante positive, tandis que la valeur de ΔS est négative dans la plage de 5 à 35 %. La différence entre les valeurs E et la valeur ΔH pour les trois pseudo-composants du bois de ficus est d'environ 5 kJ.mol⁻¹. La réaction de pyrolyse est un processus endothermique et non-spontanée.

Les expériences de pyrolyse ont été menées dans un réacteur à lit fixe. L'étude des paramètres a mis en évidence les influences des conditions opératoires sur le rendement des produits et leurs caractéristiques chimiques. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux facteurs vitesse de chauffe, température finale et débit de gaz d'azote.

Les essais de pyrolyse du bois de *ficus nitida*, ont été effectués à différentes températures de (350, 400, 450, 500, 550 et 600 °C) avec différentes vitesses de chauffe (20, 50, 80 et 100 °C/min) sous flux d'azote de 50, 100, 200, 400, 800 ml/min. L'analyse des résultats obtenus montre que le degré de conversion et le rendement des gaz augmentent, cependant le rendement du bio-char diminue, quand la vitesse de chauffe et la température augmentent. Le rendement en bio-huile le plus élevé a été obtenu à une température de 500 °C avec un taux de chauffage de 100 °C/min et un débit de 100 ml/min de N₂. Dans ces conditions, les rendements en bio-huile, en bio-char et en bio-gaz étaient 41,85 %, 28,88 % et 29,27 %, respectivement

La caractérisation des produits (bio-huile et bio-char obtenu dans les conditions optimales) de pyrolyse du bois du *ficus nitida* a été réalisée par l'analyses immédiates et élémentaires, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire de proton (RMN ^1H), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG/SM) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats d'analyses :

- D'après les analyses immédiates et ultimes la bio-huile produite pas pyrolyse du bois de ficus présente un intérêt à l'utiliser à des fins énergétiques du fait de son fort pouvoir calorifique élevé (22.56 MJ/kg) et de son faible teneur en cendres (4.08 %). Ceci est dû au caractère aliphatique qui augmente le rapport H/C (1.635) de la bio-huile produite.
- Les résultats de la spectroscopie IR montre la présence de divers composants chimiques tels que les alcanes, les alcènes, les aromatiques et plusieurs composés oxygénés tels que les alcools, les phénols, les cétones, les acides carboxyliques ou les aldéhydes dans les huiles de pyrolyse du bois de ficus.
- La spectroscopie RMN ^1H est appliquée pour examiner les types de protons présents dans la bio-huile entière. Les analyses indiquent l'existence d'alcènes, d'alcanes, d'aromatiques et d'autres produits chimiques comme les alcools, les acides, les phénols, etc. Dans la bio-huile de bois de ficus, ce qui confirme les résultats de de la spectroscopie IR.
- Le spectre GC/MS montre que les composés bio-huileux issus de la pyrolyse intermédiaire du bois de ficus peuvent être regroupés en quatre classes différentes de composés monoaromatiques, aliphatiques, oxygénés et polyaromatiques. Les composés monoaromatiques comprennent le toluène, les furanes, les phénols, le benzène et leurs dérivés. Les aliphatiques sont principalement constitués d'alcanes et d'alcènes et de leurs dérivés. Les composés oxygénés sont composés d'aldéhydes, de cétones, d'acides carboxyliques et d'esters, ce qui confirme bien les résultats de de la spectroscopie IR et de la spectroscopie RMN ^1H .

D'après ces analyses de la bio-huile résultant de la pyrolyse intermédiaire, on peut dire que cette dernière peut être utilisée non seulement comme carburant dans les moteurs, mais aussi comme matière première dans l'industrie chimique, les phénols pouvant être considérés comme l'un d'entre eux en raison de leurs valeurs commerciales.

L'analyse au microscope électronique a été réalisée sur le bio-char. Les résultats montrent que le bio-char produit présente des avantages techniques importants. Il présente une structure poreuse combinée à une petite taille de particules et par conséquent une grande surface spécifique. Cet atout en fait un produit prometteur pour de nombreuses applications, en particulier comme catalyseur pour remplacer des produits pétrosourcés. En conclusion, les propriétés spécifiques du bio-char permettrait de valoriser davantage cette technologie de pyrolyse.