

Tab. 2 – Produits de dégradation de la cellulose (à gauche) et des hémicelluloses (à droite)

Compound	Average	Standard Deviation	Compound	Average	Standard Deviation
Formic Acid	6.6	0.23	CO	2.8	0.1
Furan/Acetone	0.7	0.01	CO ₂	18.8	0.2
Glycolaldehyde	6.7	0.72	Acetaldehyde	0.7	0.1
Acetic acid	0.0	0.00	Formic Acid	11.0	0.3
2-Methyl furan	0.4	0.01	2-methyl furan	1.5	0.1
Acetol	0.3	0.02	Acetic acid	1.1	0.1
2-Furaldehyde	1.3	0.05	Acetol	3.0	0.1
2-Furan methanol	0.5	0.03	2-furaldehyde	2.2	0.1
3-Furan methanol	0.3	0.00	DAXP 1	1.6	0.1
5-Methyl furfural	0.2	0.02	DAXP 2	7.0	0.1
2-Hydroxy-3-methyl cyclopenten-1-one	0.2	0.01	Other DAXP	0.6	0.1
Levogluconone	0.4	0.03	AXP	2.0	0.1
5-Hydroxymethyl furfural	2.8	0.18	Other AXP	1.4	0.2
Anhydro xylopyranose	3.0	0.66	Char	10.7	0.5
Levogluconan – pyranose	58.8	0.27	Xylose	4.9	1.1
Levogluconan – furanose	4.1	0.09	Water*	15.1	-
Other Anhydro Sugars	1.4	0.04	Total	84.3	-
Char	5.4	1.21			
Total	92.9	2.75			

All numbers are wt%.

*Calculated theoretically.

De nombreux facteurs peuvent influencer sur les nature et quantités de produits formés et donc doivent être contrôlés afin de pouvoir quantifier la lignine de manière indirecte. Différentes études ont été effectuées sur les paramètres influençant le comportement des biomasses lignocellulosiques en flash-pyrolyse comme par exemple la granulométrie (Shen et al., 2009) qui agit sur la distribution des pyrolysats lorsque les particules ont une taille inférieure à 1 mm d'épaisseur. Un autre facteur important est la composition minérale du bois analysé. En effet, par exemple, une légère quantité de potassium peut suffire pour avoir un effet catalytique sur la production du levoglucosane et le dégrader davantage (Patwardhan et al., 2010)

Des tests préliminaires ont été effectués dans cette étude afin de confirmer leur effet sur les différentes essences utilisées.

Méthodologie

Les matériels biologiques utilisés dans le cadre de cette étude sont le hêtre (*Fagus Sylvatica*), le chêne (*Quercus robur*), l'épicéa (*Picea Abies*), le sapin (*Abies Alba*) et le douglas (*Pseudotsuga Menziesii*). Le duramen et l'écorce de ces essences ont été broyés et passés à travers un tamis de 0,4 mm et 0,1 mm d'épaisseur.

Les extractibles des échantillons sont éliminés grâce à l'utilisation successive de 150 mL toluène/éthanol (2v/v) pendant 7 heures suivi de 150 mL d'éthanol pendant 12 h dans un Soxhlet.

L'échantillon est séché avant et après l'extraction dans une étuve à 103°C. Finalement les échantillons sont macérés pendant une nuit dans de l'eau à 70°C.

La lignine de Klason a été déterminée par la méthode LAP, qui utilise de l'acide sulfurique à 72%.

Pour effectuer la pyrolyse, environ 0,7 mg ($\pm 0,03$) de sciure sont introduits dans un microtube en quartz bouché aux extrémités par de la laine de quartz.

Le microtube est introduit dans le pyrolyseur Pyroprobe 5200 (CDS Analytical, Inc) couplée à une chromatographie gazeuse (Clarus 580 GC, PerkinElmer) et un spectromètre de masse

(Clarus 500 MS, PerkinElmer). La pyrolyse est effectuée à une température de 550°C pendant 5s. Les pyrolysats sont transportés à travers une colonne de transfert à 280°C à l'aide d'un flux d'hélium à 75 mL/min jusqu'à un injecteur maintenu à 280°C. La séparation est obtenue grâce à un gradient de température allant de 50 à 280°C suivant un pas de temps 5 min à 50°C suivi d'une incrémentation de 4°C/min jusqu'à 240°C puis 10°C/min jusqu'à 280°C. La température finale est maintenue pendant 3,5 min pour une durée totale de l'expérience de 60 minutes. Le mode d'ionisation de la MS est l'EI avec une énergie d'ionisation de 70eV. L'analyse est effectuée sur une plage de 28-300 m/z.

Les pyrogrammes sont acquis avec le logiciel Turbomass et traités avec le logiciel open source OpenChrom afin de sélectionner de manière souple et performante les pics, les intégrer et les identifier.

Résultats

Analyse de l'effet des minéraux et de la granulométrie

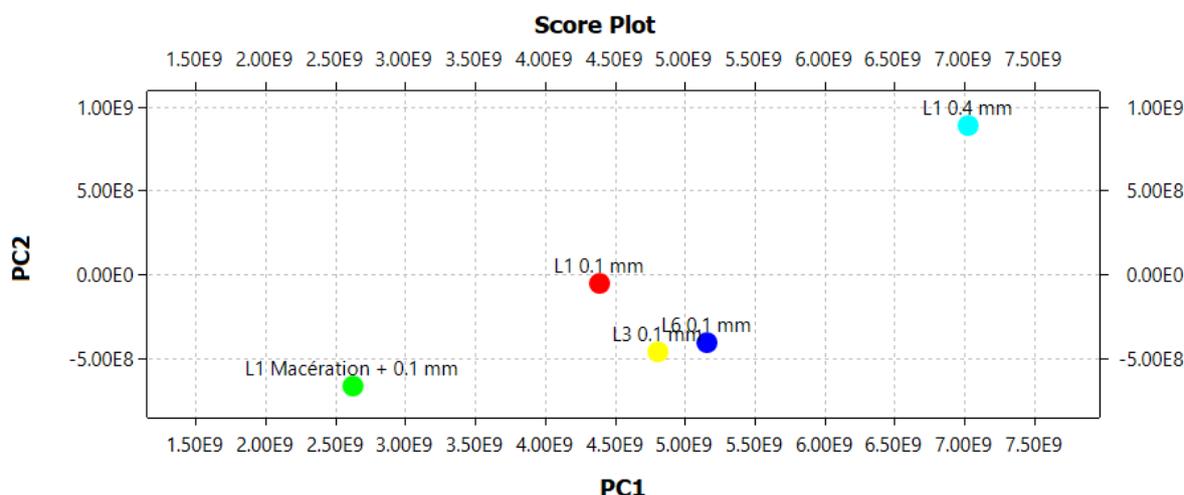


Fig. 1 : Analyse en composante principale de la granulométrie des pyrolysats et des minéraux sur les produits de dégradation du hêtre. Est représenté le résultat d'une PCA sur différents échantillons de l'écorce d'un seul hêtre. PC1 explique 85% de la variance et PC2 en explique 13%. Les échantillons sont décrits selon 3 critères : la hauteur de l'arbre, la granulométrie et la macération. L indique différentes hauteurs (L1 = 0,3 m ; L3 = 1,3m ; L6 = 14,85m)

Les effets de macération et de granulométrie ont plus d'impact sur les produits formés par pyrolyse que l'effet hauteur. Les composés à l'origine de ce résultat sont surtout des produits de pyrolyse des carbohydrates tel que l'acide acétique, l'hydroxyacétaldehyde etc.

Comparaison de Py-lignine et de lignine de Klason

Sur la Fig. 2, la proportion de lignine déterminée par la méthode classique de Klason se situe entre 30 et 26%, ce qui est concordant avec la littérature. La Py-lignine mesurée par méthode indirecte est légèrement sur-estimée dans les 2 cas mais suit la même tendance que la lignine de Klason. L'erreur relative est plus basse que 1% pour tous les échantillons.

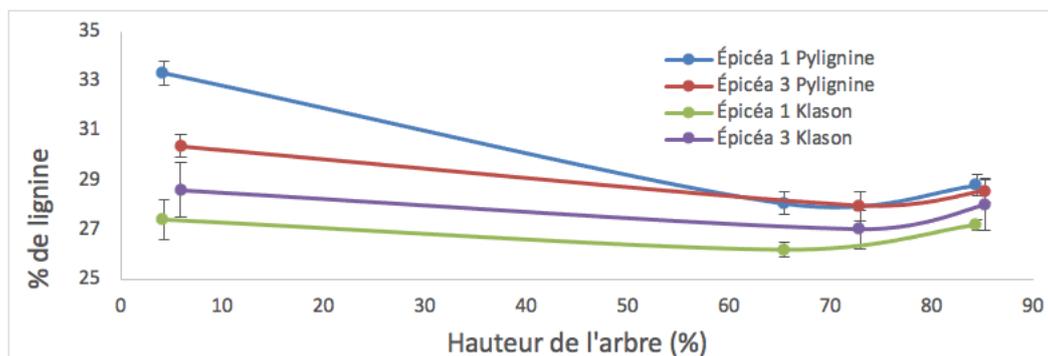


Fig. 2 : Comparaison de Py-lignine et de lignine de Klason sur le duramen d'épicéa

Discussion

Les résultats de la PCA montrent que les facteurs de granulométrie et de composition minérale affectent les résultats très fortement car ceux-ci engendrent une plus grande différence entre les échantillons que des propriétés structurales tel que la hauteur. Ceci illustre le besoin de contrôler et de maîtriser tous les facteurs expérimentaux pouvant modifier les résultats.

La Py-lignine suit la même tendance que la lignine de Klason, ce qui est l'information principale à tirer de cette expérience. Le % de lignine, *via* Py-lignine a été déterminée en utilisant uniquement les monomères volatils. Avec ces données expérimentales nous observons une concordance avec les données obtenues par la technique traditionnelle KLASON. Cependant, nous n'avons utilisé ici que les monomères volatiles et pas les oligomères probablement majoritaires lors de la dégradation de la biomasse (Mohan et al. 2006), nous permettons ainsi d'imaginer réaliser des corrections afin de rapprocher d'avantage les résultats des deux méthodes. De plus, l'erreur obtenue lors du calcul de la Py-lignine est du même niveau, voire plus faible que l'erreur usuelle de la lignine de Klason, ce qui est un atout de la méthode.

Conclusion

L'étude étant encore dans un stade assez jeune, pas toutes les essences à disposition n'ont encore été analysées mais sur le duramen d'épicéa les résultats donnent confiance pour un fonctionnement avec les autres essences et compartiments.

Bibliographie

- Mohan D., Pittman C.U., Steele P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Patwardhan P.R. (2010) Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis. Graduate Theses and Dissertations. 11767. <https://lib.dr.iastate.edu/etd/11767>
- Patwardhan, P.R., Satrio J.A., Brown, R.C., Shanks B.H. (2010) Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technology*, 101(12), 4646–4655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.112>
- Shen J., Wang X.S., Garcia-Perez M., Mourant D., Rhodes M.J., Li, C.Z. (2009) Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88(10), 1810–1817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.001>