

## Caractérisation de réactions de greffage sur le bois par Py-GC/MS

Hentges David, Stéphane Dumarçay, Philippe Gérardin

Université de Lorraine, INRAE, LERMAB, F-54000 Nancy, France

[david.hentges@univ-lorraine.fr](mailto:david.hentges@univ-lorraine.fr)

**Mots clefs :** Bois modifié ; Acylation ; Py-GC/MS ; Épicéa

La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (Py-GC/MS) sont des techniques analytiques de choix pour l'étude des polymères. Une des structures naturelles les plus complexes étudiées est le bois, qui est lui-même composé des trois polymères les plus abondants au monde : la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. Le bois nourrit un intérêt croissant depuis quelques décennies au vu de ses multiples avantages en tant que ressource : son abondance et son caractère renouvelable. De nombreuses modifications du bois ont vu le jour afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, sa stabilité dimensionnelle, sa résistance aux biodégradations, ses applications dans des produits composites et de nouveaux matériaux (Gérardin 2016).

Afin de caractériser les différents types de modifications faites au LERMAB, des techniques telles que la RMN <sup>13</sup>C et la spectroscopie FTIR sont utilisées, mais ne fournissent pas toutes les informations nécessaires à la compréhension de la modification. Elles permettent de mettre en évidence quel type de liaison s'est formé, mais pas le site exact au sein d'une molécule où la modification a eu lieu. La PY-GC/MS a pour vocation de répondre à ces questions en fournissant une image plus fine de la modification chimique. Cette approche a été tentée par Schwarzwinger and List (2010) qui a réussi à mettre en évidence des produits de pyrolyse analytique de lignine acétylés en utilisant du bois acétylé avec de l'anhydride acétique deutéré et non-deutéré pour comparaison.

Les travaux présentés ici portent sur de l'épicéa acylé avec des chaînes grasses de différentes longueurs (C4 à C8) en modifiant le protocole de Peydecastaing (2008) qui utilisait des anhydrides classiques.

Le bois modifié est pyrolysé à 550°C pendant 5s en Py-GC/MS. 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 dans une DB-1701 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) grâce à un gradient de température allant de 50 à 280°C suivant un pas de temps 5 min à 50°C suivis d'une incrémentation de 6°C/min jusqu'à 280°C. La température finale est maintenue pendant 16,67 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 70 eV. L'analyse est effectuée sur une plage de 28-500 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.

Les pyrogrammes d'épicéa non modifiés et modifiés en C4 sont présentés sur les figures 2 et 3.

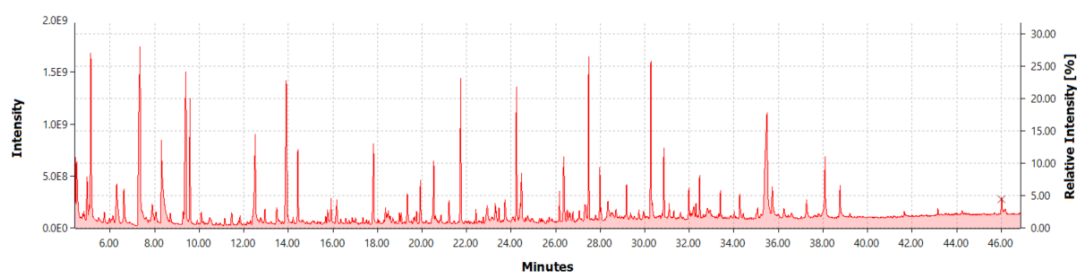


Figure 2 : Pyrogramme d'épicéa non modifié

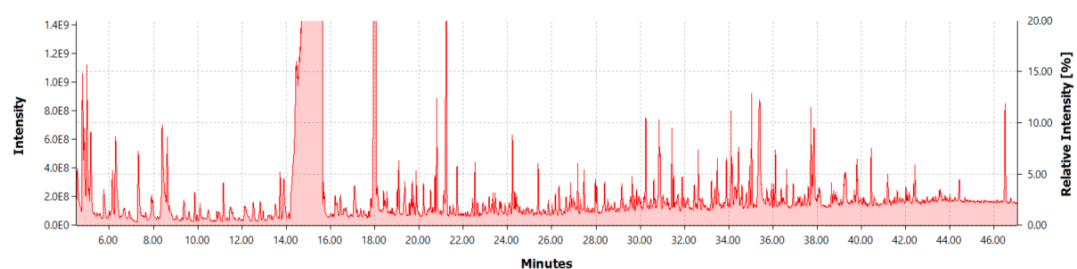


Figure 3 : Pyrogramme d'épicéa modifié avec des chaînes C4

De nombreuses différences peuvent être observées en comparant les deux pyrogrammes. Le bois modifié possède un nombre bien plus important de produits de dégradation sans toutefois perdre les pics qui sont observés dans le bois non modifié, présents à des intensités plus faibles. La majorité des nouveaux pics au-delà du temps de rétention de 25 min semble correspondre à une structure de carbohydrate ou de méthoxyphénylpropane acylé, car ils comprennent le fragment 71 m/z dans leur spectre de masse qui correspond au cation acylium C4 (Figure 4).

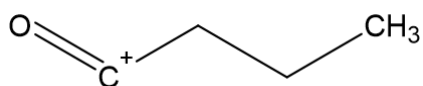


Figure 4 : Cation acylium C4

Jusqu'à présent, des structures de lignine acylée ont pu être identifiées, en se basant sur les spectres de masse de la publication de Schwanninger (2010). Ceux-ci correspondent à l'alcool coniférylique, qui possède deux motifs OH acylés (Figure 5), la vanilline, l'eugénol etc...

L'alcool coniférylique diacylé a une masse de 320 m/z. Ce pic est le dernier pic observé sur le spectre de masse. Le fragment de 250 m/z correspond à l'alcool coniférylique monoacylé, qui est structurellement plus stable que le diacylé. Le pic en 179 correspond au cation alcool coniférylique non-acylé.

Des structures similaires ont aussi été observées chez l'épicéa modifié en C4 avec une insaturation ainsi que pour les modifications en C5. Cependant à partir de C8, on n'observe plus d'alcool coniférylique diacylé car la structure semble trop lourde et n'est probablement pas volatile à la température limite de la GC.

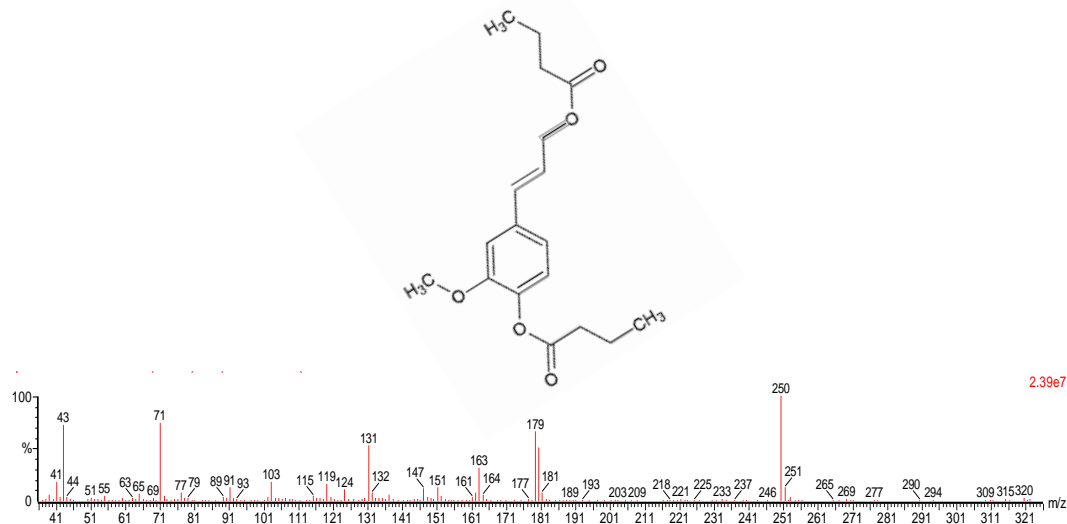


Figure 5 : Spectre de masse du pic et la molécule correspondante.

Identifier des carbohydrates acylés s'avère plus difficile car ceux-ci semblent se fragmenter plus facilement lors de la pyrolyse et on retrouve plutôt des petites molécules acylées qui pourraient tout aussi bien être issues de la lignine.

On peut conclure que la Py-GC/MS permet de caractériser la modification de la lignine, des structures acylées jusqu'ici non identifiées ayant été mises en évidence.

Ainsi, la Py-GC/MS promet d'élucider les mécanismes de modification de bois par différents types de modification et pourrait prochainement s'installer comme méthode de choix pour caractériser les changements que subit le bois.

### Références

Gérardin P. (2016) New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood- a review. *Annals of Forest Science*, Springer Nature (since 2011)/EDP Science (until 2010), 73 (3), pp.559-570. 10.1007/s13595-015-0531-4. hal-01532342

Peydecastaing, J. (2008). Chemical modification of wood by mixed anhydrides.

Schwarzinger, C., & List, M. (2010). Identification of marker compounds in pyrolysis-GC/MS of various acetylated wood types. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(1), 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.11.001>