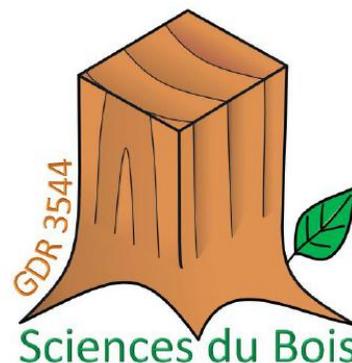


Utilisation de couplages pyrolyseurs-GC/MS pour étudier la composition chimique du bois et ses variations

Stéphane DUMARÇAY



**2èmes Journées Scientifiques du GDR 3544 Sciences du Bois
Ecole Nationale des Ponts et Chaussées
Champs sur Marne**

19-21 novembre 2013



Laboratoire d'Excellence ARBRE

Advanced Research on the *Biology of TRee* and Forest *Ecosystems*

Contexte - Définitions

Le bois

La pyrolyse

1. Pyrolyse ménagée – Simulation de traitement thermique : TD-GC/MS

Matériels et méthodes

Choix d'un thermodésorbeur

Conditions d'analyse

Résultats

Les principaux volatiles détectés

Comparaison feuillus/résineux

Cinétiques de dégradation

2. Pyrolyse classique – Analyse « directe » des macromolécules : Py-GC/MS

Matériels et méthodes

Un type de pyrolyseur analytique

Etudes sur :

Pyrolyse du peuplier

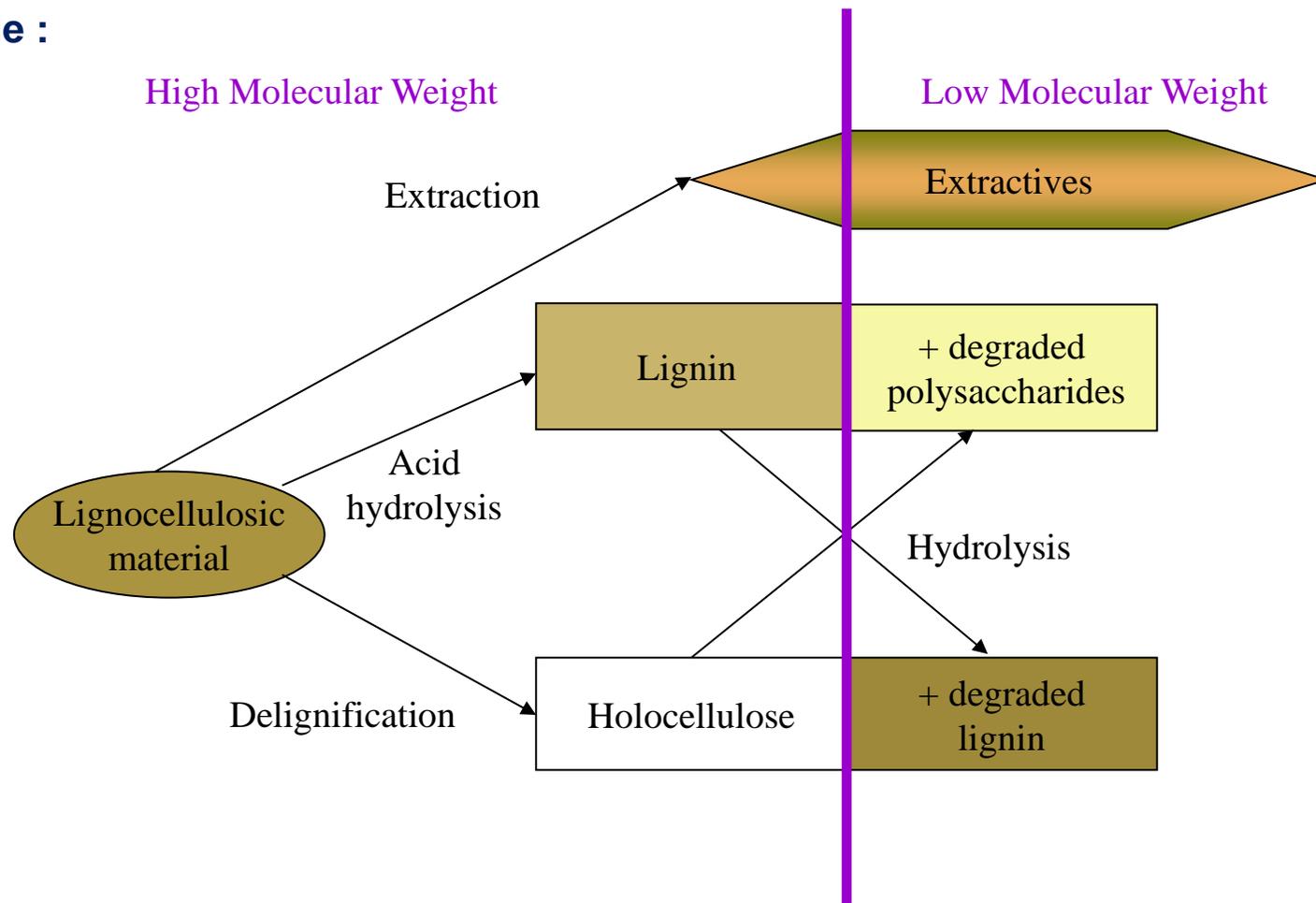
Hydrothermolyse de bouleau, peuplier et aulne

Traitement thermique du chêne

Vieillessement de bois archéologique



Le bois du point de vue de la chimie :



Challenge : caractérisation de ces macromolécules et des modifications qu'elles subissent lors de différents traitements

L'analyse d'un biopolymère nécessite la dégradation de l'autre par des traitements chimiques, dans des conditions dures et des durées importantes

↳ **traitements longs et qui modifient le polymère à étudier**

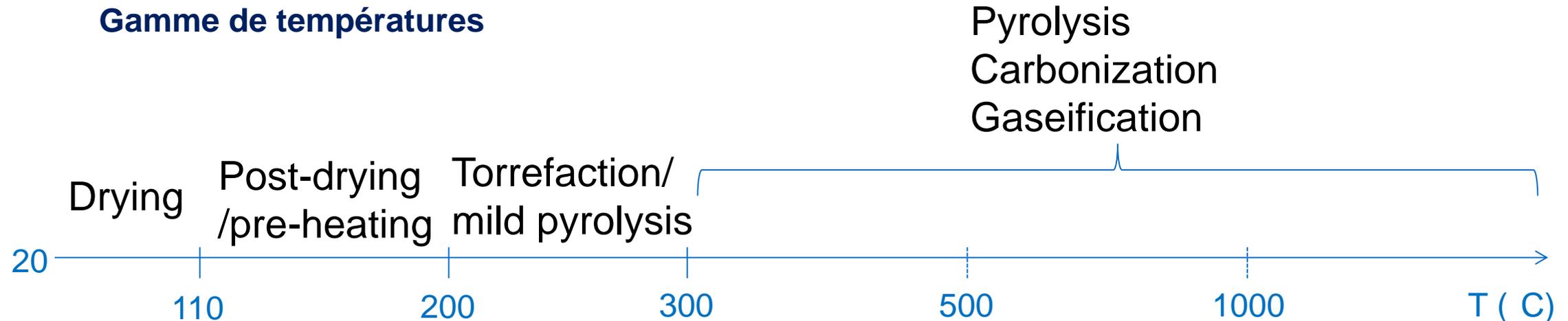
↳ **besoin général de méthodes rapides et/ou indirectes = gain de temps et/ou respect des macromolécules**

La pyrolyse : une définition

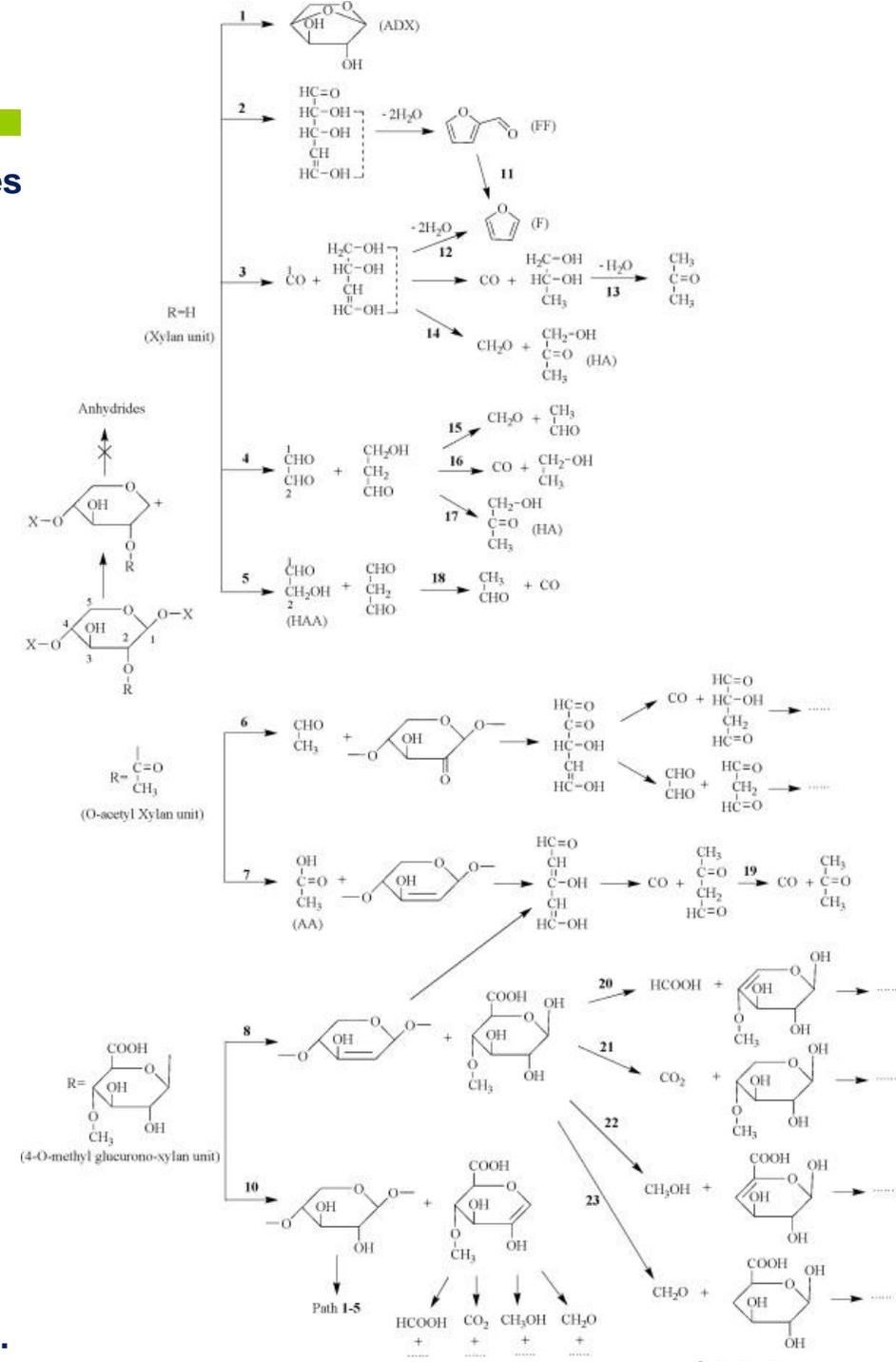
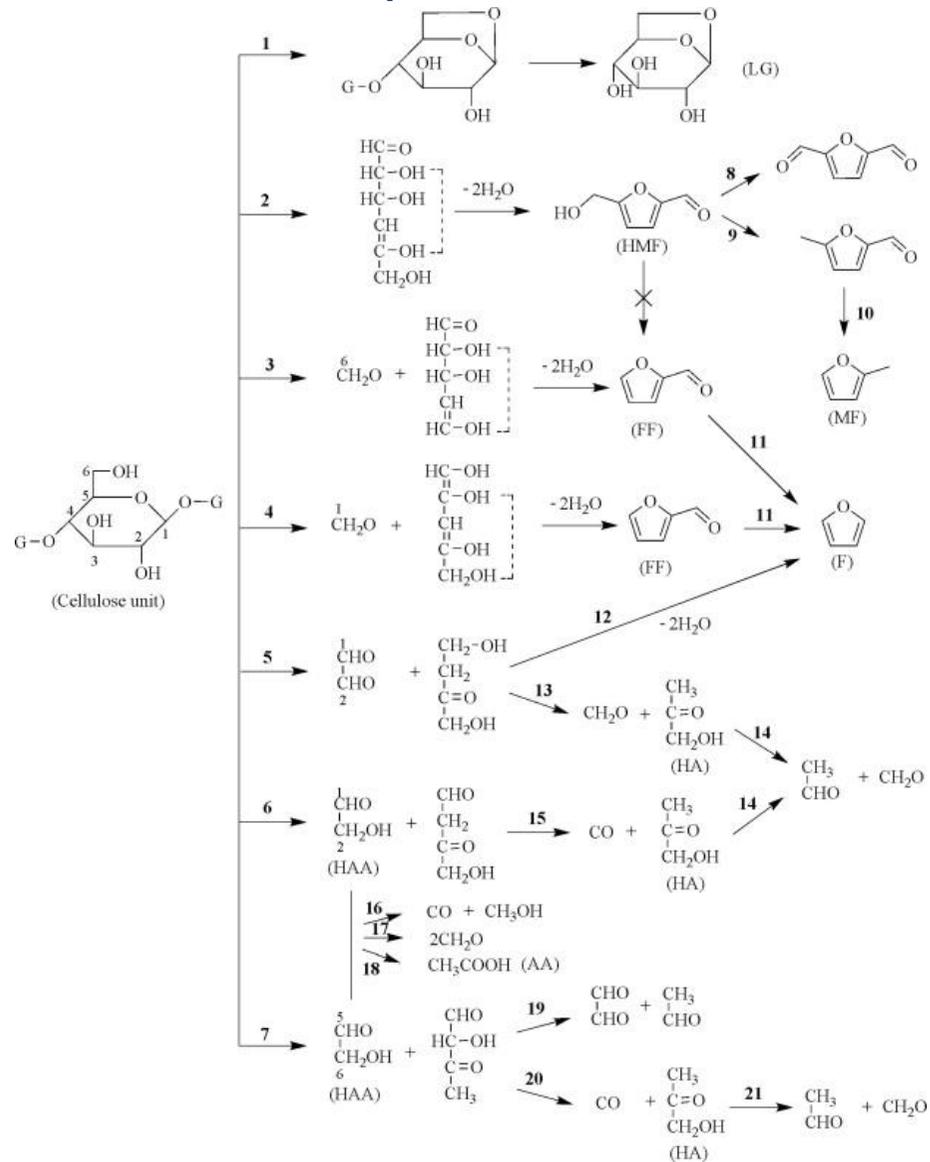
Chauffage sous atmosphère inerte afin de décomposer de la matière organique

Une interprétation :

Dégradation contrôlée formant, entre autres, des composés volatiles faciles à identifier par couplage chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse

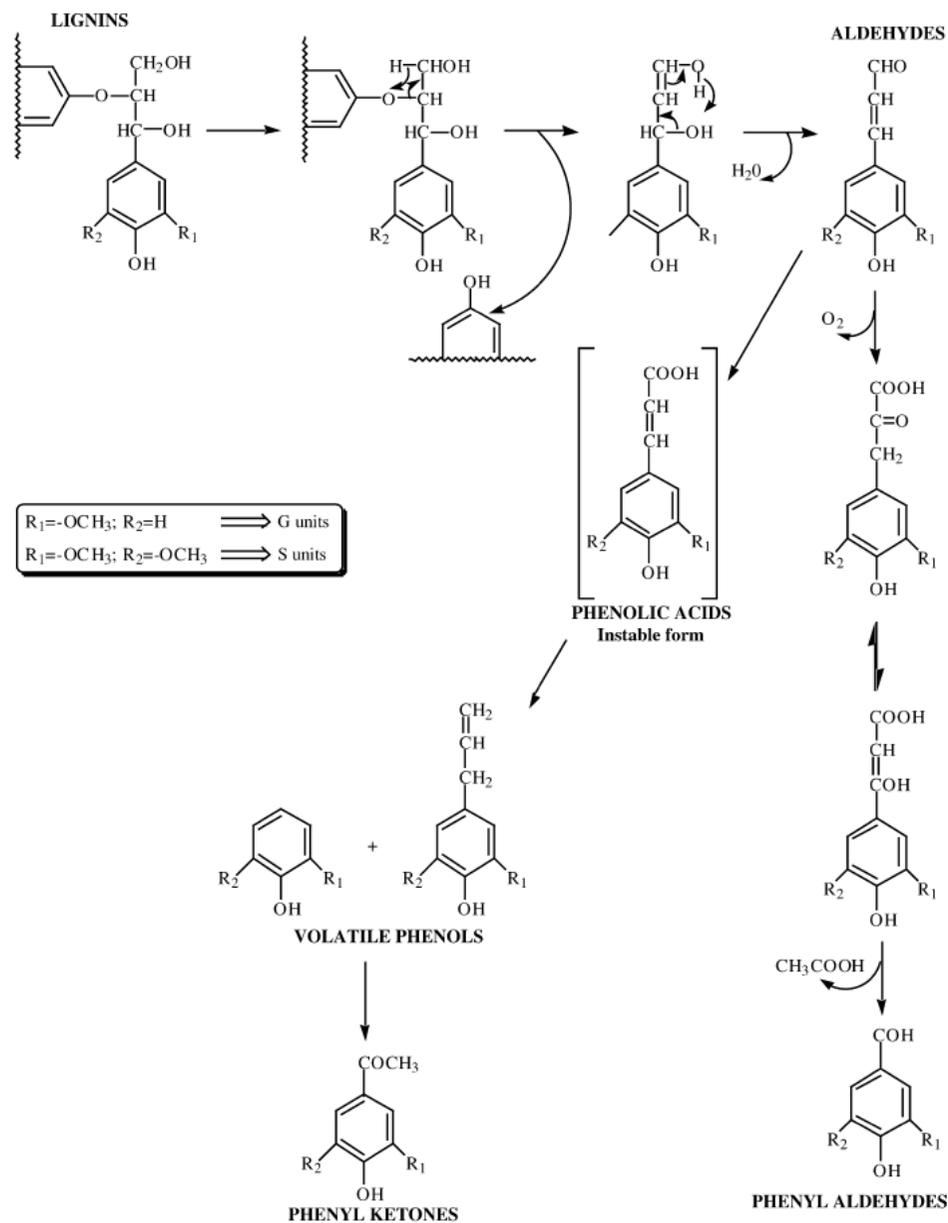
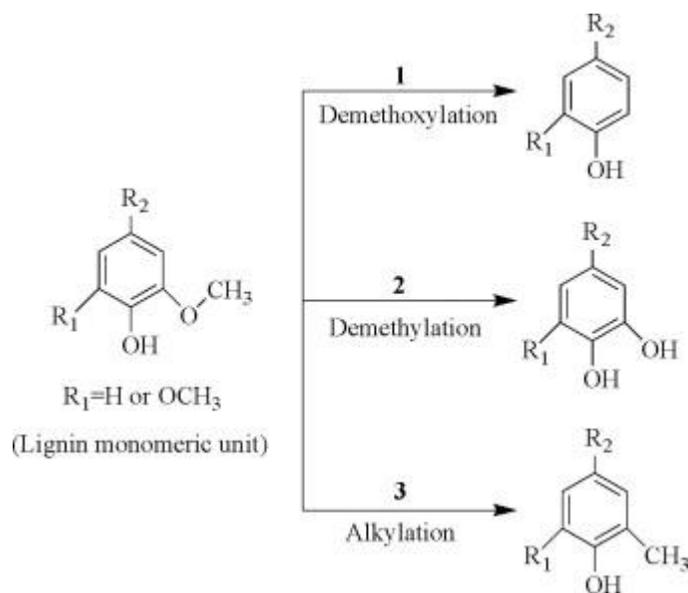


Mécanismes de décomposition de la cellulose et des hémicelluloses



Deshydratation, décarboxylation, cyclisation, réarrangement ...

Mécanismes de décomposition de la lignine



Durabilité du bois = résistance à la dégradation engendrée par différents agents :

- biologiques : insectes, champignons, bactéries
- physicochimiques : UV, variations d'humidité et de température



Essences naturellement très durables (chêne, teck, ...) et d'autres très peu (hêtre, pin, ...)

Le bois = ressource limitée

↳ Utilisation des essences peu durables dans des classes d'utilisation sévères

↳ Augmentation de la durabilité par un traitement approprié = modification chimique :

- biocides - insecticides, fongicides
- finitions
- stabilisation dimensionnelle



Directive Biocide 98/8/CE = réduction des effets secondaires = recherche de traitements plus respectueux de l'environnement

↳ **Traitement thermique**

Parmi de nombreux types de traitements existants (huile, eau.....),

Le procédé « par pyrolyse douce » :

mise en température entre 180 et 240 C, quelques heures sous atmosphère inerte



Caractéristiques du traitement thermique :

- traitement peu sévère → durabilité / champignons et stabilisation dimensionnelle
- (- traitement sévère → résistance aux termites)
- tenue mécanique altérée avec une corrélation entre l'évolution du module de rupture et le taux d'hémicellulose

sévérité du traitement globalement corrélée à la perte de masse



- Etude de ces composés par GC-MS pour améliorer la compréhension des modifications survenant dans les biopolymères et progresser dans la maîtrise du procédé .
- Mise en évidence de marqueurs (lien avec le contrôle qualité en milieu industriel ?)

Difficultés dans l'étude des volatiles :

- problèmes récurrents de goudronnage et/ou colmatage dans les tubes d'évacuation
- compromis facilité d'utilisation/efficacité du piégeage toujours difficile à trouver,
- reproductibilité incertaine
- incertitude sur le piégeage de la totalité des volatiles ou non
- dissolution et donc récupération-nettoyage difficiles



2 solutions possibles:

- installation d'un GC-MS derrière un four ☹️
- simulation de four devant un GC-MS 😊

Thèse K. Candelier (2010-2013 MESR)
Simulation du traitement thermique à très petite échelle dans un couplage TD-GC/MS

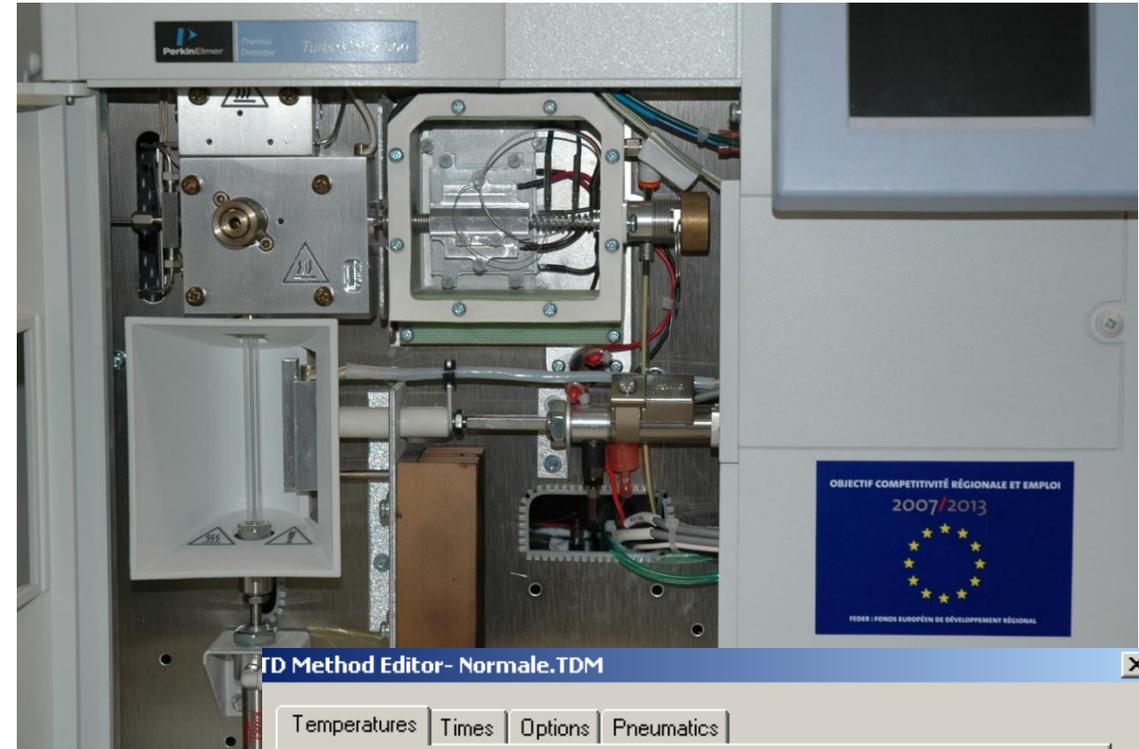
Choix d'un thermodésorbeur Perkin Elmer TurboMatrix 300

Rôle habituel d'un thermodésorbeur :

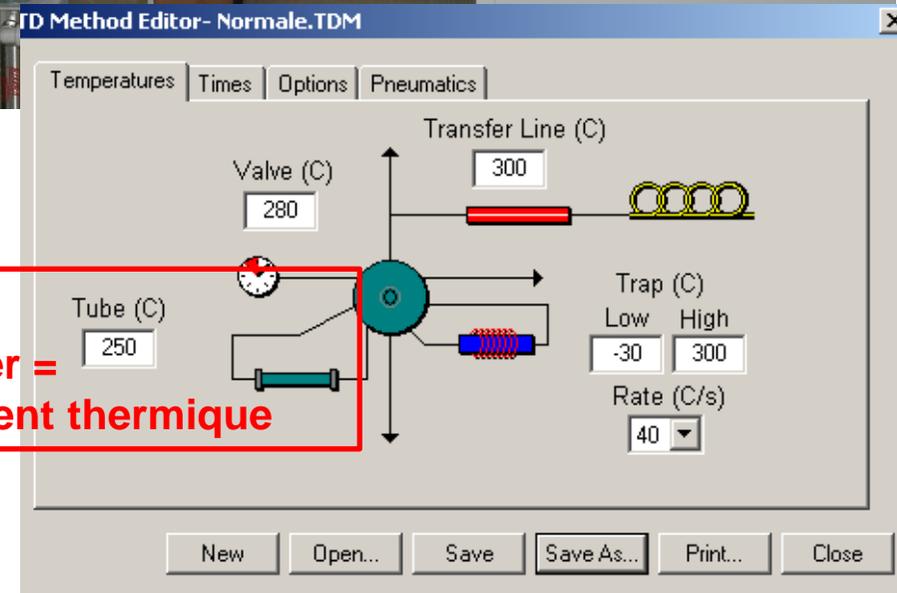
Analyse de COV présents dans des atmosphères polluées

Rôle détourné :

- gamme de températures adaptée à notre utilisation
- phase mobile He similaire à l'atmosphère inerte du four à N₂
- système de piégeage intégré
- simplicité d'utilisation avec les bons réglages, notamment de température pour éviter l'encrassement du système



**Tube à désorber =
four de traitement thermique**





Conditions standards :

Turbomatrix 300

- Environ 30 mg de sciure (ou un copeau) maintenue par de la laine de verre dans le tube
- **Chauffage à différentes températures pendant des durées variables sous He et piégeage à -30 C;**
- Desorption du piège à 300 C pendant 1 minute à 1 mL.min⁻¹ d'He

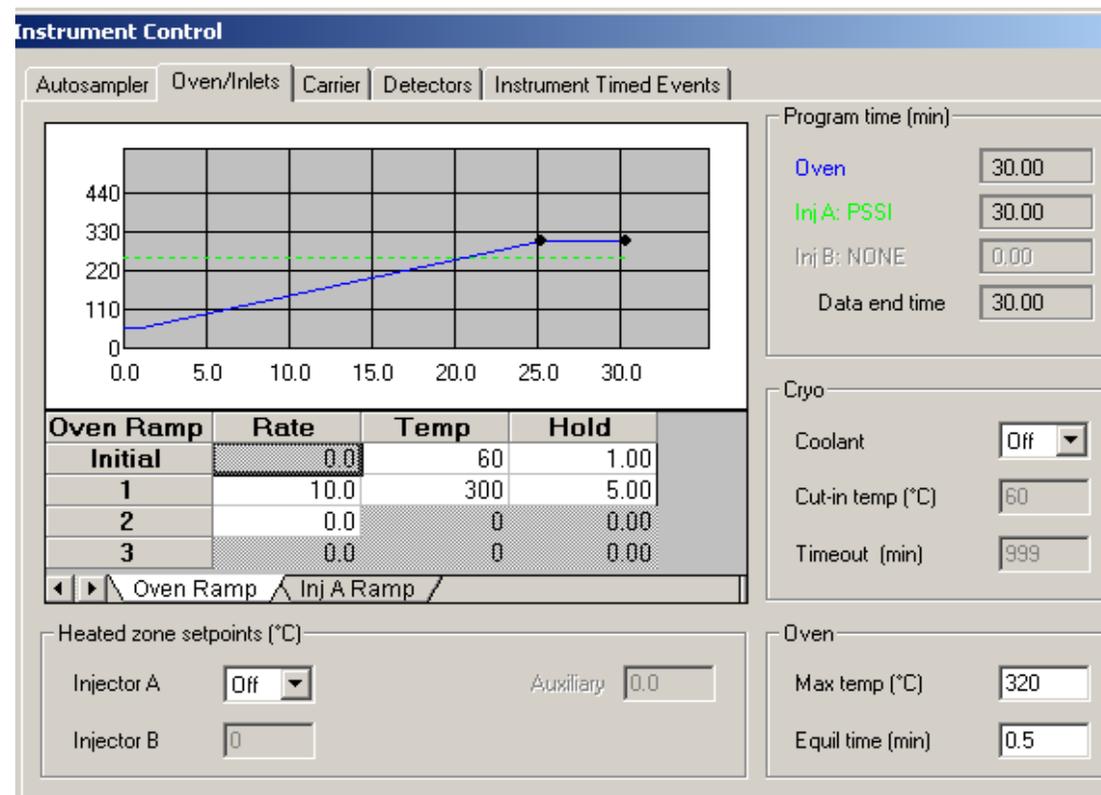
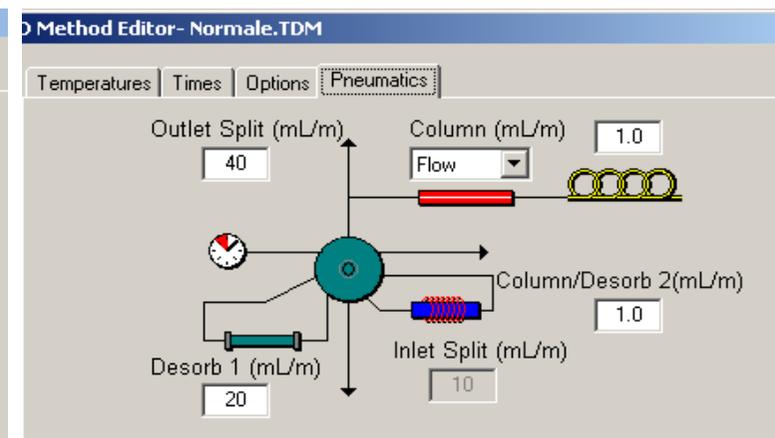
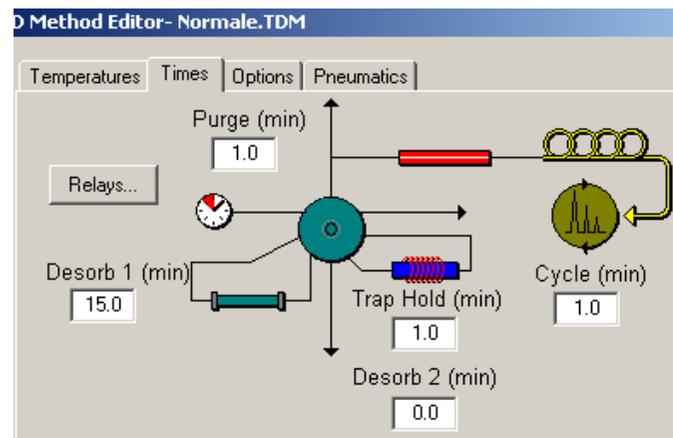
GC Clarus 580:

Colonne type DB-5MS 30m

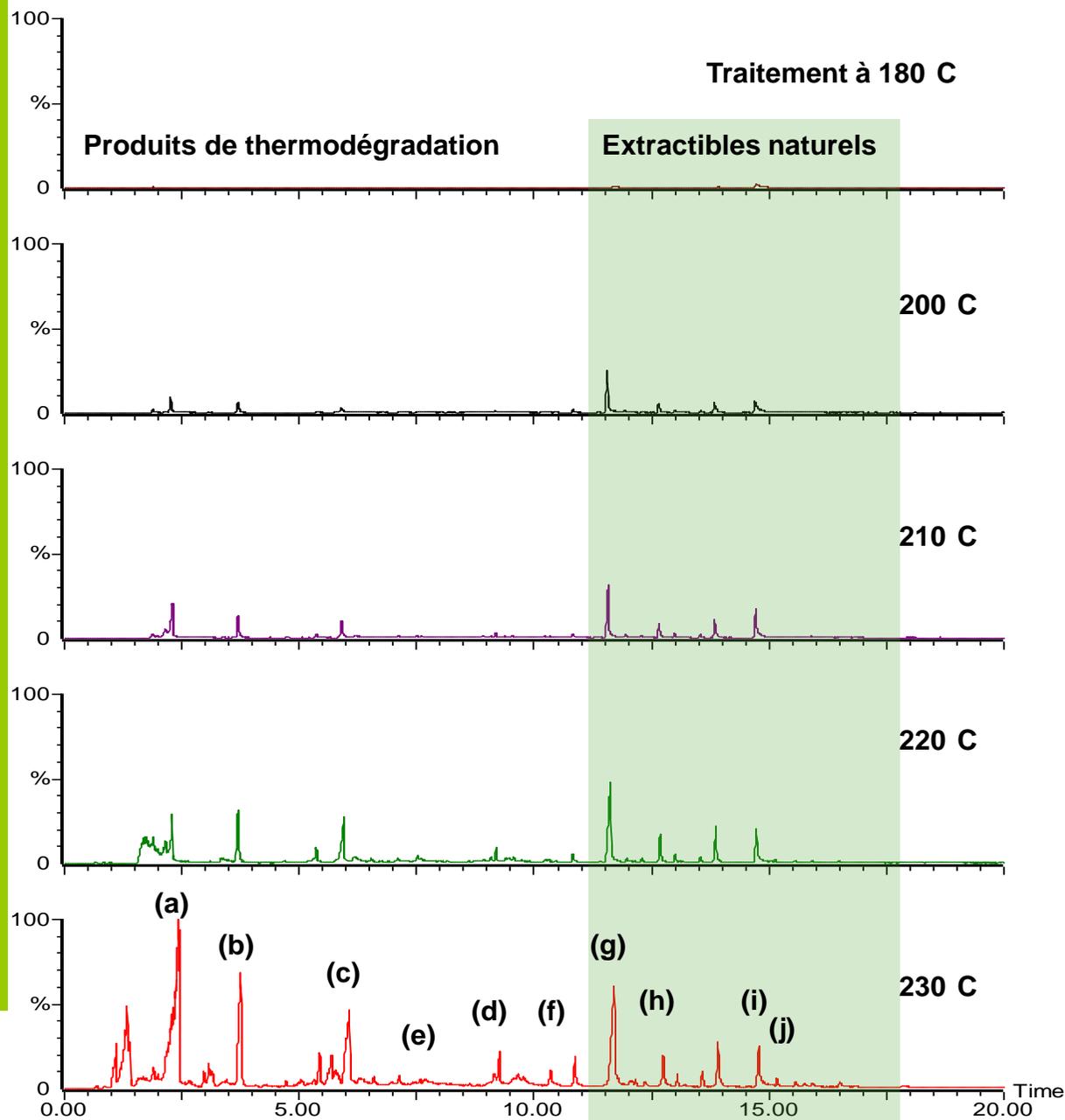
- débit 1mL/min He
- 60 C pendant 1 min
- rampe à 10 C/min jusqu'à 300 C (24 min)
- palier à 300 C pendant 5 min

MS Clarus 500

- pas de solvant delay,
- enregistrement sur 45-700 m/z

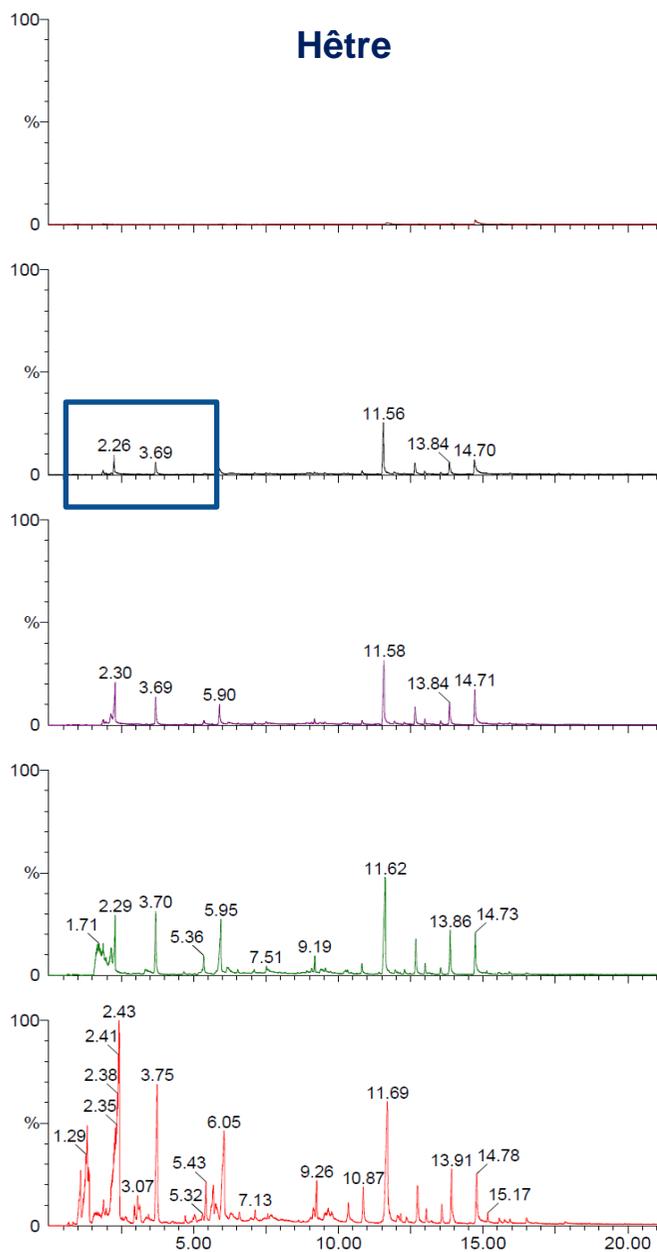


Produits de dégradation de sciure de hêtre traitée pendant 15 minutes sous hélium



(a) Acetic acid; (b) furfural; (c) methylfurfural; (d) hydroxymethylfurfural; (e) guaiacol; (f) syringol; (g) vanillin; (h) acetovanillone; (i) syringaldehyde; (j) Acetosyringone

Remarque : les extractibles naturels sont déjà des produits de dégradation ou des précurseurs des macromolécules



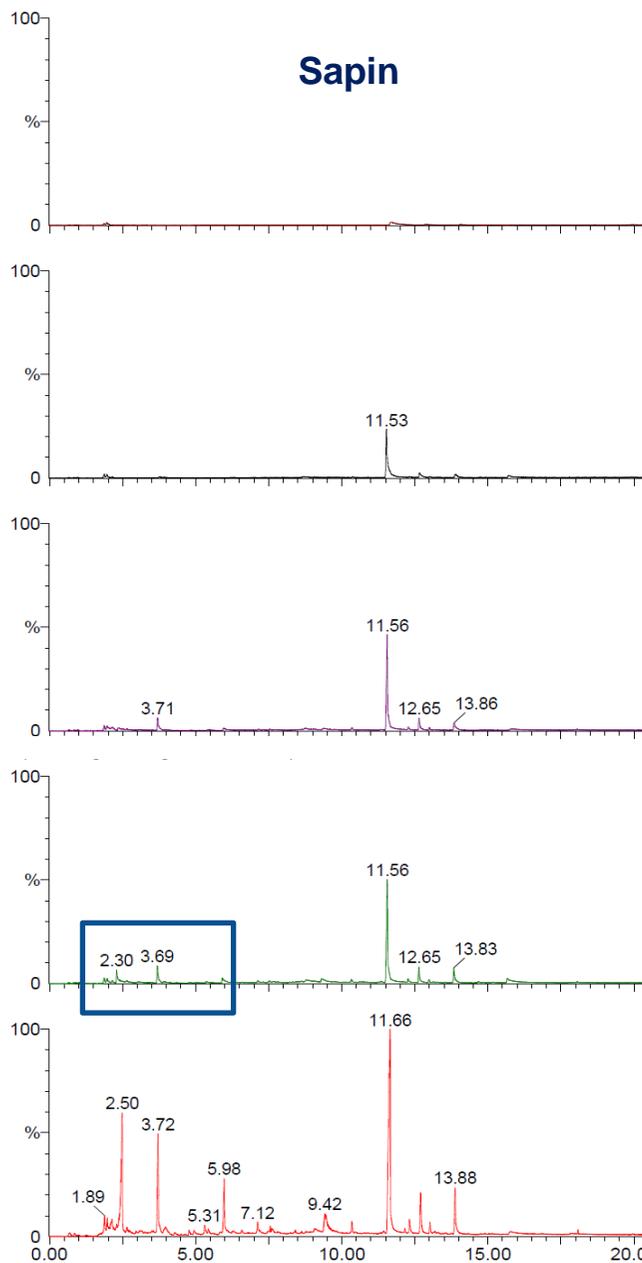
180 C

200 C

210 C

220 C

230 C

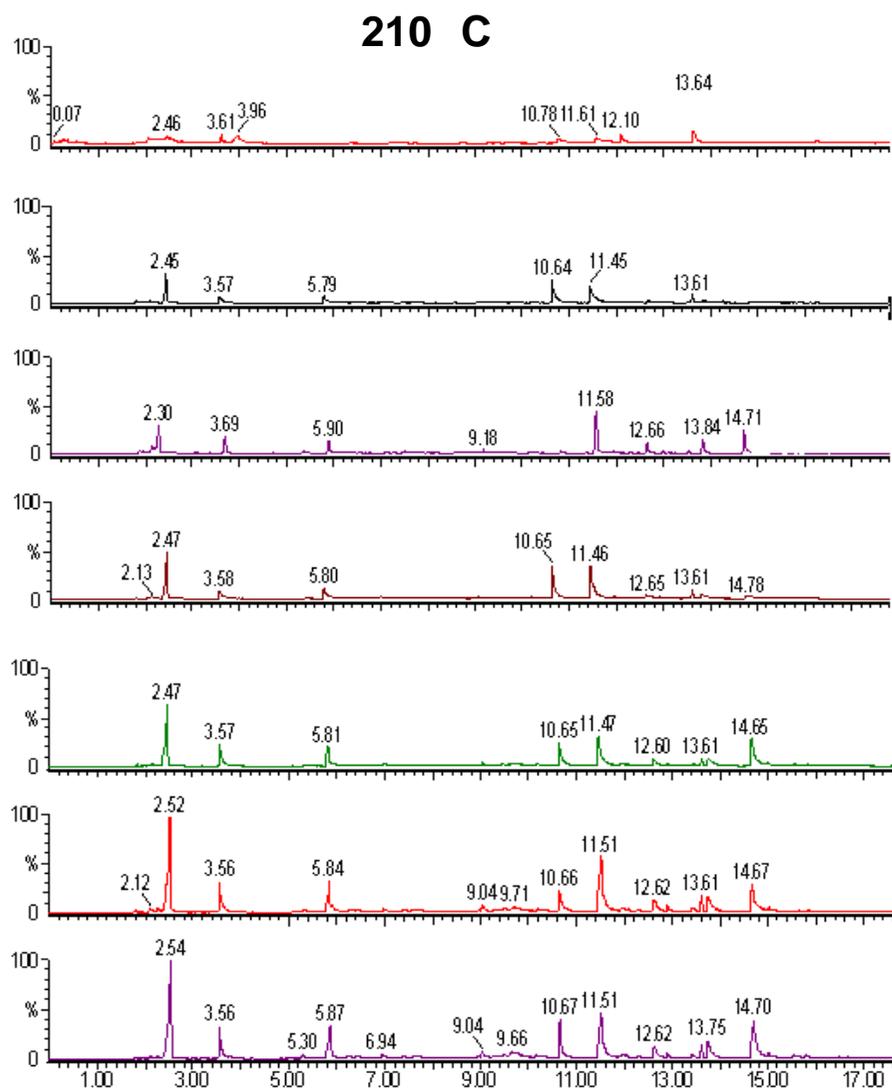


Différence de 20 C sur l'apparition des premiers produits de dégradation AcOH,...

Lien avec le taux d'acétylation des hémicelluloses

Mise en évidence de phénomènes très fins : ratio temps/température

Hêtre



10 min

15 min

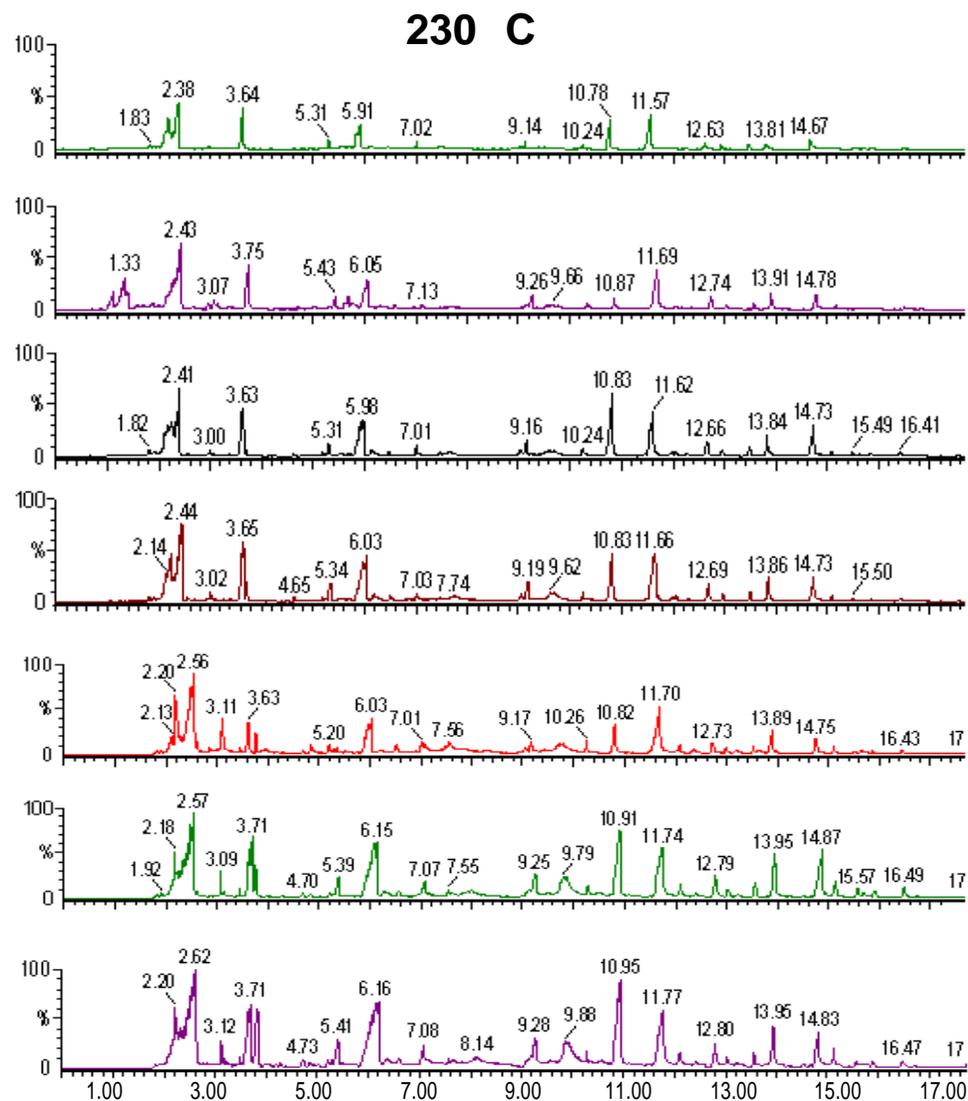
20 min

25 min

50 min

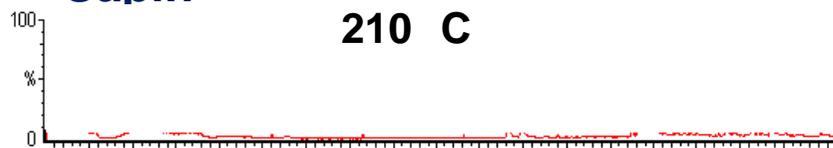
60 min

80 min



Sapin

210 C



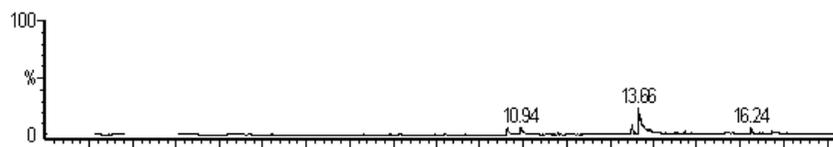
10 min



15 min



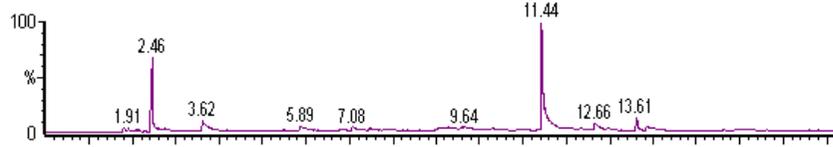
20 min



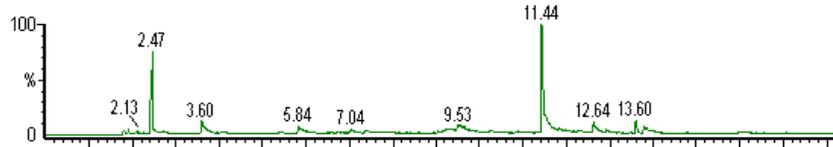
25 min



50 min

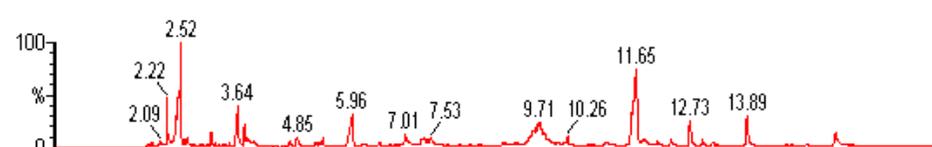
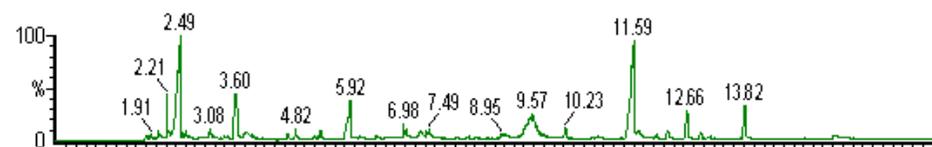
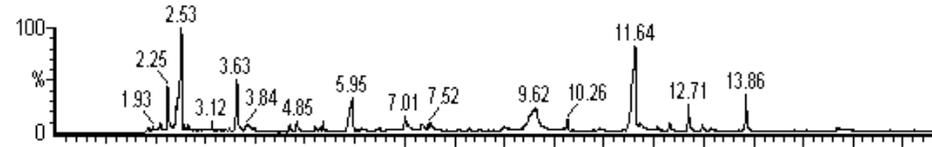
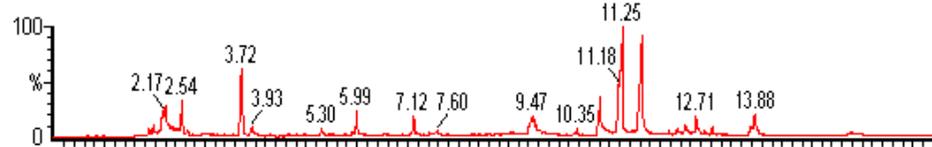
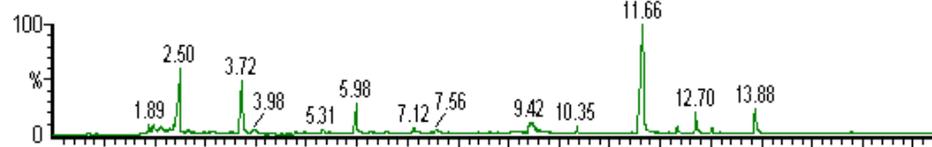
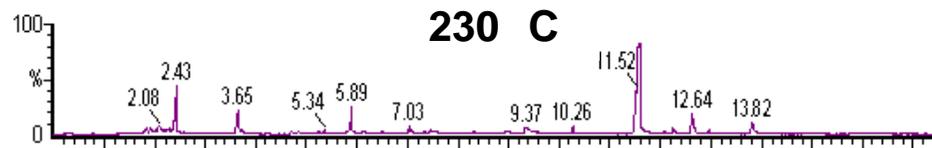


60 min



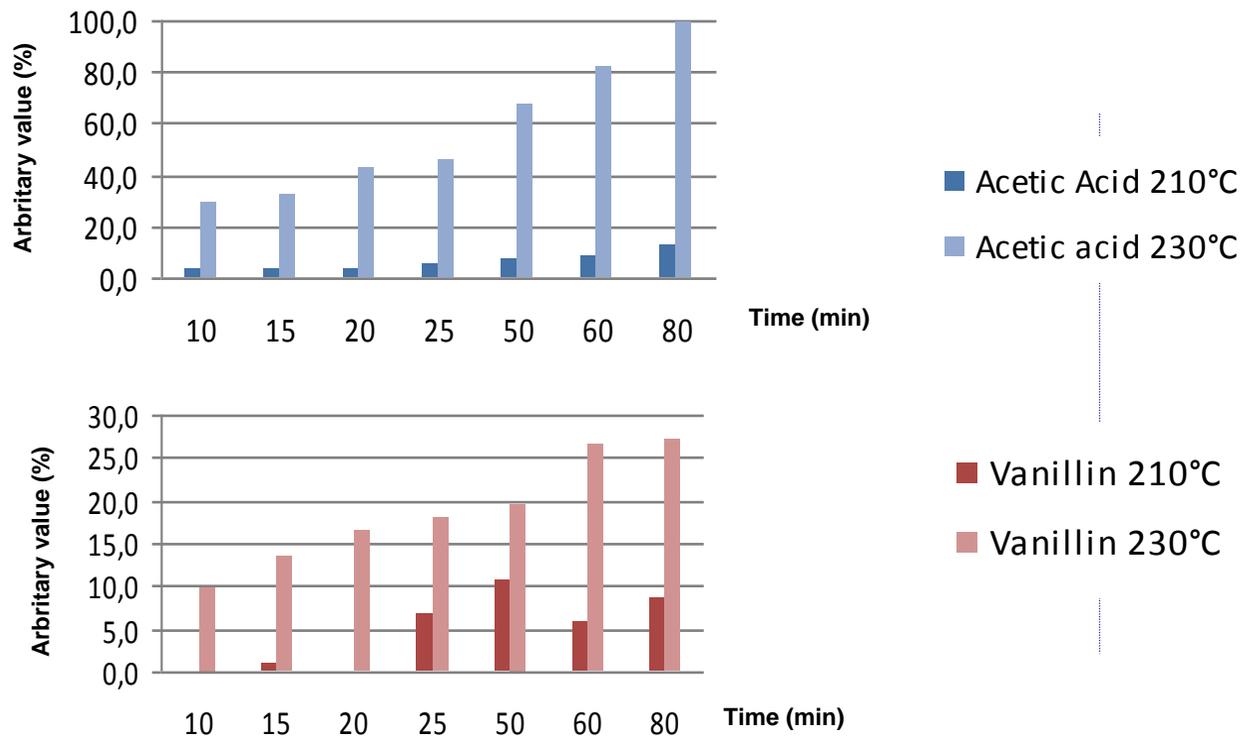
80 min

230 C

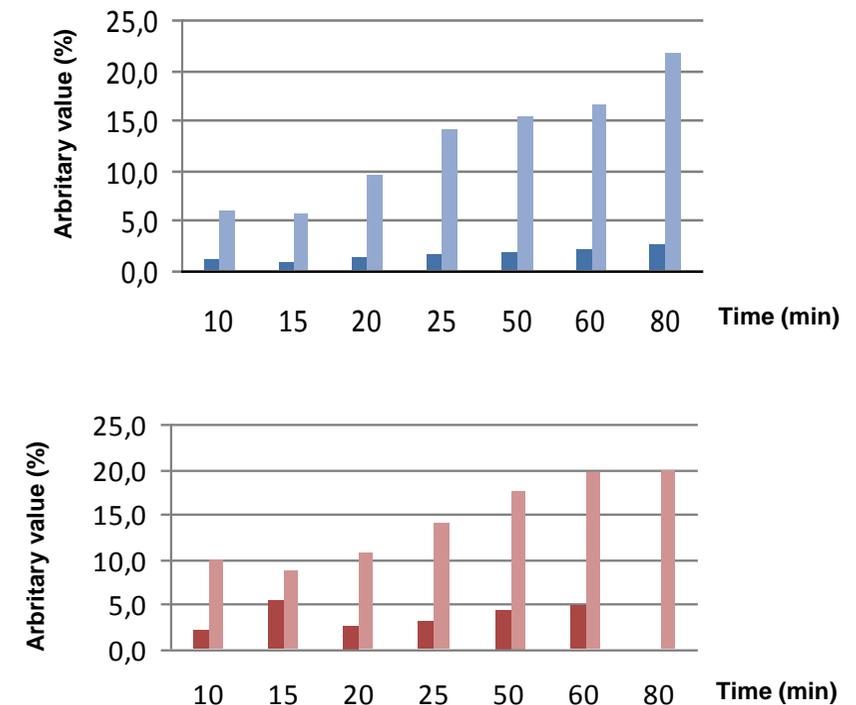


-Les tracés quantité de volatile formée = f (durée du traitement) montrant tous une allure similaire, alors choix d'un seul marqueur par type de biopolymère pour illustrer et suivre la thermodégradation :
 acide acétique pour hémicelluloses
 vanilline pour lignine

Hêtre

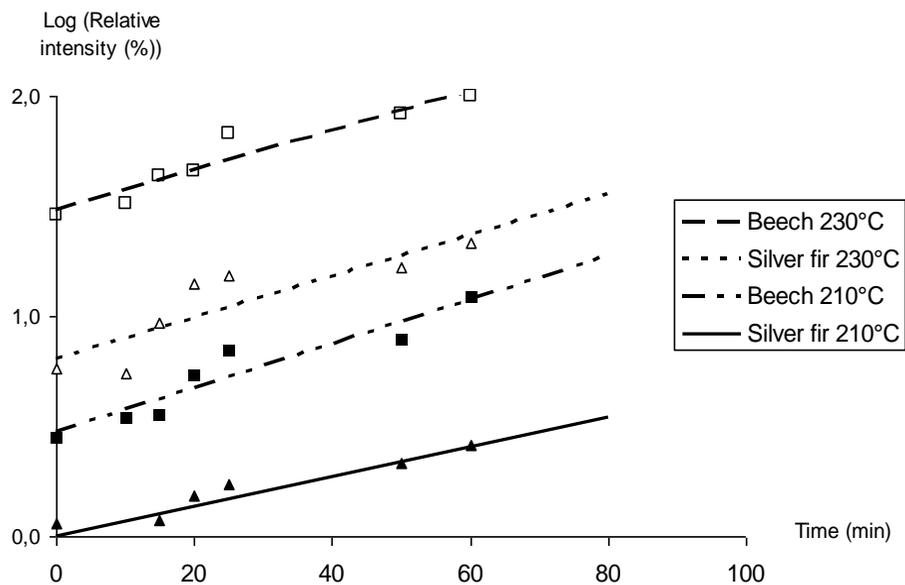
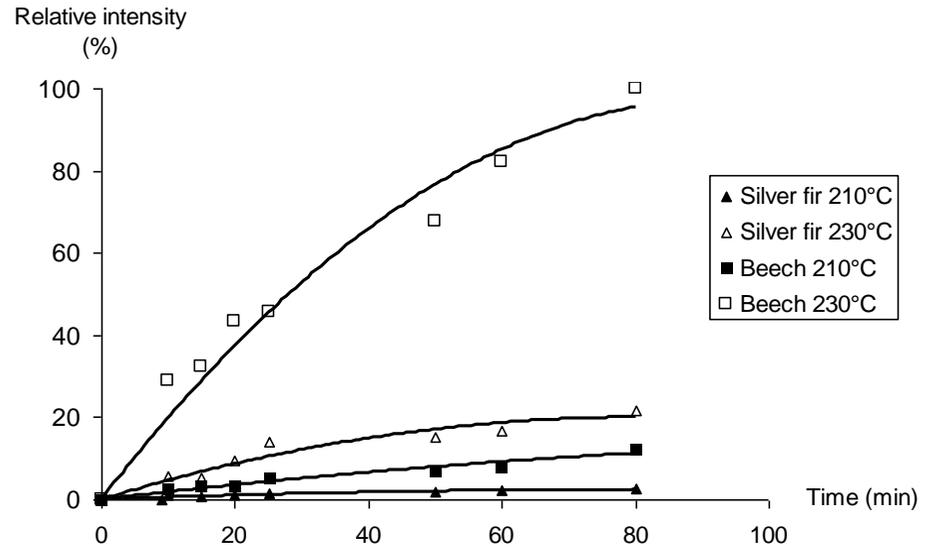


Sapin

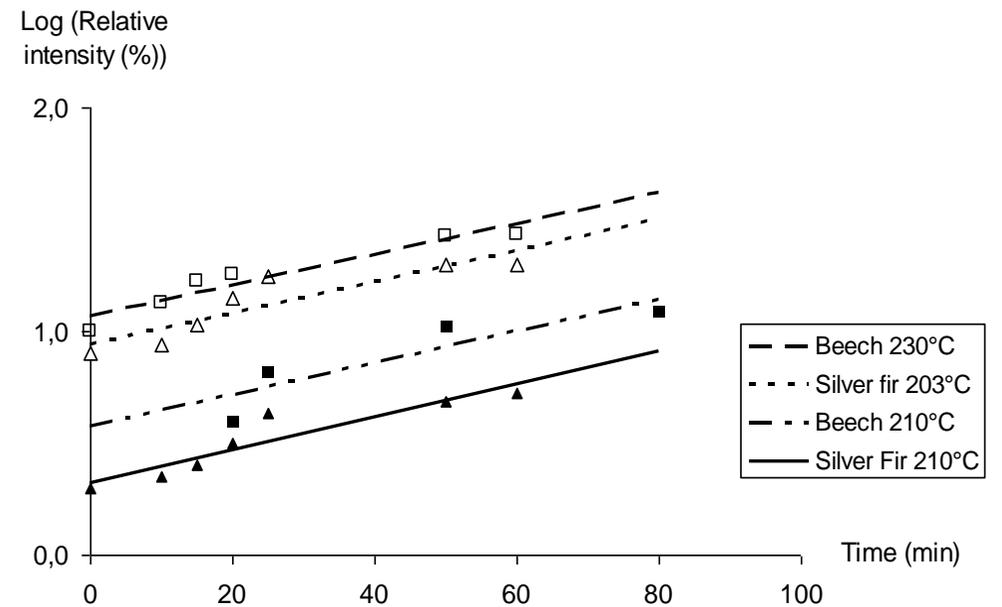
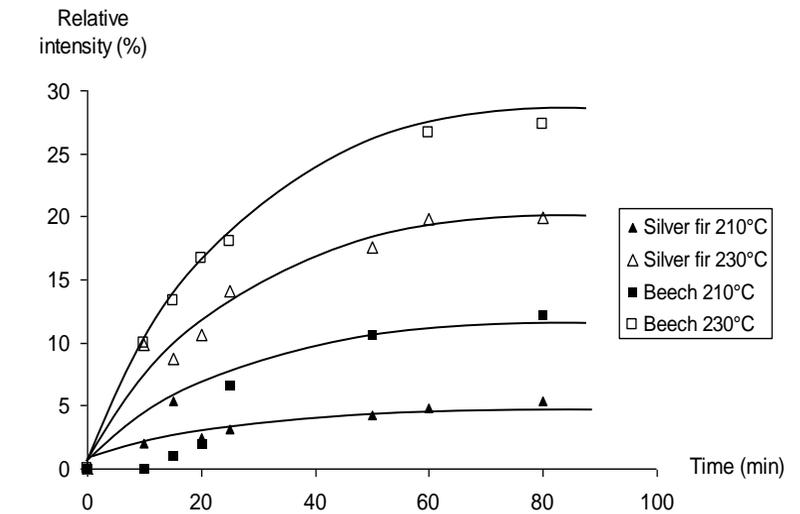


Détermination des paramètres cinétiques

Acide acétique



Vanilline



Détermination des paramètres cinétiques (ordre 1)

$$E_a = R \times \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Wood species	Product	Rate constant (min ⁻¹)		Activation energy (kJ.mol ⁻¹)
		k ₁ T ₁ =210°C	k ₂ T ₂ =230°C	
Silver fir	Acetic acid	0.0278	0.1313	68.14
	Vanillin	0.0494	0.1765	55.89
Beech	Acetic acid	0.241	1.1285	67.76
	Vanillin	0.2197	0.2988	13.50

Mais sans dosage avec standards Travaux actuellement en cours

- Utilization of thermodesorption coupled to GC-MS to study stability of different wood species to thermodegradation.
Candelier, K., Chaouch, M., Dumarcay, S., Petrissans, A., Petrissans, M., Gerardin, P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92(2), 376-383, 2011
- Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: nitrogen or vacuum.
Candelier, K., Dumarcay, S., Petrissans, A., Desharnais, L., Gerardin, P., Petrissans, M. *Polymer Degradation and Stability* 98(2), 677-681, 2013
- Thermodesorption coupled to GC-MS to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation
Candelier, K., Dumarcay, S., Petrissans, A., Petrissans, M., Kamdem, P., Gerardin, P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 101, 96-102, 2013

Méthode intégrée pour fractionner (pyrolyse) et analyser (GC/MS) les polymères synthétiques et naturels

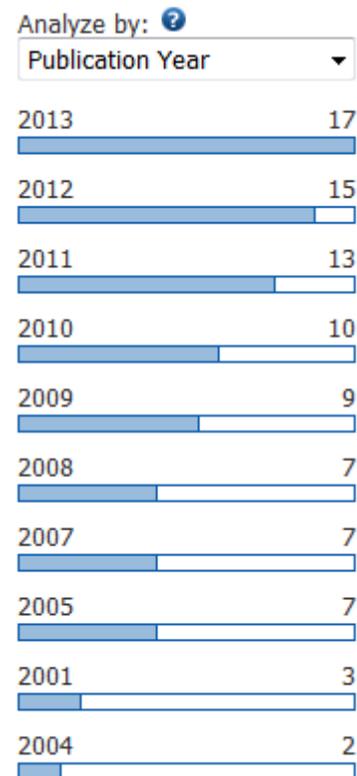
La décomposition est réputée reproductible

Pas de réaction secondaire, seulement de la dépolymérisation

Méthode récente (années 80) en progression dans le domaine du bois.

Recherche bibliographique Scifinder Scholar

pour les mots-clé : Py-GC/MS et Wood

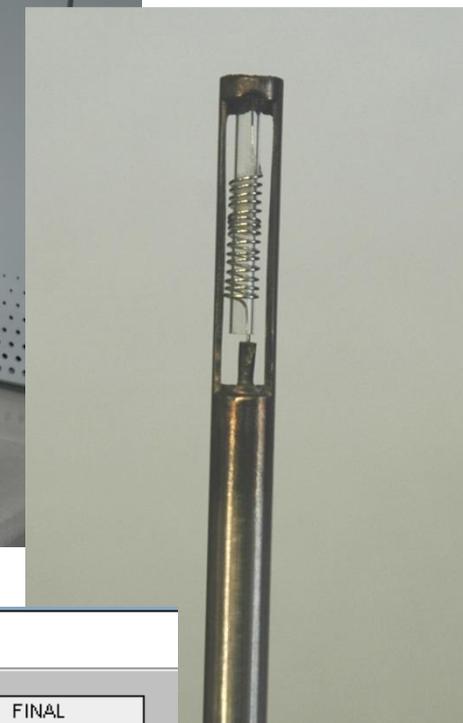


Parmi différentes technologies filament inductif (point de Curie), filament résistif ou laser,

un exemple de pyrolyseur assez répandu :

CDS Pyroprobe 5150

- Filament de platine (1400 C max)
- Environ 0.1 mg de sciure maintenue par de la laine de quartz dans un tube en quartz
- Chauffage à 650 C pendant 15 s sous He sans refocalisation**
- Transfert au GC par ligne thermostatée à 280 C par un flux d'He à 1 mL.min⁻¹
- Split important de 80/1 en entrée de GC (injecteur standard)



La température de pyrolyse est atteinte "instantanément" (20 C/ms) = pyrolyse flash

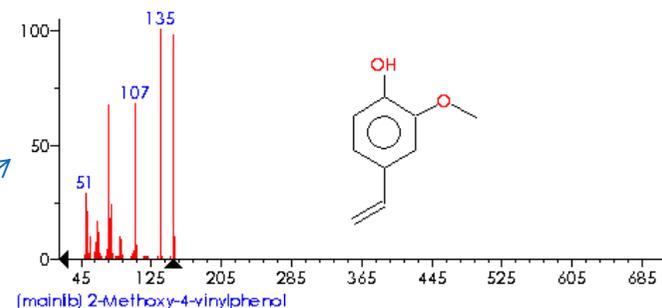
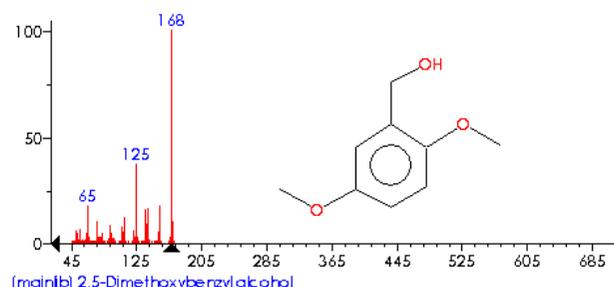
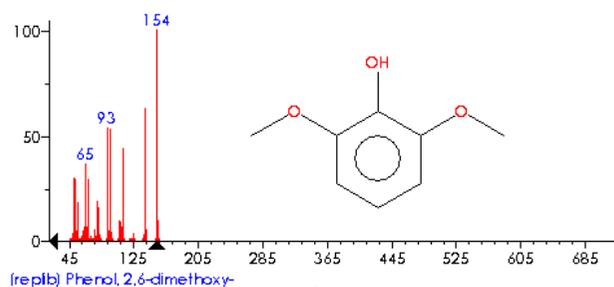
INITIAL			RATE		FINAL		
°C	Time	Units	°C / Units		°C	Time	Units
650	15.00	S	0.00	mS	0	0.00	S

Probe Run Time:
15.000 Seconds (0.25 Minutes)

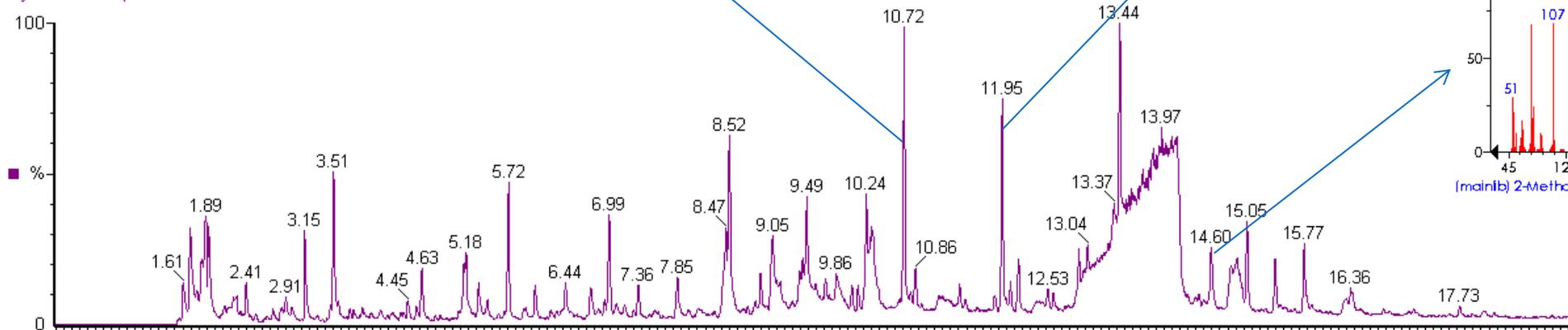
Clean		Dry	
°C	Time Sec.	°C	Time Sec.
1200	5.00	80	1.00



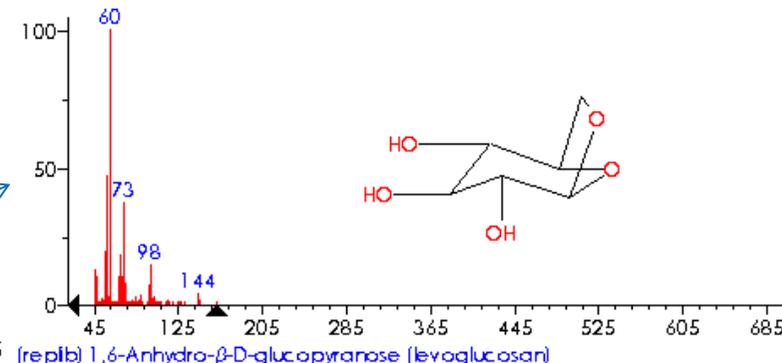
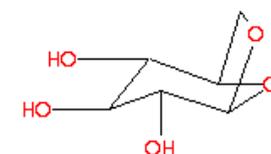
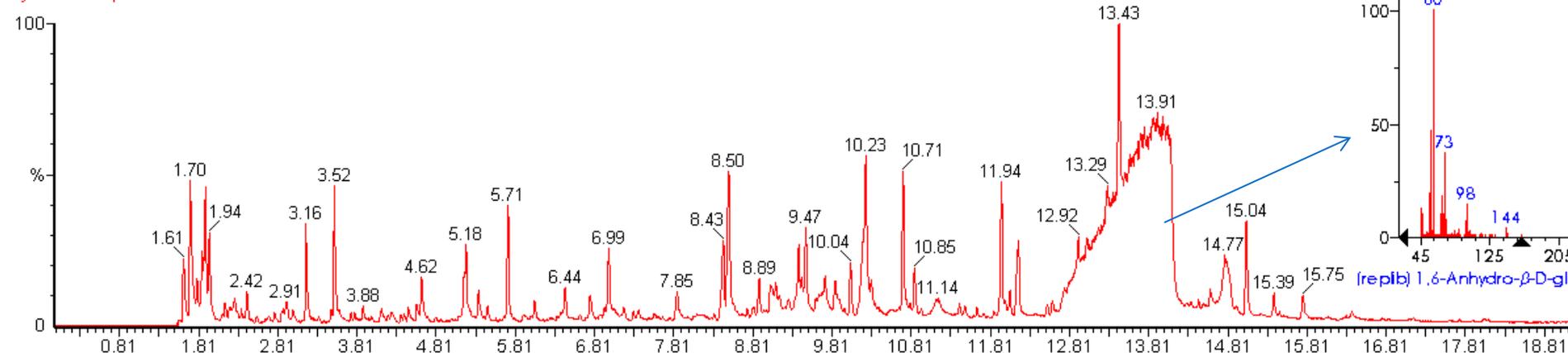
Chromatogrammes de duramen de chêne traité thermiquement ou non (12 % et 0% de perte de masse)



PyroChene12pc650 01



PyroChene0pc650 01



Energy Conversion and Management 57 (2012) 49–59 Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood

Chang-qing Dong*, Zhi-fei Zhang, Qiang Lu*, Yong-ping Yang

Etude des phénomènes survenant lors de la pyrolyse du peuplier (= simulation d'une installation de plus grande taille)

Investigation du potentiel de valorisation chimique

Quantités totales de produits formés en fonction de la température

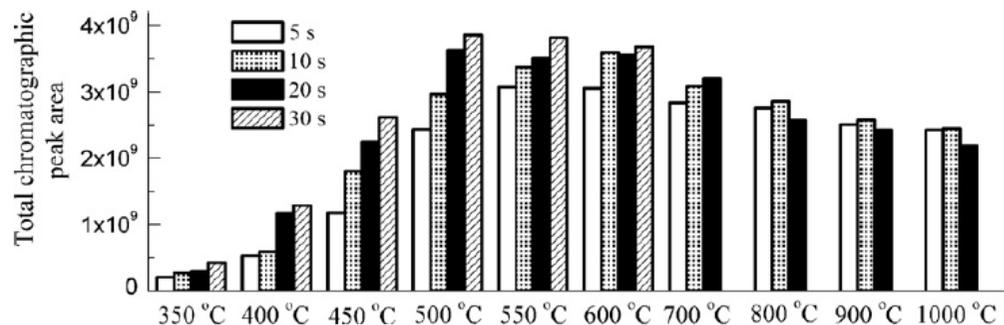


Fig. 1. The total chromatographic peak areas from fast pyrolysis of poplar wood under different conditions.

Quantités et proportions de produits d'intérêts formés à partir des polysaccharides en fonction de la température

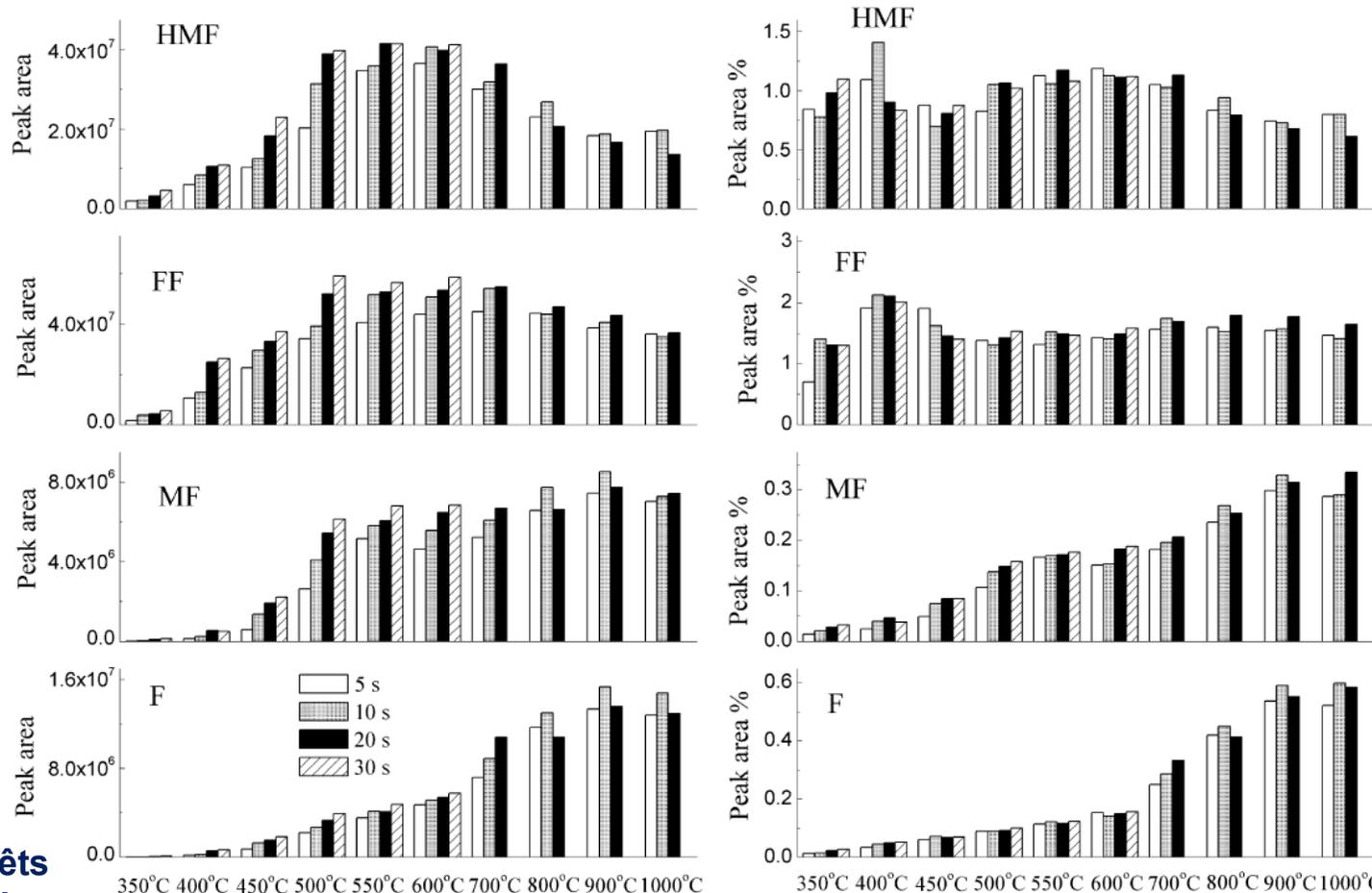


Fig. 3. The effects of pyrolysis temperature and time on the peak area and peak area% of the HMF, FF, MF and F.

Analytical pyrolysis as an instrument to study the chemical transformations of hydrothermally modified wood

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 103 (2013) 36–41

Juris Grinins*, Bruno Andersons, Vladimirs Biziks, Ingeborga Andersone, Galina Dobele

Latvian State Institute of Wood Chemistry, 27 Dzerbenes Str., Riga LV-1006, Latvia

Effets de traitements thermique sous vapeur d'eau de différentes essences

Résultats synthétiques

et détaillés

Table 3

Relative abundance (%) of total pyrolysis products of HTM deciduous wood (data obtained using Py-GC/MS/FID).

Treatment temperature (°C)/time (h)	Compound content in the volatiles (%)		
	CO ₂ H ₂ O	Carbohydrates (C)	Lignin derivatives (L)
Aspen			
Untreated	35.72	49.29	10.83
160/3	32.77	53.16	9.16
170/1	34.60	49.81	11.20
Birch			
Untreated	30.43	53.28	11.61
160/3	28.95	53.81	12.33
170/1	30.91	51.82	13.38

Table 5

Relative abundance (%) of lignin-derived pyrolysis products of HTM deciduous wood (data obtained using Py-GC/MS/FID).

Treatment temperature (°C)/time (h)	Compounds (%)			(PhC1 + PhC2)/PhC3	Oxygen-containing compounds in lignin aliphatic chain (%)
	Phenyl and benzyl derivatives	Guaiacyl derivatives	Syringyl derivatives		
Aspen					
Untreated	0.52	3.28	7.03	1.26	4.94
160/3	0.39	1.93	6.84	2.41	2.51
170/1	0.76	3.19	7.25	2.59	3.57
Birch					
Untreated	0.09	2.55	8.97	1.29	3.45
160/3	0.04	2.56	9.74	2.35	2.63
170/1	0.05	2.67	10.66	2.49	2.58

International Biodeterioration & Biodegradation xxx (2013) 1–8

Characterisation of archaeological waterlogged wood from Herculaneum by pyrolysis and mass spectrometry

Diego Tamburini*, Jeannette Jacqueline Łucejko, Francesca Modugno, Maria Perla Colombini

Evaluation de l'état de conservation des constituants d'un toit antique Détermination des meilleures méthodes de conservations

Table 1
List of the identified pyrolysis products for silver fir reference sample with their most abundant peaks in the mass spectra and their assignment to wood component (H = holocellulose, L = lignin, L/O = lignin oxidized compound).

N°	Compound	Most abundant m/z^a	Origin
1	Phenol (TMS)	75, 151, 166	H o L
2	2-hydroxy-propanoic acid (2TMS)	73, 117, 147, 191, 219	H o L
3	2-hydroxy-acetic acid (2TMS)	73, 147, 177, 205	H o L
4	Hydroxy-cyclopentenone (TMS)	73, 101, 111, 155	H
5	o-cresol (TMS)	73, 91, 135, 149, 165, 180	L
6	Unknown	73, 125, 152, 167	H
7	m-cresol (TMS)	73, 91, 165, 180	L
8	Hydroxy-cyclopentenone (TMS)	73, 81, 111, 155	H
9	p-cresol (TMS)	73, 91, 165, 180	L
10	Unknown	59, 73, 115, 131, 159	H
11	Levoglucoisane derivate	73, 103, 115, 145, 188	H
12	1,2-dihydroxy-benzene (TMS)	75, 151, 167, 182	H
13	2-hexenoic acid (TMS)	73, 129, 173, 171, 186	H
14	2-methyl-3-hydroxy-(4H)-pyran-4-one (TMS)	75, 109, 129, 183, 198	H
15	Guaiacol (TMS)	73, 151, 166, 181, 196	L
16	Unknown	59, 75, 101, 116, 173, 196	H
17	1,4-dioxane-1,3-diol (2TMS)	73, 117, 161, 191	H
18	Unknown	73, 117, 129, 161, 173, 196	H
19	Unknown	73, 103, 147, 193, 208	H
20	5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (TMS)	73, 109, 139, 169, 183	H
21	4-methyl-guaiacol (TMS)	73, 149, 180, 195, 210	L
22	1,2-dihydroxy-benzene (2TMS)	73, 151, 239, 254	H
23	Z-4,5-dihydroxy-cyclopentenone (2TMS)	73, 147, 243, 258	H
24	Unknown	73, 129, 169, 184	H
25	Unknown	75, 103, 131, 149, 164, 210	H
26	Unknown	73, 129, 147, 167, 195, 210	H
27	3-methyl-1,2-dihydroxy-benzene (2TMS)	73, 253, 268	H
28	4-ethyl-guaiacol (TMS)	73, 149, 179, 194, 209, 224	L
29	1,3-dihydroxy-benzene (2TMS)	73, 239, 254	H
30	Arabinofuranose (4TMS)	73, 129, 147, 217, 230	H

**Forte diminution des dérivés de lignine
hypothèses sur les voies de dégradation**

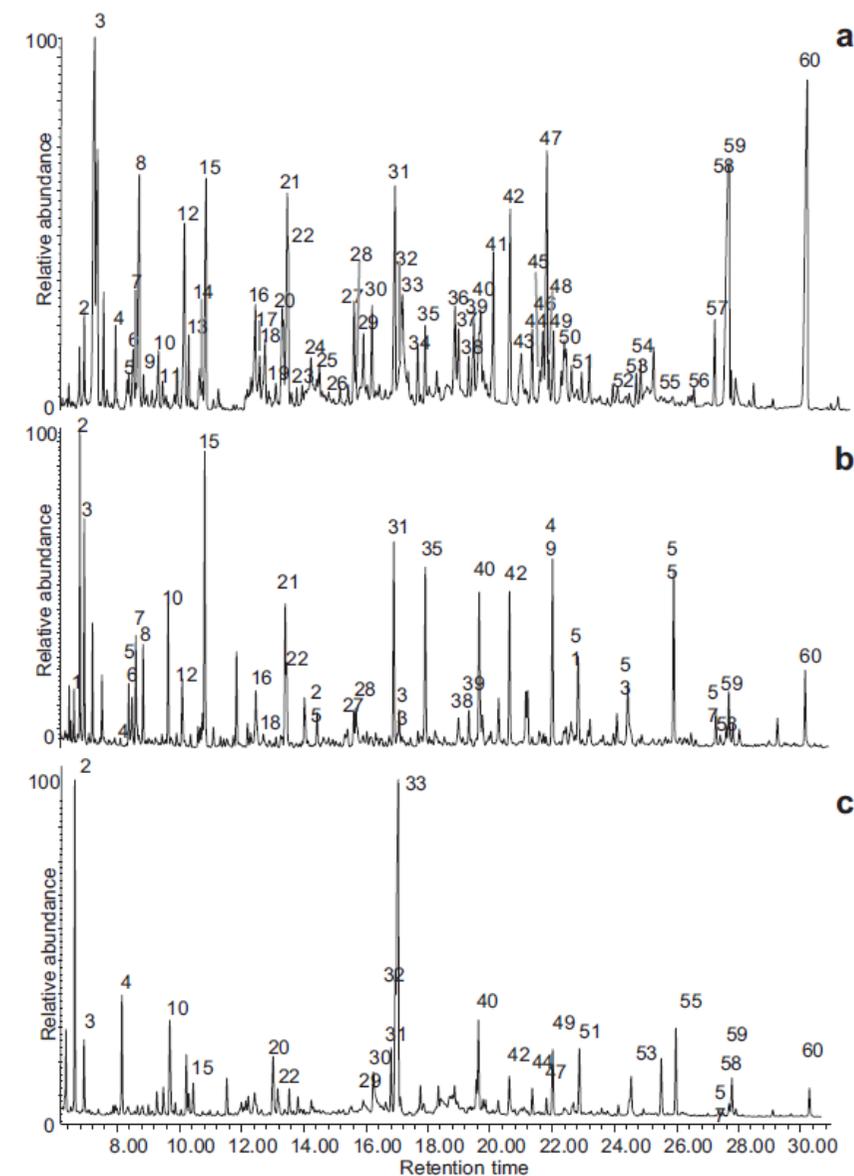


Fig. 1. Chromatographic profiles for the Py(HMDS)-GC/MS analysis of (a) reference sample of sound silver fir, (b) sample J9, (c) sample J7.

- Couplage TD-GC/MS très bien adapté à l'étude du traitement thermique en atmosphère inerte
- Couplage Py-GC/MS très performant (pourrait se substituer au TD-GC/MS ?)
- Les deux sont utilisables pour simuler des installations plus importantes
- Bonne reproductibilité
- Utilisation de standards pour mise en place de courbes de calibration assez délicate
- Evidemment, permettent aussi l'analyse des extractibles volatiles naturels sans extraction

- Exploitation des résultats parfois difficile / Méthodes rapides par rapport aux méthodes chimiques
sans échantillonnage ou fractionnement compliqué
réduction des erreurs de manipulation



**Merci pour votre attention
et au GDR pour son invitation**

