

SUR L'ANALYSE *IN SITU* DES MACROMOLÉCULES DU BOIS DE CŒUR DE CHÊNE Q. ROBUR L. par pyrolyse-spectrométrie de masse

Nicolas Vivas¹, Guy Bourgeois², Yves Glories³, Christiane Vitry² et Françoise Benoist²

¹ *Tonnellerie Demptos, détaché à la Faculté d'Œnologie, Université Victor Segalen (Bordeaux II), Talence*

² *Centre d'Étude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO),
CNRS URA n°35, Université de Bordeaux I, Talence*

³ *Laboratoire de chimie appliquée, Faculté d'Œnologie, Université Victor Segalen (Bordeaux II), Talence*

IN SITU ANALYSIS OF MACROMOLECULAR Q. ROBUR L. HEARTWOOD COMPOUNDS BY PYROLYSIS-MASS SPECTROMETRY

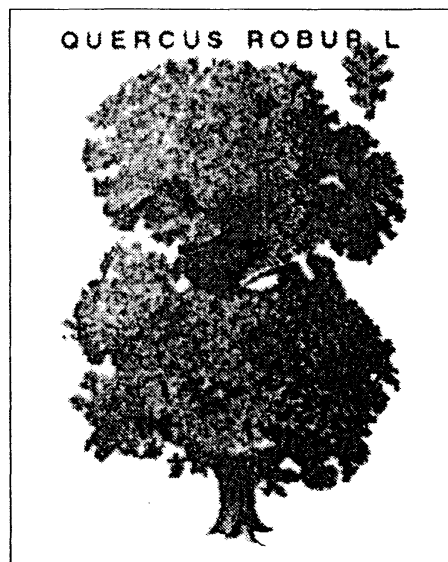
Pyrolysis-mass spectrometry was used, with temperature programmed, to study the macromolecular compounds of oak heartwood. We identified the main molecules produced by depolymerisation and thermodegradation of polysaccharides and lignins.

L'étude des constituants du bois est fréquemment réalisée après leur extraction et leur purification. Mais l'étude *in situ* paraît également être une autre démarche intéressante d'analyse. Ces méthodes sont basées soit sur la ¹³C RMN du solide (CPMAS ¹³C NMR) [1-3] soit sur le couplage de la pyrolyse et de la spectrométrie de masse (Pyr.-MS) [4-6]. Ces deux techniques, relativement récentes, trouvent leur intérêt dans l'étude de macromolécules dont l'extraction conduit souvent à des modifications sensibles de leur structure [7, 8], liées à la nécessaire dépolymérisation partielle indispensable à leur isolement [9].

La Pyr.-MS est basée sur la dépolymérisation des macromolécules par la chaleur, suivie de l'identification des fragments par SM. Pour les sous-unités des polymères peu ou pas volatiles, l'augmentation de la température permet leur thermodégradation, puis l'identification des produits volatiles formés [9].

Matériel et méthode

L'analyse a porté sur une série d'échantillons de Q. robur L. de la région du Limousin (France). Les échantillons se présentent sous la forme de bâtonnets de



5 × 1 mm. Le poids de bois est voisin de 1 mg (±0,05 mg). Ils sont disposés sur un porte-objet en quartz (Shallowcup, ref: 32001).

L'appareil de pyrolyse est constitué par la chambre de bombardement d'un AutoSpec EQ. La pyrolyse est réalisée sous vide. Le programme débute à 50°C et augmente jusqu'à 650°C à raison de 50°C/min. L'acquisition des données (thermogrammes et spectres de masse) est assurée par le système Opus sur VAXstation 3100 Digital Equipments.

Résultats

Allure générale des pyrogrammes

Le courant ionique total du pyrogramme est donné sur la figure 1. On observe qu'à basse température (< 100°C), des molécules sont libérées de la masse du bois. Le maximum de produits libérés se répartit en deux zones, situées à des températures de 149°C et de 196°C. A partir de ce niveau thermique, on détecte les premiers produits de pyrolyse. Au delà de 350°C, peu de produits sont formés et le courant ionique total ne présente que de faibles variations d'intensité.

Identification et attribution des produits de pyrolyse

A partir du courant ionique total, nous avons sélectionné un certain nombre de zones du pyrogramme, pour lesquelles le nombre d'ions analysés est élevé. Il s'agit des spectres obtenus à 27, 63, 149, 196, 218 et 250°C (fig. 2).

En accord avec les travaux de Reid *et al.* [11], les *m/z* de 124, 135, 151-152 et 180-181 sont attribués aux éléments issus de la dépolymérisation des lignines et les *m/z* de 84, 96, 114, 126 et 144 à ceux des polysaccharides. Les valeurs *m/z* de 60 et 73 sont des fragments caractéristiques des acides gras. Au

cours du processus de pyrolyse, les réactions de dépolymérisation des macromolécules sont observées autour de 150°C. A cette température, la quantité de produits repérés est maximale. Au delà, pour des températures supérieures, les fragments attribués aux lignines diminuent brutalement, à l'inverse des fragments des polysaccharides dont la présence diminue progressivement.

Différentes molécules dérivant des polysaccharides ont été identifiées. Il s'agit des fragments du 2-, 3- et du 2,5-furaldéhyde (m/z : 96), du 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyrane-2-one (m/z : 114), du 5-hydroxyméthyle-2-furaldéhyde ou de l'hydroxy-méthyle-pyranone (m/z : 126). Les 2-, 3- et le 2,5-furaldéhyde sont dus à la pyrolyse des pentoses des hémicelluloses alors que le 5-hydroxyméthyle-2-furaldéhyde provient du glucose de la cellulose. Le rapport des hauteurs des pics à m/z (96/126) est en moyenne de $1,9 \pm 0,2$. Bien que la cellulose soit plus abondante dans le bois, les hémicellulose, sont plus facilement thermodégradées.

Les principaux produits provenant de la pyrolyse des lignines sont classés en motifs guaiacyles "G" (monométhoxylés) et en motifs syringyles "S" (diméthoxylés). Parmi les motifs G, nous avons identifié le 2-méthoxyphénol (m/z : 124), un fragment du 4-formyle-2-méthoxyphénol (m/z : 151), le 4-formyl-2-méthoxyphénol (vanilline, m/z : 152). Parmi les motifs S, nous avons identifié le 4-vinyl-2,6-diméthoxyphénol (m/z : 180) et un fragment du 4-formyl-2,6-diméthoxyphénol (syringaldéhyde, m/z : 181). Le rapport S/G évolue au cours de la pyrolyse: 1,25 pour 149°C, 1,8 pour 196°C, 2,2 pour 218°C et 0,77 pour 250°C. Ce résultat suggère que pour des températures inférieures à 220°C, la pyrolyse altère plus les motifs S des lignines ou bien des lignines dans lesquels les motifs S sont plus abondants. Pour des températures plus élevées, le phénomène s'inverse et concerne des lignines plus riches en motifs G.

Discussion

La cellulose, bien que beaucoup plus abondante que les hémicelluloses, est moins dégradée, quelle que soit la température. La structure cristalline d'une partie de la cellulose explique sa résistance [12]. Au cours de la pyrolyse, les produits issus de la thermodégradation

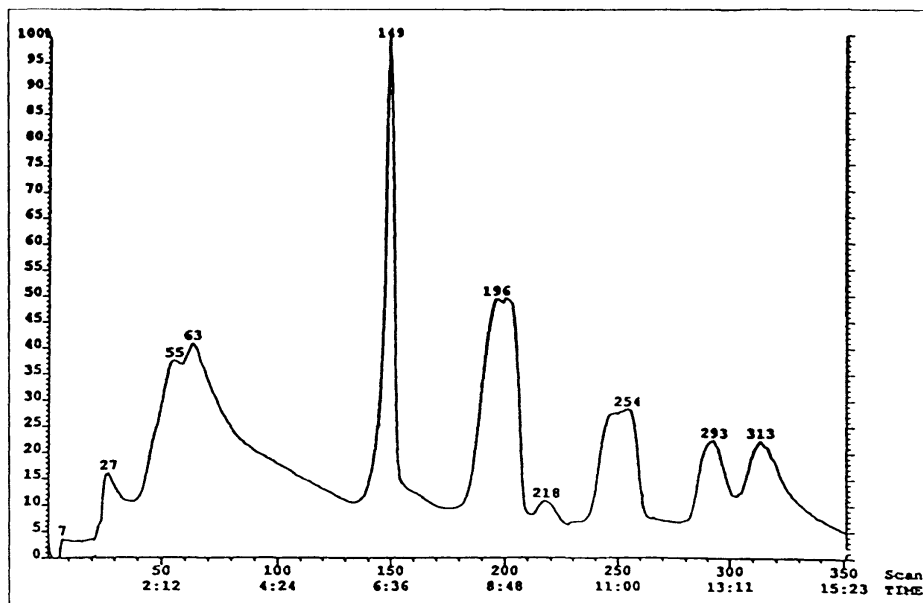


Fig. 1. Courant ionique total du pyrogramme de *Q. robur* L.

Fig. 1 - Total ionic current of *Q. robur* pyrogram.

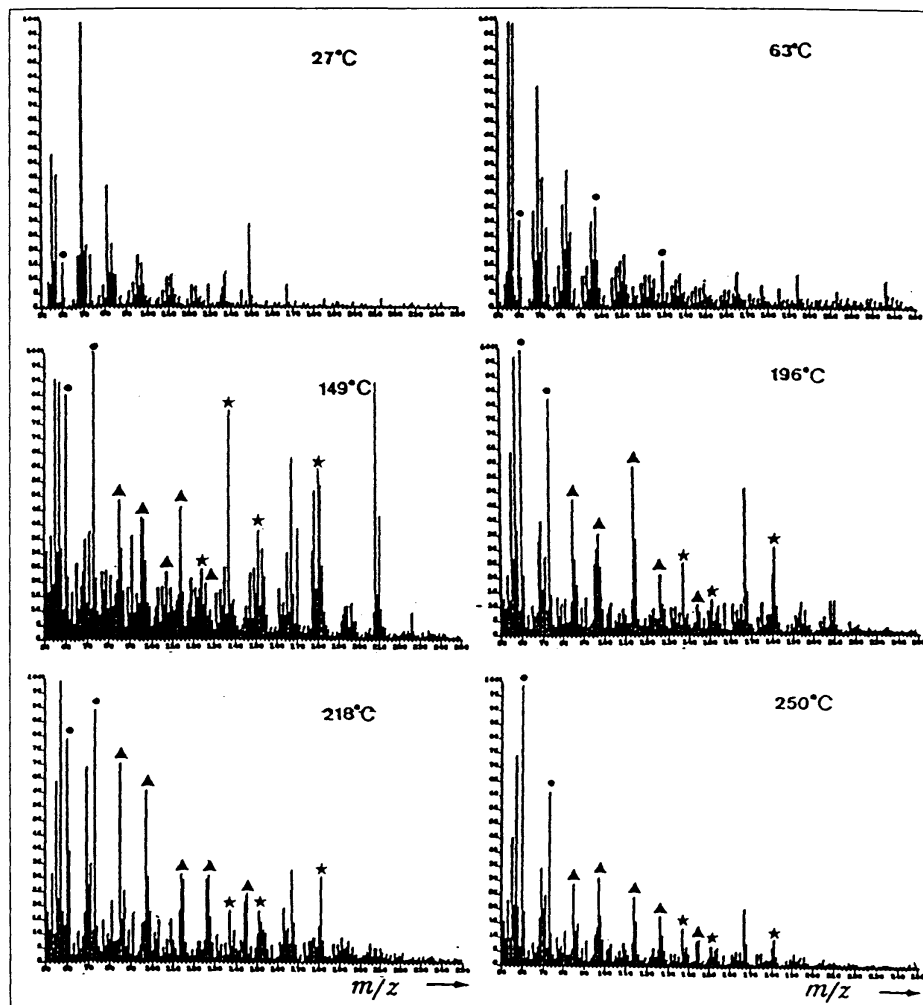


Fig. 2. Spectres de masse enregistrés pour différentes températures.

Fig. 2 - Mass spectra recorded at different temperatures.

• : acides gras ; * : lignines ;

▲ : polysaccharides.

de l'arabinose et du xylose sont prédominants ; il s'agit de furaldéhydes. La dépolymérisation de la lignine est inten-

se à 149°C ; au delà, on note une diminution importante de ces produits de thermodégradation. En accord avec les

travaux de Lapiere *et al.* [13], l'augmentation de la température provoque dans un premier temps une dépolymérisation, suivie de la réticulation de la lignine à haute température. Le nouveau polymère produit a une masse moléculaire et un point de fusion plus élevés. L'examen attentif du rapport *S/G* montre que différents types de lignines sont atteintes au cours de la pyrolyse. De 149 à 220°C, le rapport *S/G* est supérieur à 1

et, à 250°C, le rapport devient inférieur à 1. Lors de la première phase, les lignines situées dans les parois secondaires, riches en motifs *S*, sont dégradées; pour des températures plus élevées, la thermodégradation concerne les parois primaires contenant des lignines riches en motifs *G* [9].

Ces premiers résultats montrent l'intérêt d'une telle technique, d'une part pour

l'étude des macromolécules du bois et, d'autre part, pour la modélisation des opérations de chauffe à la tonnellerie. On peut également envisager l'estimation rapide de la qualité des bois sur des critères tels que l'abondance des polysaccharides ou des lignines, évalués par la quantité de fragments produits lors de la pyrolyse ou par l'aptitude à produire certains produits de thermodégradation présentant un intérêt olfactif [11]. □

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] KOLODZIEJSKI W., FRYE J.S., MACIEL G.E., *Anal. Chem.*, **54**, 1982, pp. 1419-1424.
- [2] HAW J.F., MACIEL G.E., SCHROEDER H.A., *Anal. Chem.*, **56**, 1984, pp. 1323-1329.
- [3] FRÜND R., LÜDEMAN H.D., in "Physico-chemical characterization of plant residues for industrial and food use" Chesson A. and Orskov E.R (Eds.), Elsevier Appl. Sci., Amsterdam, 1989, pp. 110-117.
- [4] MEUZELAAR H.L.C., HAVERKAMP J., HILEMAN F.D., *Pyrolysis mass spectrometry of recent and fossil biomaterials*. Elsevier Appl. Sci., Amsterdam, 1982.
- [5] GUTTERIDGE C.S., SWEATMAN A.J., NORRIS J.R., in "Analytical pyrolysis, techniques and applications" Voorhees K.J. (Ed.), Butterworths, London, 1984, pp. 324-343.
- [6] DE GROOT W.F., PAN W.P., RAHMAN M.D., RICHARDS G.N., *Am. Chem. Soc. Fuel Chemistry*, **32**, 1984, pp. 30-43.
- [7] TOLLIER M.T., MONTIES B., LAPIERRE C., HERVÉ DU PENHOAT C.L.M., ROLANDO C., *Holzforschung*, Suppl. **40**, 1986, pp. 75-79.
- [8] MANDERS W.F., *Holzforschung*, **41**, 1987, pp. 13-18.
- [9] MONTIES B., in "Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie" Guimberteau G. (ed.), Vigne et vin publications internationales, Martillac, 1992, pp. 59-72.
- [10] VITIELLO D., Etude analytique des produits de pyrolyse et d'extraction de bois tropicaux. Thèse docteur-ingénieur, Université de Bordeaux 1, 1982.
- [11] REID K.J.G., SWAN J.S., GUTTERIDGE C.S., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **25**, 1993, pp. 49-62.
- [12] BARNOUD F., in "Les polymères végétaux: Polymères pariétaux et alimentaires non azotés" Monties B. (ed.), Bordas, Paris, 1980, pp. 66-86.
- [13] LAPIERRE C., MONTIES B., VASSAL-GONTHIERA., DWORKIN A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 1986, pp. 4561-4572.

JOURNÉES INTERNATIONALES FRANCOPHONES DE TRIBOLOGIE ORGANISÉES PAR LA STF ET CENTREDOC

Tribologie et Précision

20 et 21 mars 1997 à l'Auna des Jeunes-Rives à Neuchâtel

Organisées conjointement par la Société Tribologique de France (STF) et CENTREDOC, dans le cadre de ses séminaires INFOMAT, et bénéficiant également du soutien de l'Association Suisse pour la technique des matériaux (SVMT), les JIFT 97 sont des journées scientifico-techniques axées sur le domaine de la tribologie concernant la microtechnique. Elles visent à créer un forum pour l'échange d'informations entre ingénieurs et chercheurs francophones actifs dans ce domaine.

Le but des JIFT 97 est de faire le point sur l'évolution des méthodes, procédés, matériaux et produits tribologiques. Une trentaine de conférenciers allemands, belges, français, roumains et suisses, répartis en sept sessions, sont inscrits au programme scientifique qui est complété par une présentation de posters. Ces sessions sont consacrées aux thèmes suivants: Techniques fines; Couches dures; Couches lubrifiantes; Surfaces; Techniques de mesure; Abrasion et Érosion; Lubrifiants.

Rens.: M. F.K. von Willisen, JIFT, c/o CENTREDOC, Case postale 27, CH-2007 Neuchâtel (Suisse). Tél.: +4132 720 51 31 - Fax.: +4132 720 57 51.

SOCIÉTÉ TRIBOLOGIQUE DE FRANCE

Ce premier ouvrage, d'une collection qui s'enrichira d'un volume chaque année, marque la volonté de la Société Tribologique de France de permettre à la communauté tribologique francophone de rassembler et de conserver les travaux présentés et discutés au cours de ses journées de travail tenues chaque fois dans une ville différente où des recherches tribologiques sont actives. Ce premier volume contient 30 conférences réparties entre les quatre sections suivantes: • Optimisation tribologique par traitements. • Outils tribologiques en ingénierie des surfaces - Démarches expérimentales. • Outils tribologiques en ingénierie des surfaces - Approches théoriques. • Techniques analytiques et démarches spécifiques.

Le prochain ouvrage rassemblera les Actes des Journées d'Etudes 1996 tenues à Montereau, sous le titre: "Tribologie en environnement lubrifié et non standard" Remarque - Les actes des années 1992 (Sophia Antipolis) et 1994 (Liège) ont fait l'objet de numéros spéciaux de la revue Matériaux & Techniques et sont disponibles.

- Actes STF 1992: N°1-2-3 1993 de la revue Matériaux & Techniques, Prix franco: 250 F (TVA 2,10% incluse).
- Actes STF 1994: N° 1-2 et 3-4 1995 de la revue Matériaux & Techniques, Prix franco: 260 F (TVA 2,10% incluse).
- Actes STF 1995: Livre "Tribologie et ingénierie des surfaces", format 15,5 x 24,5 cm, relié et cartonné, 296 p., Prix franco: 496 F (TVA 5,5% incluse).

SIRPE, 76 rue de Rivoli, 75004 Paris. Tél. 01 42 78 52 20. Fax 01 42 74 40 48