



Sur l'analyse *in situ*, par Pyrolyse-Spectrométrie de Masse des macromolécules du bois de cœur de *Q. robur* L.

Nicolas VIVAS¹, Christelle ABSALON²,
Nathalie VIVAS DE GAULEJAC¹ et Françoise BENOIST²

¹Tonnellerie Demptos, détaché au Centre d'Étude Structurale et d'Analyse
des Molécules Organiques (CESAMO), Université Victor Segalen Bordeaux 2,
351 cours de la Libération, 33405 Talence cedex (France)

²CESAMO, CNRS UMR(5802 2 2-Centre d'Étude Structurale et d'Analyse des Molécules
Organiques (CESAMO), CNRS URA n°35, Université de Bordeaux I

(Accepté le 20 juin 2000)

Résumé : La technique de la Pyrolyse couplée à la Spectrométrie de Masse (PYR/SM) permet, en utilisant un programme de montée en température adéquat, d'accéder aux macromolécules du bois. Nous avons attribué les principaux pics des spectres obtenus aux produits de dépolymérisation et de thermodégradation des polysaccharides et des lignines.

Mots-clés : Pyrolyse/Spectrométrie de Masse, bois de cœur, chêne, *Q. robur*, lignines, polysaccharides.

INTRODUCTION

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.

Les méthodes le plus souvent mises en oeuvre sont basées, soit sur la ¹³C RMN du solide (CPMAS ¹³C NMR, KOLODZIEJSKI *et al.*, 1982 ; HAW *et al.*, 1984 ; FRÜND et LÜNDEMAN, 1989), soit sur le couplage de la pyrolyse et de la spectrométrie de masse (Pyr/MS, MEUZELAAR *et al.*, 1982 ; GUTTERIDGE *et al.*, 1984 ; DE GROOT *et al.*, 1987). 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 (TOLLIER *et al.*, 1986 ; MANDERS, 1987), liées à la nécessaire dépolymérisation partielle, indispensable à leur isolement (MONTIES, 1992).

La Pyr/SM est basée sur la dépolymérisation des macromolécules par la chaleur, suivie de l'identification des fragment 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 formés (VITIELLO, 1982).

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 x 1 mm. Le poids de bois est voisin de 1 mg ($\pm 0,05$ mg). Ils sont disposés dans un tube à l'aide d'un porte-objet en quartz situé à l'extrémité de la sonde à température programmable d'un spectromètre de masse Fisons AutoSpec EQ. La pyrolyse est réalisée sous vide, directement dans la source d'ions du spectromètre. La température de la sonde est programmée de 50°C jusqu'à 650°C à raison de 50°C/mn. Des spectres de masse sont enregistrés à intervalles réguliers (un par seconde), de façon à identifier les composés formés au moment même de leur volatilisation. L'acquisition et le traitement des données (thermogrammes et spectres de masse) sont assurés par le système informatique OPUS implanté sur une VAXstation 3100 Digital Equipments. Le traitement informatique consiste à tracer des pyrogrammes, représentant les quantités de produits dégagés en fonction de la température au cours de la réaction, ainsi que les spectres de masse permettant l'identification de ces produits.

RÉSULTATS

I- ALLURE GÉNÉRALE DES PYROGRAMMES

Le courant ionique total du pyrogramme est donnée sur la figure 1. On observe que, même à des températures assez basses ($< 100^\circ\text{C}$), des molécules sont déjà libérées de la masse du bois. Deux maxima sont observés aux températures de 150°C et de 195°C. à partir de 200°C et jusqu'à 300°C environ, on détecte les principaux produits

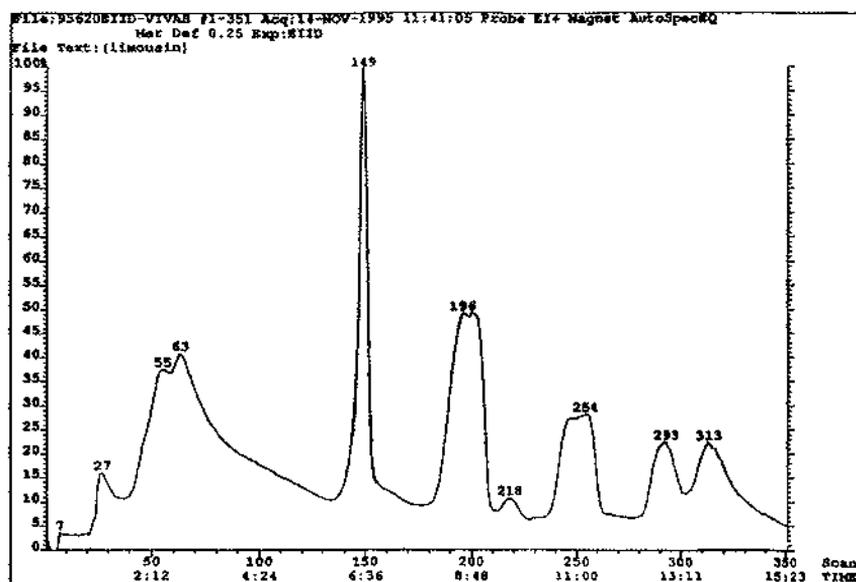


Figure 1 - Courant ionique total du pyrogramme de *Q. robur*

de pyrolyse. Au-delà de 350°C, peu de produits sont formés et le courant ionique total ne présente plus que de faibles variations d'intensité.

II- IDENTIFICATION ET ATTRIBUTION DES PRODUITS DE PYROLYSE

A partir de l'enregistrement du courant ionique total, nous avons sélectionné un certain nombre de zones du pyrogramme où le nombre d'ions formés est élevé. Il s'agit des spectres obtenus à 27, 63, 149, 196, 218 et 250°C (figure 2). En accord avec les travaux de REID *et al.* (1993), les ions observés à m/z 124, 135, 151-152 et 180-181 sont attribués aux éléments issus de la dépolymérisation des lignines et les m/z 84, 96, 114, 126 et 144 à ceux des polysaccharides. Les ions 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. À cette température, la quantité de produits repérés est maximale. Au-delà, pour des température supérieures, les fragments attribués aux lignines diminuent brutalement, à l'inverse des fragments des polysaccharides dont la présence diminue très progressivement.

Différentes molécules dérivant des polysaccharides ont été identifiées. Il s'agit des fragments des 2-, 3- et 2,5-furaldéhydes (m/z : 96), du 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyrane-2-one (m/z : 114), du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde ou de l'hydroxyméthyl-pyranone (m/z : 126). Les 2-, 3- et le 2,5-furaldéhyde sont dus à la pyrolyse des motifs pentose des hémicellulose alors que le 5-hydroxyméthyle-2-furaldéhyde provient des motifs glucose de la cellulose. Le rapport des hauteurs des pics m/z 96 et m/z 126 est en moyenne de $1,9 \pm 0,2$. Bien que la cellulose soit plus abondante dans le bois, les hémicelluloses 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-formyl-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: il est de 1,25 autour de 150°C, 1,8 à 195°C, 2,2 à 220°C et 0,77 autour de 250°C. Ce résultat suggère que pour des températures inférieures à 220°C, la pyrolyse dégrade sélectivement les motifs S des lignines alors que pour des température plus élevées, le phénomène s'inverse et ce sont les lignines plus riches en motifs G qui sont touchées.

DISCUSSION

La cellulose, bien qu'elle soit beaucoup plus abondante dans le bois de chêne que les hémicelluloses, est moins dégradée quelle que soit la température. La structure cristalline d'une partie de la cellulose explique sa résistance (BARNOURD, 1980). Au cours de la pyrolyse, les dérivés furaniques issus de la thermodégradation de l'arabinose et du xylose sont prédominants. La dépolymérisation de la lignine est importante aux températures voisines de 150°C ; au-delà, on note une diminution importante de ces produits de thermodégradation. En accord avec les travaux de LAPIERRE *et al.* (1986) l'augmentation de la température provoque, dans un premier temps, une dépolymérisation

sation, suivie de la réticulation de la lignine à plus haute température. Les nouveaux polymères produits ont des masses moléculaires et des points de fusion plus élevés. L'examen attentif du rapport S/G montre que différents types de lignines sont transformées au cours de la pyrolyse. De 150 à 220°C, le rapport S/G est supérieur à 1 et à partir de 250°C le rapport devient inférieure à 1. Lors de la première phase de la thermolyse, les lignines situées dans les parois secondaires, riches en motifs S, sont dégradées ; pour des température plus élevées, la thermodégradation concerne plus

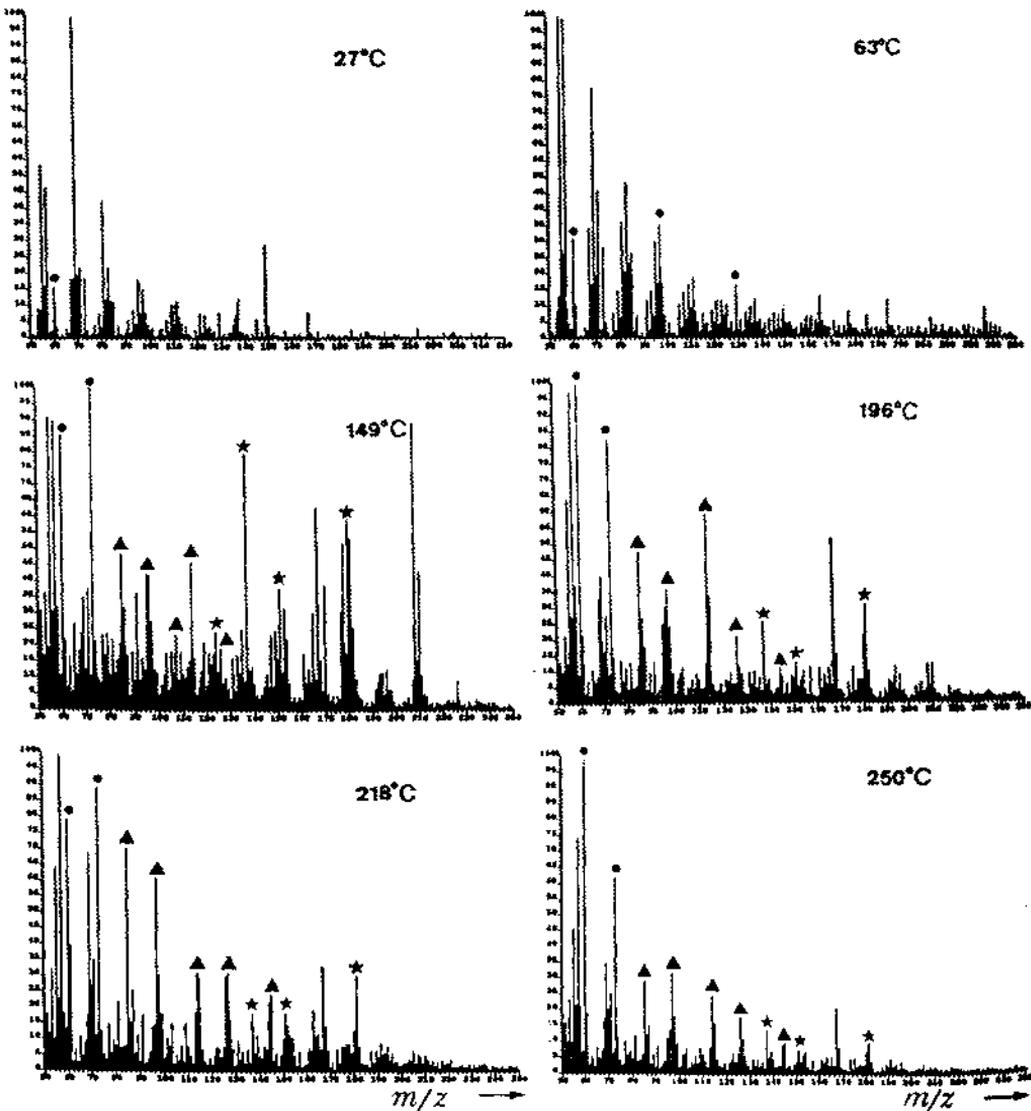


Figure 2 - Spectres de masses enregistrés pour différentes températures

particulièrement les parois primaires contenant des lignines riches en motifs G (MONTIES, 1992).

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. Ceci peut être évalué en identifiant les fragments produits lors de la pyrolyse, ce qui permet d'apprécier l'aptitude de l'échantillon de bois à produire des produits de thermodégradation présentant un réel intérêt olfactif (REID *et al.*, 1993).

Remerciements : Nous remercions l'ANVAR et la région Aquitaine pour l'octroi d'une aide financière ayant permis la conduite de ce programme de recherche.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARNOUD F., 1980. La cellulose. in « *Les polymères végétaux : Polymères pariétaux et alimentaire non azotés* » Monties B. (ed.), Bordas, Paris, pp. 66-86.
- DE GROOT W.F., PAN W.P., RAHMAN M.D. and RICHARDS G.N. 1987. Early products of pyrolysis wood. *Am. Chem. Soc. Fuel Chemistry*, **32**, 30-43.
- FRÜND R. and LÜDEMAN H.D. 1989. ¹³C-NMR spectroscopy of lignins and lignocellulosic materials. in « *Physico-chemical characterization of plant residues for industrial and feed use* » Chesson A. and Orskov E.R. (Eds.), Elsevier Appl. Sci., Amsterdam, pp. 110-117.
- GUTTERIDGE C.S., SWEATMAN A.J. and NORRIS J.R. 1984. in « *Analytical pyrolysis, techniques and applications* » Voorhees K.J. (Ed.), Butterworths, London, pp. 324-343.
- HAW J.F., MACIEL G.E. and SCHROEDER H.A. 1984. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry study of wood and wood pulping with Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *Anal. Chem.*, **56**, 1323-1329.
- KOŁODZIEJSKI W., FRYE J.S. and MACIEL G.E. 1982. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry with Cross Polarization and Magic-Angle Spinning for analysis of Lodgepole pinewood. *Anal. Chem.*, **54**, 1419-1424.
- LAPIERRE C., MONTIES B., VASSAL-GONTHIER A. and DWORCKIN A. 1986. Differential calorimetric study of pine and poplar lignins between 300 and 525°K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4561-4572.
- MANDERS W.F. 1987. Solid-state ¹³C NMR determination of the syringyl/guaiacyl ratio in hardwoods. *Holzforchung*, **41**, 13-18.
- MEUZELAAR H.L.C., HAVERKAMP J. and HILEMAN F.D. 1982. Pyrolysis mass spectrometry of recent and fossil biomaterials. Elsevier. *Appl. Sci.*, Amsterdam.
- MONTIES B. 1992. Composition chimique des bois de chêne. in « *Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie* », Guimberteau G. (ed.), Vigne et Vin Publications Internationales, Bordeaux, 59-72.
- REID K.J.G., SWAN J.S. and GUTTERIDGE C.S. 1993. Assessment of scotch whisky quality by pyrolysis-mass spectrometry and the subsequent correlation of quality with the oak wood cask. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **25**, 49-62.
- TOLLIER M.T., MONTIES B., LAPIERRE C., HÉRVÉ du PENHOAT C.L.M. and ROLANDO C. 1986. Inhomogeneity of angiosperm lignin: Comparison of the monomeric composition of lignin fraction isolated from different wood species. *Holzforchung, Suppl.* **40**, 75-79.
- VITIELLO D. 1982. Étude analytique des produits de pyrolyse et d'extraction de bois tropicaux. *Thèse docteur-ingénieur*, Université de Bordeaux I. ■