

Les huiles de pyrolyse rapide issues de biomasse lignocellulosique

1 La biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est une ressource riche en matière carbonée, renouvelable, et pouvant servir de matière première pour la production de biocarburants et de molécules plateformes biosourcées. Cette biomasse peut avoir plusieurs origines [1] : il peut s'agir de résidus agricoles, c'est-à-dire de parties des plantes non comestibles par l'homme telles que les pailles de céréales, mais également de résidus forestiers (branches ou rameaux provenant du façonnage des arbres abattus, feuilles ou troncs abîmés) ou encore de sous-produits de la transformation du bois ou de bois de déconstruction (déchets). Des cultures dédiées de plantes ligneuses ou herbacées sont aussi utilisées comme source de biomasse lignocellulosique : cela peut être des cultures annuelles (comme pour le triticale), ou pérennes récoltées annuellement (par exemple le miscanthus) ou pluri-annuellement (peupliers, eucalyptus ou saules). La biomasse lignocellulosique est composée majoritairement de trois polymères naturels (cellulose, hémicelluloses et lignine) auxquels peuvent s'ajouter des extractibles (acides résiniques, esters d'acides gras, stérols, terpènes, composés hydrocarbonés) et des composés inorganiques (cendres) [1].

La composition de la biomasse en ces différents constituants dépend de la nature du végétal considéré, ainsi que de la structure de celui-ci : par exemple, les aiguilles de pin contiennent plus d'extractibles et d'hémicelluloses, mais moins de cellulose que son écorce. Cette tendance est identique chez l'épicéa, cependant il contient d'une manière générale, moins d'extractibles que le pin[1].

La cellulose est un polymère linéaire du D-glucose, avec un nombre de monomères pouvant varier de 100 à plus de 14 000[2]. Elle est composée d'unités cellobiose, correspondant à deux motifs de glucose reliés en position β -(1-4). Sa structure est représentée sur la Figure I-1.

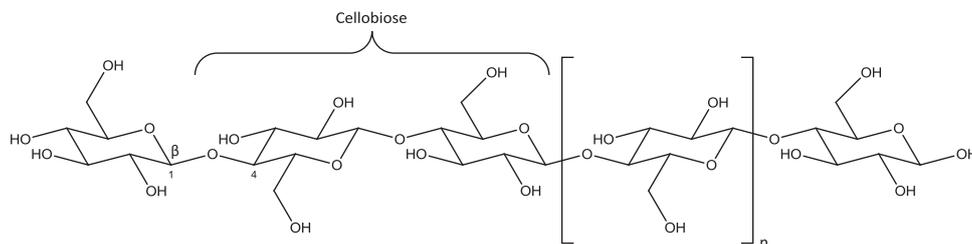


Figure I-1 : Structure générale de la cellulose[5]

Les hémicelluloses sont des polymères amorphes de sucres, constituées de différents types de monomères : il peut s'agir de sucres à 5 atomes de carbone (xylose, arabinose) ou de sucres à 6 atomes de carbone (glucose, mannose, galactose, fructose). Le nombre de monomères de ces polysaccharides est généralement compris entre 100 et 300, ce qui en fait des structures plus légères que la cellulose. Elles sont de plusieurs types, selon les sucres qui la composent : xylanes, xyloglucanes, galactoglucomannanes, arabinogluronoxylane, etc... De ce fait, les teneurs en sucres composant les

hémicelluloses sont différentes d'un végétal à l'autre selon les types d'hémicelluloses en présence au sein du végétal[3]. Des fragments de structures d'hémicelluloses sont présentés sur la Figure I-2.

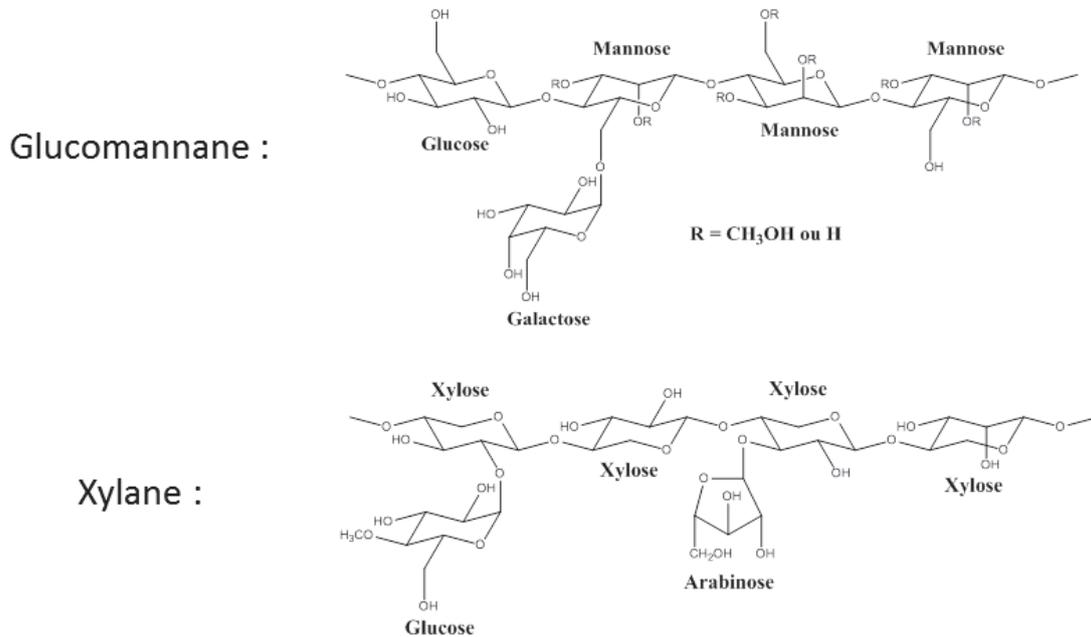


Figure I-2 : Fragments de structures des deux hémicelluloses majeures du bois tendre[3].

La lignine est un polymère amorphe de masse moléculaire bien plus élevée que la cellulose et formée par condensation de trois monomères : alcools sinapyl, coniferyl et coumaryl (Figure I-3).

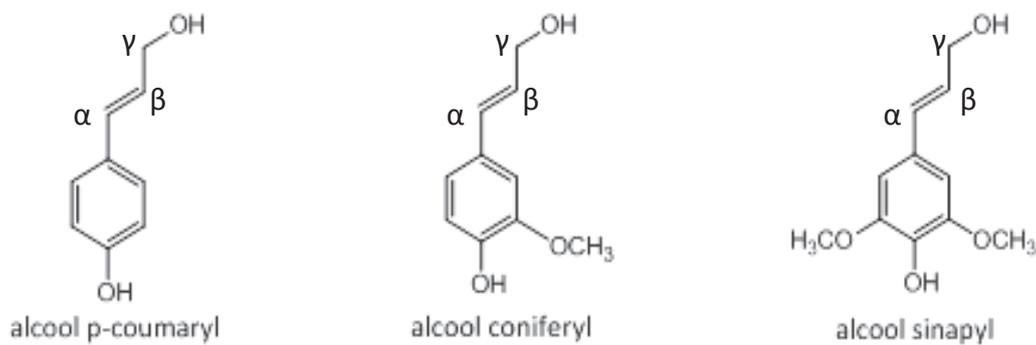


Figure I-3 : Structures des trois alcools monomériques de la lignine[4]

Sa composition en chacun des trois phénols va varier selon le végétal considéré. Ces monomères sont reliés par diverses formes de liaisons: liaisons alkyl-alkyl, alkyl-aryl, aryl-aryl ou éther [4]. La lignine est aussi liée aux hémicelluloses par des liaisons covalentes[3] qui peuvent être de nature variée comme le montre la Figure I-4.

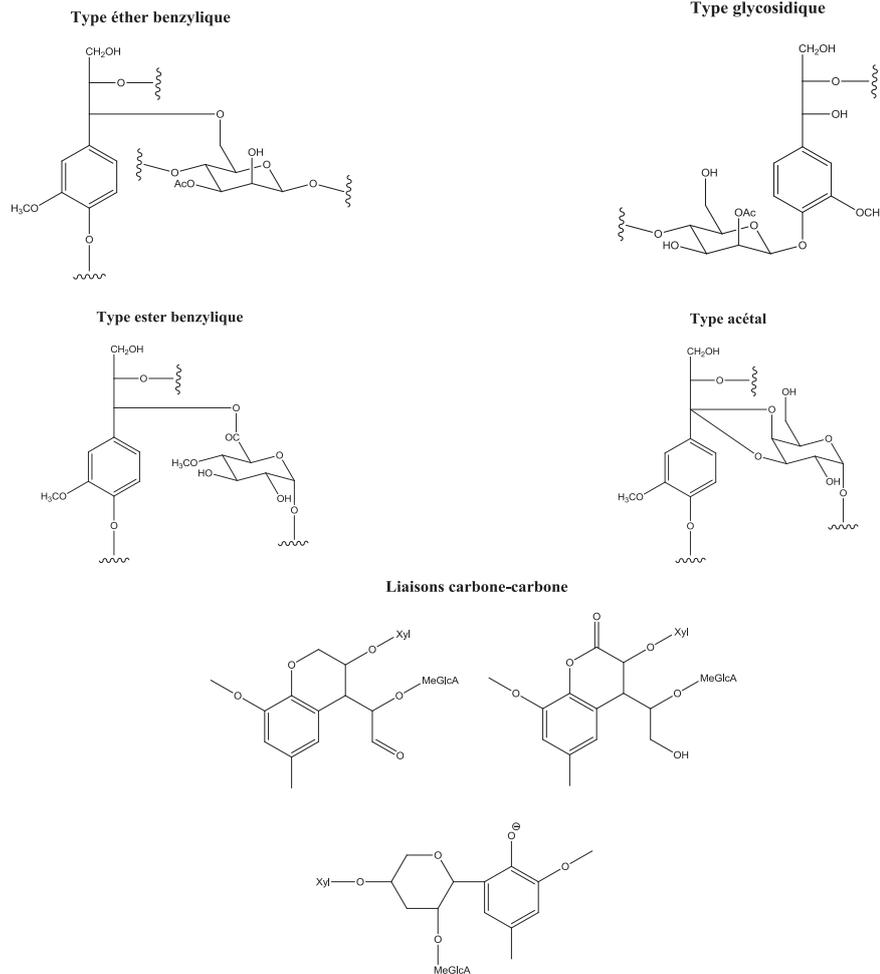


Figure I-4 : Liaisons rencontrées entre la lignine et les hémicelluloses [3]

La composition de la biomasse lignocellulosique est donc complexe, mais elle représente une ressource intéressante, qui constitue une matière première de qualité pour certains procédés de conversion.

2 La conversion de la biomasse par pyrolyse rapide

Les procédés de conversion de la biomasse lignocellulosique sont nombreux. Il peut s'agir de conversion thermique, biologique ou mécanique [1] et les produits obtenus sont utilisés pour la production d'énergie ou de matières premières à plus haute valeur ajoutée, généralement en substitution à des produits issus de ressources fossiles. La pyrolyse rapide est une voie de liquéfaction directe de la biomasse pour produire des bases pour carburants et/ou pour la chimie, pouvant ainsi devenir dans le futur une des alternatives possibles au pétrole. La pyrolyse rapide est une décomposition thermique de la biomasse lignocellulosique qui se déroule en l'absence d'oxygène et qui conduit à un mélange complexe contenant une phase liquide, une phase solide et une phase gazeuse. Lors d'une pyrolyse rapide, les températures peuvent atteindre jusqu'à 650 °C et les temps de séjour sont de l'ordre de la seconde. Ce procédé conduit à une déstructuration de la biomasse lignocellulosique solide, avec un rendement massique en huile de 55 à 75 % m/m, et de relativement faibles proportions de solides (10 – 25 % m/m) et de gaz (10 – 20 % m/m).

L'huile de pyrolyse rapide obtenue, ou bio-huile, est un mélange complexe marron foncé, contenant de nombreuses familles de composés oxygénés ainsi qu'une quantité importante d'eau (20 – 25 % m/m). Cette haute teneur en oxygène, comparable à celle de la biomasse de départ, a pour conséquence un pouvoir calorifique faible de l'huile de pyrolyse. En effet, la haute valeur énergétique des produits pétroliers est reliée à leur structure hydrocarbonée. Plus le ratio H/C est élevé et plus le ratio O/C est faible, plus le produit a une valeur énergétique élevée. Ainsi une huile de pyrolyse, qui se caractérise par un ratio H/C plus faible que celui des produits pétroliers et surtout un ratio O/C très élevé, possède une valeur énergétique qui représente environ 40 % de la valeur énergétique d'un gazole. De plus, les caractéristiques des huiles de pyrolyse font qu'elles ne sont pas utilisables en l'état en tant que biocarburants [1]. Beaucoup moins stable thermiquement qu'un produit d'origine fossile, la bio-huile n'est pas miscible avec des matrices hydrocarbures, du fait de sa grande teneur en oxygène qui lui confère un caractère polaire marqué et de sa teneur en eau élevée (20 - 35 % m/m). En revanche, elle est miscible dans des solvants oxygénés tels que l'acétone, le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane [2]. Corrosive, l'huile de pyrolyse contient aussi des impuretés telles que du chlore ou des métaux alcalins qui peuvent être des poisons de catalyseurs. La présence d'azote et de soufre est significative mais en moindre quantité que dans la majorité des pétroles bruts [3].

La masse volumique d'une bio-huile (toujours proche de 1.2 kg/L à 15°C) est également largement supérieure à celle des coupes pétrolières qui varie autour de 0.75 à 0.85 kg/L. La viscosité est très variable (entre 25 cP et 1000 cP à température ambiante) et reste du même ordre de grandeur que celle des bruts pétroliers classiques, moyens à lourds [2]. La distribution des masses moléculaires de ces constituants est répartie sur une gamme allant de quelques dizaines de Daltons jusqu'à 5000, voire même 10 000 Daltons.

Toutes ces propriétés physico-chimiques ainsi que le caractère fortement oxygéné de ces huiles de pyrolyse auront des conséquences importantes sur l'utilisation de ces produits.

3 L'analyse des huiles de pyrolyse rapide

Depuis les années 1980, des études sont menées afin de caractériser ces matrices et ainsi d'améliorer les différents procédés de production et de valorisation. Certaines méthodes ont été normalisées, parfois suite à des essais circulaires [4] organisés par exemple par l'International Energy Agency mais celles-ci restent encore très peu nombreuses et limitées à des propriétés « globales » telles que la teneur en solides (ASTM D7579)[5]. Le tableau ci-dessous regroupe les différentes propriétés physico-chimiques et la méthode analytique usuellement employée pour les mesurer.

Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques des huiles de pyrolyse rapide associées à la méthode de mesure correspondante

Property Bio-Oil	Analytical Method	Range of Values
Water (wt%)	Karl-Fisher (ASTM D 1744)	15–35
Carbon (wt%)	Elemental analysis (ASTM D 5291)	50–64
Hydrogen (wt%)	Elemental analysis (ASTM D 5291)	5–7
Oxygen (wt%)	Elemental analysis	35–40
Nitrogen (wt%)	Elemental analysis (ASTM D 5291)	0.05–0.4
Sulfur (wt%)	XRF (ASTM D 4294)	0–0.05
Heating value (MJ/kg)	Calorimetry (ASTM D 4809)	16.5–19
Viscosity (cP)	Viscometer (ASTM D 445)	35–1000 (at 40°C)
Flash point (°C)	Flash point tester (ASTM D 93)	40–110
Pour point (°C)	CPP analyzer (ASTM D 97)	–27 to –36
Acidity (pH)	—	2–3
Ash (wt%)	DIN EN 7	0.01–0.2
Density (kg/dm ³)	Densimeter (ASTM D 4052)	1.10–1.30 (at 15°C)
Copper corrosion test	ASTM D 130	1A–1B
MW distribution (Da)	GPC	30–2000
Total solids (wt%)	Ethanol insoluble	0.5–5

Une connaissance plus détaillée de la composition chimique des huiles de pyrolyse rapide est rendue envisageable principalement grâce aux techniques analytiques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS), la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou en phase liquide (LC). Nous avons fait le choix de faire un focus sur ces techniques dans le cadre de l'état de l'art présenté dans ce chapitre. Cette partie permettra de mettre en lumière les aboutissements de chacune mais également les limites auxquelles se heurtent toujours ces techniques analytiques.

3.1 Spectroscopie RMN

Les spectroscopies RMN ¹H, ¹³C et ³¹P ont été employées dans la littérature pour décrire les groupements fonctionnels présents dans les huiles de pyrolyse rapide. La spectroscopie RMN ¹H peut être employée comme une technique quantitative des hydrogènes contenus dans les fonctions oxygénées et dans les hydrocarbures [6]. La RMN ¹³C a également permis d'obtenir des informations précieuses, notamment sur la composition chimique de la fraction insoluble dans l'eau d'une huile (fraction nommée « lignine pyrolytique ») [7]. A titre d'exemple, une comparaison des spectres RMN ¹³C d'une lignine pyrolytique avec celui d'une lignine broyée (simplement issue de la matière première avant pyrolyse rapide) a été réalisée, mettant en évidence l'impact de la pyrolyse rapide sur la structure de la lignine (Figure I-5). Les signaux attribués aux carbones α , β et γ (cf. Figure I-3) ont largement diminué en intensité indiquant une rupture des polymères suite à l'étape de pyrolyse rapide. D'autres signaux démontrent également que les structures primaires de la lignine ne sont que très peu affectées par le procédé de pyrolyse dans les conditions de l'étude. Enfin le fond peu résolu présent dans la zone 100-150 ppm peut être révélateur de la création de double liaison C=C durant le procédé de dépolymérisation.

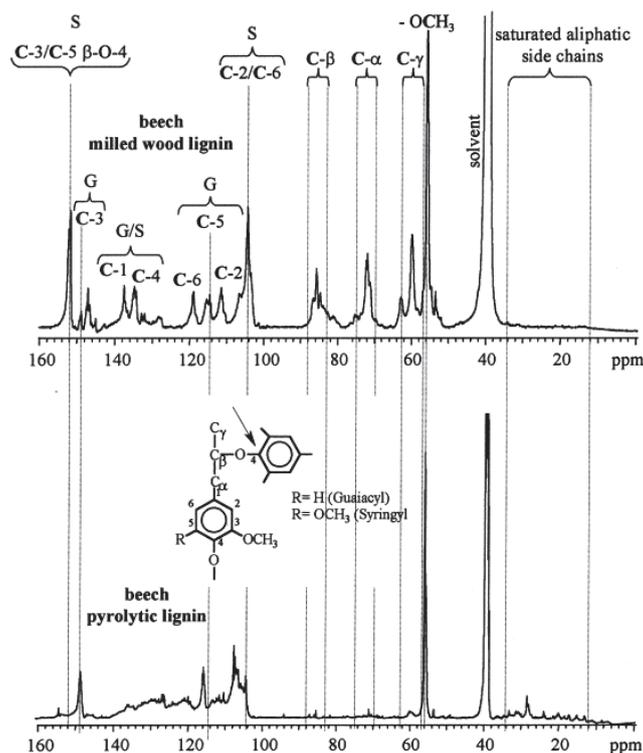


Figure I-5 : Spectre RMN ^{13}C de la lignine broyée (haut) et de la lignine pyrolytique (bas) [7].

La RMN ^{31}P donne quant à elle accès à la quantification de trois groupes de fonctions oxygénés : OH aliphatiques, OH phénoliques et OH des acides carboxyliques. Les hydrogènes labiles de certaines fonctions oxygénées sont d'abord fonctionnalisés par réaction avec un agent phosphorant (TMDP : 2-chloro-4, 4,5, 5-tetraméthyl-1, 3,2-dioxaphospholane usuellement) puis analysés par RMN ^{31}P . Tout comme pour les autres techniques RMN, cette approche donne ici accès à une quantification de fonctions chimiques oxygénées. Bien que très intéressante, cette technique présente certains points faibles. En effet, l'étape de dérivation chimique peut être fortement influencée par la structure chimique des composés oxygénés, les effets stériques et/ou les effets induits par la présence de substituants pouvant par exemple impacter le rendement en phosphitylation des molécules. Il est également possible qu'un signal soit détecté sous forme de plusieurs pics pour une même molécule (cas du glucose qui est détecté sous forme de cinq signaux ou davantage [8]), ce qui complexifie notablement l'attribution et la quantification des fonctions chimiques.

A ces analyses, s'ajoutent des expériences réalisées en RMN 2D $^{13}\text{C} \times ^1\text{H}$. Cette technique combine la détection des déplacements chimiques de deux éléments différents. Ainsi sur la première dimension des informations provenant des atomes d'hydrogène par exemple seront indiquées alors qu'en seconde dimension, des informations issues de l'analyse des carbones seront représentées. Dans le cas d'une séquence HSQC (heteronuclear single quantum coherence), les signaux de carbones protonés sont associés aux hydrogènes directement liés via des couplages $^1\text{J}_{\text{C,H}}$. Comme sur la Figure I-6, une cartographie des différentes fonctions chimiques présentes dans l'échantillon est alors obtenue. Sudasinghe et al. comparent ainsi l'impact d'un hydrotraitement sur une huile en superposant les deux cartographies. Les effets du traitement apparaissent alors visuellement et l'impact sur certains composés est mis en lumière. La RMN est donc une technique permettant une description structurale des composés isolés. Cependant l'utilisation de matrices trop complexes limite les informations

disponibles et complique l'interprétation des spectres. L'utilisation de prétraitement en amont pourrait être une solution à envisager.

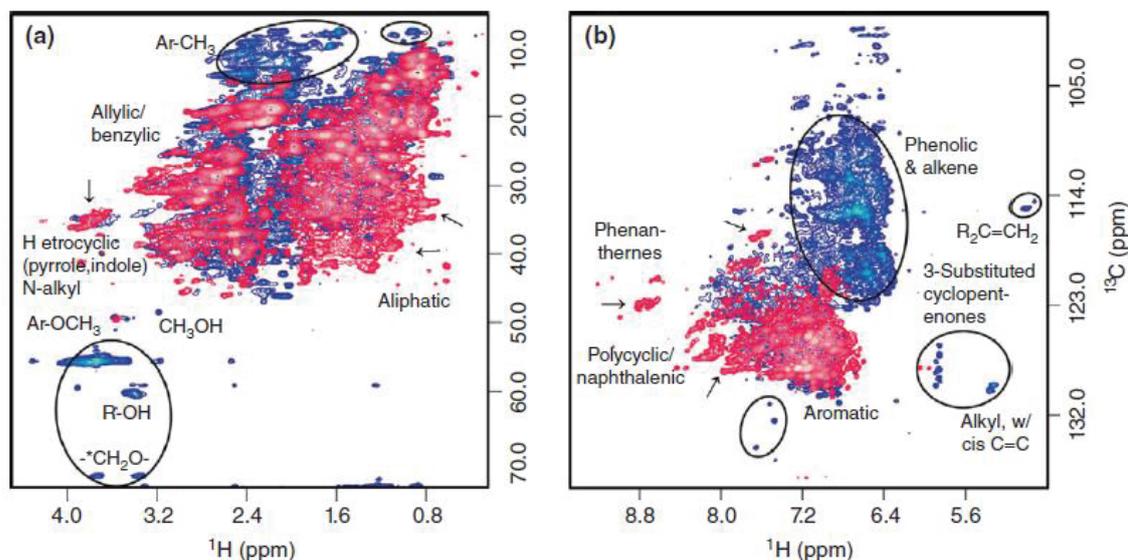


Figure I-6 : Superposition de cartographies RMN 2D d'une bio-huile avant (bleu) et après (rouge) hydrotraitement. La région aliphatique est représentée en (a) et la région aromatique en (b)

3.2 Spectrométrie de masse très haute résolution

La spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS et Orbitrap) est une technique offrant un fort pouvoir résolutif et une précision en masse permettant l'identification des composés détectés sous forme d'une formule brute de manière univoque. Dépendant de l'appareil et de l'aimant qui le compose, les résolutions des spectromètres FT-ICR/MS se situent entre 100 000 et 1 000 000. Cette haute résolution va permettre de travailler avec une précision en masse de l'ordre du ppm. Un descriptif plus détaillé de la technique par spectrométrie de masse est présenté en Annexe 1.

Les travaux de Hertzog *et al.* [12] proposent une analyse de bio-huile par FT-ICR/MS en évaluant l'impact de la source d'ionisation [ESI, APPI et LDI (laser desorption ionization)]. A l'issue de ces différentes analyses, une liste de formules brutes associées aux produits identifiés dans chacun des modes est obtenue. Ces données sont présentées sous forme de « diagramme de van Krevelen » représentant le ratio H/C en fonction du ratio O/C pour les molécules détectées dans chacun des modes d'ionisation. De cette étude, il ressort que les différents modes d'ionisation vont être complémentaires. Sur la Figure I-7, les différentes cartographies van Krevelen obtenues sont représentées pour chacun des modes d'ionisation testés. Pour le mode d'ionisation positif, sur les 2500 molécules détectées par les trois sources d'ionisation, seulement 65 sont communes aux trois. De même, dans le mode d'ionisation négatif, sur les 2000 molécules détectées seulement 190 sont communes aux trois sources.

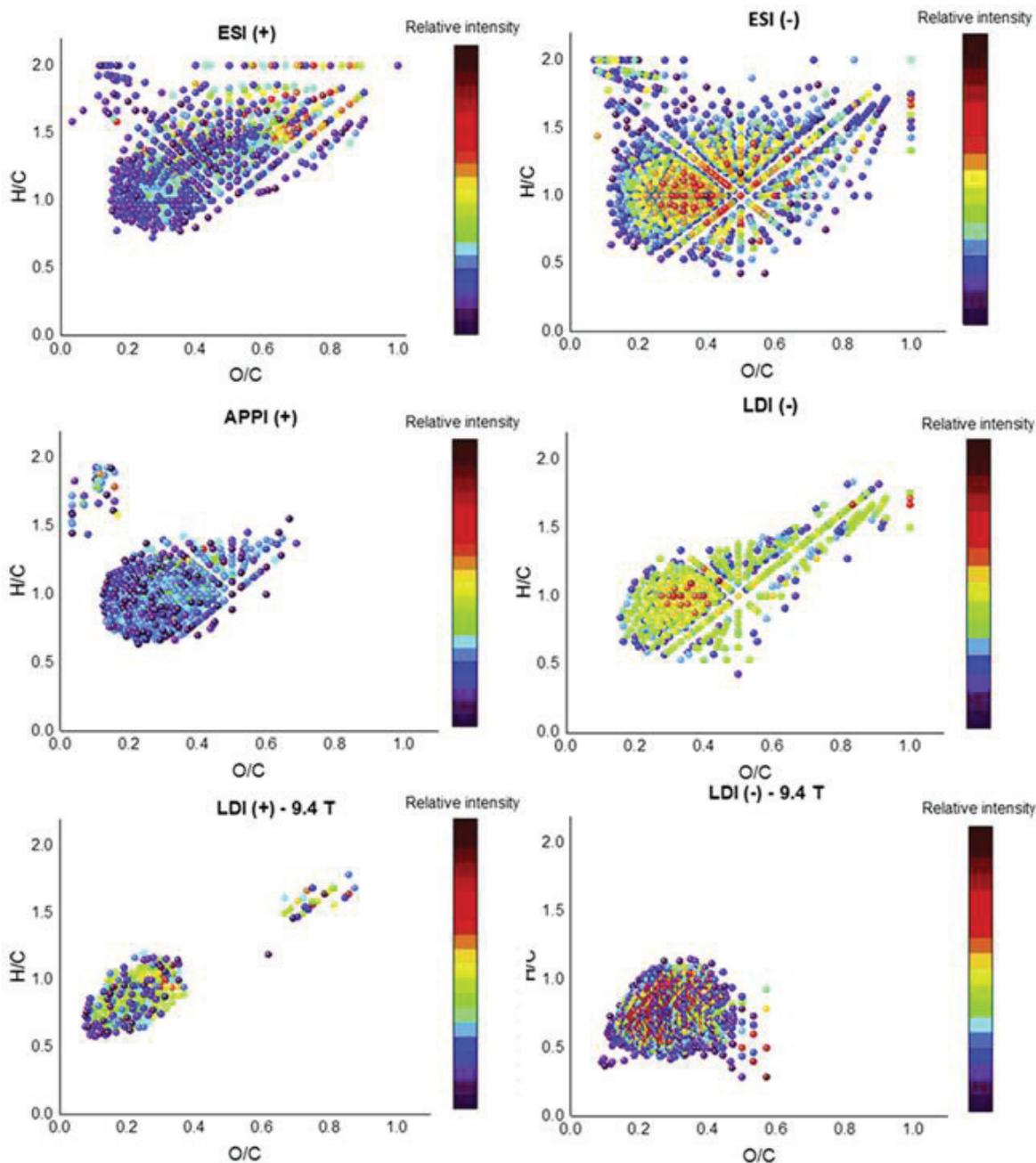


Figure I-7 : Diagramme van Krevelen d'une huile de pyrolyse rapide en FT-ICR/MS avec différents modes d'ionisation : ESI, APPI et LDI en (+) et (-)

Cela met en avant la nécessité de couvrir une large gamme de masse et de polarité afin de caractériser au maximum ces matrices complexes. L'ESI servant à caractériser les molécules de plus hauts poids moléculaires et plus oxygénées (H/C et O/C grands) et l'APPI plutôt adapté aux molécules de plus petites tailles et avec peu d'oxygène (H/C et O/C plus petits). Malgré cela l'ESI regroupe quasiment tous les travaux employant la FT-ICR/MS pour la caractérisation d'huiles de pyrolyse [13–19]. Cette source d'ionisation permet la détection d'un grand nombre de composés puisque certains travaux rapportent plus de 1200 composés avec un seul mode d'ionisation [12]. L'utilisation des diagrammes de van Krevelen ($H/C=f(O/C)$), va également regrouper par familles chimiques les

composés des huiles de pyrolyse comme sur la Figure I-78. Cette représentation met en exergue dans cet exemple la présence des sucres dans la phase aqueuse ainsi que des molécules phénoliques les plus polaires.

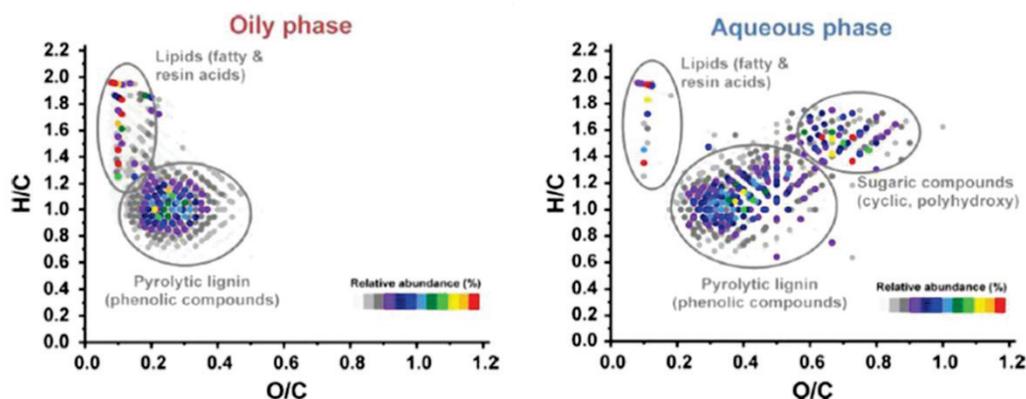


Figure I-8 : Diagrammes de van Krevelen de la phase aqueuse (à droite) et de la phase organique (à gauche) d'une huile de pyrolyse avec les principales régions de chacune des familles chimiques principales [20]

Cependant, aucune donnée structurale n'est directement accessible via cette technique (même si certains appareils permettent de faire de la MS/MS) et les résultats obtenus servent essentiellement de cartographie ou d'empreinte d'un échantillon en fonction de la représentation que l'on utilise. Les plus répandues à travers la littérature sont les distributions en intensité relative en fonction du nombre d'atomes d'oxygène (Figure I-9) et les représentations de Kendrick reliant le nombre d'insaturations (Double Bond Equivalent) et le nombre d'atomes de carbone des différents composés détectés (Figure I-10).

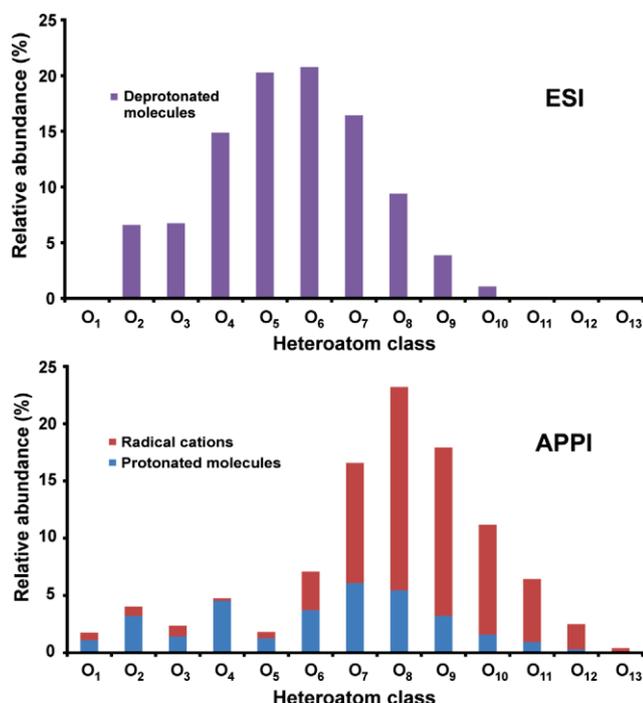


Figure I-9 : Distribution relative en oxygène d'une huile de pyrolyse rapide en FT-ICR/MS (ESI négatif et APPI positif) [10]

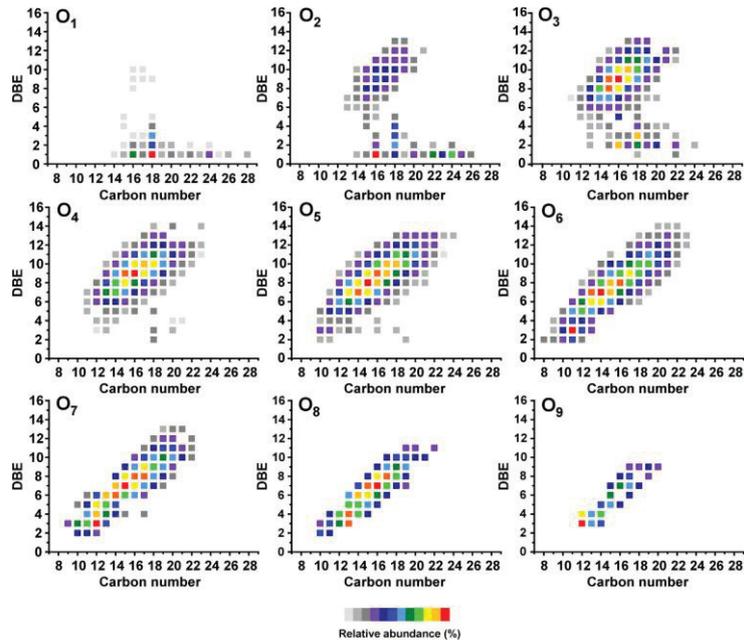


Figure I-10 : Kendrick plot des différentes familles oxygénées d'une huile de pyrolyse rapide en FT-ICR/MS (ESI négatif) [10]

Les familles d'oxygénés possèdent entre 2 et 9 atomes d'oxygène avec une majorité aux alentours de 6 atomes (dépendant de la source de biomasse convertie). Pour le nombre d'atomes de carbone, les distributions vont généralement de 5 à 35 atomes et des espèces azotées entre 1 et 3 atomes d'azote maximum sont aussi détectés systématiquement.

Comme illustré par les exemples, la FT-ICR/MS donne donc une empreinte de l'échantillon. Les différents utilisateurs vont donc s'en servir pour comparer les points communs et les différences entre plusieurs échantillons. Ainsi, il est possible d'illustrer les différences avant et après certains traitements de l'échantillon : hydrotraitement [21], hydrogénation [22], alkynolise [13]. Les auteurs observent dans ces cas l'impact du traitement sur telle ou telle zone des Kendrick plot. La même démarche a aussi souvent été mise en place afin de déterminer les différences issues de l'origine de la biomasse employée pour créer les bio-huiles. Jarvis et al. [23,24], Kekalainen et al.[25] et Abdelnur et al. [26], utilisent cette démarche pour des sources différentes de biomasse. Cole et al. [27] vont eux comparer des biomasses récoltées à des instants différents dans l'année. Enfin, les composés au sein de ces matrices ne sont pas facilement ionisables de par leur fort taux d'oxygène. Afin de faciliter ce processus au sein des sources d'ionisation, il est possible d'employer des dopants tels que l'ammoniac en négatif et l'acide formique en positif afin d'augmenter les échanges de protons et donc le signal obtenu [11].

Dans l'étude menée conjointement par l'université de Eastern Finland et le centre de recherches VTT, l'attribution de certains couples DBE/nombre d'atomes d'oxygène observés en analyse FT-ICR/MS avec une ionisation ESI(-) a été proposée comme résumé dans le Tableau I-2. Ces attributions peuvent être très spécifiques aux huiles étudiées et aux conditions d'analyse FT-ICR/MS employées et ne sont peut-être pas directement applicables à nos résultats mais elles sont néanmoins intéressantes à considérer pour illustrer la répartition des différents types de composés potentiellement présents dans une huile de pyrolyse rapide.

Tableau I-2 : Attribution des familles chimiques en fonction du nombre d'atomes d'oxygène et du DBE

<i>Nombre d'atomes d'oxygène par formule brute identifiée</i>	<i>Degré d'insaturation DBE</i>	<i>Attribution possible</i>
O ₂	DBE compris entre 1 et 4 DBE compris entre 8 et 10	Acides gras Composés acides aromatiques
O ₃	DBE compris entre 4 et 13	Acides gras hydroxy / composés phénoliques
O ₄	DBE supérieur ou égal à 2 DBE compris entre 6 et 13	Acides gras époxy et/ou diacides gras Extractibles phénoliques ou dilignols
O ₆ -O ₁₀	DBE inférieur à 4	Composés non aromatiques de faibles masses moléculaires (carbohydrates anhydres et dérivés)

Même si cette technique à elle seule ne permet pas l'identification précise des molécules composant les bio-huiles, les informations obtenues peuvent par la suite être couplées afin de parvenir à la caractérisation complète. Tessarolo et al. [6,15] ont ainsi pu mettre en relation les informations obtenues à la fois par RMN 2D, GCxGC-ToF/MS et FT-ICR/MS afin de d'attribuer une structure aux composés détectés en FT-ICR/MS.

3.3 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse monodimensionnelle (GC) et bidimensionnelle (GCxGC) sont des techniques largement utilisées dans le domaine pétrolier pour l'analyse et la spéciation des composés volatiles ou semi-volatiles. La Figure I-11 montre un exemple de chromatogramme obtenu et du regroupement en familles chimiques oxygénées dans une huile de pyrolyse rapide de biomasse. Dans ce cas-là les familles chimiques identifiées sont mono ou bi-fonctionnelles. Les auteurs identifient des zones pour les acides, les sucres, les aromatiques, les phénols, les benzenediols et regroupent les aldéhydes, les cétones et les furanes ensemble. Peu d'informations sont données sur les composés polyfonctionnels. De nombreux travaux ont porté sur l'utilisation de ces techniques analytiques couplées avec la spectrométrie de masse pour la caractérisation des huiles de pyrolyse rapide [28–34]. Au travers de ces différentes études, l'identification des molécules est réalisée pour la majorité des cas en employant la base de données NIST. A l'aide de cette base de données, il est possible de comparer les spectres de masse acquis le plus souvent à l'aide d'une source d'ionisation électronique (EI). Ce type d'ionisation permet l'obtention de spectre non dépendant de l'appareillage employé et facilite ainsi l'identification. Grâce à cette méthodologie, plusieurs centaines de composés ont pu être référencées d'un point de vue qualitatif par Stas et al. dans le cadre de leur revue sur l'analyse par GC/MS et/ou GCxGC/MS

d'huiles de pyrolyse rapide de biomasse[28], la liste complète de ces 200 molécules se trouve en annexe 2 de ce chapitre. Parmi elles on retrouve, des composés non aromatiques (alcools, acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, sucres) et des composés aromatiques (furanes, phénols, acides aromatiques, aldéhydes, méthoxyphénols et dérivés). Si cette approche met en lumière la présence de nombreuses molécules oxygénées, ces dernières partagent toutes la caractéristique de posséder une masse moléculaire inférieure à environ 250 g/mol.

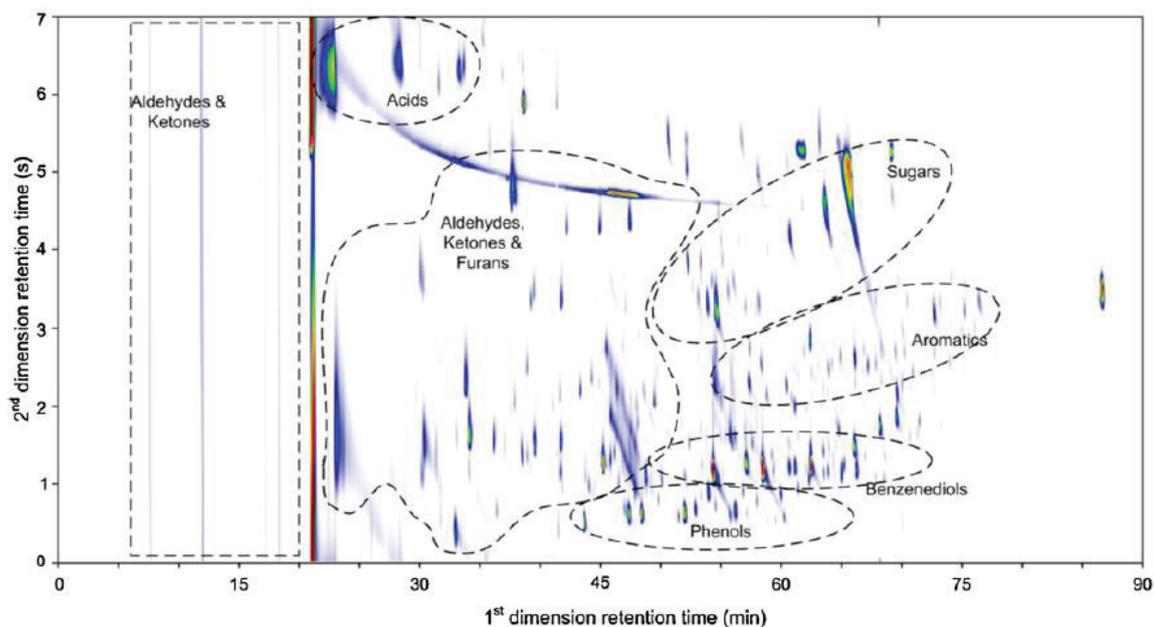


Figure I-11 : Analyse GCxGC/MS d'une huile de pyrolyse rapide BPX-50 (60 m x 0.25 mm ID 0.25 μ m) en première dimension et Rtx-Pona (1 m x 0.25 mm ID 0.5 μ m) en seconde dimension [31].

Plusieurs équipes ont investigué la quantification d'espèces oxygénées en couplant la chromatographie GC ou GCxGC avec un détecteur par ionisation de flamme (FID) [29, 31]. Il est alors nécessaire de prendre en compte les coefficients de réponse de chacun des composés oxygénés pour une quantification rigoureuse, la réponse en FID étant fonction de la structure du soluté. Une partie de ces coefficients a pu être déterminée expérimentalement à l'aide de standard, mais il est impossible de mesurer le coefficient de toutes les molécules par cette approche. De ce fait, un calcul basé sur l'approche du nombre de carbone effectif [35] permet d'estimer le coefficient de réponse d'une molécule. A titre d'exemple, Djokic et al. (Université de Ghent) [36] ont ainsi estimé les coefficients de diverses molécules à l'aide de cette approche connaissant la structure des solutés et en prenant en compte les fonctions chimiques présentes. Afin de valider leurs résultats, ils ont déterminé expérimentalement certains coefficients de réponse à l'aide de standards et ont vérifié que la valeur calculée et celle mesurée étaient en accord (moins de 10 % de variation entre valeurs mesurées et calculées). Sur la vingtaine de composés testés, cette méthodologie semble appropriée. Les auteurs ont alors étendu cette méthodologie pour la quantification de plus de 150 composés, soit 80 % des pics détectés sur leur chromatogramme GCxGC-FID. La même approche a également été employée par Michailof et al. afin de quantifier les composés les plus intenses issus de la pyrolyse d'une cellulose, d'hémicelluloses et de lignine [29]. Dans leur étude ils parviennent donc à quantifier les 10 composés les plus abondants dans chacune des fractions d'une bio-huile. Pour évaluer le potentiel de l'analyse

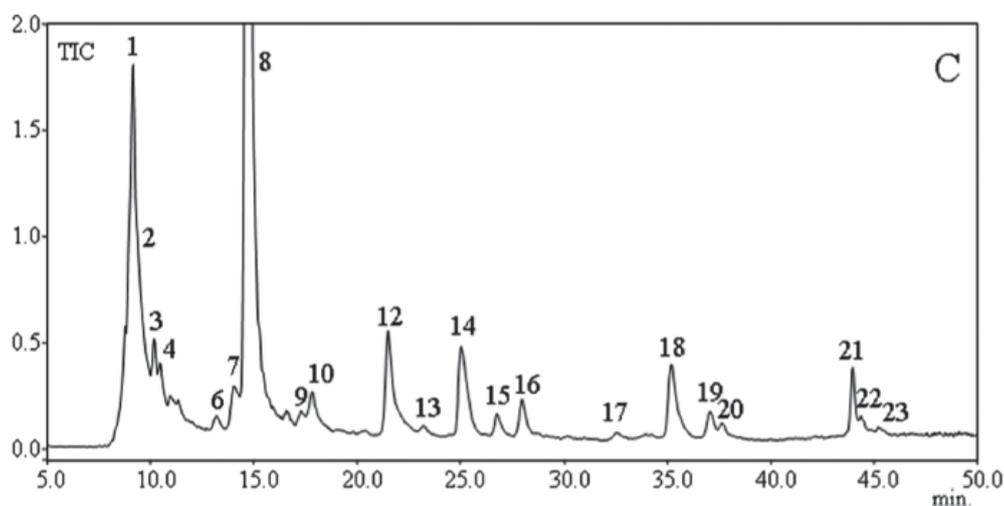
par chromatographie en phase gazeuse, certaines études ont montré qu'environ 40 % d'une huile de pyrolyse rapide de biomasse peuvent être identifiés et quantifiés par GC-FID/MS[37,38].

La GC et plus particulièrement la GCxGC est donc un outil particulièrement performant pour la caractérisation des huiles de pyrolyse rapide. Cette technique permet à la fois l'identification et la quantification des composés les plus volatils présents dans la matrice. Cependant, elle se heurte à plusieurs limitations : le risque de dégradation thermique de molécules thermosensibles (sucres par exemples), les coélutions de solutés, des bases d'identification MS incomplètes au-delà d'un certain nombre d'atomes de carbone ou encore des difficultés à éluer des molécules trop polaires et/ou peu volatiles.

Les bio-huiles peuvent contenir des composés comportant une masse molaire de plusieurs centaines de g/mol (distribution en masses comprise entre 10 et 2000 Da [39]), avec une proportion non négligeable de sucres (entre 20 et 35 % d'après Stas et al. [40]) et de composés polyfonctionnels[40]. Une partie de l'échantillon de bio-huile ne présente donc pas des propriétés en adéquation avec la technique de chromatographie en phase gazeuse par laquelle on obtiendra donc une description détaillée mais partielle de l'échantillon.

3.4 Chromatographie en phase liquide

Moins répandue que les techniques GC ou GCxGC pour l'analyse des huiles de pyrolyse rapide de biomasse, la chromatographie en phase liquide monodimensionnelle (LC) ou bidimensionnelle (LCxLC) ont été employées dans la littérature pour caractériser la phase hydrosoluble d'une huile. La caractérisation des aldéhydes et cétones présent dans une bio-huile a pu être réalisée après dérivation à l'aide de la 2,4-Dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) par exemple[41,42]. Les sucres contenus dans l'huile ont pu être caractérisés après hydrolyse de l'huile et analyse de l'échantillon obtenu en HPLC-RID (Refractive Index Detector). On peut alors quantifier la quantité de glucose issue de la dépolymérisation des sucres par hydrolyse [43]. L'équipe de Dalluge a pu décrire la quantification des principales espèces de sucres et effectuer des bilans en fonction du traitement de la biomasse en amont. Ainsi des sucres tels que le levoglucosane, le glucose, le xylose et le sorbitol ont pu être mis en avant et quantifiés. [44]. D'autres travaux [45] ont privilégié l'emploi de nanoLC pour l'analyse de telles fractions. En effet, cette technique de séparation se caractérise par de petits débits de phase mobile (50 à 500 nL/min). Grâce à cette particularité, l'emploi de source d'ionisation par impact électronique devient possible (maintien du vide et débit adapté à la source). L'emploi de ce type de source s'est montré plus performant que celui de sources à pression atmosphérique pour l'identification moléculaire des composés. Cependant de nombreuses coélutions interviennent encore via cette technique et l'analyse de la matrice complète semble compliquée via cette approche. La Figure I-12 montre un exemple de chromatogramme obtenu à partir de ces échantillons.



N°	1	2	3	4	6	7	8
Composés	Hydroxy méthyl furfural	Benzène diol	Cyclo pentanone	Méthyl cyclo pentanone	Méthyl cyclo pentanone	Benzène diol	Furfural
N°	9	10	12	13	14	15	16
Composés	Méthyl cyclo pentanone	Ethanone	Méthyl furfural	Méthyl benzène diol	Phénol	Diméthoxy phénol	Méthoxy phénol
N°	17	18	19	20	21	22	23
Composés	Ethyl benzène diol	4-Méthyl phénol	2-Méthyl phénol	Méthoxy méthyl phénol	Ethyl phénol	Diméthyl phénol	Ethyl méthoxy phénol

Figure I-12 : Résultats d'une analyse nanoLC/EI-MS d'une fraction aqueuse d'une huile de pyrolyse. Colonne : C₁₈ ; phase mobile : eau/ACN [45].

Comme en GC, l'utilisation de deux dimensions de séparation permet d'augmenter considérablement la capacité de pics. La LC bidimensionnelle peut être employée de deux façons principales. La première en « heart-cutting » où l'on sélectionne une partie du chromatogramme en première dimension pour l'envoyer dans une seconde avec un mécanisme de rétention différent. Cette approche a été investiguée par Hyötyläinen et al. en 2001 afin d'isoler la partie phénolique de l'huile et l'analyser en seconde dimension par la suite. Cette LC-LC en ligne permet de détecter et de quantifier les 10 principaux composés avec un gain en temps et une méthode plus simple. On retrouve dans ces composés : la vanilline, l'acétovanilline, l'eugénol et le dihydroxybenzaldéhyde.

Une seconde approche de la LC bidimensionnelle est la LCxLC (dite « comprehensive »). Ici l'ensemble de la matrice éluée de la première dimension est analysée dans une seconde dimension. Peu de travaux ont investigués cette technique analytique à notre connaissance. Deux études peuvent être citées[45,46]. Dans chacun des cas, la configuration retenue est l'utilisation de deux colonnes de

phase inverse (RPLCxRPLC). Des chromatogrammes comme celui présenté en Figure I-13 peuvent être obtenus. Ils illustrent l'occupation de l'espace possible à l'aide d'une méthode optimisée. On remarque que l'ensemble des points n'occupe pas l'espace entier, cela est dû aux mécanismes de rétention qui ne sont pas complètement orthogonaux. Un des critères pour qualifier une séparation peut être l'occupation (γ) de cet espace chromatographique. Plus il sera grand et plus la capacité de pics et donc la possibilité de séparer des composés sera théoriquement grande. Le Masle et al. [46] se sont focalisés sur le développement d'une méthode RPLCxRPLC permettant potentiellement la détection de plus de 2000 composés. L'emploi de détection UV n'a pas permis l'identification de composé mais prouve indéniablement le potentiel de cette technique pour la caractérisation de bio-huile. Tomasini et al. [45] en employant un détecteur MS après la séparation en RPLCxRPLC sont parvenus à identifier 26 composés comme des cétones, furanes, alcools et en majorité des phénols (12 composés).

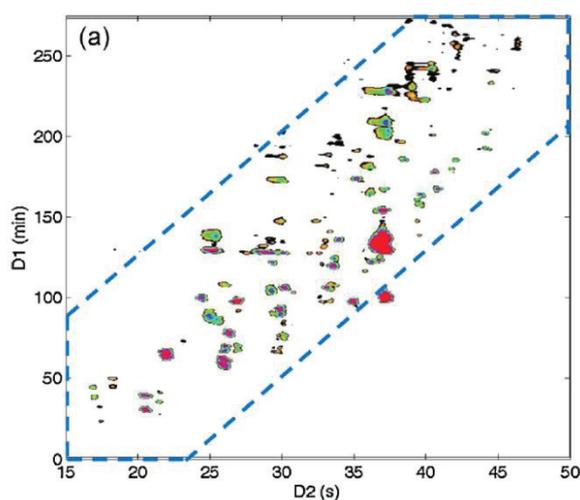


Figure I-13 : Chromatogramme RPLCxRPLC-UV d'une phase aqueuse d'une huile de pyrolyse rapide [46]

D'autres travaux plus récents se sont concentrés sur le couplage entre RPLC et SFC (Supercritical Fluid Chromatography) pour l'analyse de la fraction aqueuse d'une huile [47]. Cette configuration apporte une meilleure orthogonalité entre les deux dimensions en comparaison au montage RPLCxRPLC (l'occupation de l'espace chromatographique $\gamma = 1$ au lieu de $\gamma = 0.59$ pour la RPLCxRPLC dans le cas étudié). Cependant, l'incompatibilité des deux dimensions en termes de nature de phase mobile conduit à des effets à l'injection non négligeables causant la présence de pics très déformés. La capacité de pics résultante est donc légèrement meilleure en RPLCxSFC qu'en RPLCxRPLC (620 au lieu de 560) mais le rapport signal sur bruit est largement supérieur (10 fois) en RPLCxRPLC dû à ces effets à l'injection et ces pics déformés. Les méthodes de chromatographie en phase liquide LC bidimensionnelle recèlent un grand intérêt pour la séparation d'échantillons complexes avec des capacités de pics théoriques pouvant atteindre plusieurs milliers [48] mais cette technique n'est aujourd'hui pas aboutie pour la caractérisation d'huile de pyrolyse rapide.

4 Conclusions

Les huiles de pyrolyse rapide issues de la transformation de la biomasse lignocellulosique correspondent à des matrices complexes contenant un grand nombre de composés oxygénés. La caractérisation de ces matrices est essentielle pour valoriser au mieux ces produits. Plusieurs techniques analytiques ont donc déjà été investiguées afin d'identifier un maximum de composés. Ainsi, la spectroscopie RMN 1D et 2D, la spectrométrie de masse haute résolution mais aussi les méthodes séparatives (LC, GC) souvent en couplage avec la spectrométrie de masse ont toutes apporté une avancée significative dans la caractérisation de ces huiles et ce de manière complémentaire. La spectroscopie RMN offre un fort potentiel dans la description et la quantification des fonctions chimiques présentes. Elle restera limitée en présence de molécules polyfonctionnelles et un fractionnement de la matrice complexe serait souhaitable en amont pour profiter pleinement des atouts de cette technique. La spectrométrie de masse haute résolution permet quant à elle d'obtenir une description exhaustive des composés présents sous forme de cartographie de formules brutes déterminées de manière univoque grâce à une précision en masse de l'ordre du ppm. Enfin, la chromatographie en phase gazeuse mono et bidimensionnelle, permet d'atteindre une identification moléculaire. Cependant, celle-ci reste limitée à une fraction de l'échantillon (environ 40 % poids sur base humide), les composés non volatils, polaires et/ou thermosensibles n'ayant pas des propriétés compatibles avec une séparation par GC. La chromatographie en phase liquide bidimensionnelle apparaît comme étant plus adaptée à cette fraction d'échantillon encore partiellement décrite, cependant elle reste aujourd'hui encore peu communément employée.

Compte-tenu du niveau de complexité de ces matrices, une approche multi-technique semble nécessaire. Dans l'espoir d'approcher une identification moléculaire de l'ensemble des composés présents, le couplage d'une méthode séparative avec un spectromètre de masse haute résolution apparaît judicieux. La chromatographie en phase supercritique est une méthode séparative qui n'a jamais encore été investiguée pour de tels produits. De par la nature des phases mobiles et stationnaires utilisées avec cette technique, il paraît envisageable de combiner les avantages des chromatographies en phase gazeuse et en phase liquide. Notamment avec des efficacités de séparation importantes et une parfaite compatibilité avec les produits non volatils et thermosensibles. Ainsi, la chromatographie en phase supercritique semble être une approche intéressante à évaluer pour la caractérisation des huiles de pyrolyse rapide et notamment en vue de répondre à nos principaux verrous qui reste d'améliorer notre connaissance de la partie non volatile de l'huile.

La suite de ce chapitre présente donc la technique séparative SFC, son principe, sa mise en œuvre, ainsi que les types de détection envisageables en réalisant un focus particulier sur le couplage avec la spectrométrie de masse.

La chromatographie Supercritique (SFC)

Bien que l'emploi d'un fluide supercritique pour réaliser une analyse chromatographique ne soit pas une technique récente (première publication datant de 1962 [49]), plusieurs évolutions des appareillages ont redonné un véritable intérêt pour l'utilisation de la SFC. Cette dernière utilise des colonnes de séparation de type colonne remplies et un gradient de co-solvant associé au CO₂ pour l'élution des composés. Pour ce type de SFC, l'ajout d'un régulateur actif de pression en sortie de colonne, le développement de pompes calorifugées et la maîtrise totale de l'introduction de l'échantillon dans le circuit sous pression ont permis d'augmenter la robustesse et la fiabilité des analyses.

Désormais, il est possible d'exploiter au maximum les propriétés de ces phases mobiles spécifiques et de coupler ceci au large éventail de phases stationnaires utilisées en LC. L'élution d'une grande gamme de composés est possible sans risquer de les dégrader thermiquement.

Bien comprendre les spécificités des phases mobiles et stationnaires employées en SFC afin de cerner au mieux l'intérêt d'une telle technique pour la caractérisation des huiles de pyrolyse rapide est donc nécessaire.

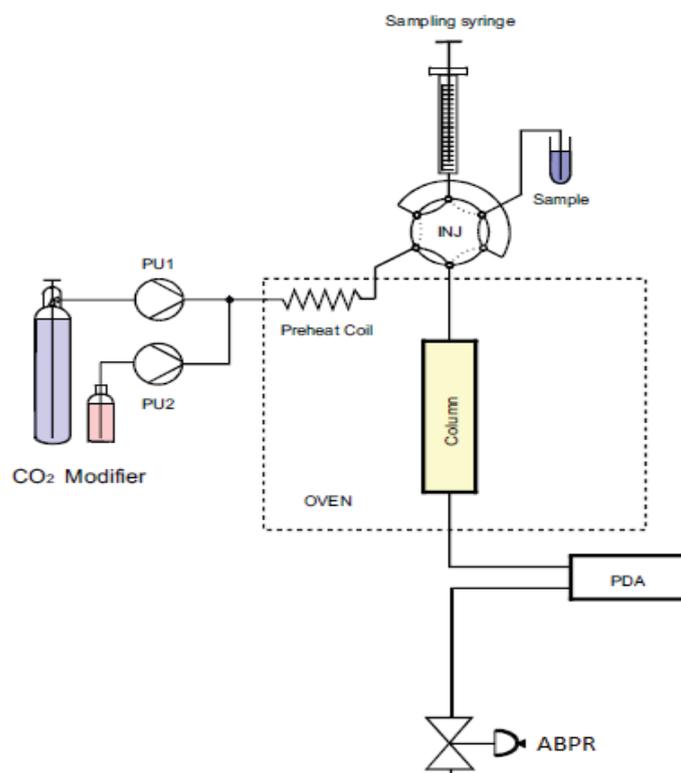


Figure I-14 : Schéma d'un appareil SFC « type LC » [49]

1 Les phases mobiles utilisées en SFC

Après plusieurs essais employant une large variété de fluides, le choix du dioxyde de carbone (CO_2) est apparu comme unanime. En effet, ce dernier regroupe plusieurs avantages : fluide peu coûteux, non inflammable, facilement disponible en qualité supérieure, inerte et présentant une faible absorbance en UV. A cela s'ajoute des conditions critiques facilement maintenues (71 bars et 31 °C) et surtout un large panel de solvants organiques miscibles (261 substances recensées par A.W. Francis [49]).

La densité d'un fluide supercritique varie avec la pression et la température. Pour le CO_2 pur, il varie de 0.2 à 1.1 g/mL, c'est-à-dire entre la densité d'un gaz et celle d'un liquide [50].

Pendant, le CO_2 seul reste limité pour la solubilisation de tous les analytes. C'est pourquoi actuellement, la grande majorité des analyses SFC emploient une phase mobile composée de CO_2 et d'un co-solvant organique pour augmenter cette solubilité et éviter des phénomènes de précipitation lors de l'injection des échantillons. L'augmentation du taux de co-solvant va donc induire une modification du pouvoir solvant de la phase mobile au cours du temps. D'autre part, ces co-solvants vont aussi permettre de réduire l'élargissement des pics en réduisant les interactions non désirées avec les phases stationnaires.

Typiquement, la phase mobile d'une méthode SFC pour l'analyse d'un échantillon constitué de composés de polarité très variable correspondra à un mélange de CO_2 et de co-solvant pouvant varier entre 5 et 50 % au cours de l'analyse [51]. En modifiant ainsi la composition de la phase mobile, on modifie également les valeurs critiques de cette phase mobile. La Figure I-15 montre comment évoluent ces valeurs lorsqu'on augmente la quantité de co-solvant, dans ce cas le méthanol.

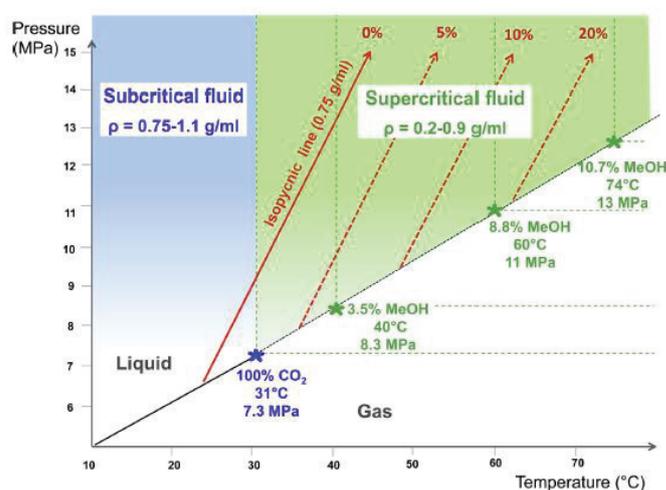


Figure I-15 : Diagramme de phases pour CO_2 pur (en bleu) et avec ajout de MeOH (en vert) [51]

Plus le taux de co-solvant augmente et plus la température critique augmente. La pression critique quant à elle, va passer par un maximum avec l'augmentation de co-solvant (par exemple pour le MeOH aux alentours de 40%) avant de diminuer de nouveau [52].

Les conditions les plus couramment observées dans la littérature traitant de SFC, se situent au-delà de la pression critique mais en dessous de la température critique (30°C et 150 bars). Cette zone, délimitée en bleu sur la Figure I-15, correspond à un état subcritique et non supercritique de la phase mobile. Les propriétés de viscosité et de diffusion restent continues entre ces deux états et les

changements de densité sont moindres dans l'état subcritique [50,53]. Le fait d'être beaucoup moins sensible aux petites variations de conditions opératoires (température, pression) explique pourquoi cet état est à privilégier.

Bien que le CO₂ permette l'utilisation de différents co-solvants, la majorité des travaux publiés emploient un alcool (méthanol, éthanol et isopropanol) (Cf. Figure I-16) offrant la possibilité d'interagir avec les groupes silanols de la phase stationnaire et de réduire ainsi l'élargissement de pics dû à ces derniers [54,55].

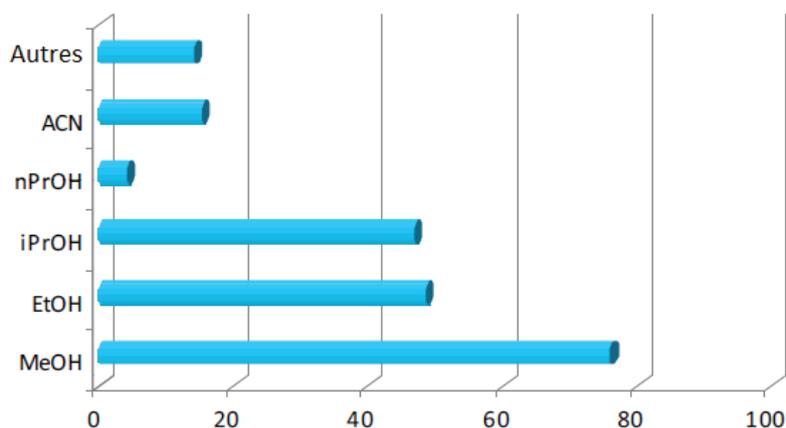


Figure I-16 : Proportion d'articles de recherche citant l'utilisation d'un co-solvant (réalisé en 2014) [55].

2 Les phases stationnaires utilisées en SFC

Le caractère non polaire du CO₂ a souvent conduit les utilisateurs à employer des phases stationnaires polaires, ce qui pouvait s'approcher de la chromatographie en phase liquide à polarité de phase normale. Cependant, l'ajout d'un co-solvant organique dans la phase mobile permet également l'utilisation de colonnes habituellement employées en chromatographie en phase liquide à polarité de phase inversée.

Ces différentes possibilités ont été investiguées dans divers travaux de la littérature [56,57]. L'ajout de co-solvant dans le CO₂ compressé permet donc l'unification des deux domaines distincts en chromatographie liquide offrant ainsi une large gamme d'applications possibles (Tableau I-3).