



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

**Mention : Génie des Procédés, des Produits et des Molécules**

par

**David Hentges**

---

CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS PAR PYROLYSE FLASH  
COUPLÉE A LA GC/MS : APPLICATION À L'ETUDE DE LA VARIABILITÉ NATURELLE ET  
AUX MODIFICATIONS RÉSULTANT DE DIFFÉRENTS TRAITEMENTS

---

**Soutenue le 08/12/2022 devant le jury d'évaluation**

Membres du jury :

<b>Président du jury</b>	Mr Bernard Kurek	DR, INRAE, Reims
<b>Rapporteurs :</b>	Mme Sophie Duquesne Mr Bertrand Charrier	Pr, Université de Lille 1, UMET, Lille Pr, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau
<b>Examineurs :</b>	Mme Marie-Christine Averlant-Petit	CR CNRS, LCPM, Nancy
<b>Directeurs de thèse :</b>	Mr Stéphane Dumarçay Mr Philippe Gérardin	Pr, Université de Lorraine, LERMAB, Nancy Pr, Université de Lorraine, LERMAB, Nancy

## Remerciements

Ce travail est le fruit de 3 ans de travaux. Je compte bien sûr remercier tout premièrement mon directeur de thèse, le Pr. Stéphane Dumarçay qui a permis le déroulement de ma thèse dans des conditions plus que favorables. Je souhaite le remercier pour son aide, son investissement et surtout, la patience à mon égard qu'il a pu fournir pour me faire progresser dans mes travaux pendant ces 3 années.

Je voudrais ensuite remercier le Pr. Philippe Gérardin qui, dans sa fonction de co-directeur de thèse, a su me motiver, me porter conseil et m'accompagner tout au long de cette thèse.

Un remerciement spécial va à Firmin Obounou Akong avec qui j'ai pu converser souvent et qui m'a fourni une aide très précieuse pour avancer dans mon travail. Merci pour avoir partagé tes expériences durant ces 3 longues années.

Je tiens à remercier tous les collègues doctorants avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et discuter au long de ces 3 années, à commencer par Clément, ainsi que d'Adrien et Pauline, avec qui j'ai passé pleins de moments agréables.

Je remercie également Jeremie, Prabu, Resa, Mahdi, Christ, Walter, Fleury, Georges, Clémentine, Roberta.

Je remercie pour leur aide et pour leur bonne humeur l'équipe du laboratoire : Karine, Nicolas, Manu, Corinne, Béatrice, Laurent.

Un gros merci à tous les stagiaires, notamment Pierre, Nicolas, Abir, Pap, Laura, Vincent, Bouba qui sont passés à travers le laboratoire durant ces 3 ans et avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et discuter ensemble.

A ma famille, mes parents Catherine et Romain, mon frère Laurent et ma sœur Carole pour leur soutien inconditionnel et leur présence importante tout au long de ces 3 années et notamment à travers la période de confinement due au Covid.

Finalement je remercie le Pr Bertrand Charrier ainsi que la Pr. Sophie Duquesne pour avoir accepté d'évaluer mon manuscrit. Je remercie Mme Marie-Christine Averlant-Petit et Mr Bernard Kurek d'avoir pris le temps dans leurs horaires chargés pour faire partie de mon jury de thèse.

## Table des matières

Introduction générale .....	6
1. État de l'art.....	8
1.1. Le bois.....	8
1.1.1. Structure chimique du bois .....	9
1.1.2. Lignine .....	12
1.1.3. Cellulose .....	17
1.1.4. Hémicelluloses.....	19
1.1.5. Précisions sur les liaisons entre Lignine et Carbohydrates .....	21
1.2. Pyrolyse.....	23
1.2.1. Types de pyrolyse .....	25
1.2.2. Produits de pyrolyse.....	26
1.2.2.1. Lignine .....	26
1.2.2.2. Cellulose.....	29
1.2.2.3. Hémicelluloses .....	33
1.3. Modifications du bois .....	37
1.3.1. Estérification .....	38
1.3.2. Furfurylation .....	40
1.3.3. Traitement thermique.....	44
1.3.4. Traitement fongique.....	46
2. Matériel et méthodes.....	49
2.1. Échantillons utilisés .....	49
2.1.1. Échantillons Extraforest.....	49
2.2. Préparation des échantillons.....	49
2.3. Chimie humide.....	50
2.3.1. Lignine de Klason.....	50
2.3.2. Holocellulose .....	50
2.3.3. $\alpha$ -Cellulose .....	50
2.4. Modification du bois .....	51
2.4.1. Acylation par anhydrides linéaires.....	51
2.4.2. Polymérisation du PFA .....	51
2.4.3. Gain de masse .....	53
2.4.4. Traitement thermique.....	53
2.4.5. Traitement fongique.....	53
2.5. Analyse FTIR.....	54
2.6. Mis au point des conditions expérimentales .....	54

2.6.1.	Pyrolyse analytique .....	54
2.6.1.1.	Exploitation des résultats .....	56
2.6.2.	Analyse statistique des données .....	56
2.6.2.1.	ANOVA .....	56
2.6.2.2.	Analyse en composante principale.....	56
3.	Pylignine .....	58
3.1.	Introduction.....	58
3.2.	Résultats .....	58
3.2.1.	Résineux.....	58
3.2.1.1.	Chimie humide.....	60
3.2.1.2.	Comparaison entre lignine de Klason et Pylignine des résineux .....	66
3.2.1.3.	Bois de branches .....	68
3.2.1.4.	Ratio H/G .....	70
3.2.1.5.	Analyse en composante principale des résineux .....	71
3.2.1.5.1.	Différences entre espèces .....	71
3.2.1.5.2.	Différences entre tissus .....	73
3.2.1.5.3.	Différence intra-spécifique.....	76
3.2.2.	Feuillus.....	78
3.2.2.1.	Comparaison lignine de Klason et Pylignine des feuillus.....	81
3.2.2.2.	Test statistique sur la variabilité naturelle.....	82
3.2.2.3.	Comparaison ratios H/G et S/G.....	83
3.2.2.4.	Analyse en composante principale des feuillus.....	84
3.3.	Conclusion .....	87
4.	Acylation.....	89
4.1.	Introduction.....	89
4.2.	Résultats .....	89
4.2.1.	Analyse FTIR.....	89
4.2.2.	Pyrolyse analytique .....	90
4.2.2.1.	Unités <i>p</i> -hydroxyphényles .....	93
4.2.2.2.	Unités guaïacyles .....	95
4.2.2.3.	Unités syringyles.....	100
4.2.2.4.	Holocellulose .....	101
4.2.3.	Corrélation avec le gain de masse.....	102
4.3.	Conclusion .....	105
5.	Furfurylation .....	106
5.1.	Introduction.....	106
5.2.	Résultats .....	106

5.2.1.	Analyse du PFA seul.....	106
5.2.1.1.	Détermination de nouvelles structures .....	109
5.2.1.2.	Composés formés sans présence de catalyseurs.....	112
5.2.2.	Utilisation de modèles.....	115
5.2.2.1.	Alcool coniférylique .....	115
5.2.2.2.	Syringaldéhyde.....	119
5.3.	Conclusion .....	121
6.	Traitement thermique.....	122
6.1.	Introduction.....	122
6.2.	Résultats.....	122
6.2.1.	Produits de pyrolyse.....	122
6.2.2.	Pin sylvestre .....	125
6.2.3.	Hêtre.....	128
6.2.4.	Comparaison du pin et du hêtre .....	132
6.3.	Conclusions et perspectives .....	133
7.	Traitement fongique.....	134
7.1.	Introduction.....	134
7.2.	Résultats.....	134
7.2.1.	Produits de pyrolyse.....	134
7.2.2.	Dégradation fongique du pin sylvestre .....	134
7.2.3.	Dégradation fongique du pin traité thermiquement .....	138
7.2.4.	Dégradation fongique du hêtre.....	142
7.2.5.	Dégradation fongique du hêtre dégrade thermiquement .....	146
7.2.6.	Dégradation du pin sylvestre par différentes espèces fongiques.....	149
7.2.7.	Dégradation du hêtre par différentes espèces fongiques .....	151
7.2.8.	Pyrolyse des champignons .....	153
7.3.	Conclusion .....	155
8.	Conclusion générale et perspectives .....	156
9.	Bibliographie.....	158
10.	Annexes.....	172

## Liste des abréviations

- Py-GC/MS – Pyrolyse couplée à une chromatographie en phase gazeuse et un spectromètre de masse.
- TR – Temps de rétention
- FA – Alcool furfurylique
- PFA – Alcool polyfurfurylique
- PP – *Poria Placenta*
- TV – *Trametes Versicolor*
- PO – *Pleurotus ostreatus*
- PS – *Pycnoporus sanguineus*
- CP – *Coniophora puteana*
- GT – *Gloeophyllum trabeum*
- S0 – Éprouvette contrôle de la dégradation fongique
- S2 – Éprouvettes dégradées pendant 2 semaines par le champignon
- S4 – Éprouvettes dégradées pendant 4 semaines par le champignon
- S6 – Éprouvettes dégradées pendant 6 semaines par le champignon
- S8 – Éprouvettes dégradées pendant 8 semaines par le champignon
- S10 – Éprouvettes dégradées pendant 10 semaines par le champignon
- S12 – Éprouvettes dégradées pendant 12 semaines par le champignon
- 1h30 & S12 – Traitement thermique pendant 1h30 suivi d'une dégradation fongique pendant 12 semaines
- 3h & S12 – Traitement thermique pendant 3h suivi d'une dégradation fongique pendant 12 semaines
- 12h & S12 – Traitement thermique pendant 12h suivi d'une dégradation fongique pendant 12 semaines
- 24h & S12 – Traitement thermique pendant 24h suivi d'une dégradation fongique pendant 12 semaines
- 36h & S12 – Traitement thermique pendant 36h suivi d'une dégradation fongique pendant 12 semaines
- 54h & S12 – Traitement thermique pendant 54h suivi d'une dégradation fongique pendant 12 semaines
- 72h & S12 – Traitement thermique pendant 72h suivi d'une dégradation fongique pendant 12 semaines

## Introduction générale

Le bois est aujourd'hui un matériau renouvelable incontournable qui possède une panoplie d'applications, allant d'un simple matériau de construction et de chauffage, jusqu'à une source d'un grand nombre de molécules à haute valeur ajoutée issues des extractibles voire de la transformation des polymères à l'aide de la bioraffinerie et notamment de la pyrolyse industrielle (Cao et al., 2018; Collard and Blin, 2014). Cependant, ce matériau présente certains défauts qu'il convient de corriger afin d'optimiser et de développer son utilisation. Parmi ceux-ci, la sensibilité aux variations d'humidité engendrant de l'instabilité dimensionnelle ainsi qu'aux agressions biotiques, nécessite des traitements adaptés.

Afin d'améliorer les propriétés du bois, de nombreuses méthodes ont donc été développées pour le rendre plus hydrophobe, flexible, voire thermoplastique ou généralement plus durable (Abe et al., 2020; Borah and Kim, 2016; Gérardin, 2017; Hill et al., 2021; Mantanis, 2017).

Hormis le très important domaine des finitions, les techniques de modifications industrielles les plus employées de nos jours sont le traitement thermique, l'acétylation du bois, la furfurylation du bois et d'autres encore. Les travaux de recherche autour de ces méthodes ainsi que d'autres plus innovantes croient d'année en année avec des nouvelles techniques voyant le jour constamment pour pousser les limites des possibilités liées au bois, étant donnée son abondance, le défi climatique actuel et les contraintes d'un développement durable enfin populaire.

La caractérisation des modifications engendrées par ces traitements et la compréhension de la réactivité des macromolécules constituant le bois est un aspect important de ces recherches.

Obtenir une image la plus précise possible du matériau de base, avant modification, est également de la plus haute importance et particulièrement quand il est tenu compte de la variabilité naturelle du bois.

La pyrolyse est une technique analytique qui permet de rompre sous atmosphère inerte les liaisons chimiques des polymères pour produire des monomères de faible masse moléculaire qui peuvent être plus facilement analysés. La force de ces liaisons dicte la quantité d'énergie qu'il faut investir pour les rompre et ceci conduit à des produits différents qui dépendent de la température, du temps et de la vitesse de chauffage, ainsi que d'autres facteurs secondaires. Cette décomposition maîtrisée en différents composés est réputée comme étant reproductible et également comme pouvant permettre de « remonter » à la structure originale. Le bois est donc un objet de choix pour l'analyse par la Py-GC/MS car il se compose de trois macromolécules étroitement liées et imbriquées entre elles et dont l'étude par diverses techniques n'a jamais réussi à parfaitement élucider sa structure. La technique intégrée de Py-GC/MS devrait permettre de surcroît, de mettre en évidence les modifications survenant à ces constituants du bois soumis à différents traitements, voire, dans le cas des composites bois-polymère, à étudier les liaisons susceptibles de se former entre cellulose, hémicelluloses, lignine et un quatrième polymère.

De nombreuses techniques de modifications sont étudiées au LERMAB et dans notre équipe comme le traitement thermique (Candelier et al., 2013a), la furfurylation (Gérardin, 2017; Sejati et al., 2017) pour hydrophober le bois et le stabiliser dimensionnellement. La dégradation par des champignons (Bopenga et al., 2020) est également très étudiée puisqu'étant très liée au caractère de durabilité. Des thématiques plus récentes telles que la thermoplasticité du bois sont vues avec un fort potentiel d'avenir et donc investiguées également.

Dans ce cadre, le travail réalisé au cours de cette thèse commence par l'étude de la variabilité intra- et interspécifique des biopolymères du bois à l'aide de la pyrolyse analytique. Cette variabilité s'applique à de nombreux facteurs qui peuvent être évalués tels que les différents tissus composant le bois, tels que bois juvénile, bois parfait, aubier, bois de nœuds, écorce, branches voire racines. De plus, les différences structurelles entre angiospermes et gymnospermes rajoutent un niveau de complexité supplémentaire à l'analyse.

Peu de données sont connues à ce sujet et comprendre ces variations naturelles, surtout à très petite échelle, pourrait apporter des informations utiles dans de futurs travaux de valorisation ou d'études structurales des arbres (Lourenço et al., 2016; Lourenço and Pereira, 2016; Sykes et al., 2008). L'application en Py-GC/MS peut servir de moyen rapide pour analyser ces données et arriver rapidement à une conclusion.

Ensuite, sont étudiés des bois modifiés par différentes méthodes chimiques. Ceci inclut premièrement une modification chimique en utilisant des anhydrides linéaires à courte chaîne pour acyler le bois afin d'essayer d'identifier les sites qui sont modifiés et d'expliquer leur influence sur la structure et réactivité générale du bois.

Deuxièmement, le bois imprégné par de l'alcool furfurylique est analysé après polymérisation thermique, afin d'étudier les liaisons chimiques formées dans le PFA ainsi que des potentielles nouvelles structures entre les macromolécules du bois et du polymère.

Troisièmement, les bois de feuillus et de résineux sont étudiés à la suite d'un traitement thermique pour comprendre les altérations structurelles engendrées ainsi que corrélérer des facteurs de dégradation en pyrolyse avec la perte de masse, une application potentielle en étant le contrôle qualité des bois traités thermiquement.

Enfin, dans une démarche similaire, la dégradation du bois par des champignons de pourriture a été étudiée. Une comparaison est notamment effectuée entre les différentes stratégies de plusieurs pourritures blanches et brunes.

La plupart des travaux existants sur ces bois modifiés concernent leur évaluation physique, nécessitant des tests de flexion, de dureté, résistance aux attaques fongiques, d'hydrophobicité etc... pour évaluer leurs performances afin de les utiliser dans des domaines tels que la construction (Rowell, 2021; Sejati et al., 2017; Yona et al., 2021). L'aspect chimique a été étudié à l'aide de méthodes bien répandues tels que la RMN, l'IRTF, la spectroscopie RAMAN et de la chimie humide. L'utilisation de la pyrolyse analytique a joui d'un certain succès pour l'étude du bois mais n'a que rarement été employée pour comprendre le bois modifié.

Les résultats obtenus en spectrométrie de masse apportent des informations supplémentaires par rapport aux autres méthodes et permettent une analyse précise des monomères formés, afin de montrer, en général, des sites de modification précis, révélant ainsi une possible régiosélectivité des réactions.

Bien évidemment, toutes les modifications possibles n'ont pu être étudiés mais d'autres travaux effectués au long de cette thèse qui n'ont pas pu être traités dans ce document sont brièvement discutés dans les perspectives

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse est d'évaluer la Py-GC/MS comme méthode de choix pour étudier les variations naturelles des macromolécules du bois ainsi que leur modification chimique, afin de compléter les informations obtenues à l'aide d'autres méthodes et également de développer une méthode haut-débit utilisable pour la plupart des thématiques de l'équipe dans la caractérisation structurale du matériau.

# 1. État de l'art

## 1.1. Le bois

Le bois est un matériau polyvalent qui est obtenu à partir des arbres. Les arbres sont des plantes ligneuses terrestres qui possèdent un tronc sur lequel s'insèrent des branches et sur lesquelles se trouvent des feuilles capables d'effectuer de la photosynthèse, afin de permettre la croissance de l'arbre et donc du bois. Le bois est donc trouvé dans le tronc de l'arbre ainsi que dans ses branches et racines. Comparé à d'autres matériaux qui sont homogènes tels que le verre, des métaux, des textiles et bien d'autres qui ont des propriétés isotropes, le bois est anisotrope, c'est-à-dire que ses propriétés mécaniques et physiques dépendent de l'orientation où il est observé. On reconnaît la direction longitudinale (L), radiale (R) et tangentielle (T) (Figure 1). Le bois de tronc peut alors être observé selon trois plans : le plan transversal, radial et tangentiel.

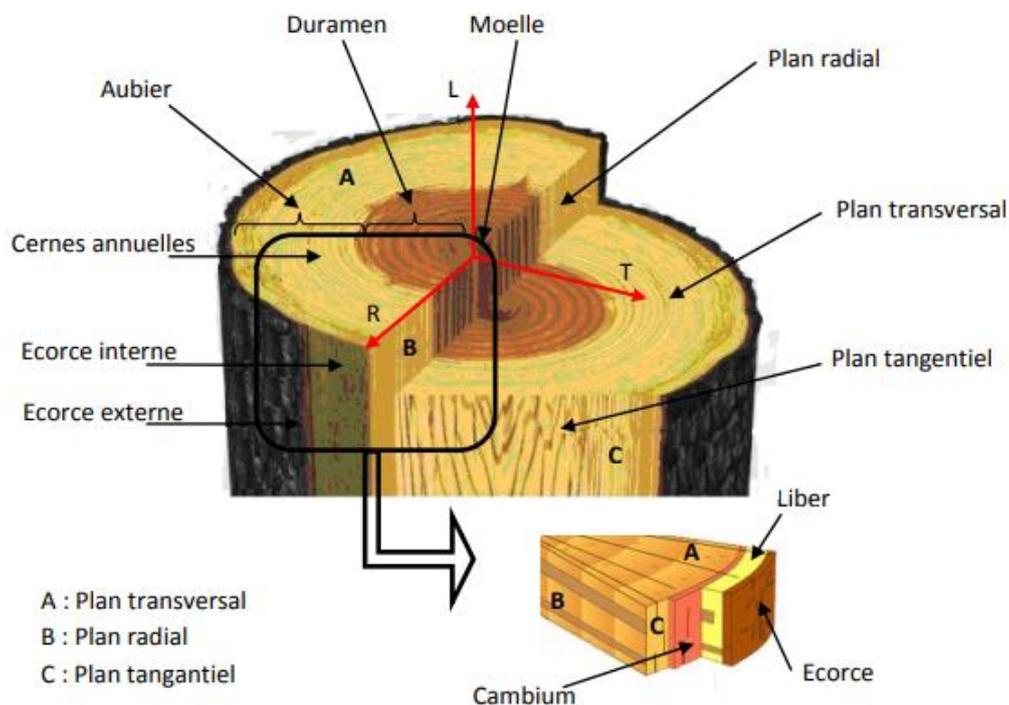


Figure 1 : Structure générale du tronc et les différentes directions (Candelier, 2018)

Le matériau bois se différencie aussi par les différentes structures et tissus qui le composent. Au centre du tronc se trouve la moelle dont le tissu, issu de xylème primaire, est mou et flexible. Le bois est généré par le cambium, qui est une couche de cellules vivantes et qui forme du xylème vers l'intérieur du tronc et du phloème vers l'extérieur. Le xylème est constitué de deux parties distinctes, l'aubier et le duramen. L'aubier est le xylème nouvellement formé par le cambium et a pour rôle de transporter la sève brute composée d'eau et de sels minéraux à partir des racines vers les feuilles de l'arbre. Le duramen est la partie du xylème qui est essentiellement du bois « mort ». Il est important de différencier entre duramen et bois parfait selon les essences : le bois parfait est défini comme la région interne du bois correspondant aux couches les plus anciennement formées et ne comportant plus de cellules vivantes tandis que le duramen est du bois parfait pour les essences où la coloration est plus marquée et où il diffère des parties externes (aubier) par ses propriétés et sa durabilité, la différence étant plus ou moins accusée suivant les essences (Trouy, 2015). Le chêne peut nécessiter jusqu'à vingt ans avant de voir les premiers cernes se duraminiser, tandis que le châtaignier se transforme dès 3-4 ans.

Le hêtre et le sapin n'observent pas le phénomène de duraminisation et on a uniquement la présence de bois parfait non-duraminisé. Le phloème, aussi appelé liber, a pour rôle de transporter la sève élaborée des feuilles vers les racines.

Au-delà du phloème se trouve le phellogène, une assise génératrice subéro-phellodermique qui génère du phelloderme vers l'intérieur du bois et du suber vers l'extérieur. Le phelloderme est aussi appelé écorce interne et le suber écorce externe. Ces derniers ont pour rôle le stockage de réserves d'énergie et de protection de l'arbre.

Outre les tissus principaux, on trouve des tissus qui sont générés à différentes étapes de croissance ou en réponse à un stress externe. Le bois juvénile est formé par le cambium juvénile autour de la moelle du tronc et de branches pendant les 10 à 15 premières années. Celui-ci a un module de rupture plus faible mais possède une certaine élasticité, qui lui permet de mieux résister à la force du vent.

Le bois de réaction est anatomiquement et chimiquement similaire au bois juvénile mais est formé pour redresser un tronc en position normale ou dans les branches pour les maintenir en position latérale. Le bois de réaction se forme sur la face inférieure des branches ou tiges pour les gymnospermes et est aussi appelé bois de compression. Pour les angiospermes il se forme sur la face supérieure et est appelé bois de tension (Trouy, 2015).

Les nœuds de bois sont la partie de la branche qui est incorporée dans le tronc. Celui-ci est plus dense et contient une certaine quantité de bois de compression pour aider à maintenir la branche droite (Kebbi-Benkeder et al., 2016).

### 1.1.1. Structure chimique du bois

D'un point de vue chimique, le bois peut être regroupé en plusieurs catégories. La première et la plus importante sont les trois biopolymères qui constituent toute matrice de plantes supérieures : la lignine, la cellulose et l'hémicellulose. Ensemble ils assurent la structure, la composition et l'organisation de toute paroi cellulosique qui sont principalement constitués de cellulose (35-60%), d'hémicelluloses (10-35%) et de lignine (20-35%) Ces trois composants sont synthétisés de façon organisée par les cellules végétales. La figure 2 illustre l'organisation dans des parois de cellules

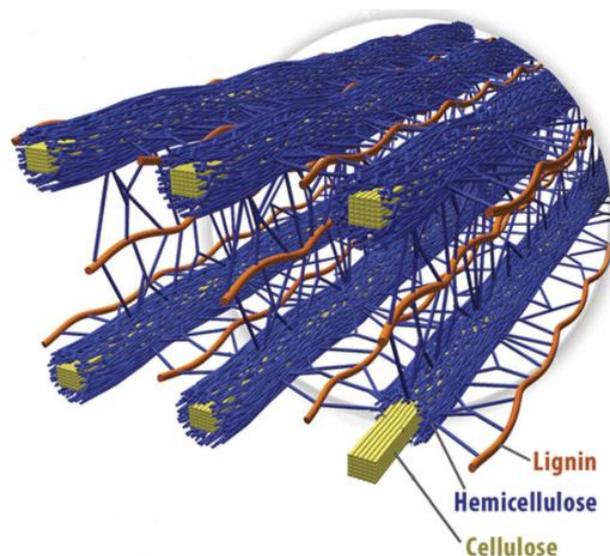


Figure 2 : Arrangement spatial de cellulose, hémicellulose et lignine dans la paroi de cellules végétales de biomasse lignocellulosique. (Brandt et al., 2013)

Les biopolymères sont enchevêtrés les uns dans les autres et sont liés par liaisons covalentes. Néanmoins il n'y a pas de liaison directe entre la cellulose et la lignine. La cellulose est liée aux hémicelluloses et les hémicelluloses sont liés à la lignine via des complexes carbohydrates-lignine (LCC).

D'autres biopolymères peuvent être trouvés en plus petites proportions tel que les pectines, qui sont trouvés dans les parois primaires des dicotylédones, c'est-à-dire pour une partie des angiospermes.

Des composés non-polymériques tels que composés inorganiques, protéines et extractibles sont indispensables et présents dans chaque tissu du bois. Les composés inorganiques sont surtout le Calcium, le Potassium et le Magnésium, qui constituent 80 % des minéraux trouvés dans les cendres (Rowell, 2012) et sont nécessaires au fonctionnement d'enzymes, co-enzymes comme pour les laccases lors de la formation de la lignine.

Parmi les extractibles sont comptés les composés lipophiles, terpènes, glucides simples et les polyphénols qui sont présentés sur la Figure 3.

Les composés lipophiles regroupent les cires, acides gras et graisses. Ils sont présents dans tous les compartiments du bois. Les composés les plus fréquemment retrouvés dans le duramen et l'aubier sont des acides gras à longues chaînes carbonées, typiquement à 16 et 18 atomes de carbone (Salem et al., 2015). Ils sont retrouvés dans les parois cellulaires et agissent comme source d'énergie supplémentaire dans l'aubier et le duramen. L'écorce du bois est riche en corps gras sous leur forme libre et sous forme de subérine, un polyester composé de glycérol et chaînes grasses polyfonctionnelles (Graça, 2015) dont le rôle est de protéger l'arbre de facteurs environnementaux et biologiques.

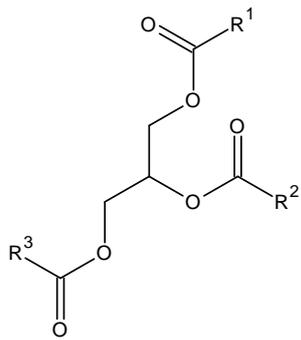
Les terpènes forment une grande famille de composés aliphatiques qui sont constitués de multiples unités isoprènes, dont le nombre détermine la famille. Les monoterpènes sont composés de deux unités isoprène, on retrouve dans cette famille des composés tels que l'alpha-pinène et le limonène, dont le rôle est principalement de servir comme agent répulsif contre les insectes (Alfaro et al., 2002). Les terpènes avec trois unités isoprène sont les sesquiterpènes, dont le rôle est d'attaquer les insectes et champignons, en imitant les hormones juvéniles de ceux pour inhiber leur croissance (Bohlmann et al., 1998).

Les terpènes à 4 unités isoprènes sont les diterpènes, tels que le taxol, l'acide pimarique et l'acide déhydroabiétique. Ces composés sont aussi appelés acides résiniques, car ils sont fortement présents dans la résine de gymnospermes. Leur rôle est principalement de servir comme phytohormone ou phytoalexine.

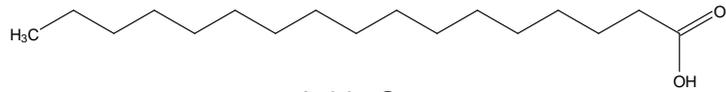
Au-delà de quatre unités isoprène on retrouve les triterpènes, qui incluent les stérols retrouvés dans les parois cellulaires, les tétraterpènes comprenant beaucoup de pigments comme le beta-carotène, les métraterpènes où figure le composé le plus connu au monde, la chlorophylle et finalement les polyterpènes, illustrés par le caoutchouc (Davis and Croteau, 2000).

D'autres rôles incluant tous les composés terpéniques sont la communication entre plantes, l'attraction de pollinisateurs, l'induction d'élongation de plantes, photoprotection et perméabilité membranaire (Roberts, 2007).

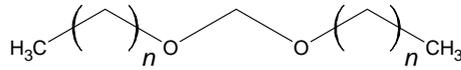
Un autre groupe important des extractibles et qui regroupe de nombreuses familles est celui des polyphénols. Ceux-ci se différencient des composés vus jusque maintenant par la présence d'au moins deux cycles aromatiques et ayant plusieurs groupes hydroxyles. On retrouve dans ce groupe les phénols simples, les acides phénoliques, les lignanes, les flavonoïdes, les stilbènes, les diarylheptanoïdes, les tanins condensés et finalement les tanins hydrolysables. Les flavonoïdes peuvent aussi être regroupés en plusieurs sous-familles de composés, notamment les isoflavones, les flavanones, les flavones, les flavonols, les flavanols et les anthocyanidines (Tatjana et Perrin, 2009).



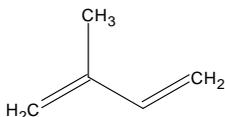
Grasse



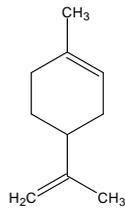
Acide Gras  
(Acide stéarique)



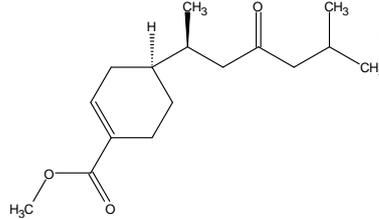
Cire



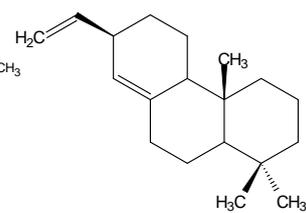
Isoprène



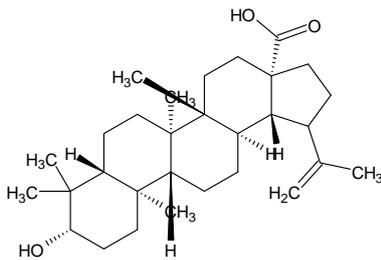
Monoterpène  
(+)-Limonène



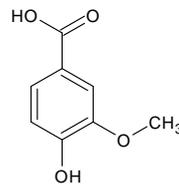
Sesquiterpène  
(Juvabione)



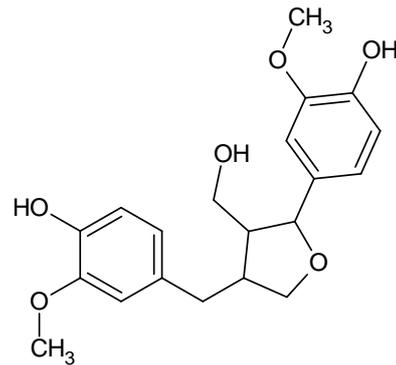
Diterpène  
(Acide pimarique)



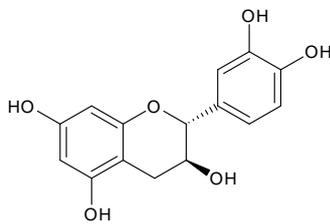
Triterpène  
(Acide betullinique)



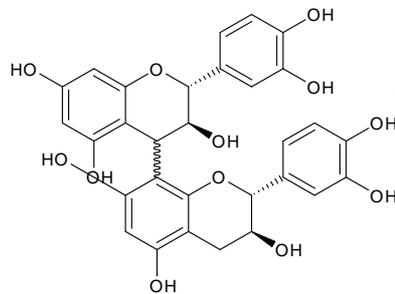
Acide phénolique  
(Acide vanillique)



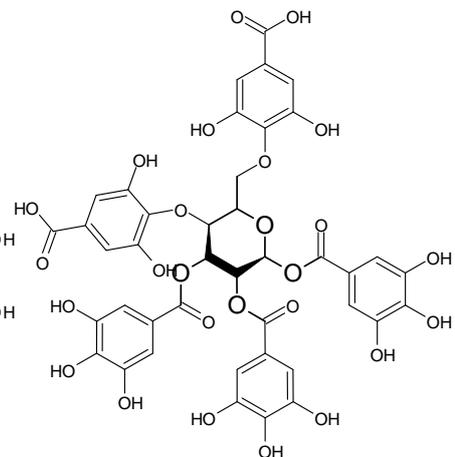
Lignane  
(Laricirésinol)



Flavonoïde  
(Catéchine)



Tanin condensé  
(Procyanidine B)



Tanin hydrolysable  
(Pentagalloylglucose)

Figure 3 : Extractibles du bois

Le rôle principal de ces composés est la protection du bois contre les pathogènes, ce qui explique les vastes propriétés antioxydantes, antifongiques, antibactériennes et insecticides qui sont trouvées dans la famille.

Les écorce de feuillus et de résineux sont riches en polyphénols. Les nœuds de bois sont riches en lignanes et terpènes et le duramen est riche en corps gras pour toutes les espèces et les feuillus très spécifiquement sont connus pour leur haut taux de tanins (Brennan et al., 2021, 2020)

### 1.1.2. Lignine

La lignine est un biopolymère réticulé de nature phénolique qui n'a pas de structure linéaire comme la cellulose. Étant le deuxième biopolymère le plus abondant au monde, il remplit un nombre de fonctions importantes. Il sert à assurer une certaine rigidité des parois cellulaires qui permet la croissance en hauteur, son caractère relativement hydrophobe permet de rendre imperméable les parois des vaisseaux conducteurs de sève pour faciliter le transport de celle-ci. La nature de cette macromolécule fournit aussi une résistance aux attaques de pathogènes biotiques. Les monolignols constituant la matrice ligneuse sont l'alcool para-coumarylique (H), l'alcool coniférylique (G) et l'alcool sinapylique (S) (Figure 4).

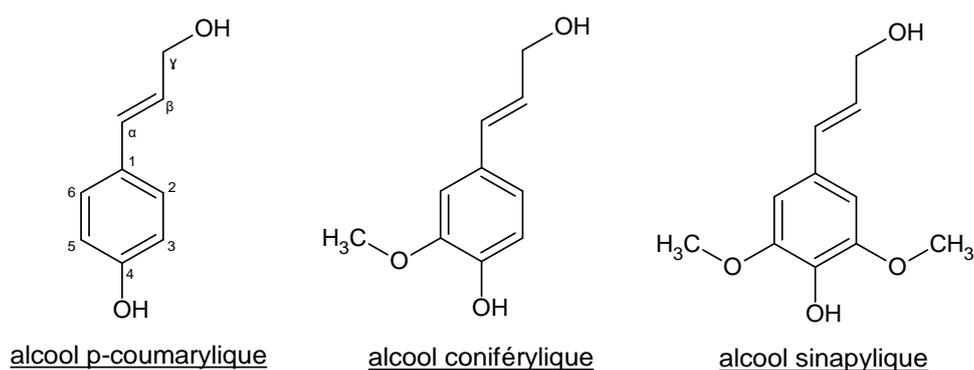


Figure 4 : Monolignols de la lignine

Ces phénylpropanoïdes sont synthétisés dans la matrice cellulaire grâce à des acides aminés, la phénylalanine et la tyrosine. Un grand nombre d'enzymes interviennent dans la formation des trois unités de la lignine comme présenté sur la figure 5 (Liu et al., 2018).

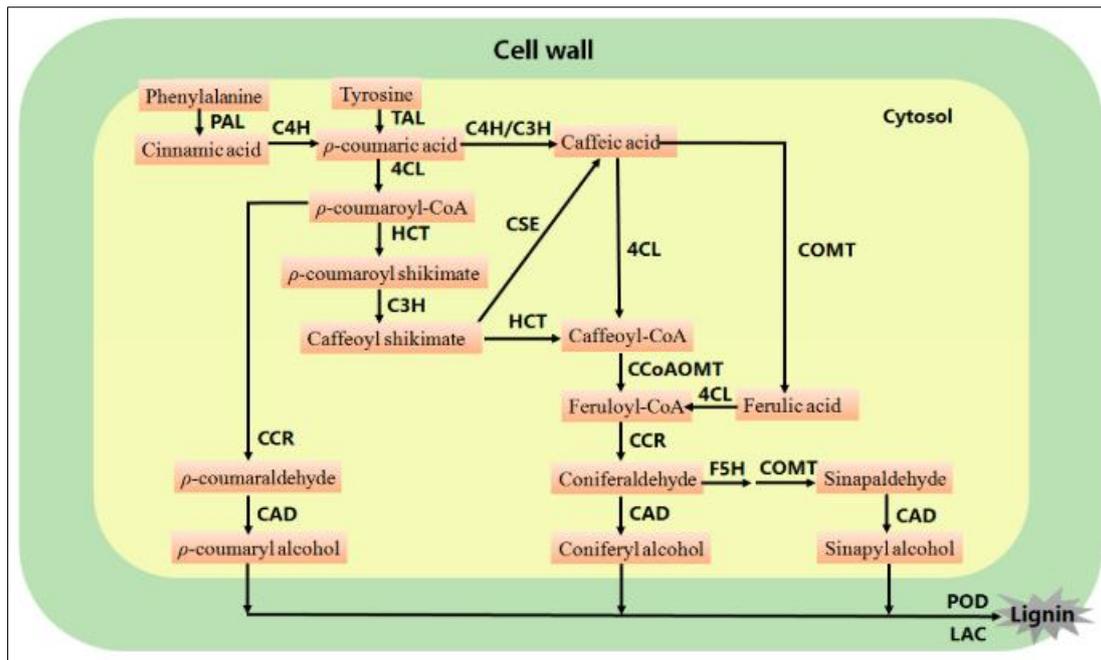


Figure 5 : Voie biochimique aboutissant à la formation des monomères de la lignine

La structure de lignine varie fortement d'une source à une autre, notamment entre conifères et feuillus, différentes essences et différents compartiments du bois tels que le duramen, l'aubier, l'écorce ou les nœuds. La structure ligneuse des feuillus et des résineux se différencie surtout par l'absence d'unités syringyles pour ces derniers, ce qui est largement attribué au manque de l'enzyme F5H, qui permet d'ajouter un groupement méthoxy au coniferaldéhyde (Humphreys et al., 1999).

Finalement, l'action de la peroxydase POD (aussi appelée PRX) et la laccase LAC permet de transformer les monolignols ligneux en radicaux qui vont permettre la croissance de la structure ligneuse par couplage radicalaire. Sur la Figure 6 est présenté l'amorçage de la structure ligneuse et les réactions qui peuvent avoir lieu par la suite.

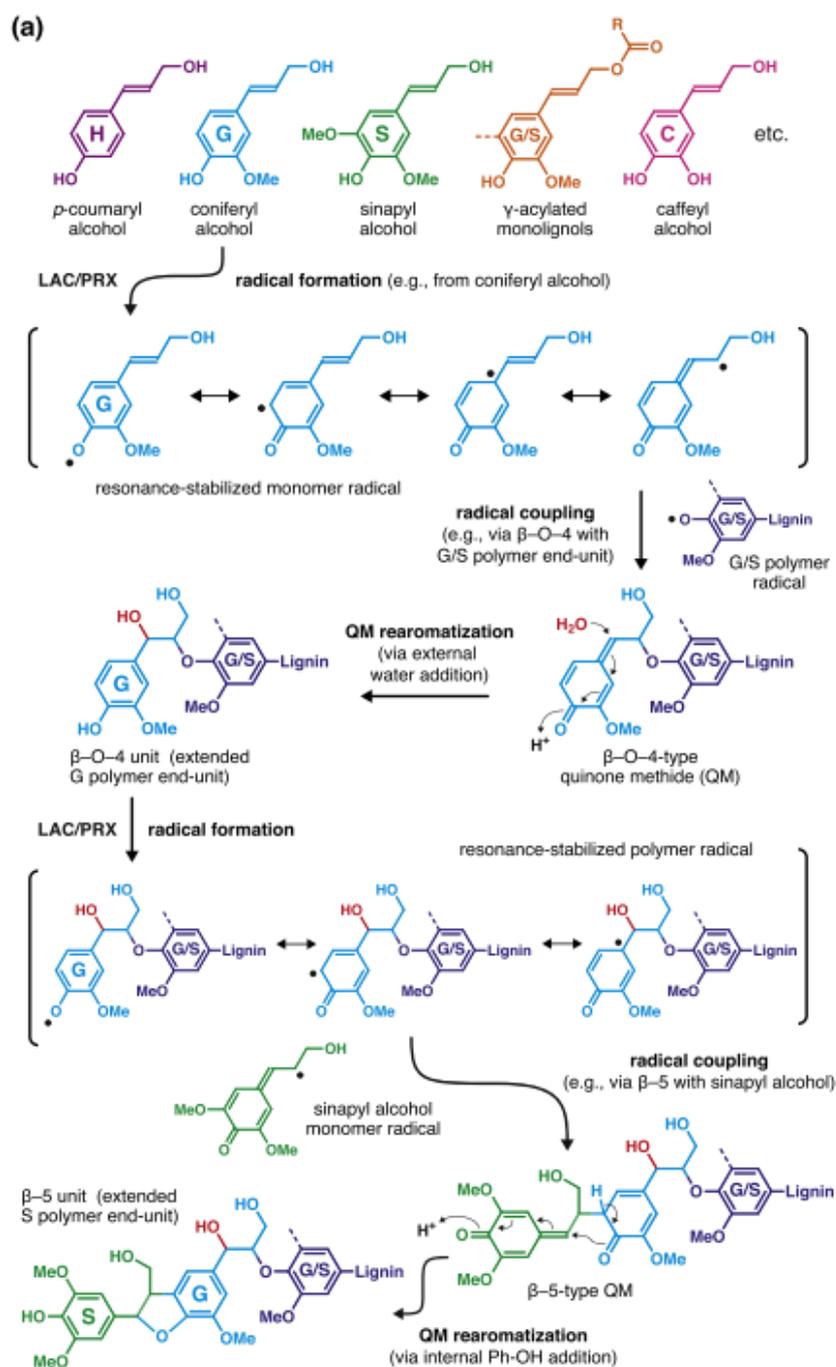


Figure 6 : Formation d'une chaîne de lignine avec exemples de liaison  $\beta$ -O-4 et  $\beta$ -5 (phénylcoumarane) (Tobimatsu et Schuetz, 2019)

Le monolignol radicalaire peut réagir avec un second monolignol radicalaire en quatre positions différentes dans sa forme stabilisée par résonance : la position 1, 5, 4-O,  $\beta$  qui se trouvent sur le cycle phénolique, ou bien la position beta sur la chaîne latérale propénoïque. Vu que des réactions radicalaires ont lieu, la formation de la lignine n'est pas contrôlée mais certaines liaisons ont plus tendance à se former que d'autres. La liaison la plus fréquente qui se forme est la  $\beta$ -O-4 qui représente autour de 60% des liaisons pour les gymnospermes et 80% pour les angiospermes (Ralph et al., 2019). Il est important de noter que ces estimations sont basées sur des modèles de lignine eicosamériques. Sur la figure 7 sont représentés tous les types de liaison possibles avec le nom de la structure qu'ils forment. Les liaisons autres que  $\beta$ -

O-4 sont généralement observés de façon équivalente.

Le bois de résineux est composé à 99% de lignine G et environ 1% de lignine H (Lourenço et Pereira, 2016) tandis que le bois de feuillus peut avoir jusqu'à 10% de lignine H, 40% de lignine G et 60% de lignine S. Le monolignol S participe plus fréquemment à des liaisons  $\beta$ -O-4 car la présence du groupement méthoxy en position 5 rend impossible les structures phénylcoumarane, dibenzodioxocine et 5-aryl éther.

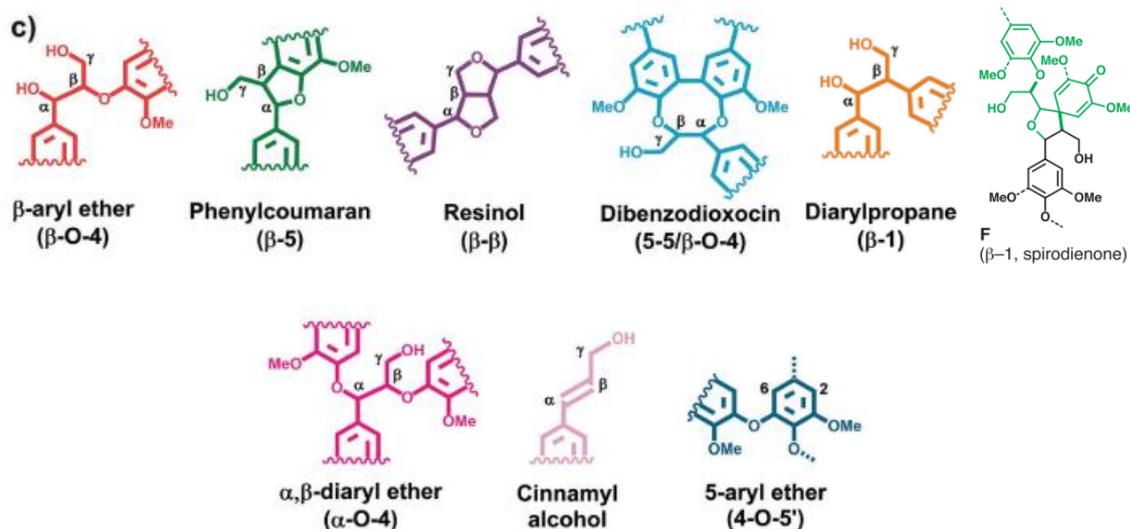


Figure 7 : Types de liaison dans la lignine (Balakshin et al., 2020; Ralph et al., 2019)

La lignine est une structure fortement étudiée mais, à ce jour, il est difficile de décrire à quoi elle ressemble exactement, du fait de sa formation en partie due à des réactions radicalaires incontrôlées et aussi de la nécessité d'employer des conditions souvent dures pour l'isoler.

Aussi, de nombreux auteurs discutent activement sur la forme de la structure ligneuse. Notamment, la réticulation de la lignine pose toujours question :

- Ralph et al. (2019) décrit la structure de la lignine comme étant linéaire et sans embranchement. Ses propos sont fondés sur des modèles de lignine qui ont des structures dibenzodioxocine et biphenyl éther qui ont un phénol libre, alors que celui-ci est censé jouer le rôle de point d'embranchement. Mais il faut noter que ces conclusions sont basées sur des modèles de lignine et non d'une structure native.

- En réponse à cette hypothèse, Balakshin et al. (2020) décrivent l'embranchement de la milled wood lignin (MWL) et annoncent que 37% des unités sont réticulées, mais admettent que ce chiffre est assez élevé et décrivent pourquoi il existe de telles divergences.

Il semble qu'une lignine dont environ 20 % des unités sont engagées dans une structure d'embranchement soit le plus accepté dans la littérature. La structure de la lignine est présentée sur la figure 8.

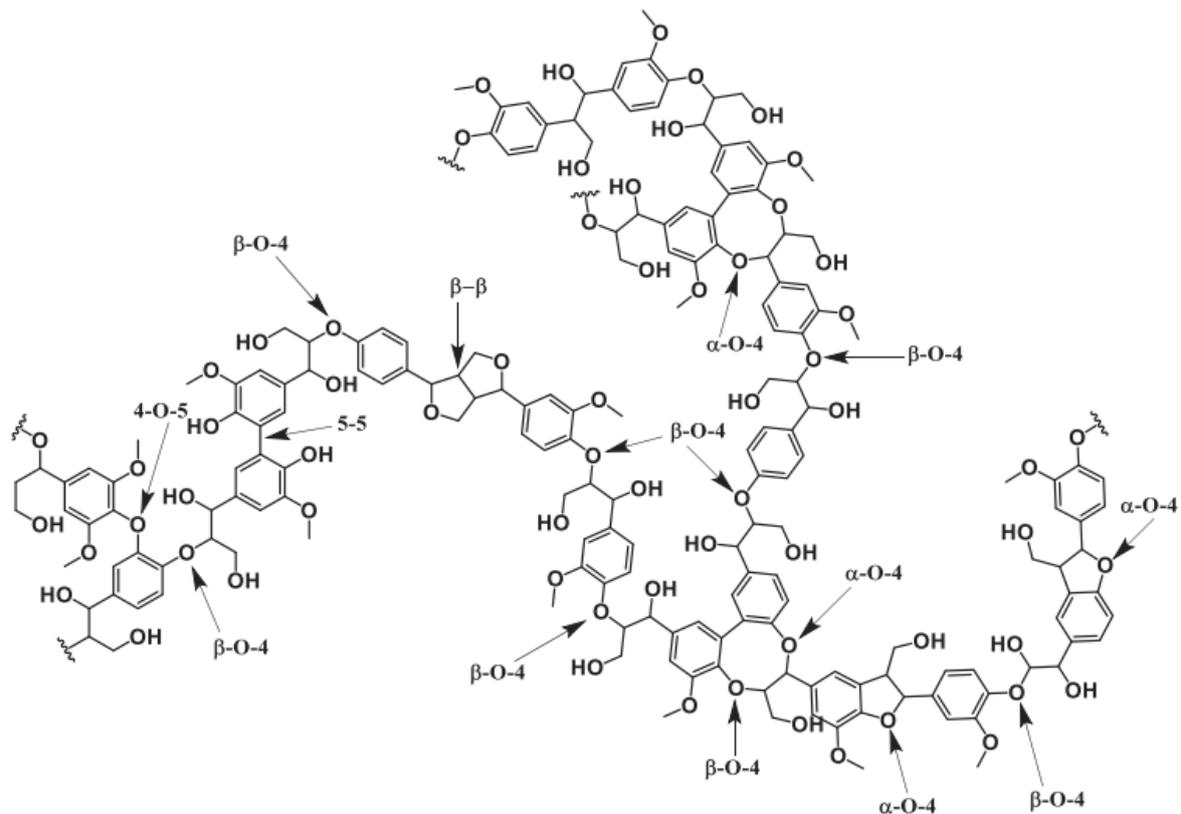


Figure 8 : Structure de la lignine (Lu et al., 2022)

La composition relative en lignine est typiquement mesurée par la méthode de Klason, qui emploie de l'acide sulfurique pour dégrader les polysaccharides et isoler la lignine. Lors de ce procédé, deux types de lignine sont distingués : la lignine insoluble, qui constitue la majorité de lignine de Klason et la lignine soluble (ASL). Pour les résineux, l'ASL constitue environ 0,5 à 1 % de la lignine totale tandis que pour les feuillus on peut en retrouver jusqu'à 5 %. Ceci est lié à la présence des unités S qui ont plus de facilité à solubiliser, dû à leur incapacité de former des liaisons de condensation en position 5' (Brumano et al., 2020).

Malgré sa popularité, beaucoup d'études effectuées au cours des dernières décennies avaient pour but de remplacer cette méthode par une autre plus pratique, moins coûteuse et nécessitant souvent moins de quantité, car le protocole généralement admis pour produire la lignine de Klason nécessite au moins 300 mg de sciure.

Ainsi, la pyrolyse analytique (Alves et al., 2021, 2008, 2006a; Lourenço et al., 2013), l'analyse thermogravimétrique (Carrier et al., 2011), les spectroscopies Raman (Ona et al., 1997), l'infrarouge (Nuopponen et al., 2006) et proche infrarouge (Liu et al., 2010) ainsi que la résonance magnétique nucléaire (Bardet et al., 2009) ont été utilisées pour quantifier la lignine. Aucune méthode n'étant absolue, toutes ont des avantages qui les rendent utilisables pour certaines applications (Lupoi et al., 2015). Ce qui ressort aussi est l'avantage de certaines méthodes de fournir des informations supplémentaires tel que le ratio H/G ou S/G pour évaluer la qualité du bois en papeterie (Nunes et al., 2010).

Outre les différences entre conifères et angiospermes, la nature et la quantité de lignine peut varier en fonction des tissus. Dans le bois de compression et de tension la proportion de lignine peut monter jusqu'à 40 % (Chen et al., 2007; Timell, 1986) et la celle de lignine H augmenter légèrement (Brennan et al., 2014).

Typiquement, la quantité de lignine est légèrement plus élevée dans le bois parfait comparé à l'aubier (Costa et al., 2019; Jia et al., 2017). L'écorce en moyenne contient bien plus de lignine

pour les feuillus et résineux que le bois de tronc et au sein même de l'écorce on observe une quantité de lignine plus élevée dans l'écorce externe que dans l'écorce interne (Rowell, 2012). Lors de la croissance du peuplier, on peut observer un dépôt riche en lignine G lors des 6 premiers mois de croissance et plus d'unités S que G après 18 mois et plus sans vraiment constater de différences pour la lignine totale de l'aubier (Wang et al., 2020).

Des différences de quantité de lignine dans le bois parfait peuvent être observées en fonction de la provenance (Costa et al., 2019), de différents spécimens et même en fonction de la hauteur (Topaloglu and Erisir, 2018). Bien que peu de tests ont mesuré la variation de la lignine le long du tronc, ceux-ci montrent une légère augmentation du bas vers le haut.

Lourenço et Pereira (2016) ont regroupé un grand nombre d'herbes, de résineux et de feuillus fortement présents en Europe pour décrire la variabilité de la lignine mais concèdent que les données disponibles ne sont pas suffisantes et que plus de recherches sont nécessaires pour mieux comprendre la variabilité de la lignine. Certains sont regroupés Dans le tableau 1.

	Total lignin (% o,d.)	H:G:S	S/G or H/G*	Linkages (%) : $\beta$ -O-4', phénylcoumarans, resinols
<b>Gymnosperms</b>				
<i>Picea abies</i>				
Wood	25-29%	-	-	69%, 18%, 10%
<i>Pinus pinaster</i>				
Wood	23-3 %	-	0,041*	-
Bark	33%	20:80:0	0,25*	-
<i>Pinus taeda</i>				
Wood	28%	-	0,01*	-
Bark	33-44%	-	0,59*	-
<i>Pinus sylvestris</i>				
Wood	19-25%	-	0,048*	-
<b>Angiosperms</b>				
<i>E.globulus</i>				
Wood	15-28%	-	1,5-2,9	76%, 2%, 17%
Younger Trees	-	1:4:6	1,3	68%, 5%, 18%
Older trees	-	1:10:39	3,8	69%, 1%, 19%
Bark	-	1:29:23	0,8	-
Bark (cork)	14%	1:43:6	0,1	-
<i>Fagus sylvatica</i>				
Wood	20%	1:35:26	0,75	-
<i>Quercus suber</i>				
Wood	24%	1:44:55	1,2	77%, 9%, 8%
Phloem	38%	1:58:41	0,7	71%, 13%, 7%
Bark (cork)	27%	1:43:7	0,1	68%, 20%, 4%

Tableau 1 : Variabilité de la lignine pour différentes espèces (Lourenço and Pereira, 2016)

### 1.1.3. Cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant au monde. On estime que le stock mondial de cellulose augmente de 100 milliards de tonnes par année (Sheldon, 2014) et que plus de 80 % de cette cellulose se trouve dans les forêts. Elle a été découverte par le chercheur français

Anselme Payen en 1838 observant un matériau fibreux résistant après traitement de plantes avec des acides et le l'ammoniaque. Ses rôles sont multiples, elle aide dans la rigidité des cellules pour leur turgescence et à la raideur du tronc ainsi que la protection de l'arbre. La cellulose est un polysaccharide linéaire composé d'unités de glucose liées entre elles par des liaisons osidiques  $\beta$ -(1,4) (Figure 9). Un dimère de cellulose est appelé cellobiose. Typiquement le nombre d'unités de D-glucose, défini par le degré de polymérisation (DP), varie typiquement entre 900 et 5500 pour des résidus agricoles et entre 4000 et 5000 pour des résineux et feuillus (Hallac and Ragauskas, 2011) mais peut atteindre 15000 dans le coton.

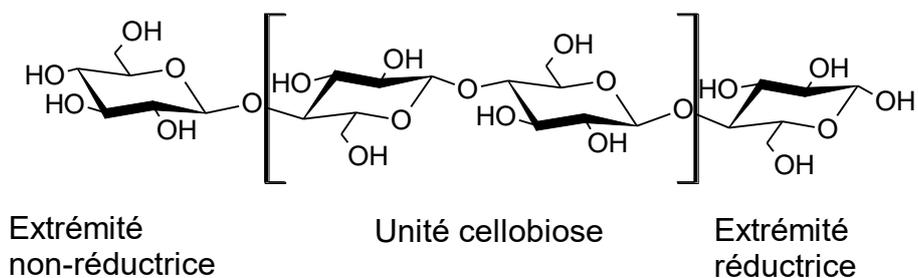


Figure 9 : Représentation de la cellulose, adapté de (Shen et al., 2011)

La cellulose est formée par le complexe cellulose synthase, aussi appelé rosette (Figure 10). Ce complexe est capable de synthétiser 36 chaînes de glucanes en parallèle dans la paroi végétale de la cellule. Chaque rosette est composée de 6 lobes qui à leur tour ont 6 sites actifs de cellulose synthase (CESA) (Doblin et al., 2002). Ces résultats ont été obtenus avec *Arabidopsis thaliana*, mais les gènes et structure de la protéine sont aussi retrouvés pour les angio- et gymno-spermes, ce qui laisse suggérer une formation similaire.

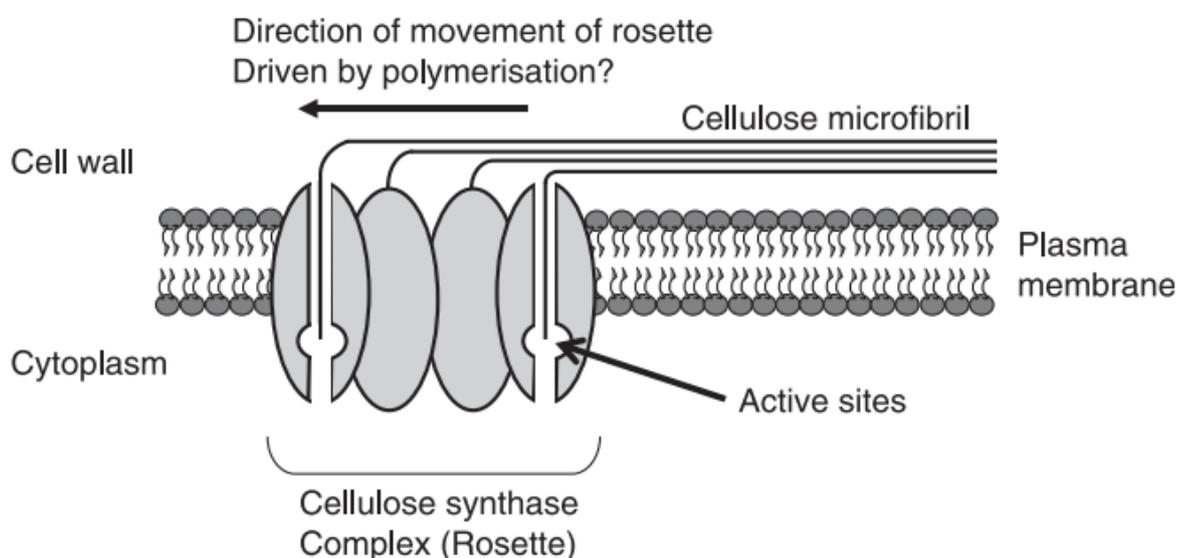


Figure 10 : Biosynthèse de la cellulose (Taylor, 2008)

La synthèse parallèle d'autant de chaînes permet de créer des microfibrilles qui s'entassent favorablement d'un point de vue énergétique et forment une structure cristalline. Les chaînes se lient entre elles par des liaisons hydrogènes. Certaines régions de la cellulose n'ont pas ce caractère cristallin et sont dites amorphes et sont réputées comme étant produites pour interconnecter les régions cristallines. (Li et al., 2014)

En plus des régions amorphes et cristallines, deux types de formations supplémentaires de cellulose sont possibles. La cellulose native est un mélange de cellulose I alpha et cellulose I beta dont la quantité varie en fonction des essences et tissus (Nishiyama et al., 2002, 2003). Les structures de cellulose I, II et III sont représentés sur la figure 11. Ces deux autres allomorphes de la cellulose ne sont pas typiquement retrouvés dans la cellulose native mais sont les produits de modifications dus à des traitements thermiques ou bien en milieu alcalin (Atalla et al., 1984; Mittal et al., 2011).

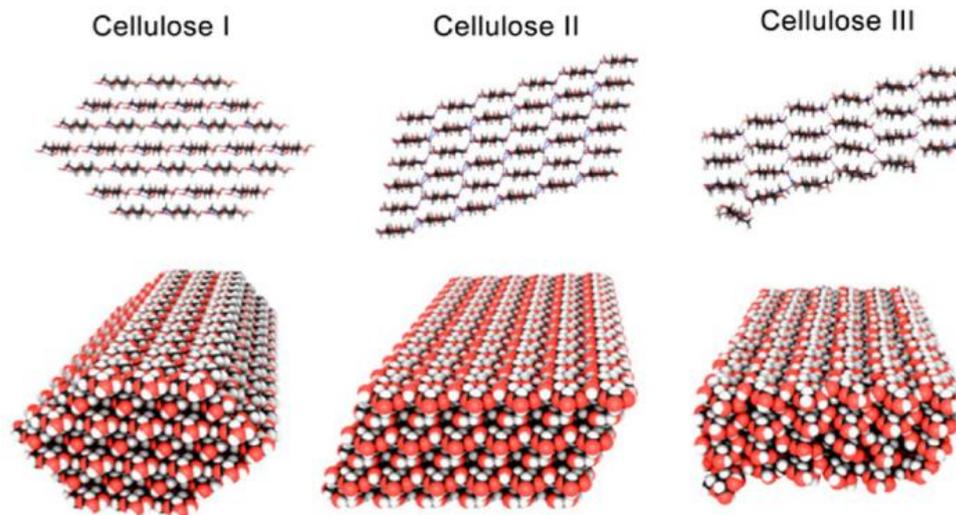


Figure 11 : Types de cellulose (Mukarakate et al., 2016)

La quantification de la cellulose se fait typiquement par deux méthodes de chimie humide. La première méthode est celle qui vise à d'abord éliminer la lignine pour produire de l'holocellulose en utilisant du chlorite de sodium. L'holocellulose est la cellulose liée aux hémicelluloses. Les hémicelluloses sont ensuite éliminés par utilisation d'hydroxyde de sodium (Rowell, 2012). La seconde méthode, appelée Kürschner-Hoffer, utilise un mélange d'acide nitrique et éthanol pour solubiliser la lignine et les hémicelluloses en plusieurs passages (Lourenço et al., 2020).

Quantifier la cellulose par d'autres méthodes s'avère difficile du fait de la proximité structurale avec les hémicelluloses. En effet, les signaux en RMN ou bien infrarouge sont souvent superposés et avec des techniques comme la pyrolyse, ces deux biopolymères produisent beaucoup de produits similaires.

#### 1.1.4. Hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent après la cellulose et la chitine le polysaccharide le plus abondant dans la nature. Tout comme la cellulose, l'hémicellulose est un élément structural important pour toutes les plantes mais contrairement à celle-ci est structurellement beaucoup plus complexe car elle est ramifiée et incorpore de nombreux monosaccharides autres que le glucose. Les hémicelluloses n'ont pas de propriétés cristallines du fait de cette variation dans la nature des sucres qui les composent.

Tous les monomères qui peuvent être retrouvés dans les hémicelluloses sont regroupés sur la figure 12.

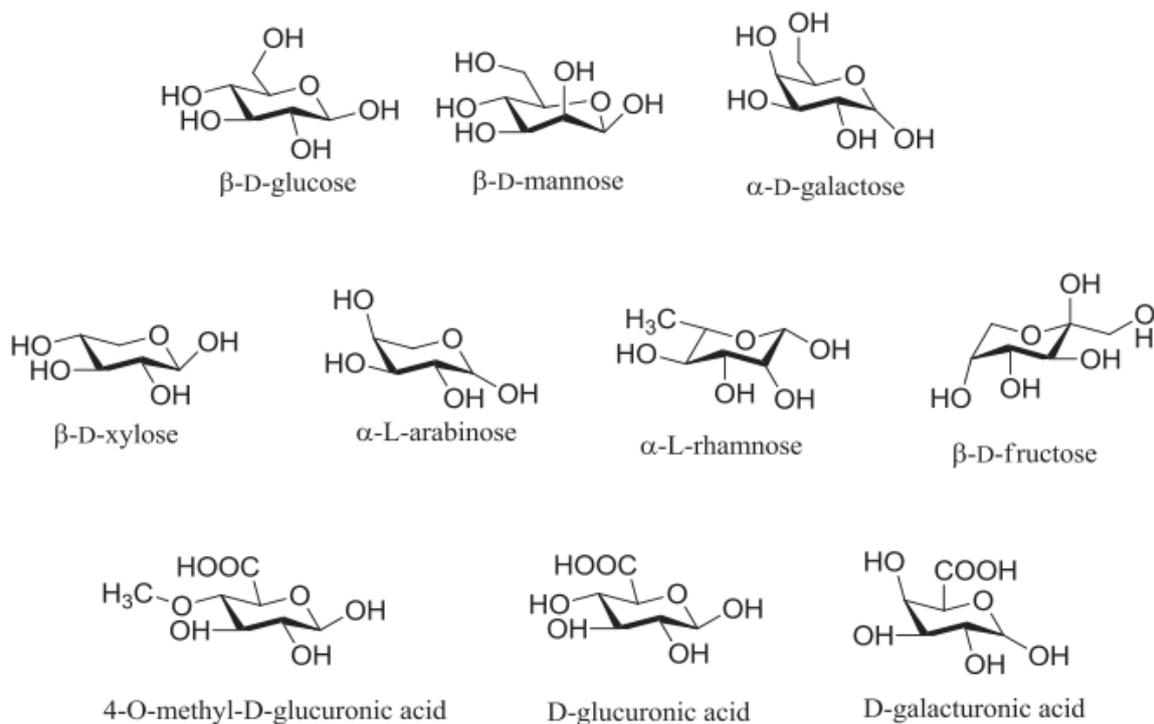


Figure 12 : Monosaccharides composant les hémicelluloses (Wang et al., 2017)

Grace à tous ces composés, les hémicelluloses peuvent prendre un grand nombre de structures, au point où il est trop fastidieux de toutes les énumérer. Néanmoins, en fonction des monosaccharides majoritaires, il est possible de distinguer les 4 familles les plus importantes que sont les xylanes, les glucanes, les mannanes et les galactanes. Les xylanes sont des polysaccharides dont la chaîne est composée de monomères de xylose liés entre eux par des liaisons  $\beta(1-4)$ . On distingue les hétéroxylanes, qui possèdent des groupements fonctionnels tels que acide glucuronique, arabinose, xylose, galactose, glucose et les homoxylanes qui sont uniquement composés de xylose qui sont reliés entre eux par des liaisons  $\beta(1-3)$  et  $\beta(1-4)$ . Le squelette de hémicelluloses pour les feuillus sont surtout composés de xylanes. Les xylanes sont divisés en plusieurs catégories dépendant de quels sucres y sont liés. Les xylanes les plus fréquemment observés sont le 4-O-méthyl-D-glucurono-D-xylane (Wang et al., 2015).

Les glucanes sont des homopolymères de glucoses qui sont surtout retrouvés dans des herbes et sont liés entre par des liaisons  $\beta(1-4)$  et  $\beta(1-3)$ . Les liaisons  $\beta(1-4)$  confèrent une rigidité alors que les répétitions de  $\beta(1-3)$  donnent plutôt une flexibilité et solubilisation dans l'eau (Woodward et al., 1983).

Les mannanes sont les hémicelluloses dominants dans les résineux et peuvent constituer jusqu'à 5% des feuillus (Zhou et al., 2017). Ils sont classés en 4 groupes majeurs : les homomannanes, galactomannanes, glucomannanes et galactoglucomannanes. Les homomannanes sont rares dans la nature, tout comme tous les autres homosaccharides. Les galactomannanes ont des unités mannanes liées entre elles par des liaisons  $\beta(1-4)$  et comprennent des unités galactose sur la position 6. Le ratio de substitution de galactose pour xylose varie entre 1:1 à 1:4 selon les échantillons. Dans les glucomannanes et galactoglucomannanes les unités glucose ne sont pas liées sur des unités mannanes mais font partie de la chaîne principale.

Les hémicelluloses ont régulièrement des unités uroniques en position 2 des unités xylose ainsi que de groupements acétyls en position 2 et 3. Les glucomannanes ont aussi les mêmes groupements acétyls ainsi que des unités arabinose.

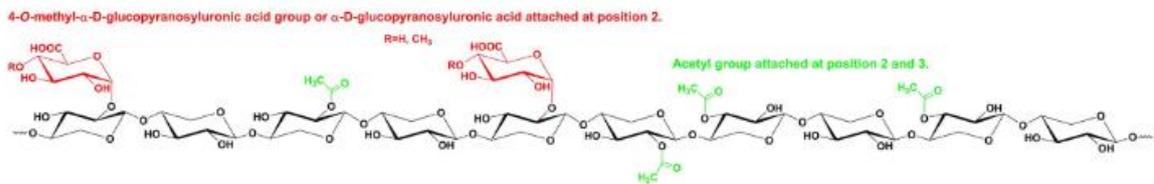
Mis à part les hémicelluloses présentés jusque maintenant, d'autres existent quoiqu'en quantité

bien plus faibles tel que les xyloglucanes, les galactanes sulfatés, les arabinogalactanes I, arabinoglactanes etc.

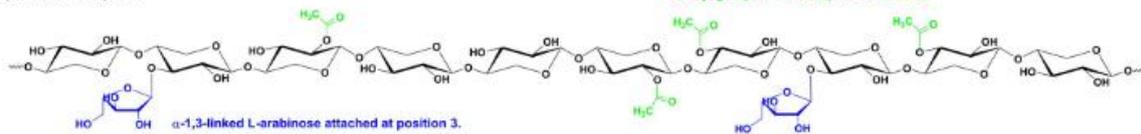
Des feuillus tels que hêtre et chêne sont plutôt riches en xylanes et des résineux tels que sapin, épicéa et Douglas contiennent majoritairement des glucomannanes et des galactoglucomannanes (Figure 13).

La nature des hémicelluloses est différente dans le bois de compression. Alors que la quantité de cellulose y diminue, les hémicelluloses et la lignine y augmentent. De plus la quantité relative de galactoglucomannanes et arabinoglucomannanes diminue en faveur d'un galactane, typiquement rare dans le bois de tronc inchangé. Une telle observation n'est pas faite pour le bois de tension des feuillus (Timell, 1972; Stevanovic et Perrin, 2009).

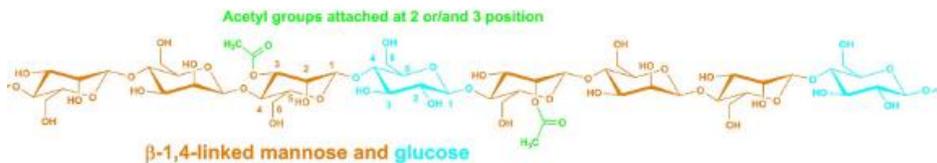
**(d) Glucuronoxylan**



**(e) Arabinoxylan**



**Glucomannan**



**Galactoglucomannan**

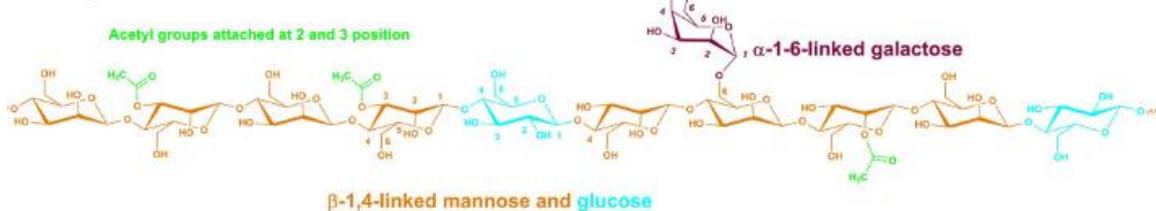


Figure 13 : Types de hémicelluloses typiquement retrouvés dans feuillus et résineux en France (Zhou et al., 2017)

1.1.5. Précisions sur les liaisons entre Lignine et Carbohydates

Les complexes carbohydates-lignine (LCC) sont des structures qui relient la lignine aux polysaccharides du bois. La lignine forme des liaisons covalentes avec les hémicelluloses et la cellulose. Pendant longtemps les LCC étaient soupçonnés de n'exister qu'entre hémicelluloses et lignine (Watanabe et Koshijima, 2000). Néanmoins des travaux récents ont mis en évidence que la lignine se lie aussi avec la cellulose pour former des LCC. Jin et al. (2006) ont effectué une carboxyméthylation du bois pour ensuite analyser le bois en RMN du proton pour confirmer que plus de la moitié de la cellulose des bois résineux est engagée dans un LCC tandis que pour les feuillus seulement 1/6<sup>ème</sup> l'est. Étant donné que tous les motifs de lignine

pour les résineux sont engagés dans une liaison LCC (Lawoko et al., 2005), tous ceux qui ne le sont pas avec la cellulose, le sont avec les hémicelluloses. Au total, de 47 à 66 % de la lignine sont engagés dans des LCC pour les feuillus (Balakshin et al., 2011; Henriksson et al., 2007; Tarasov et al., 2018) ;  
 Sur la figure 14 sont présentés les motifs de lignine et comment elles sont liées aux polysaccharides.

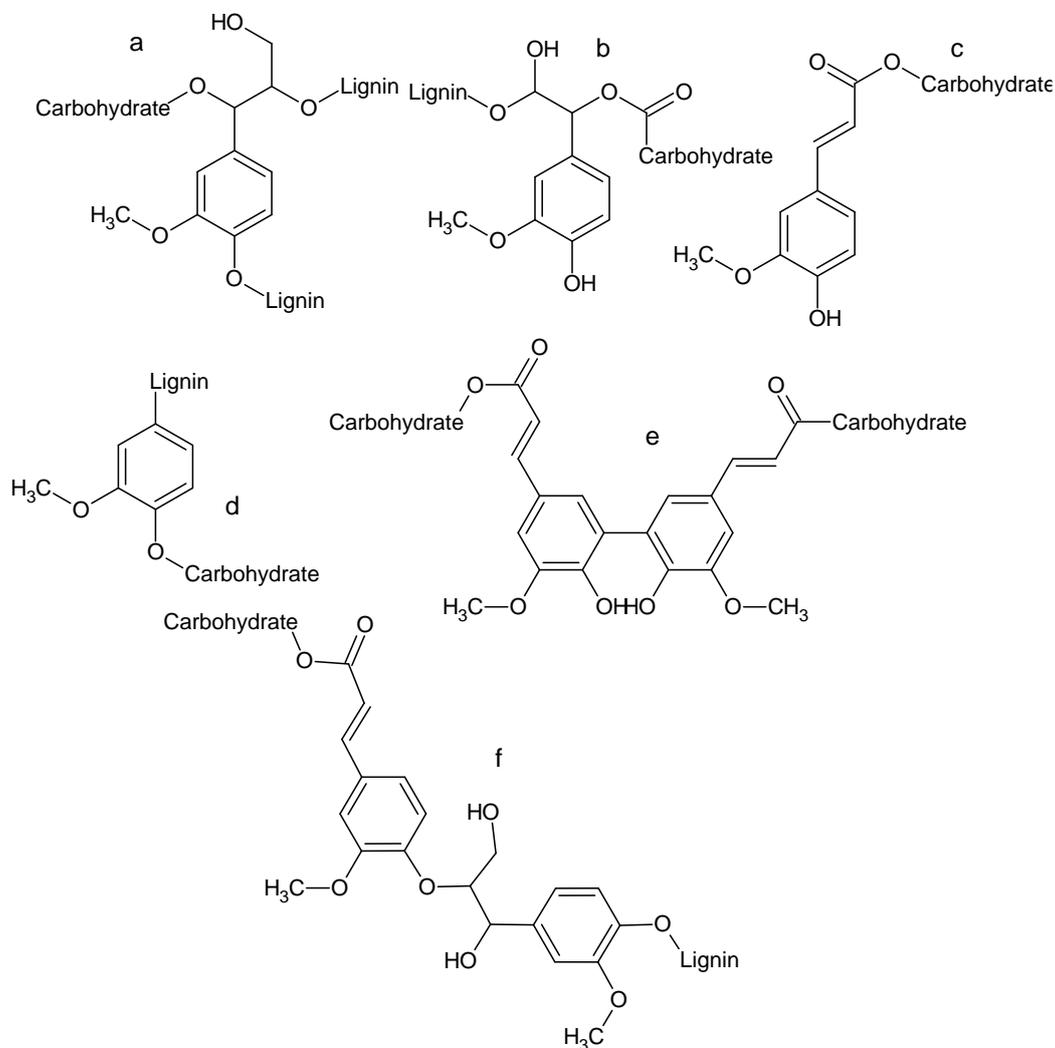


Figure 14 : Principaux types des liaisons LCC : **a** benzyl ether, **b** benzyl ester, **c** ferulate ester, **d** phenyl glycosidic, **e** diferulate ester (5'-5' linkage), **f** diferulate ester (4-O-β linkage)  
 Adapté de (Tarasov et al., 2018)

Étant donné que la position  $\beta$  est souvent occupée par des liaisons ester entre motifs de lignine, la position  $\alpha$  est souvent substituée par une liaison avec un carbohydate. De plus, la position  $\gamma$  est aussi souvent occupée pour former une structure acide férulique qui est liée à un carbohydate. Il est connu que l'acide férulique est produit dans la voie chimique des monolignols de la lignine et pourrait être le point d'amorçage de formation de la structure réticulée (surtout dans les herbes) (figure 15).

Du côté des polysaccharides, la liaison se fait sur les monomères attachés sur la chaîne principale comme p.ex. l'arabinose, l'acide uronique, galactose, glucose etc. La position de l'OH lié à la lignine ne semble pas être de grande importance et toutes les positions non engagées dans des liaisons entre monosaccharides peuvent se lier à la lignine.

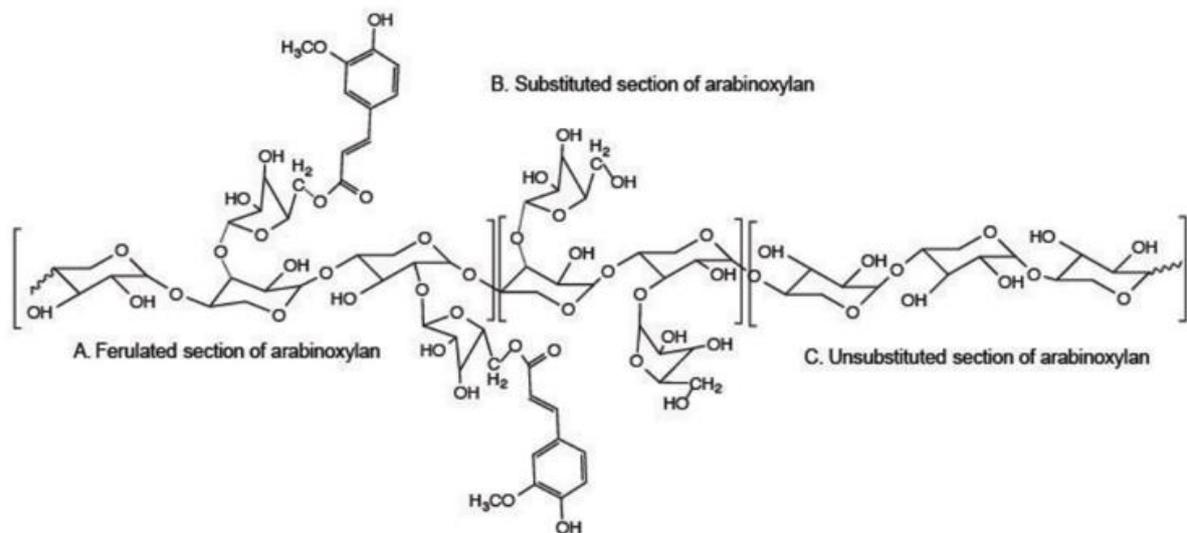


Figure 15 : Arabinoxylane lié à des férulates (Hatfield et al., 2017)

## 1.2. Pyrolyse

La pyrolyse, aussi appelée thermolyse, est définie comme l'indique son nom par la décomposition thermique d'un composé organique par l'apport d'une forte température en atmosphère inerte, dans le but d'obtenir du biogaz, des biomolécules à haute valeur ajoutée, du charbon, en gros des substitués pour l'industrie pétrochimique. C'est un processus irréversible qui transforme des biopolymères complexes ont oligomères plus simples et légers jusqu'à des monomères qui sont volatils et de faible masse moléculaire.

On peut distinguer la pyrolyse à grande échelle ou industrielle, dont le but est de produire des nouveaux composés à partir de la biomasse et la pyrolyse analytique, qui vise à étudier les phénomènes qui ont lieux lors de la pyrolyse et nécessite une très faible quantité comparée à la pyrolyse traditionnelle. Une grande partie de la recherche actuelle se concentre sur la pyrolyse appliquée afin d'optimiser la production de certains produits comme des synthons ou des molécules plateformes pour la chimie fine.

Lors de la pyrolyse, les sites structuraux qui ont une faible énergie de liaison sont les premiers à se rompre. En plus de ce facteur important, le temps de pyrolyse, la température et la vitesse de chauffage influencent le résultat. Au niveau de l'échantillon, la densité, la granulométrie, l'entassement et d'autres facteurs influencent aussi la réaction. Il est en soi difficile d'isoler chacun de ces facteurs et d'obtenir de vrais répliqués d'échantillons de même nature.

Le comportement en pyrolyse de différents biopolymères est différent. Sur la figure 16 sont répertoriés les domaines de températures dans lesquels ceux-ci éliminent l'eau, conduisent à des réactions de dépolymérisation et recondensation, commencent à produire des volatiles puis subissent une forte dégradation et carbonisation. Il est à noter que la lignine montre une zone de température de transition vitreuse et de ramollissement contrairement aux polysaccharides. De plus, les interactions entre les polymères lors de la pyrolyse conduisent aussi à des propriétés et produits de pyrolyse différents des polymères seuls, de même que les LCC.

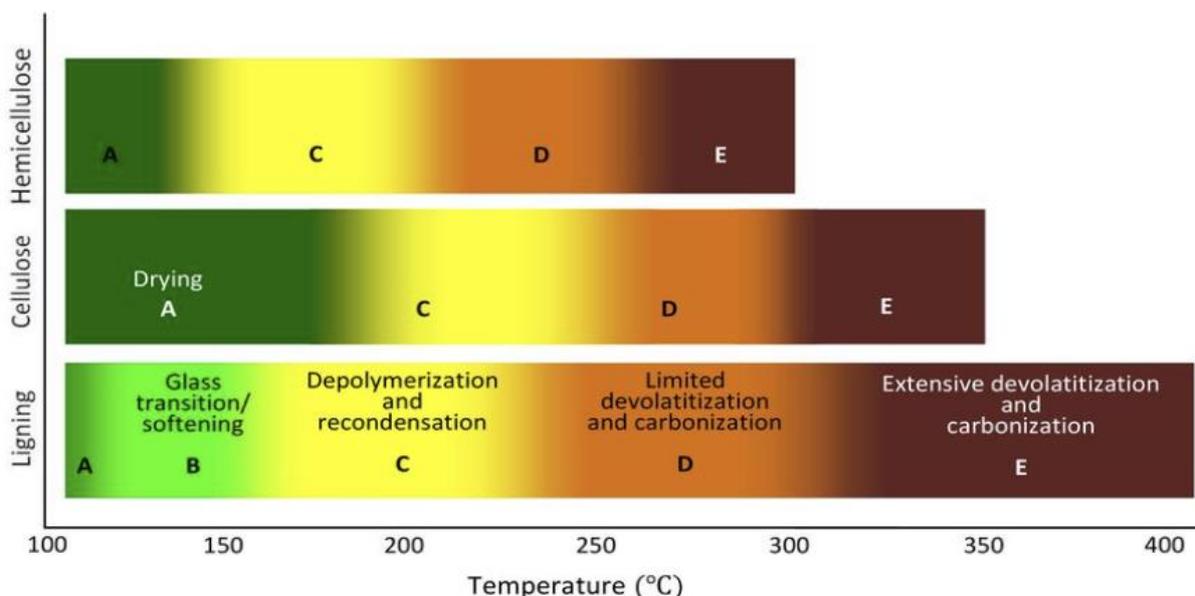


Figure 16 : Régimes de stabilité thermique de cellulose, hémicellulose et lignine (<https://slideplayer.com/slide/12341496/>)

La pyrolyse analytique nécessite l'utilisation d'un pyrolyseur couplé à un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse. La technique repose sur la décomposition thermique de structures qui ne peuvent normalement pas être analysées dans un GC/MS tel que des polymères ou analytes complexes, du fait d'une température d'ébullition trop élevée ou supérieure à la température de dégradation. La technique est fortement employée pour étudier tout type de macromolécules car elle présente de nombreux avantages tels que nécessitant très peu de matière, de l'ordre de 0,1 à 1mg, d'être rapide, de l'ordre de quelques secondes et d'une préparation d'échantillon aisée.

L'utilisation de la pyrolyse analytique remonte à 1952 quand Zeman (1952) propose alors de dégrader thermiquement des polymères qui ne peuvent pas être analysés en spectrométrie de masse, afin d'avoir des composés volatils qui eux peuvent révéler des informations sur la structure à analyser.

Irwin et Slack (1978) dans une revue portant sur l'utilisation de la technique pour étudier différents polymères, constatent que dans le cas des biopolymères, surtout la cellulose, les hémicelluloses et les protéines avaient été étudiées.

Enfin, au début des années 1990, l'équipe de Oskar Faix publie une collection des produits de pyrolyse de la lignine (O. Faix et al., 1991) qui résume de nombreux travaux sur la lignine récents. Depuis, les utilisations de la pyrolyse analytique pour étudier le bois ont constamment augmenté. Les domaines d'applications seront discutés dans un chapitre plus loin.

Les trois types de pyrolyseurs analytiques qui sont couramment employés sont les pyrolyseurs à filament chauffé par résistance, four isothermique et induction au point-Curie. La différence concerne surtout le mode de chauffage. Le pyrolyseur à filament utilise un haut voltage qui fait passer un courant à travers un filament composé d'un matériau résistant, typiquement du platine. Cette méthode est la plus utilisée actuellement car elle présente l'avantage de chauffer rapidement sans le besoin de changer le filament après chaque utilisation. L'énergie utilisée pour chauffer est aussi minime.

Le four isothermique constitue une enceinte chauffée à la température de pyrolyse désirée. Une faible quantité de sciure est introduit rapidement dans l'enceinte. Dans ce système, la vitesse de chauffage dépend surtout de la nature de l'échantillon.

Les instruments point-Curie utilisent aussi un filament, mais qui lui est formé d'un alliage ou métal ferromagnétique. Le filament se voit induire de la chaleur par une bobine à haute

fréquence. Le filament chauffe jusqu'à sa température de perte de propriétés ferromagnétiques, limitant la technique à une température précise en fonction du filament utilisé.

### 1.2.1. Types de pyrolyse

La pyrolyse est souvent regroupée en 4 catégories : pyrolyse lente, intermédiaire, rapide et flash.

Les principales caractéristiques des quatre types de pyrolyses sont comparées entre-elles dans le tableau 2. Il est important de noter que les valeurs données ici le sont à titre indicatif mais ne sont pas des limites absolues. Les valeurs de température de réaction ne sont pas limitées à >850°C pour la pyrolyse flash et rapide en pyrolyse analytique. Celle-ci peut être effectuée à toutes les températures pour analyser les échantillons et à n'importe quelle granulométrie.

Property	Slow	Intermediate	Fast	Flash
Heating rate (°C/s)	1.1-1	1-10	10-200	>1000
Feed size (mm)	5-50	1-5	<1	<0.5
Reaction temperature (°C)	400-500	400-650	850-1250	>1000
Vapor residence time (s)	300-550	0.5-20	0.5-10	<1
Feed water content (%)	Up to 40	Up to 40	<<10	<<10
Biooil yield (%)	20-50	35-50	60-75	60-75
Biochar yield (%)	25-35	25-40	10-25	10-25
Gas yield (%)	20-50	20-30	10-30	10-30

Tableau 2 : Classification des procédés de pyrolyse (Kazawadi et al., 2021).

Néanmoins une certaine homogénéité dans la taille des particules est nécessaire pour avoir des résultats reproductibles ce qui favorise les petites granulométries.

De plus, le temps de pyrolyse n'est pas répertorié sur cette figure et ne correspond pas à vapor residency time qui indique uniquement le temps que les composés volatils produits restent autour de l'échantillon avant d'être transporté par un gaz vecteur. Par exemple en pyrolyse rapide le but est de produire principalement des bio-huiles mais un temps de résidence trop bas favorise la production de gaz (Marathe et al., 2020), ce qui souligne l'importance de contrôler celle-ci.

La pyrolyse lente est conduite sur une longue durée, parfois pendant plusieurs jours et à une faible augmentation de chaleur qui ne dépasse généralement pas 500°C. Les avantages de celle-ci sont une production sensiblement égale des trois phases. Le long temps de résidence des gaz et de bio-huiles permet plus de réactions de recombinaison et repolymérisation (Fahmy et al., 2020). La pyrolyse lente est le type de pyrolyse le plus utilisé pour obtenir des produits chimiques à faible masse moléculaire importants tels que l'acétone, l'acide acétique ou encore le méthanol (Jonsson, 2016)

La pyrolyse intermédiaire est comme le nom l'indique un juste milieu entre la pyrolyse lente et rapide. Le temps de pyrolyse peut être rapide ou lent, de l'ordre de quelques secondes jusqu'à plusieurs heures. Le temps de résidence relativement faible couplé avec une granulométrie et augmentation de température moyenne aide à produire la plus grande proportion de charbon parmi tous les types de pyrolyse. Ce procédé gagne aussi en popularité pour la production de bio-huiles qui peuvent remplacer les carburants fossiles pour des fours industriels par exemple (Tinwala et al., 2015) mais aussi de biocharbons aux propriétés adsorbantes importantes (Kazawadi et al., 2021).

La pyrolyse lente ainsi que la pyrolyse intermédiaire peuvent être appliquées à des quantités relativement grandes dû à l'augmentation de chaleur lente qui permet une répartition homogène de la chaleur. Dû à la nature rapide de la pyrolyse rapide et flash, la chaleur est hétérogène durant le temps de pyrolyse si trop de biomasse est fournie, ce qui limite ces conditions à de

faibles masses ou volumes d'échantillon. La pyrolyse rapide et la pyrolyse flash sont similaires sauf dans l'aspect de vitesse de chauffage plus lente pour la pyrolyse rapide et de granulométrie qui est idéalement aussi fine que possible pour la pyrolyse flash.

La pyrolyse analytique utilise uniquement la pyrolyse lente ou flash, du fait de la faible quantité de matière nécessaire et pour éviter au maximum les réactions secondaires qui ont lieu à partir de 400°C.

## 1.2.2. Produits de pyrolyse

### 1.2.2.1. Lignine

En pyrolyse, la lignine est dégradée thermiquement pour former des phénols monomériques dérivés de motifs *p*-hydroxyphényle, guaiacyle et syringyle, avec une chaîne aliphatique en position 1 qui varie entre 0 et 3 atomes de carbones.

Ces chaînes peuvent être des groupements alkyls saturés ou insaturés ainsi que oxygénés. Ceci concerne surtout la phase gazeuse formée lors de la pyrolyse qui peut être analysée en Py-GC/MS. Des oligomères de lignine sont aussi formés mais très peu de ceux-ci peuvent être observés parmi les volatiles du fait de leur masse moléculaire. Sur la figure 17 sont présentés des structures possibles d'oligomères de lignines. Lors de l'analyse en Py-GC/MS, ceux-ci sont souvent négligés du fait de la difficulté d'identification et leur faible présence.

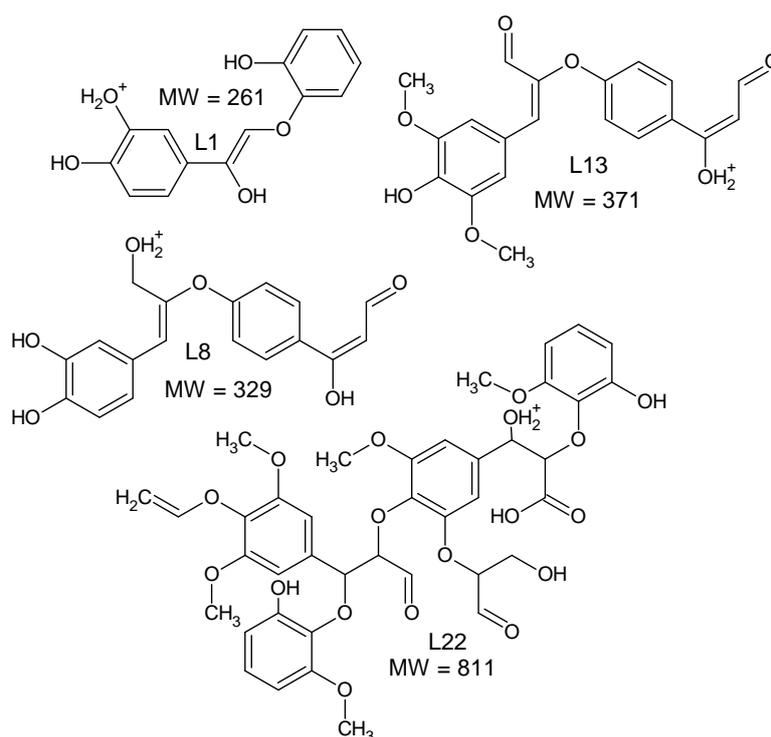


Figure 17 : Structures d'oligomères de lignine, adapté de (Fu et al., 2019)

Les produits de pyrolyse de lignine sont surtout formés par rupture de liaison éther (Kawamoto, 2017). Des liaisons condensées tels que  $\beta$ -5 et  $\beta$ -1 aboutissent aussi aux mêmes monomères (Kuroda et al., 2007; Kuroda et Nakagawa-izumi, 2006). Les liaisons éther phénoliques et les liaisons  $\beta$ -aryle ont une énergie de liaison plus faible que les liaisons non-phénoliques, les rendant plus thermolabiles (Akazawa et al., 2016; Nakamura et al., 2008; Watanabe et Kawamoto, 2009). De plus, l'absence de groupes hydroxyles sur les position a et g de la chaîne

latérale propyle réduit la réactivité de la liaison  $\beta$ -O-4 (Kawamoto et Saka, 2007). Des différences de réactivité sont aussi trouvées entre les structures syringyles et guaiacyles. Ces dernières sont plus condensées que les unités syringyles, ce qui favorise leur résistance à la décomposition thermique. De ce fait, les unités syringyles sont surestimées par rapport aux unités guaiacyles. (Genuit et al., 1987).

Les mécanismes de pyrolyse de la lignine ne sont pas parfaitement compris à ce jour. Cependant, Kawamoto (2017) a publié la revue la plus complète sur les mécanismes de dégradation et gazéification de lignine pyrolysée.

Premièrement, il a proposé deux mécanismes menant aux mêmes composés, mais qui passent par différents intermédiaires en fonction de la présence d'un phénol libre ou substitué. La structure non phénolique passe par un intermédiaire radicalaire tandis que la structure phénolique passe par une méthylène quinone. Basé sur un trimère, les deux produits résultants sont un isoegénol et un guaiacol comme observé sur la figure 18.

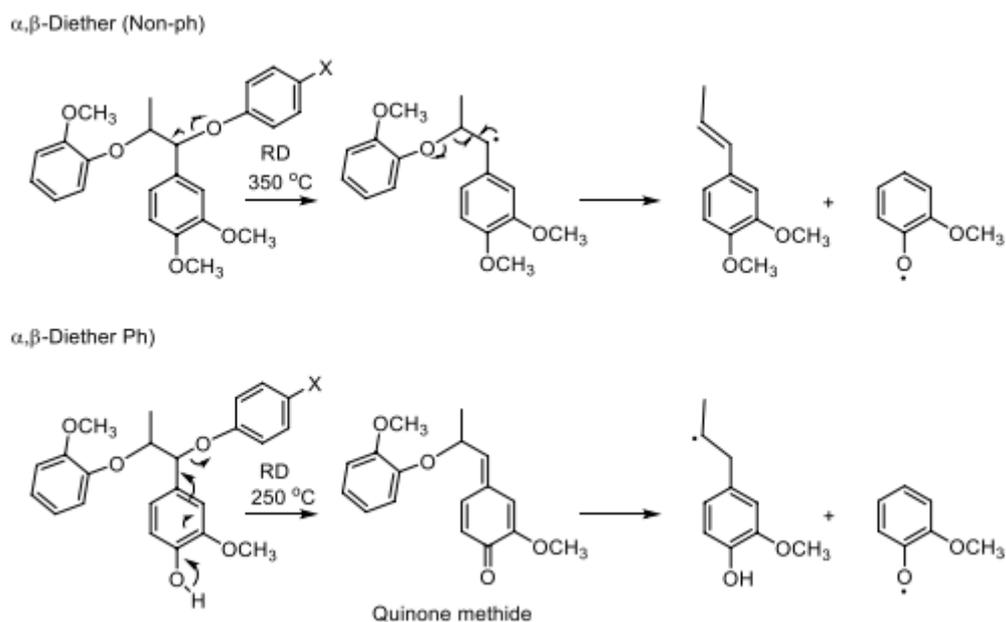


Figure 18 : Mécanismes suggérés de clivage homolytique et hétérolytique de structures de la lignine. (Kawamoto, 2017)

Deux types de mécanismes de chaîne radicalaire ont été suggérés pour briser la liaison  $\beta$ -éther dans la lignine (Kawamoto, 2017) qui sont présentés sur la figure 19. Les réactions qui ont lieu pour des structures non-phénoliques sont présentées par le Pathway A et celle ayant un groupement phénol libre par le Pathway B.

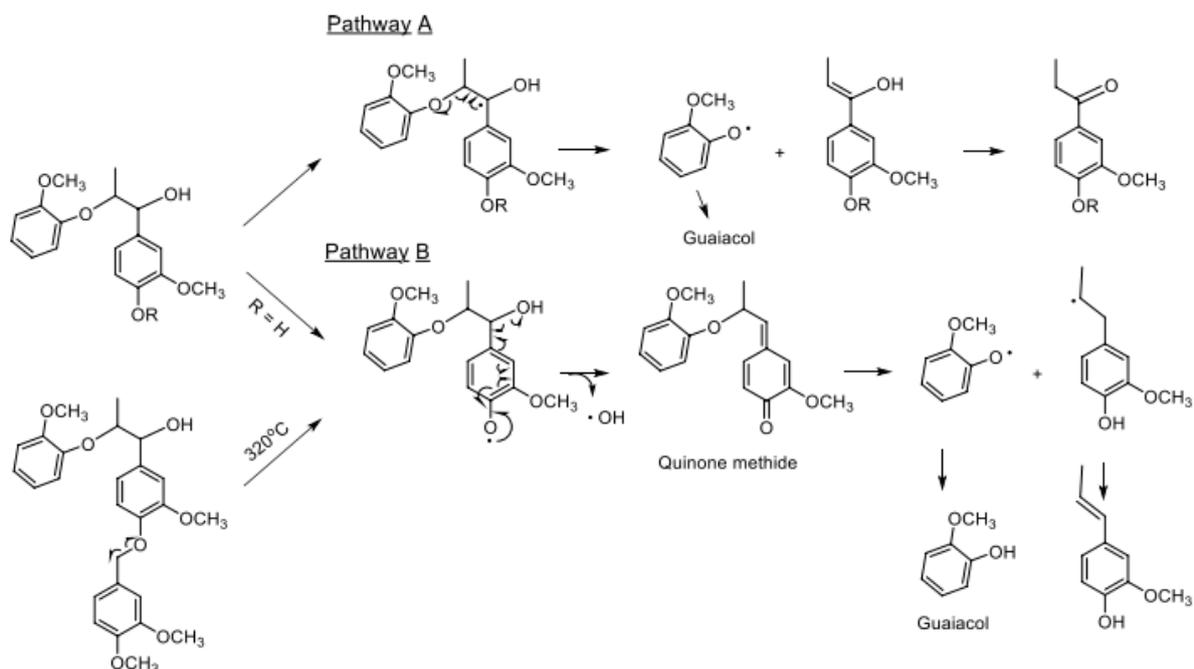


Figure 19 : Mécanismes proposés de chaîne radicalaire pour le clivage des liaisons éther de la lignine (Kawamoto, 2017)

La vitesse de réaction est plus grande pour les structures à phénol libre comparé aux non-phénoliques. On observe la formation de doubles liaisons carbone ainsi que des cétones. Sur la base des études de composés modèles et des produits de dégradation formés, il a été observé que la condensation et la conversion des chaînes latérales se produisent déjà pendant la pyrolyse primaire à basse température. Les réactions de condensation sont favorisées par la formation de doubles liaisons sur les chaînes latérales lors des réactions de cette pyrolyse primaire, via des méthylène quinones. Les produits de dégradation par oxydation comme le coniférylaldehyde et par réduction tel que l'isoeugénol sont formés à partir de l'alcool coniférylique, considéré comme le produit de pyrolyse primaire le plus abondant de la lignine de type guaiacyles. et leur équivalent pour les unités syringyles (sinapinaldehyde et propénylesyngol). L'évaporation est le processus clé utilisé pour déterminer les produits de pyrolyse primaires pendant le traitement thermique de la lignine, ainsi que dans les mesures analytiques de pyrolyse. L'évaporation empêche la formation de produits secondaires.

Lors de la pyrolyse de bois ou de lignines extraites, les produits majeurs sont le guaiacol et l'isoeugénol ainsi que le vinylguaiacol et le créosol qui voient la chaîne latérale perdre un ou deux carbones après la réaction primaire de chaîne radicalaire probablement. Toutes les structures hydroxyphényles, guaiacyles et syringyles détectables qui peuvent se former en pyrolyse sont présentées sur la figure 20.

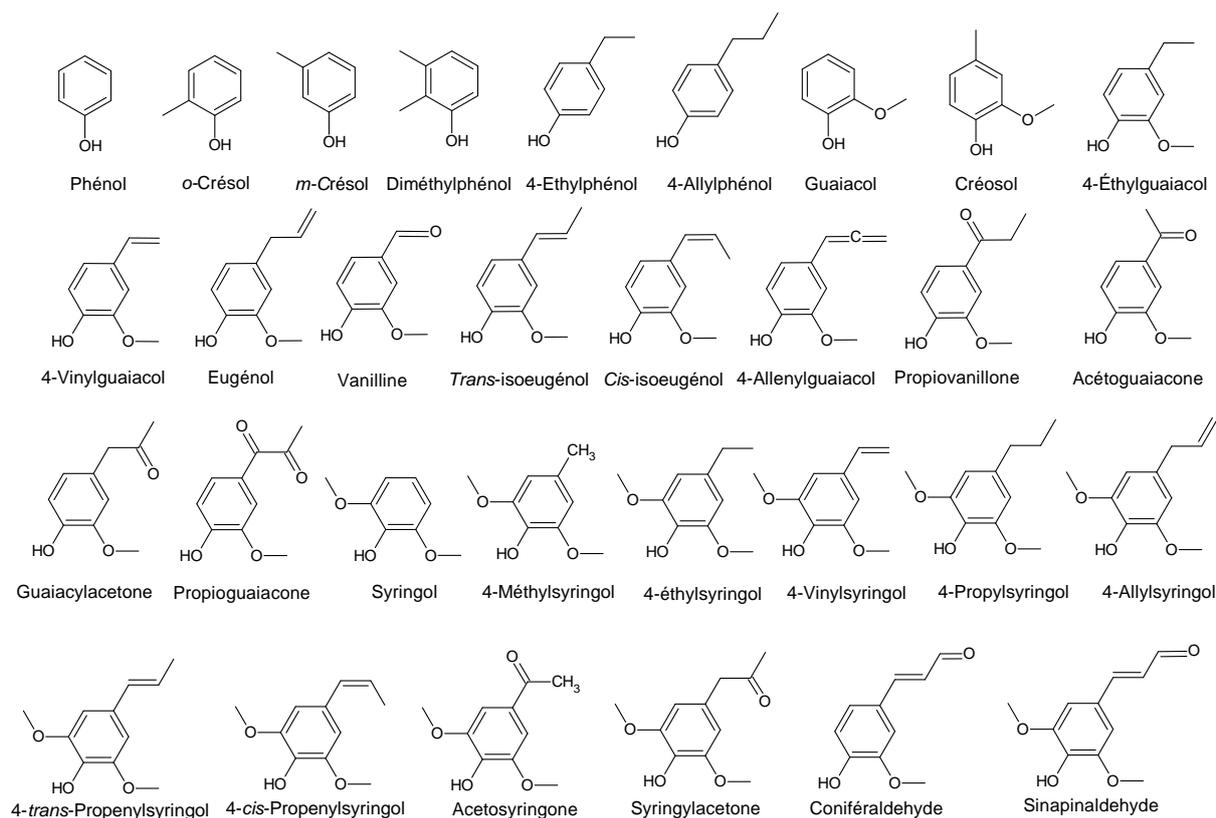


Figure 20 : Produits de pyrolyse de la lignine habituellement détectés en GC-MS, adapté de (Lupoi et al., 2015)

#### 1.2.2.2. Cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus étudié en pyrolyse industrielle. De nombreux travaux ont été effectués pour comprendre la cinétique de la pyrolyse, la production de différents composés et son (Antal and Varhegyi, 1995; Lédé, 2012; Shafizadeh, 1982). Les produits les plus importants sont décrits figure 21 bien que leurs mécanismes de formation ne soient pas complètement élucidés. Entre les températures de 200°C à 280°C ont surtout lieu des réactions de déshydratation (Degroot et al., 1988). Les premières réactions de clivage qui ont lieu se produisent typiquement pour un « reducing end » en région amorphe car ceux-ci ont une stabilité thermique plus faible. Patwardhan et al. (2009) proposent que la pyrolyse de la cellulose passe par deux voies concurrentes : la dépolymérisation de la cellulose en sucre anhydre et la rupture du cycle en composés oxygénés légers.

Des réactions de dépolymérisations, déshydratations et finalement des réarrangements mènent à la formation de composés furaniques tels que furfural, le méthylfurfural et l'hydroxyméthylfurfural. La majorité des composé formés sont de faible masse moléculaire tel que l'acétaldéhyde, acide acétique, hydroxyacétaldéhyde, etc... issus de la fragmentation d'unités de glucose. Les réactions secondaires théorisées sont présentées sur la figure 22.

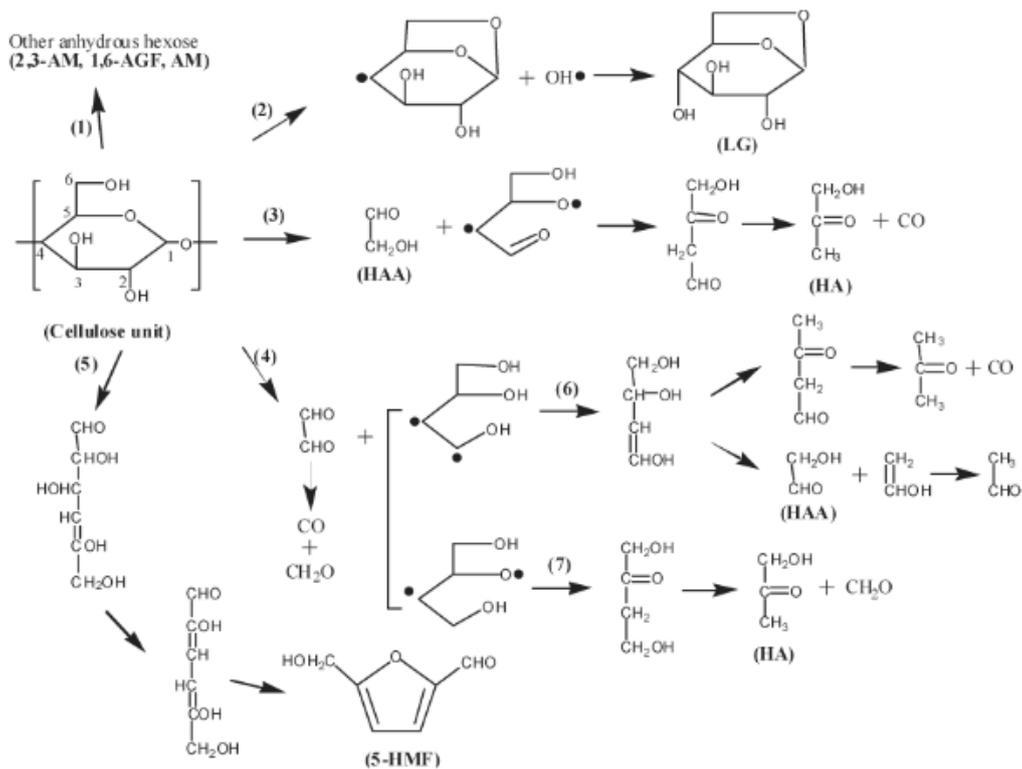


Figure 21 : Mécanismes de réaction primaires de la pyrolyse de cellulose (Shen and Gu, 2009)

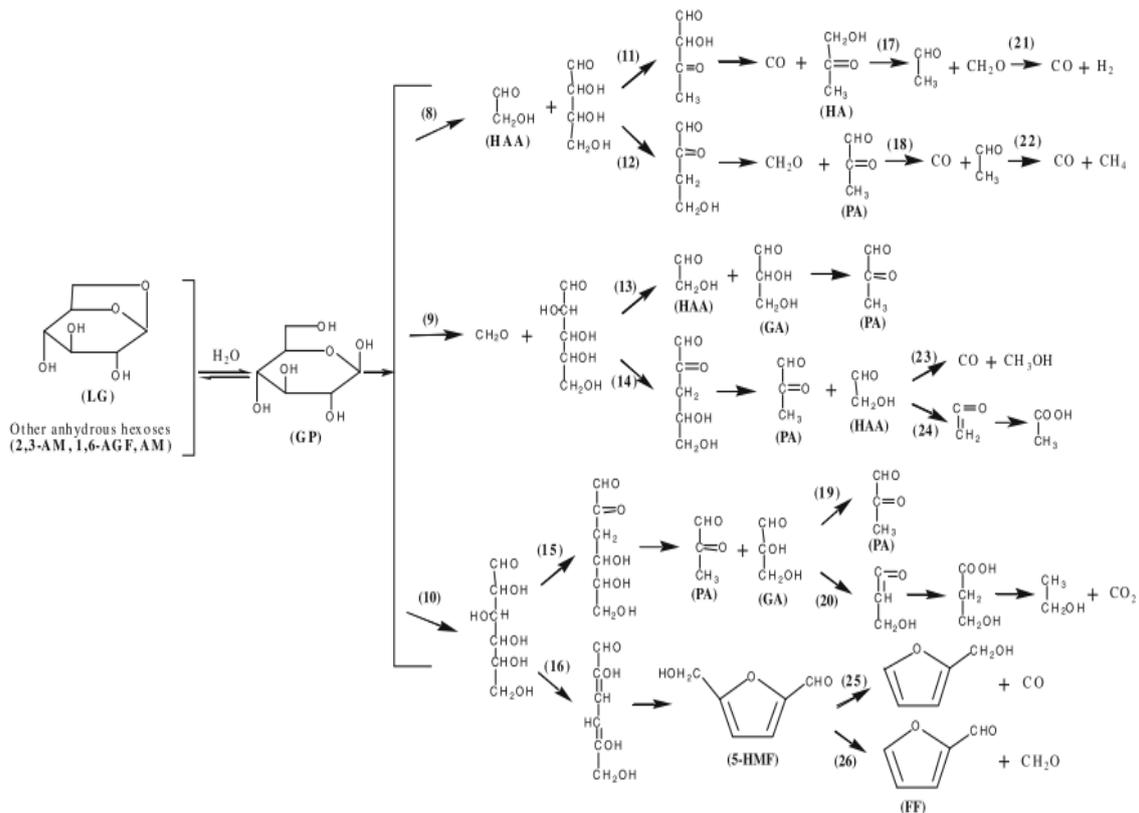


Figure 22 : Mécanismes proposés de réaction secondaires des anhydrosucres et notamment du levoglucosane (Shen and Gu, 2009)

Les produits de pyrolyse retrouvés généralement sont regroupés dans le tableau 3. Cette liste

n'est pas complète et regroupe surtout les produits majoritaires. Des centaines de composés qui représentent moins de 1% des produits totaux sont souvent ignorés.

Compounds	
<b>Anhydrosugar</b>	<b>Light oxygenates</b>
Levoglucofan	Methyl glyoxal
1,6-Anhydroglucofuranose	Glucolaldehyde
1,4:3,6-Dianhydroglucopyranose	Formaldehyde
Levoglucofanone	Hydroxyacetone
<b>Pyrans</b>	Acetic acid
1,5-Anhydro-4-deoxy-D-glycero-hex-1-en-3-ulose	Formic acid
2,3-Dihydro-3,5-dihydro-6-methyl-4H-pyran-4-one	Puryvic acid
3,5-Dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	2,3-butanedione
<b>Furans</b>	Glyoxal
Hydroxymethylfurfural	<b>Permanent gases</b>
Furfural	Carbon monoxide
5-Methylfurfural	Carbon dioxide
2-Furanmethanol	<b>Other</b>
2,5-Dimethylfuran	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-one
2-Methyl furan	1,2-Cyclopentanedione
Furan	Char
2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	
2(5H) Furanone	

Tableau 3 : Produits majoritaires de pyrolyse de la cellulose.

#### 1.2.2.2.1. Influence de différents paramètres

La pyrolyse de la cellulose produit principalement du levoglucosane (Mukarakate et al., 2016). Cependant, les produits de pyrolyse dépendent fortement de la structure fine de ce biopolymère car une plus grande proportion de régions amorphes favorise la formation de produits furaniques, avec toujours le levoglucosane comme produit principal (Katō and Komorita, 1968), ce qui est corroboré plus récemment par Wang et al. (2013) qui affirment qu'une proportion plus haute de cellulose cristalline favorise la formation de lévoglucosane. Alors que la cellulose II ne produit presque pas de levoglucosane, la cellulose III en produit plus, même dans les régions de faible cristallinité (Figure 23)

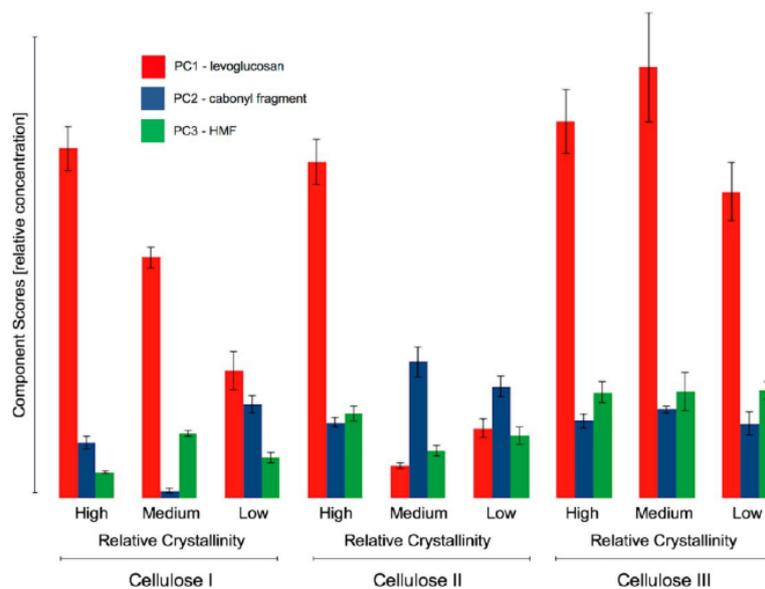


Figure 23 : Production de différent produit par pyrolyse de cellulose I, II et III. (Mukarakate et al., 2016)

### *Influence du temps et de la température de pyrolyse.*

Les nature et proportions des produits formés sont très dépendants de la température ainsi que du temps de pyrolyse : à basse température (400°C), outre une quantité de charbon importante, le levoglucosane est formé quasi exclusivement, tandis que des températures et des temps plus élevés favorisent la formation d'autres composés ainsi que des gaz non condensables (Figure 24). À noter que l'acide acétique un produit important n'est pas suivi dans ce graphique (Usino et al., 2020).

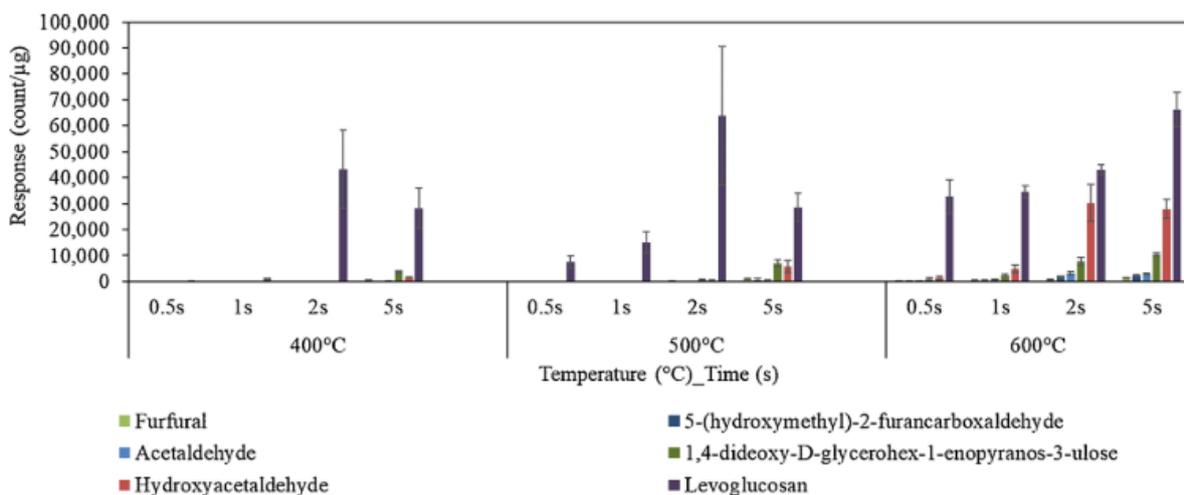


Figure 24 : Effet de la température et du temps sur le produits de pyrolyse (Usino et al., 2020)

### *Présence d'élément inorganiques*

En fonction de la quantité et de la nature des éléments inorganiques retrouvés dans les échantillons, ceux peuvent affecter la nature du pyrolysats. Patwardhan et al. (2010) ont déterminé que des concentrations aussi basses que 0,005 mmoles/g en quoi suffisent pour

dramatiquement changer la spéciation en pyrolyse. La catalyse favorise les réactions produisant des composés à faible masse moléculaire tels qu'hydroxyacétone, acide formique, glycolaldéhyde, au détriment du levoglucosane. Le cation avec le plus fort effet catalytique est le potassium, suivi du sodium, du calcium et finalement le magnésium qui a le plus faible pouvoir catalytique.

### 1.2.2.3. Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont le premier biopolymère à être pyrolysé. La dégradation thermique commence autour de 200°C. Les premières réactions qui ont lieu sont essentiellement de déshydratation et de fragmentation de certaines fonctions chimiques.

Les moitiés d'hémicelluloses contenant des groupements acétyls sont thermiquement moins stable que des structures non acétylées. Vu la présence de plus de groupements acétyls sur les xylanes, ceci conduit à des hémicelluloses moins stables pour les feuillus comparé aux résineux (Fengel and Wegener, 1984). Sur la figure 25 sont présentés les différentes températures de décomposition thermique des différents types d'hémicellulose.

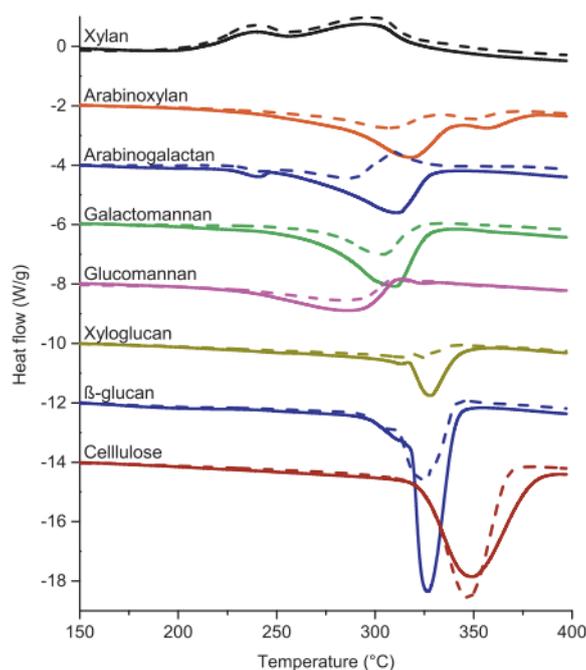


Figure 25 : Courbes de réaction thermique des différents hémicelluloses obtenus en DSC (Werner et al., 2014)

Les produits de pyrolyse des hémicelluloses sont essentiellement les mêmes que ceux de la cellulose. Les majeures différences sont les anhydrosucres produits avec des bases différentes que le glucose. Ces anhydrosucres sont présentés sur la figure 26. De plus, les sucres en C5 ont plus tendance à former du hydroxyméthylfurfural, dû au mécanisme bien plus court que pour les sucres en C6 (Figure 27).

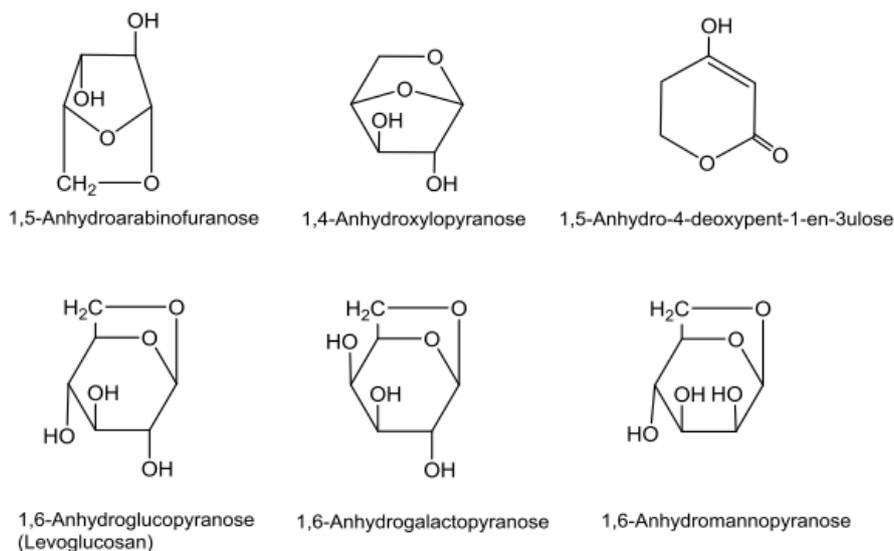


Figure 26: Anhydrosucres produits à partir des hémicelluloses.

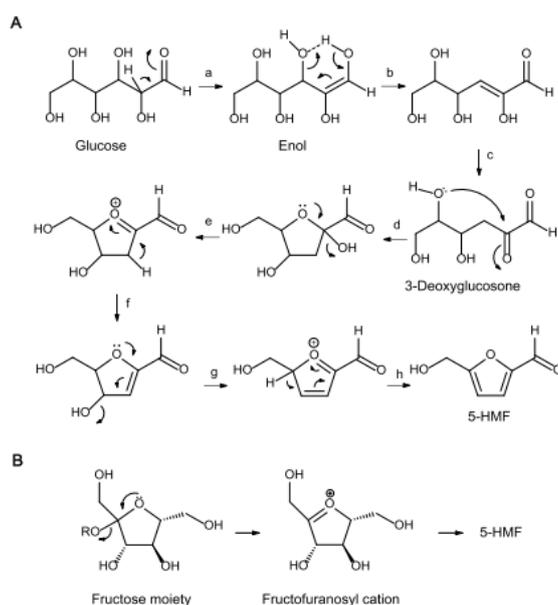


Figure 27 : Comparaison des mécanismes de déshydratation pour la conversion de glucose (A) et de fructose (B) en 5-HMF (Kawamoto, 2016)

La pyrolyse des hémicelluloses est un domaine qui a été relativement beaucoup étudié pour comprendre les conditions dans lesquels ses produits se forment dans un but de valorisation, mais leurs produits de pyrolyse similaires à la cellulose, leur grande diversité ainsi que leur difficulté de purification à cause des liaisons covalentes avec la cellulose et la lignine expliquent pourquoi ces études sont souvent faites avec des modèles (Werner et al., 2014). Les composés principaux produits sont de nature furanique et l'acide acétique. Sur la figure 28 sont présentés les principaux produits de pyrolyse à différentes températures et temps des xylanes. L'hydroxyméthylfurfural n'est pas présenté ainsi que l'acide acétique.

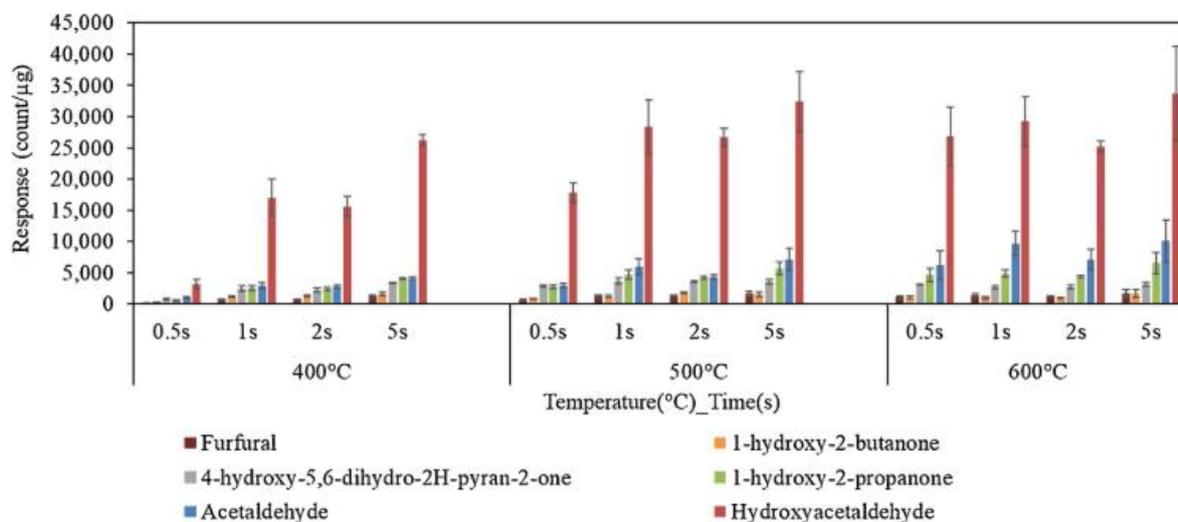


Figure 28 : Effet de la température et du temps de pyrolyse sur les produits majoritaires (Usino et al., 2020)

#### 1.2.2.4. Mélange de biopolymères

Les interactions entre la lignine, la cellulose et les hémicelluloses lors de la pyrolyse ont été étudiés. Zhang et al. (2015) sont arrivés à la conclusion qu'il n'y a pas d'interaction significative entre la cellulose et la lignine quand ils sont mélangés avec une température de pyrolyse de 500°C. Il en est de même pour un mélange hémicellulose-cellulose. Comparé à de l'holocellulose pyrolysée, ils n'ont pas non plus observé de différences. La lignine et les hémicelluloses utilisés ont été obtenus à partir de fane de maïs et la cellulose acheté pour Sigma-Aldrich.

En comparant la pyrolyse de la lignocellulose herbacée et de bois, ils ont observé que cette première avait tendance à produire moins de levoglucosane que celle du bois et l'ont attribué au fait que la lignine herbacée est engagée dans plus de liaisons covalentes avec la cellulose (plus de LCC).

Dans une autre publication la même année, (Hilbers et al., 2015) n'ont que trouvé des interactions lors de la pyrolyse à des températures plus faibles (350°C) et en pyrolyse lente mis à part une production légèrement plus élevée de levoglucosane à température élevée.

Dans de travaux plus récents, (Yang et al., 2022) ont décrit que les interactions ont surtout lieu entre les volatils et observent la migration de radicaux oxygénés entre des structures ligneuses et carbohydrates. De plus le charbon formé spécifiquement par la lignine favorise la réaction de craquage et reformation en volatils plus lourds. Finalement la présence des trois biopolymères promus la vitesse de conversion de façon générale.

#### 1.2.2.5. Utilisation des données de Py-GC/MS

La pyrolyse analytique du bois a aidé à révéler de nombreuses informations. Dans un premier temps, la méthode permet d'étudier le ratio entre les unités syringyles et guaïacyles. Ce ratio S/G est d'intérêt dans l'industrie du papier, car moins la lignine est condensée, plus le pulpage est facile, ce qui rend du bois riche en unités S plus intéressant pour la tâche. Le ratio S/G est calculé en divisant l'aire total des produits de pyrolyse des unités syringyles par l'aire total des unités guaïacyles. Rodrigues et al. (1999) ont validé l'utilisation de la méthode pour mesurer la variabilité du ratio S/G entre différents spécimens d'eucalyptus et Ohra-Aho et al. (2013) ont conclu que du fait des structures de lignine qui varient fortement entre leurs différents hydrides d'eucalyptus, ni la méthode d'oxydation au nitrobenzène, ni la Py-GC/MS ne

fournissent de valeur S/G universellement correctes mais les deux peuvent être utilisées indépendamment de l'autre vu leurs résultats similaires. Rodrigues et al. (2001) ont mesuré le ratio S/G en pyrolyse pour comparer le bois de croissance excentriques d'eucalyptus à du bois normal et en conclu une variation de 2 à 2,8 entre deux arbres différents mais aucune différence entre les différentes structures du bois.

Le ratio H/G peut aussi être mesuré mais dû à la faible présence d'unités H dans le bois de feuillus et encore moins pour les résineux, sa caractérisation n'est pas si populaire que celle du ratio S/G. Néanmoins, vu la présence élevée d'unités phénylpropanes dans le bois de réaction, le ratio H/G ou marqueurs d'unités H peuvent être utilisés pour mesurer le bois de compression (Alves et al., 2008; Brennan et al., 2014).

La pyrolyse analytique a été utilisée pour déterminer la quantité de lignine dans des échantillons de bois parfait (Alves et al., 2021, 2006a; Lourenço et al., 2013). Cette lignine est appelée Py-lignine et peut-être calculée selon l'équation (1) :

$$\text{Equation (1) : } \mathbf{Py - lignin} = \frac{\sum \text{lignin area products}}{\sum \text{lignin area products} + \sum \text{carbohydrate area products}} \times 100$$

Tous les composés phénoliques sont attribués à la lignine tandis que les autres sont comptés comme carbohydrates avec l'exception des pics qui correspondent au méthane et au dioxyde de carbone. Ainsi ils ont déterminé une forte corrélation entre la Py-lignine et la lignine de Klason pour le pin maritime, l'épicéa et l'eucalyptus (Figure 29).

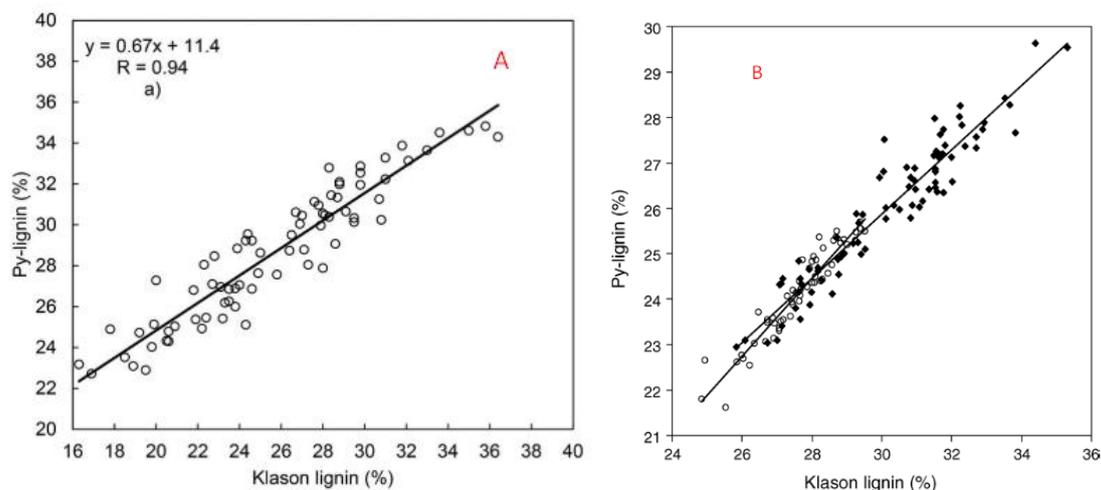


Figure 29 : Courbe de calibration entre Py-lignin et lignine de Klason pour A) Eucalyptus globulus et B) épicéa (cercle vide) et pin maritime (losange noir). Leur coefficient de corrélation (R) est 0.95 pour les deux essences.

Dans ces mêmes travaux, les auteurs ont expliqué la difficulté de déterminer la proportion des cellulose et hémicelluloses au sein de l'holocellulose.

Dans la continuation des travaux précédents, Alves et al. (2009) a utilisé les produits de pyrolyse pour trouver des marqueurs de pyrolyse de différentes essences, tissus et de leur provenance pour les différencier sur une analyse en composante principale (ACP). Ils ont conclu que la vanilline, l'isoeugénol, l'alcool dihydroconiférylique et l'allenylguaïacol discriminent l'épicéa du pin maritime et du mélèze. Jia et al. (2017) ont utilisé les fragments de produits de pyrolyse comme marqueurs de tissu pour distinguer entre le duramen, l'aubier et l'écorce pour le chêne et le Douglas. Ensuite ils ont comparé leurs résultats avec la quantité relative de chaque produit de pyrolyse entre les trois compartiments. Ils ont conclu sur de fortes variations entre les compartiments trop nombreuses pour être énumérées mais constatent que

les minéraux contenus dans les différents compartiments influencent fortement les produits de lignine et surtout ceux de polysaccharides.

La technique jouit d'une certaine popularité dans le domaine des sciences archéologiques pour l'étude de bois anciens. Les monomères de lignine avec une chaîne latérale courte ont été caractéristique de bois dégradé tandis qu'une présence accrue d'alcool coniférylique et sinapylique seraient retrouvés dans du bois bien conservé (Tamburini et al., 2015). Lucejko et al. (2021) regroupent toutes les publications sur les applications de la Py-GC/MS dans les sciences archéologiques et concluent que des approches plus spécifiques tels que DE-MS (Direct exposure mass spectrometry), la EGA-MS (evolved gas analysis mass spectrometry), single et double shot pyrolysis, sont prometteuses pour apporter plus d'informations tel que sur la pyrolyse d'échantillons contenant des agents consolidants et de restauration ainsi que des produits de dégradation indiquant la raison de dégradation du bois comme par exemple l'acide hydroxybenzoïque ou des méthyl esters.

### 1.3. Modifications du bois

Le bois est un matériau qui est fortement utilisé en construction, comme décoration, dans le chemin de fer et d'autres domaines. Son caractère biologique le rend toutefois sujet à la dégradation naturelle qui est causée par des phénomènes abiotiques tel que le soleil (radiation UV en surface), l'eau (gonflement, déformation, etc...) ou bien des facteurs biotiques tels que des insectes parasites (capricornes, lyctus, termites, scolytes etc.) ou champignons (pourritures blanche, brunes et molles).

Différents types de modifications chimiques ont été développés dans les dernières décennies afin de rendre le bois plus durable et augmenter sa classe d'usage, le but étant d'octroyer des propriétés tel que résistance au dégradations biologiques, radiations UV, hydrophobicité, résistance au feu et à la chaleur, maintien des propriétés physiques et mécaniques sous stress. Il est important de noter que modification du bois veut dire tout type de modification, favorable ou propriétés physiques du bois, ou défavorables, ce qui inclut la dégradation fongique dans son étude.

Il existe trois stratégies pour modifier le bois qui sont présentés sur la figure 30.

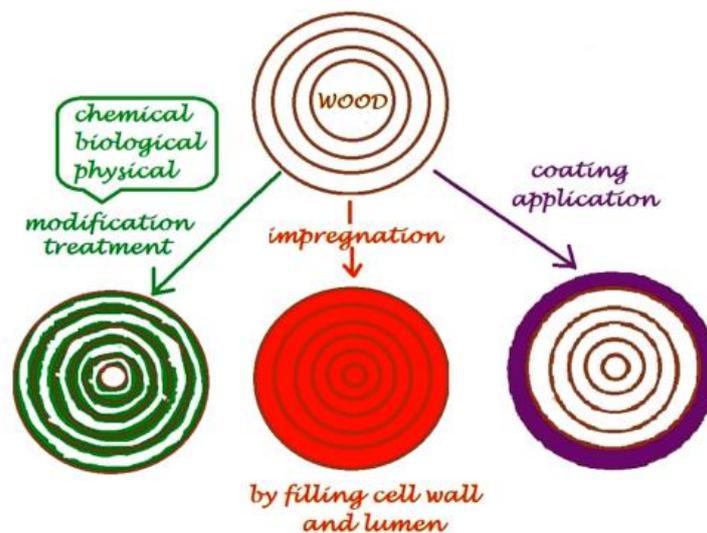


Figure 30 : Méthodes employées pour modifier le bois (Teaca and Tanasa, 2020)

La première vise à modifier les polymères qui constituent le bois par additions ou éliminations

de fonctions chimiques par des réactions telles que l'estérification.

La seconde vise à introduire un agent gonflant dans le bois en utilisant une station d'imprégnation. Cet agent est amené à polymériser sous l'action de chaleur pour occuper le lumen et les parois cellulaires du bois pour empêcher la pénétration de l'eau.

La troisième méthode vise à modifier la surface du bois, ce qui peut être obtenu par modification chimique en surface ou bien par ajout d'un d'agent de surface qui empêchent le bois de brûler ou de perdre ses couleurs face aux rayonnements UV.

Les études sur le bois modifié sont très nombreuses mais uniquement des méthodes utilisées au laboratoire et par extension durant cette thèse sont présentées de manière détaillée dans le paragraphe suivant.

### 1.3.1. Estérification

L'estérification du bois est une des méthodes de modification du bois les plus utilisées. Cette réaction utilise typiquement un groupement alcool du bois et un groupement acide carboxylique ou dérivé pour former une liaison ester entre les deux composés. Dans le bois, ce ne sont pas toujours ces deux groupes qui sont utilisés pour former un ester (Rowell, 2005). Ainsi on utilise aussi des anhydrides linéaires et cycliques ou des chlorures d'acides pour attacher des structures sur les fonctions -OH des biopolymères du bois (Mubarok et al., 2020). L'exemple le plus commun de l'estérification est l'acétylation, qui consiste à greffer un acétate sur les groupement OH (Bi et al., 2021). Cette modification chimique remonte à 1928, où Fuchs a fait réagir de l'acide acétique avec du bois en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur. Les débuts de l'acétylation se sont vu utiliser divers catalyseurs tels que le chlorure de zinc, l'acétate de sodium, magnésium persulfate, acide trifluoroacétique, etc... Plus récemment la méthode a été simplifiée pour ne plus utiliser de catalyseur et avec la production en masse d'acide acétique et son équivalent anhydride comme pour Accoya, la production de bois acétylé a fortement augmenté. Les avantages de ce bois sont surtout une forte hydrophobicité et une meilleure stabilité dimensionnelle. Sur la figure 31 est présenté la réaction d'un -OH du bois avec un anhydride linéaire avec  $n = 0$  correspondant à l'anhydride acétique.

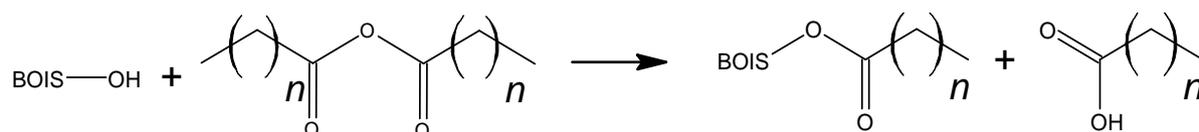


Figure 31 : Formation de bois acylé par des anhydrides linéaires.

Différents solvants ont été utilisés notamment la pyridine pour sa capacité de gonfler le bois et rendre les structures plus accessibles à la modification ainsi que catalyser la réaction. Malheureusement son caractère toxique ne permet que son emploi en laboratoire (Majoinen et al., 2008; Vaca-garcia et al., 2019).

Rowell et al. (1994) a décrit que lors de l'acétylation sans aucun solvant, la lignine était la première à réagir, suivie par les hémicelluloses et finalement la cellulose. Il a observé que 80% des structures de lignine ont été substituées contre 20% pour l'holocellulose.

Li et al. (2000) ont modifié du bois en utilisant l'anhydride propionique, butyrique, isobutyrique et hexanoïque sans solvant dans le but de rendre le bois encore plus hydrophobe. Il a été ainsi montré que le gain de masse était le plus grand avec les anhydrides les plus longs mais qu'ils doivent être soumis à une température plus élevée pour réagir efficacement. L'utilisation des anhydrides isobutyrique et hexanoïque n'est donc pas recommandée du fait de cette température, s'approchant de celle de dégradation du bois, et de leur odeur.

L'estérification du bois avec des chaînes plus longues que deux carbones n'est donc pas utilisée

en industrie. Néanmoins l'approche récente de la modification du bois en matériaux thermoplastiques voit l'utilisation de ces réactifs augmenter (Abe et al., 2021a, 2020; Üner et al., 2016).

L'analyse chimique de bois estérifié est réalisée couramment en utilisant le FTIR et de la RMN. Ainsi, (Abe et al., (2021b), Jebrane et Se( 2008), Prakash et al. (2006) mettent en œuvre la RMN CP/MAS  $C^{13}$  et Namyslo et al. (2021) la RMN DOSY.

Plus particulièrement, Sun et al. (2019) ont exploré l'acétylation de mélèze et de pin sylvestre par RMN CP/MAS  $C^{13}$  pour évaluer les modifications structurales suite à des conditions de modification différentes. Ils attribuent les signaux à 19,9 et 170,1ppm aux groupements méthyles et carbonyles sans toutefois déterminer si ceux-ci appartiennent à la lignine, aux hémicelluloses ou à la cellulose (Figure 32).

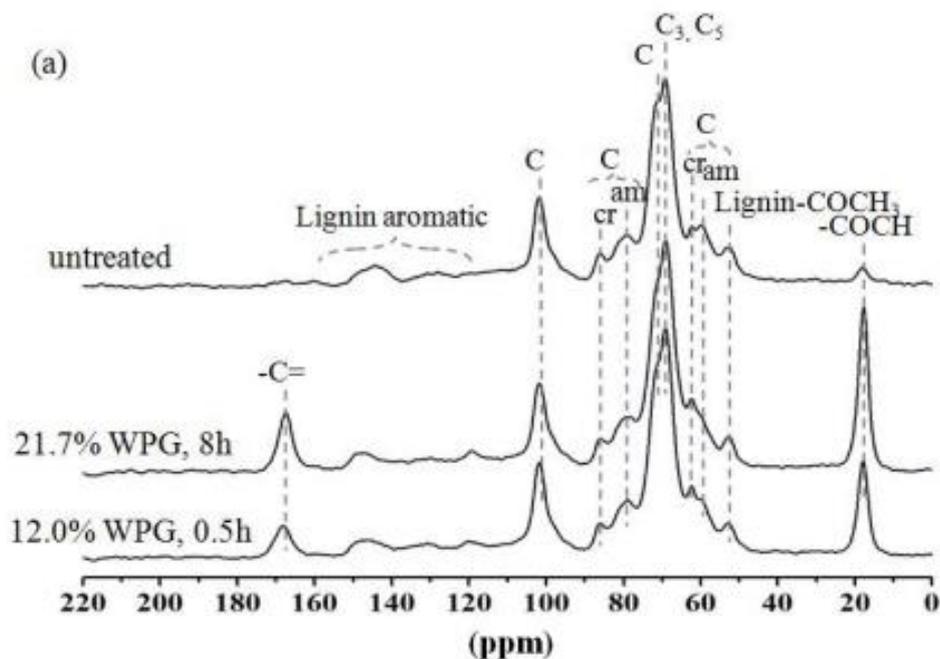


Figure 32 : Spectres de RMN  $^{13}C$  de sciure de mélèze non traité et acétylé avec différents gains de masse et conditions de réactions.

Choi et Faix (2011) ont également étudié par RMN  $C^{13}$  de la lignine issue de hêtre. Ils ont réussi à attribuer et quantifier les pics des carbones liés à des OH primaires, secondaires et phénoliques. Il faut noter par contre que ces résultats ne reflètent pas la lignine sous sa forme native car l'OH en position 2 sur la figure 33 serait principalement engagée dans une LCC ou entre des moitiés de lignine selon Tarasov et al. (2018), rendant cette liaison peu probable.

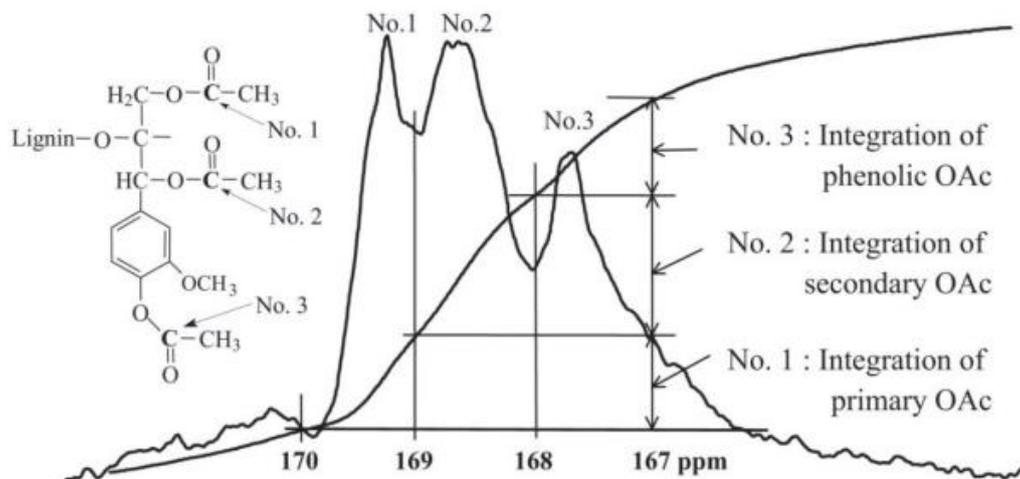


Figure 33 : Évaluation quantitative de groupes hydroxyles par RMN  $C^{13}$  de lignine de hêtre acétylée.

Ces résultats révèlent donc globalement une structure difficilement analysable très finement en RMN ou FTIR pour évaluer et comprendre la régiosélectivité d'une modification tel que l'acétylation d'un bois natif dont les macromolécules ne sont pas séparées avant analyse.

En pyrolyse analytique, il n'existe qu'un seul article (Schwarzinger et List, 2010) décrivant l'analyse de bois estérifié avec de l'anhydride acétique. Des structures acétylées non présentes dans du bois natif pyrolysé ainsi que les monolignols di-acétylés, constituant la majorité des produits de lignine modifiée, ont été détectés. Des pics ont pu être attribués à l'holocellulose modifiée mais avec une identification incertaine, à cause d'un manque de fragments dans les hauts  $m/z$ .

Il est à noter que des structures de lignines naturellement acétylées pour du sisal, du kenaf, de l'abaca et du curaua ont été étudiés par Del Río et al. (2008) et Martínez et al (2008) en pyrolyse analytique.

### 1.3.2. Furfurylation

La furfurylation est une méthode de modification chimique qui vise à introduire de l'alcool furfurylique dans le bois par imprégnation et de le faire polymériser en alcool poly-furfurylique (PFA). La technique a été développée par Goldstein (1955) pour améliorer les propriétés du bois en termes de résistance à l'abrasion, flexion et résistance aux dégradations par les champignons. L'alcool furfurylique est facilement obtenu à partir de pentosanes issus de résidus d'agriculture soumis à des réactions de déshydratation, hydrolyse acide, pyrolyse ou encore par hydrogénation du furfural.

La polymérisation de l'alcool furfurylique en PFA peut suivre plusieurs mécanismes réactionnels (Figure 34) qui sont : la réaction d'autocondensation, la polymérisation en chaîne et la polymérisation en « tête à tête ».

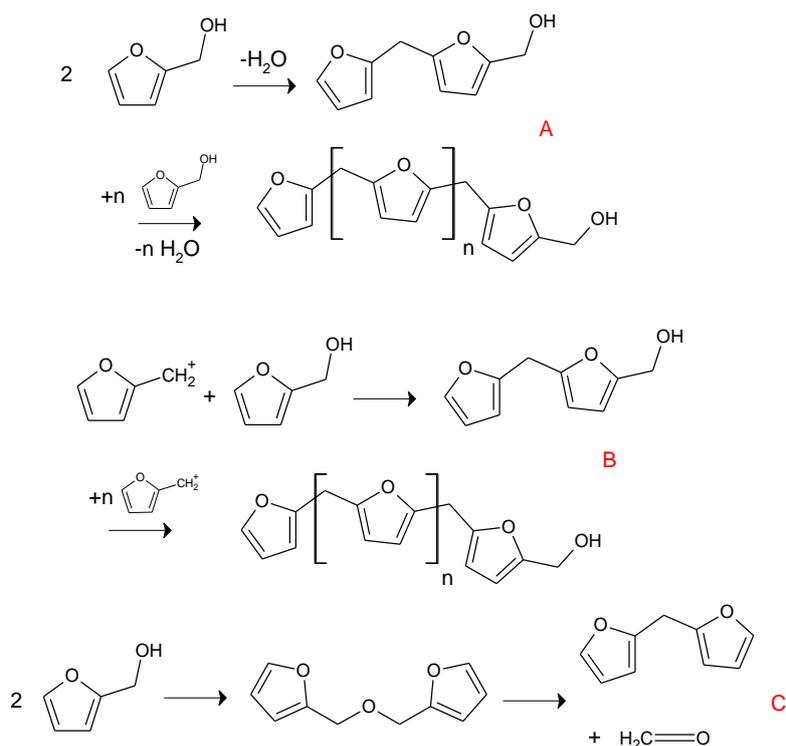


Figure 34 : Réactions A) d'autocondensation, B) de polymérisation en chaîne, C) de polymérisation par réaction « head to head » (L'Hostis, 2014)

Après la formation des chaînes linéaires, d'autres réactions peuvent avoir lieu comme la déprotonation du pont méthylène entre deux cycles, pour engendrer l'apparition d'une liaison supplémentaire carbone-carbone. Ces liaisons permettent une réticulation par substitution électrophile ou par réaction dite « Diels-Alder » (Gandini and Belgacem, 1997; L'Hostis, 2014).

Typiquement, la réaction se produit entre des températures de 100°C et 150°C dans un milieu acide, engendré par la présence de catalyseurs tel que le chlorure de zinc, acide sulfurique ou acide tartrique (T. Kim et al., 2014; Sejati et al., 2017).

La majorité des unités composant le PFA sont engagées dans une structure linéaire comme illustré dans la figure 35.

Structure	Arrangement	Chemical Formula
1	Linear	
2	Ring opening	
3	$\alpha,\beta$ -unsaturated $\gamma$ -lactones	
4	Methylene bridge	
5	Conjugated	
6	Diels-Alder	
7	Ring-Opening + Diels-Alder	

Figure 35 : Arrangements structuraux possibles dans le PFA. Les structures répétitives sont dessinées en noir et les unités terminales en gris. (Tondi et al., 2019)

Il a longtemps été soupçonné que le PFA puisse se lier à la lignine, toujours par substitution électrophile ou par réaction de Diels-Alder pour former des liaisons covalentes. Nordstierna et al. (2008) ont montré en RMN  $^{13}\text{C}$  à l'aide de modèles que ce type de liaison est possible. Selon Shen et al. (2021), l'utilisation d'une polymérisation modèle mélangeant alcool dihydroconiférylique et furfurylique a montré l'existence de liaisons entre les cycles aromatiques et du PFA mais, en comparant avec du bois modifié, à conclure que les liaisons sont rares et, de ce fait, difficiles à mettre en évidence. Zhu et al. (2022) ont effectué les travaux les plus récents à l'aide de lignine de Klason furfurylée avec du PFA en employant la 2D RMN HSQC et  $^{31}\text{P}$  RMN pour proposer des liaisons principalement sur les carbones du cycle aromatique ainsi que des liaisons éther avec les hydroxyles phénoliques. Les réactions possibles sont présentées sur la figure 36 les structures étant attribuées en comparant les

signaux expérimentaux avec des valeurs théoriques calculées avec Chemdraw.

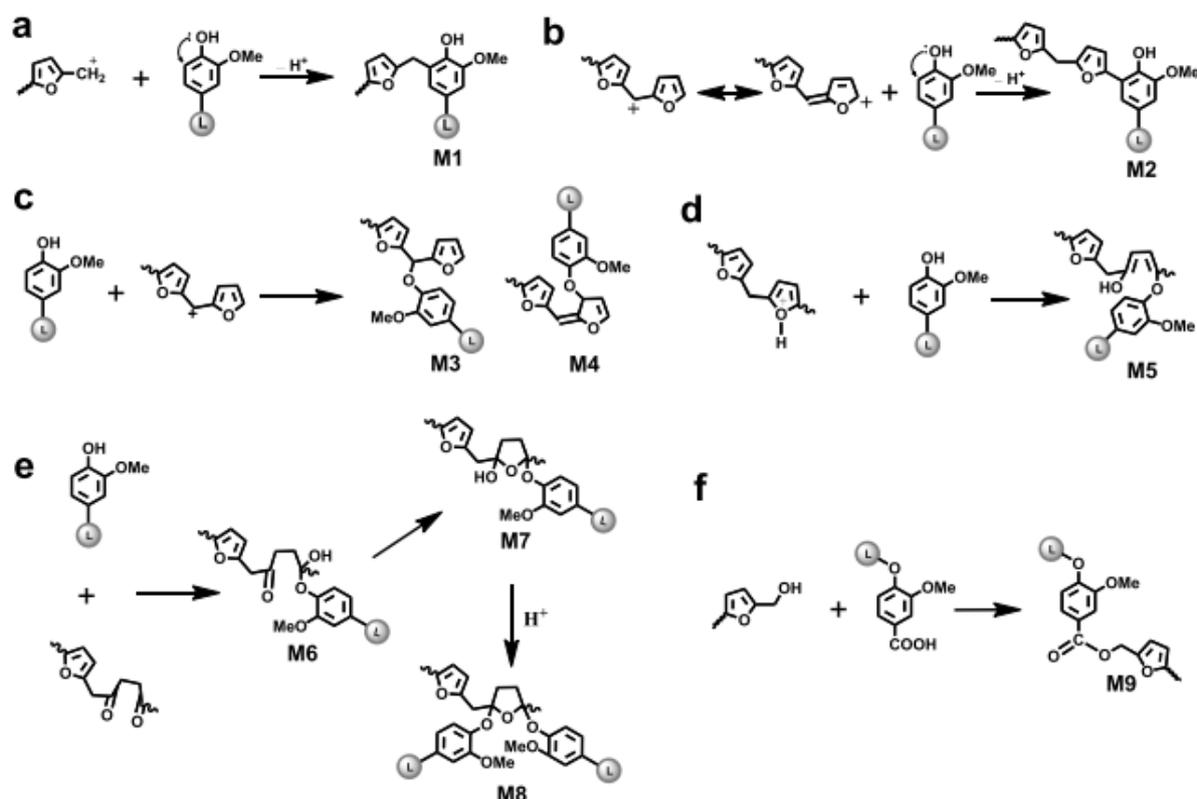


Figure 36 : Réactions potentielles entre la lignine et le PFA

Ni le PFA, ni les bois furfurylés n'ont été étudié en pyrolyse analytique ou en spectrométrie de masse. Néanmoins, des schémas de fragmentation en EI-MS de structures mono-, di- et trimériques retrouvées dans le PFA ont été proposés par Loughran et al. (1972), qui posent les bases pour notre interprétation ultérieure des structures obtenues en pyrolyse du PFA. Les espèces et leur masse moléculaire correspondant sont présentées dans les figures 37 et 38.



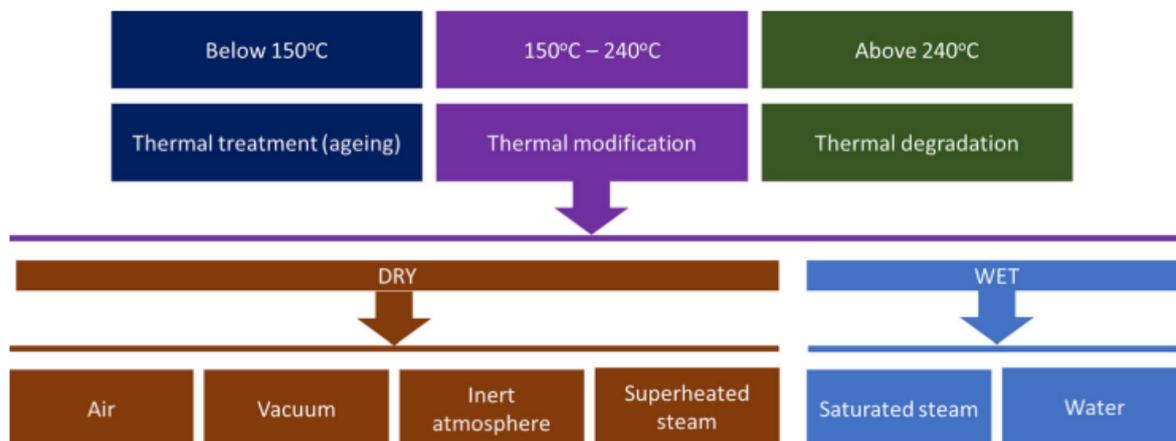


Figure 39 : Différentes conditions de modification du bois. (Hill et al., 2021)

Le bois sec peut être traité sous un flux d'air ou de gaz inerte, ainsi que sous vide, pour obtenir différentes modifications. En atmosphère inerte, les gaz produits peuvent se recondenser pour former des oligomères et rester dans le bois tandis que le vide a plus de facilités pour éliminer les gaz, ce qui conduit à une perte de masse plus élevée (Candelier et al., 2013b).

Dans tous les cas de modifications thermiques, il semble que la cristallinité de la cellulose augmente (Esteves and Pereira, 2009; Hill et al., 2021; Rowson Ali et al., 2021). En traitement à l'air libre, une augmentation de la cristallinité peut être observée de 150 à 180°C pour ensuite diminuer à 200°C dû à une dégradation accrue des hémicelluloses qui ont un légère cristallinité et finalement une augmentation de nouveau à 220°C (Wu et al., 2021). Dans le cas de modification avec air saturé en eau, l'augmentation de la cristallinité est plus graduelle et ne diminue jamais, probablement dû à une cristallisation favorisée par des faibles contraintes (Bhuyian et al., 2000) et pour une durée de traitement classique.

Les facteurs communs entre toutes les modifications sont une forte dégradation des hémicelluloses par réaction de désacétylation, dépolymérisation et déshydratation, une légère perte de cellulose et de lignine, ainsi que des réactions de condensation et de nouvelles liaisons intermoléculaires pour cette dernière (Barta-Rajnai et al., 2019) (Figure 40).

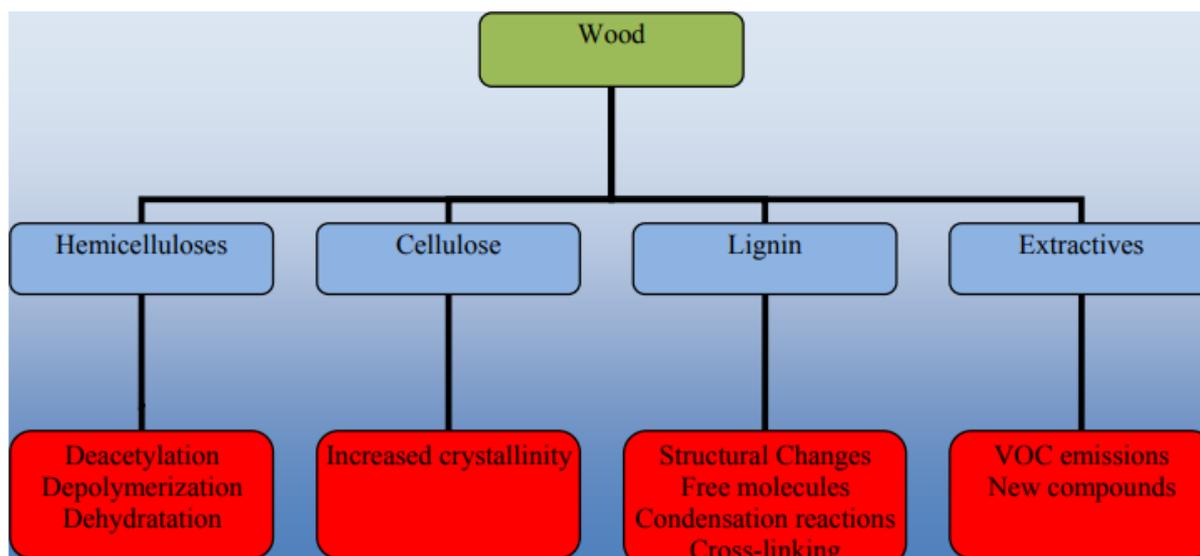


Figure 40 : Modification chimique des biopolymères du bois par traitement thermique (Esteves et Pereira, 2009)

La dégradation de la cellulose se ferait dans l'ordre suivant : amorphe, semi-cristalline et cristalline (Mitsui et al., 2008).

Le bois traité thermiquement, que ce soit par conduction, vapeur, atmosphère inerte, air ambiante et vide, a été peu étudié en Py-GC/MS.

Cependant, la méthode a confirmé des résultats connus comme la perte d'acide acétique et de composés furaniques avec la dégradation thermique des hémicelluloses ainsi qu'une augmentation de la production de levoglucosane (Anderson et al., 2019) du fait d'une cristallinité plus élevée (Mukarakate et al., 2016).

L'équipe de Juris Grinins (2013) a observé, lors d'un traitement à la vapeur, que les effluents aqueux contiennent surtout des produits issus des hémicelluloses et que le ratio carbohydrates sur lignine (C/L) diminue avec la température.

Xu et al. (2019) ont utilisé la pyrolyse analytique pour étudier les composés organiques volatils qui sont émis lors de la modification thermique. Ils ont observé un grand nombre de composés de faible masse moléculaire issus de saccharides, des extractibles volatils et en faible quantité des produits de lignine tels que l'eugénol.

Finalement Heigenmoser et al. (2013) ont étudié le bois modifié selon le procédé Mühlböck et ont constaté qu'un traitement à 220°C pendant 4 heures conduisait à une altération structurelle de carbohydrates labiles et de certains motifs de lignine.

#### 1.3.4. Traitement fongique

Les agents biologiques qui dégradent le plus le bois dans la nature sont les champignons. Il existe de nombreuses familles qui ont des mécanismes complexes pour dégrader le bois de façons différentes :

- les premières sont les pourritures brunes, dont le nom provient de leur capacité à dégrader uniquement la cellulose et les hémicelluloses, ne laissant que la lignine, qui elle a une couleur brune. La perte de deux-tiers de sa composition cause une perte de densité ainsi que ses capacités de tractions et flexion. Les motifs de dégradations leur valent aussi la désignation de pourriture cubique. La grande majorité des pourritures brunes attaquent uniquement les résineux.

- les deuxièmes sont les pourritures blanches, qui sont capables de dégrader tous les polymères du bois. Les pourritures blanches ont tendance à attaquer les feuillus et nécessitent un degré d'humidité élevé pour fonctionner.

Il existe d'autres types de champignons tels que les pourritures molles, les pourritures bleues, les moisissures mais ceux-ci ne sont pas traités dans ces travaux.

Lors de la dégradation des polysaccharides, différentes enzymes entrent en action, notamment des endoglucanases, cellobiohydrolases et cellobiases qui hydrolysent les liaisons  $\beta(1-4)$  pour former des unités glucose servant de source d'énergie aux champignons (Lekounoungou, 2008). Les hémicelluloses sont dégradées par des enzymes des nombreuses familles, étant donné la grande variété de structures d'hémicelluloses différentes existantes. Ainsi dans le cas des xylanes, qui sont les hémicelluloses les plus fréquents dans la nature, des endoxylanases, exoxylanases et xylosidases sont impliquées pour hydrolyser toutes les liaisons entre monosaccharides. En plus de ces enzymes qui hydrolysent des liaisons particulières, des pourritures blanches tel que *Trametes versicolor* emploient des cellobiases déhydrogénases qui utilisent du peroxyde d'hydrogène (figure 41).

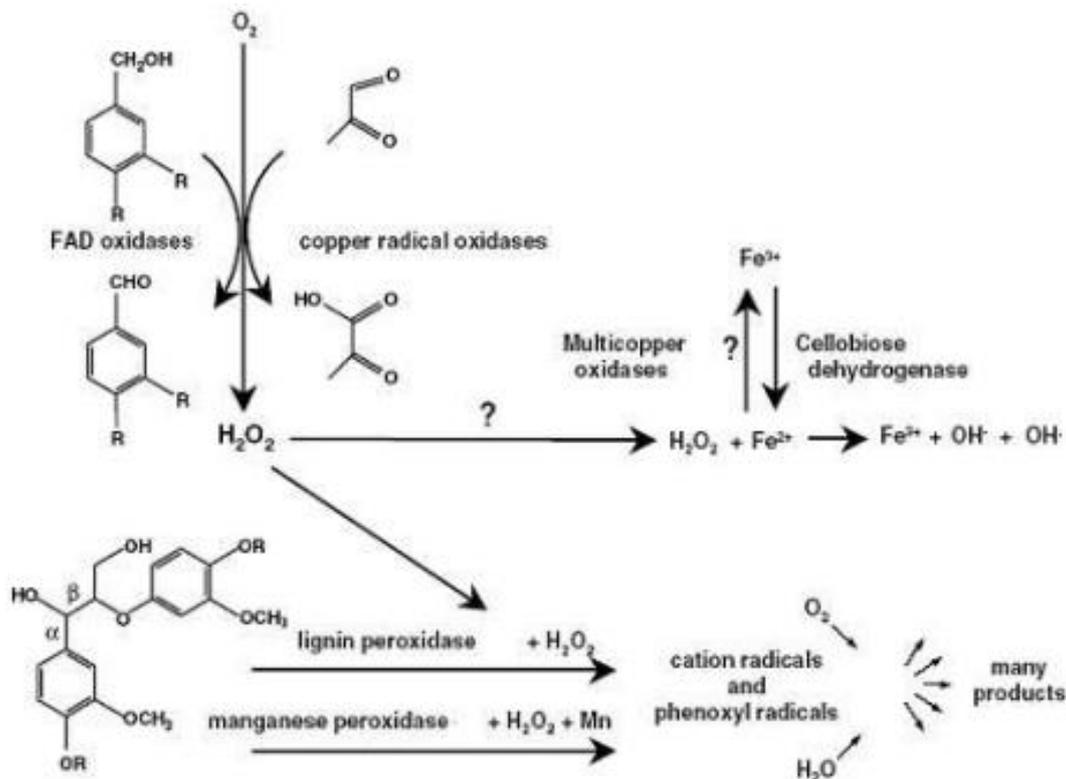


Figure 41 : Système oxydatif extracellulaire de *Phanerochaete chrysosporium* (Kersten et Cullen, 2007)

La dégradation fongique de la lignine est plus complexe et passe par l'utilisation de différents systèmes tels que des lignine peroxydases (LIPS), manganèse peroxydases (MNPS) et laccases qui produisent des espèces radicalaires pour décomposer la lignine en monomères (figure 41). Peu d'études emploient la Py-GC/MS pour étudier la dégradation fongique. Faix et al. (1991) a étudié la dégradation du hêtre par trois pourritures blanches différentes, les *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus* et *Lentinus edodes*. Après 14 semaines, la perte de masse fût 51%, 27% et 24% respectivement. À l'aide des produits de pyrolyse, Faix a calculé le ratio C/L et a constaté que celui-ci est plus élevé après dégradation par les 3 espèces qu'auparavant, ce qui montre la tendance d'une attaque plus rapide de la lignine. Il a été également conclu que les hyphes de champignon pyrolysées sont négligeables et que les motifs phénoliques produits et détectés montrent une tendance à posséder une insaturation sur leur chaîne latérale plus marquée que dans le cas du bois non attaqué. De plus le ratio S/G s'est révélé plus faible après attaque, confirmant que les unités S sont plus facilement métabolisables (Faix et al., 1991) Ces résultats ont aussi pu être observés dans d'autres études utilisant des essences et pourritures blanches différentes (Vane et al., 2003). Del Río et al. (2002) ont suggéré que le ratio S/G plus faible pourrait aussi être dû au fait que la paroi secondaire est plus riche en unités S et est dégradée plus précocement que la paroi primaire où les unités G sont plus fréquentes. Cet auteur a montré que la technique permet de différencier le bois entre différentes espèces qui l'ont attaqué basé sur le ratio L/C et S/G. Karami et al. (2013) ont analysé du chêne attaqué par différentes pourritures blanches et dans un état avancé de dégradation. Ils ont également constaté un ratio S/G plus faible et ratio L/C plus élevé, indiquant que les pourritures blanches ne changent pas nécessairement de stratégie après un certain temps d'attaque, bien que les pertes de masses ne soient pas connues et qu'il sera donc de ce fait difficile de comparer avec nos expériences.

## *Synthèse bibliographie*

Le bois est un matériau complexe composé principalement de trois différentes macromolécules liées entre elle de façon unique pour former une structure rigide et qui varie fortement en fonction des tissus et essences étudiées.

L'analyse de la littérature a donc montré une structure native du bois assez bien connue et de nombreuses méthodes de caractérisation tel que méthodes gravimétriques, de chimie humide, analytiques existantes afin de comprendre le matériau, mais révèle un manque de techniques adaptées à l'évaluation de bois modifiés, tout particulièrement des modifications chimiques tel que l'acylation ou la furfurylation. De plus, la détermination des variations naturelles des macromolécules du bois compose un sujet d'étude approfondi à l'aide des différentes méthodes.

Les travaux de cette thèse ont pour but d'élargir les connaissances sur ces modifications ainsi que les variations naturelles à l'aide de la pyrolyse analytique.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Échantillons utilisés

#### 2.1.1. Échantillons Extraforest

Le projet Extraforest avait pour but d'étudier la variabilité naturelle des biopolymères et des extractibles du bois. Environ 5-8 arbres par essence ont été collectionnés et séparés en fonction de différents paramètres. Les essences concernées sont le sapin, l'épicéa, le Douglas, le hêtre et le chêne.

Pour les résineux, les arbres 1 à 4 n'ont pas subi d'éclaircie alors que les arbres 5 à 8 sont éclaircis pour l'épicéa et le sapin blanc. Dans le cas du Douglas, les arbres 1 à 4 ont subi une éclaircie tandis que 5 à 8 ne l'ont pas été.

- Trois échantillons différents de chaque arbre ont été prélevés pour représenter au mieux trois hauteurs différentes. Le sommet est défini lorsque l'arbre a un diamètre de 10 cm, le milieu correspond à la base de la couronne et le bas est à 1m30 de hauteur. Pour les nœuds, le bas correspond aux premiers nœuds vivants.
- Pour le bois de branche, cinq échantillons ont été prélevés sur chaque branche et étiquetés en fonction de leur distance au tronc en cm : 0, 25, 50, 100, 250. Une branche a été étudiée pour chaque espèce de résineux.

Un tableau contenant toutes les informations sur les arbres d'Extraforest peut être trouvé dans une publication précédente (Brennan et al. 2021).

Pour les feuillus, aucun arbre récolté n'a subi d'éclaircie. Les arbres récoltés ont subi des conditions de croissance similaires. Les disques et nœuds ont été prélevés aux mêmes hauteurs que les résineux. Aucune branche n'a été analysée pour le hêtre et le chêne.

#### 2.1.2. Autres échantillons

Les échantillons de bois utilisés à travers tous les travaux, autres que ceux d'Extraforest, tel que hêtre, pin sylvestre et l'épicéa ont été fournis par le laboratoire et sont sans origine connue ou spécifiée.

## 2.2. Préparation des échantillons

Pour les tests de Pylignine, le bois de nœud a été séparé du bois parfait environnant à l'aide d'un ciseau. Le bois parfait, le bois de nœud et le bois de branche ont été broyés dans un moulin Fritsch Pulverisette 9 (Fritsch Idar Oberstein, Allemagne, 2011) à 1100 rpm pendant environ 2 minutes. Le bois collecté a été séché au four à 103°C pendant au moins 8 heures, après quoi les échantillons ont été extraits dans un appareil Soxhlet avec du toluène/éthanol (2v/1v) suivi d'une extraction avec de l'éthanol à 96%, les deux pendant au moins 8 heures.

Après l'extraction, la sciure a été passée à travers 2 tamis différents, 0,1 mm et 0,4 mm, de sorte que 2 fractions ont été récupérées à des fins différentes. La première taille d'échantillon (< 0,1 mm) a été utilisée pour la Py-GC/MS et la seconde (0,1-0,4 mm) pour l'analyse de chimie humide. Ce choix a été fait car une faible granulométrie permet de peser avec aisance une faible quantité en pyrolyse et les méthodes de chimie humide nécessitent une granulométrie plus élevée pour ne pas sous-estimer le résultat. Toutes les mesures ont été effectuées en duplicats.

## 2.3. Chimie humide

### 2.3.1. Lignine de Klason

La teneur en lignine de tous les échantillons a été déterminée à l'aide de la méthode Klason de détermination de la lignine suivant la procédure du LAP (Laboratory Analytical Procedure, 2008) avec quelques légères modifications.

La réaction a été effectuée dans des flacons de 100 mL avec bouchons. Environ  $300,0 \pm 10$  mg de sciure est introduite dans le flacon suivi de  $3,00 \pm 0,01$  mL d'acide sulfurique 72%. Le tout est remué pendant une heure à température ambiante à l'aide d'un aimant.

Après le temps imparti,  $84,00 \pm 0,04$  mL d'eau désionisée est rajoutée pour réduire la concentration d'acide sulfurique à 4%. Le flacon est fermé avec un bouchon et introduit dans un autoclave pendant 1h à une température de 121°C et une pression de 1 bar. Finalement, le contenu du flacon est filtré à travers un Büchner pour récupérer la lignine de Klason insoluble. Un aliquot du liquide est récupéré avant lavage pour mesurer la quantité de lignine soluble.

Bien que les espèces de bois résineux aient généralement une quantité négligeable de lignine soluble dans l'acide (ASL), la mesure a été effectuée malgré tout pour vérifier si elle changeait de manière significative entre les échantillons. La lignine soluble dans l'acide a été calculée en utilisant un indice de coefficient d'extinction de 110 L/(g\*cm) à 205 nm. La lignine rapportée correspond à la lignine insoluble de Klason + la lignine soluble dans l'acide.

### 2.3.2. Holocellulose

Environ 500 mg de sciure et 30 mL d'eau distillée ont été introduits dans un ballon de 250 mL qui a ensuite été chauffé à 75°C et agité avec un aimant. Toutes les heures et pendant les 7 heures suivantes, 0,1 mL d'acide acétique et 2 mL de chlorite de sodium aqueux (15%) ont été ajoutés à la réaction. La suspension a ensuite été filtrée sur un entonnoir de Büchner et lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol jusqu'à disparition de la coloration jaune. L'holocellulose a été séchée à 103°C pendant au moins 8 heures et pesée.

### 2.3.3. $\alpha$ -Cellulose

Toute l'holocellulose obtenue dans la section précédente a été introduite dans un flacon de 250 mL et 10 mL d'une solution de NaOH à 17,5% ont également été introduits. Toutes les 5 minutes pendant les 15 minutes suivantes, 5 mL de la solution de NaOH ont été ajoutés au mélange agité. Le mélange a été laissé sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante, après quoi il a été dilué avec 33 mL d'eau distillée et laissé au repos pendant 1 heure. La solution contenant l' $\alpha$ -cellulose a été insérée dans une centrifugeuse pendant 5 min à 4400 tpm. Le surnageant contenant les hémicelluloses solubilisées a été éliminé et le culot de cellulose a été traité sur un entonnoir de Büchner avec de l'eau puis 15 mL d'acide acétique (10%) et à nouveau de l'eau. L' $\alpha$ -cellulose a été séchée à 103°C pendant au moins 8 heures puis pesée.

## 2.4. Modification du bois

### 2.4.1. Acylation par anhydrides linéaires

#### *Acylation en catalyse basique*

Environ 1 mg de sciure de *Picea abies* et *Fagus sylvatica* a été placé dans un flacon avec 20g de pyridine. Le mélange a été agité à 80°C pendant 2h dans un bain d'huile, puis 20g d'anhydride ont été ajoutés au mélange. Les anhydrides utilisés étaient les anhydrides propionique, butyrique, valérique et caproïque. La réaction a duré 24h à 120°C. La sciure a été filtrée sur un entonnoir Büchner et lavée avec de l'acétone puis lessivée dans un appareil Soxhlet pendant 12h avec de l'acétone également. La même modification avec les quatre anhydrides a été réalisée sur la cellulose Sigmacell ainsi que sur la lignine de Klason provenant de bois de hêtre et d'épicéa.

#### *Acylation en catalyse acide*

Environ 1g d'anhydride propionique, butyrique, valérique ou caproïque est mélangé avec du TFA en équivalent molaire dans un ballon à température ambiante. Après 30 min sous agitation, environ 0,5g de sciure est rajoutée et le système placé sous azote et chauffé à 60°C pendant 4h. Le produit est ensuite filtré sur Büchner, lavé au méthanol et lessivé au Soxhlet pendant 12h avec le même solvant. La sciure modifiée à ensuite été séchée à 103°C pendant au moins 8h.

#### *Acylation au TFAA*

Le matériau modifié par la méthode au TFAA a été aimablement fourni par Firmin Obounou-Akong de l'équipe.

### 2.4.2. Polymérisation du PFA

Le PFA a été produit e 4 manières différentes dont 3 avec un catalyseur :

- Acide tartrique (1%). Environ 1g d'acide tartrique a été mélangé à 5g d'eau. Le tout a été homogénéisé pendant 5 minutes par agitation. 95g d'alcool furfurylique ont ensuite été ajoutés à la solution. Après 5 minutes d'agitation supplémentaire, environ 25 g ont été versés dans une coupelle en aluminium. La coupelle a été entouré d'aluminium pour empêcher l'alcool furfurylique de s'échapper par volatilisation. Le tout a ensuite été déposés dans un four qui a été chauffé à 120°C pendant 2h. Après polymérisation, le PFA a refroidi à l'air ambiant.
- Acide sulfurique 1M (1%). L'acide sulfurique a été préparé en mélangeant 2,717 mL d'acide sulfurique 96-98% et 97,283 mL d'eau distillée. Environ 1 g de ce mélange été ajouté à 99g d'alcool furfurylique. Le tout a été homogénéisé pendant 5 minutes et environ 25 g ont été versés dans une coupelle avant d'être entouré d'aluminium et introduit dans un four à 120°C pendant 2h pour finalement être mis à refroidir à l'air ambiant.

- $ZnCl_2$  (17.5%). Environ 5,67 g d'acide tartrique ont été mélangés à 1,5 mL d'eau. Le tout a été homogénéisé pendant 5 minutes sous agitation constante. 24,45 mL d'alcool furfurylique ont ensuite été ajoutés à la solution. Après 5 minutes d'agitation supplémentaire, environ 25 g ont été versés dans une coupelle en aluminium. La coupelle a été déposée dans un four qui a été chauffé à 120°C pendant 2h. Après polymérisation, le PFA a refroidi à l'air libre.
- Environ 25g d'alcool furfurylique a été versé dans une coupelle en aluminium. La coupelle a été introduite dans un four et traitée à 120°C pendant 24h.

#### 2.4.2.1. Furfurylation de syringaldéhyde et alcool coniférylique.

Deux modèles différents, le syringaldéhyde et l'alcool coniférylique ont été sélectionnés pour imiter les monomères constituant la structure de la lignine afin de mieux visualiser des potentielles interactions entre PFA et lignine. Pour cela, des mélanges molaires 50 : 50 entre modèle et FA ont été préparés. Une faible masse a été utilisée vu le prix des modèles et parce que c'est une quantité suffisante pour la pyrolyse analytique.

- 24,5 mg de FA ont été mélangés avec 45 mg d'alcool coniférylique dans une coupelle en aluminium pour ensuite être chauffé à 120°C pendant 2h.
- 24,5 mg de FA ont été mélangés avec 45,54 mg d'alcool coniférylique dans une coupelle en aluminium pour ensuite être chauffé à 120°C pendant 2h.

#### 2.4.2.2. Furfurylation de bois massif

La solution d'imprégnation a été préparée en mélangeant un catalyseur (acide tartrique) avec de l'alcool furfurylique et de l'eau. L'acide tartrique (5% p/p) a d'abord été solubilisé dans l'eau distillée (45% p/p), puis l'alcool furfurylique (50% p/p) a été ajouté et le mélange a été mélangé soigneusement ( $\pm 15$  min) jusqu'à l'obtention d'une solution homogène d'FA.

L'imprégnation a été réalisée dans un réacteur sous pression sous vide de laboratoire de 3,5 L. Des échantillons de bois de dimension  $190 \times 100 \times 20$  mm<sup>3</sup> et de masse ( $W_0$ ) ont été introduits dans le réacteur. Le réacteur a été fermé et soumis à un vide de 1 mbar pendant 5 min, suivi de l'introduction de la solution aqueuse de FA. Après ce processus d'imprégnation sous vide, le réacteur a été soumis à une pression de 12 bars et maintenu pendant 10 min.

Les échantillons imprégnés ont ensuite été séchés à l'air à température ambiante pendant 48 h afin d'évaporer l'excès d'eau évitant l'apparition de fissures après polymérisation. Les échantillons ont été enveloppés dans une feuille d'aluminium pour éviter l'évaporation de l'alcool furfurylique pendant la polymérisation et placés à nouveau dans le réacteur pour la polymérisation. Le réacteur a été fermé et évacué sous flux d'azote (atmosphère inerte). La température du réacteur a été lentement augmentée de 0,5 °C/min de la température ambiante à 40 °C et maintenue à cette température pendant 10 h. Après cette période, la température du réacteur a été augmentée de 0,5 °C/min de 40 à 120 °C et la température a été maintenue à 120 °C pendant 18 h. Le processus de chauffage a ensuite été arrêté, et les échantillons de bois ont été laissés refroidir à la température ambiante sous atmosphère inerte et pesés ( $W_1$ ).

Enfin, un gain en pourcentage de masse (WPG) dû à la charge chimique a été calculé (Sejati et al., 2017).

La furfurylation du bois massif a été effectuée par le Dr. Jérémie Damay en post-doctorat au laboratoire.

### 2.4.3. Gain de masse

Les gains de masse en pourcentage (WPG) de la sciure modifiée ont été calculés après séchage de l'échantillon modifié. La formule (2) suivante a été utilisée :

$$\text{Équation (2) : WPG} = 100 * \frac{(m_1 - m_0)}{m_0},$$

où  $m_0$  est la masse sèche de la sciure non modifiée et  $m_1$  la masse sèche de la sciure modifiée.

### 2.4.4. Traitement thermique

Des plaquettes de bois parfait de *Pinus sylvestris* et de *Fagus sylvatica* ont été coupées dans les dimensions 0,4cm x 1cm x 1,5cm. Les plaquettes ont été introduites dans une large ampoule permettant l'entrée et sortie contrôlée d'un léger flux d'azote pour éliminer l'air et maintenir une atmosphère inerte. L'ampoule a été placée dans un four réglé à une température de 225°C, maintenue pendant 1 h30, 3 h, 13 h, 24 h, 36 h, 54 h et 72 heures. Ces temps ont été choisis en fonction de la figure 1 de (Šušteršič et al., 2010) indiquant que 90 h sont nécessaires pour atteindre une perte de masse de 14% à 220°C. La perte de masse a été calculée selon l'équation suivante (3) :

$$\text{Équation (3) : Perte de masse} = 100 * \frac{(m_0 - m_1)}{m_0}$$

où  $m_0$  correspond à la masse avant le traitement thermique et  $m_1$  après celui-ci.

8 plaquettes ont été utilisées, dont 2 ont été broyées dans une Fritsch Pulverisette 9 Mill (Fritsch Idar Oberstein, Allemagne, 2011) à 1100rpm pendant 1 minute pour la pyrolysé analytique et 6 ont été retenues pour les travaux du chapitre 6. Aucune sonde n'a été utilisée pour mesurer la température exacte dans l'ampoule.

### 2.4.5. Traitement fongique

Les tests de durabilité ont été effectués sur 12 semaines avec analyse de progression toutes les 2 semaines. Le pin sylvestre a été mis en présence du *Poria Placenta* (PP) et le hêtre du *Trametes versicolor* (TV). Tous les tests ont été faits en triplicats.

Les boîtes de Petri à un diamètre de 9 cm ont été préparées avec 16 mL d'une solution de 2,5% d'Agar et 4% d'extrait de Malt. Après polymérisation du milieu, du PP et *Trametes vericolor* ont été inoculés au centre des boîtes de Petri et laissé à croître pendant 2 semaines dans une enclave à 22°C avec 70% d'humidité relative avant l'ajout des plaquettes. Les plaquettes de bois parfait de *Pinus sylvestris* et de *Fagus sylvatica* ont été coupées dans les dimensions 0,4cm x 1cm x 1,5cm. Elles ont été séchées à 103°C pendant au moins 8h avant d'être placées dans un dessiccateur pour refroidir en atmosphère sèche.

Des grilles en plastique décontaminées à l'éthanol ont été placées sur les champignons après les 2 semaines d'incubation afin de limiter le contact des plaquettes avec le champignon. Ceci est fait pour éviter l'engorgement d'eau qui peut avoir lieu par un contact direct avec le champignon et le gel Agar-Malt. Toutes les 2 semaines comptaient 6 plaquettes réparties sur 3

boîtes de Petri pour un total de 21 boîtes de Petri et 42 plaquettes pour chaque essence, incluant les témoins dans lesquels aucun champignon n'a été inoculé.

Après le temps de dégradation fongique imparti, les boîtes de Petri ont été ouvertes et les plaquettes retirées. Les champignons recouvrant les plaquettes ont été délicatement retirés à l'aide d'un scalpel et d'une brosse à dents. Les plaquettes ont été séchées pendant au moins 8h à 103°C avant d'être placées dans un dessiccateur pour refroidir en atmosphère sèche.

La perte de masse a été calculée selon l'équation (3)

Les 6 plaquettes ont été broyées dans une Fritsch Pulverisette 9 Mill (Fritsch Idar Oberstein, Allemagne, 2011) à 1100rpm pendant 1 minute. Les échantillons ratés n'ont pas été mis dans le mix. Avant le broyage, quelques mg de sciure ont été grattés de la surface des échantillons de pin sylvestre à l'aide d'un scalpel.

La même expérience a été effectuée sur les plaquettes de bois traité thermiquement du chapitre précédent. 6 plaquettes pour chaque temps de traitement thermique ont été mis dans 3 boîtes de Petri ensemble avec 1 témoin non traité dans chaque boîte pour un total de 21 boîtes et 63 plaquettes. L'expérience a été faite sur 12 semaines sans suivi.

Enfin le hêtre a été exposé pendant 12 semaines au *Pleurotus ostreatus* (PO) et au *Pycnoporus sanguineus* (PS), toutes deux des pourritures blanches. Le pin a été exposé au *Gloeophyllum trabeum* (GT) et au *Coniophora puteana* (CP). Deux souches du *Coniophora* ont été fournies, une nommée CP et l'autre CP1003. Le pin a également été mis en présence du PS car cette souche attaque aussi les résineux.

## 2.5. Analyse FTIR

Les sciures non modifiées et modifiées ont été placées sur un cristal de diamant ATR d'un spectromètre infrarouge Nicolet 6700 (Thermo Scientific) avec accessoire Smart Orbit à réflectance totale atténuée (ATR). La sciure a été pressée à l'aide d'un applicateur de pression avec un bouton rotatif pour assurer un bon contact. Les échantillons sont enregistrés dans le domaine de l'infrarouge moyen de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  et tracés à l'aide du logiciel OMNIC.

## 2.6. Mis au point des conditions expérimentales

### 2.6.1. Pyrolyse analytique

Les premiers mois de la thèse ont été dédiés à l'optimisation des conditions de pyrolyse pour la majorité de la thèse vu sa position centrale dans celle-ci. Dans ce sous-chapitre sont décrites les principales conditions de pyrolyse analytique utilisées durant la thèse pour obtenir des résultats répétables tout au long de celle-ci.

### *Échantillons de bois*

Parmi les différents types de pyrolyseurs existants, le laboratoire est équipé d'un Pyroprobe 5200 (CDS Analytical) utilisant un filament de platine en bobine pour pyrolyser les échantillons. Dans un premier temps, la quantité et la granulométrie des échantillons a été

déterminée. Dans la littérature, la première varie de 0,05 à 2 mg, notre équipement donnant un signal adéquat avec  $0,70 \pm 0,05$  mg. La granulométrie retenue fût  $< 0,1\text{mm}$  permettant l'introduction aisée d'un mélange homogène dans un petit tube en quartz, les résultats ne présentant alors qu'une très faible variance entre triplicats. (La fraction 0,1-0,4mm produite donnait des résultats comparables mais a été retenue pour les expériences de chimie humide). Avec les conditions de broyage utilisées, la fraction de  $< 0,1\text{mm}$  fût la plus petite quantitativement, mais toujours suffisante vu les très faibles besoins de matière en pyrolyse analytique. Le protocole suivant a donc été arrêté :

### *Pyrolyse*

Une fois la sciure introduite dans un petit tube en quartz et les deux extrémités bouchées par de la laine de quartz le tube a été inséré dans la sonde du pyrolyseur. La pyrolyse a été réalisée à  $550^{\circ}\text{C}$  pendant 5s. Ces conditions de températures sont inspirées de nombreuses publications pyrolysant du bois entre  $350^{\circ}\text{C}$  à  $800^{\circ}\text{C}$ . la température choisie représente un juste milieu entre une majorité de produits de pyrolyse à faible masse moléculaire obtenus à haute température ( $> 650^{\circ}\text{C}$ ) et peu de produits de pyrolyse à basse température ( $< 500^{\circ}\text{C}$ ). Le temps de 5s a été choisi pour respecter les conditions de pyrolyse flash et pour garantir que le filament ait bien atteint la température désirée, le filament mettant environ 2s pour atteindre la température de  $550^{\circ}\text{C}$ .

### *Chromatographie*

Le pyrolysats a été transféré à travers une colonne de transfert à  $280^{\circ}\text{C}$  dans un injecteur à la même température connecté à une GC (Perkin Elmer, Clarus 580) avec un split de  $75\text{mL}/\text{min}$ . La colonne utilisée est une DB-1701 ( $60\text{m} \times 0,5\text{mm} \times 0,5\mu\text{m}$ , Agilent J&W). De nombreux travaux utilisent cette colonne car elle permet une bonne séparation de monomères volatils issus de la pyrolyse du bois, la très classique DB-5MS d'usage général ou équivalente ne permettant pas une bonne séparation de composés de faible masse moléculaire et le lévoglucosane co-éluant avec de nombreux composés.

Le four est chauffé à  $50^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min, suivi d'une montée en température de  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $280^{\circ}\text{C}$ . La température finale a été maintenue pendant 6,67min pour un total de 50 min. Ce temps total a eu pour but de bien séparer les composés majeurs et ne pas avoir un programme trop long, permettant ainsi de pyrolyser de nombreux échantillons.

Pour la plupart des résultats présentés le programme décrit ci-dessus est employé. Quelques exceptions ont été faites afin de mieux exploiter les résultats. Dans le chapitre concernant l'acylation du bois, un programme d'une durée de 2h a été utilisé afin séparer au mieux les pics nombreux. Le four est chauffé à  $50^{\circ}\text{C}$  pendant 5 min, suivi d'une montée en température de  $2,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $280^{\circ}\text{C}$ . La température finale a été maintenue pendant 15 min pour un total de 0 min. La température et le temps de pyrolyse sont toujours les mêmes.

### *Spectrométrie de masse*

Un spectromètre de masse (Perkin Elmer Clarus 500) a été utilisé avec une température de l'interface maintenue à  $280^{\circ}\text{C}$  et l'énergie et la température d'ionisation de  $70\text{eV}$  et  $250^{\circ}\text{C}$  respectivement. La gamme de détection était de 28-300 m/z.

Une comparaison avec la base de données NIST 2011 ainsi qu'avec la littérature a été faite pour identifier les composés (Alves et al., 2006a; Arias et al., 2010; Faix et al., 1990; Heigenmoser et al., 2013).

#### 2.6.1.1. Exploitation des résultats

Les pics identifiés ont été classés dans deux catégories : holocellulose et lignine. Tous les composés avec un carbocycle aromatique sont considérés comme faisant partie des produits de lignine et le reste de l'holocellulose avec l'exception du CO<sub>2</sub>, CO et des pics de lignine et d'holocellulose superposés qui ne sont pas pris en considération lors de l'intégration. Les pics ont été intégrés à l'aide du logiciel Openchrom, un logiciel open source développé initialement pour les chromatogrammes de pyrolyse analytique. Les différents ratios ont été déterminés de la façon suivante :

$$\text{Équation (1) : PyLignine} = \frac{\sum \text{aire composés lignine}}{\sum \text{aire composés holocellulose+lignine}} * 100$$

$$\text{Équation (4) : Ratio C/L} = \frac{\sum \text{aire composés holocellulose}}{\sum \text{aire composés lignine}}$$

$$\text{Équation (5) : Ratio H/L} = \frac{\sum \text{aire composés } p\text{-hydroxyphényles}}{\sum \text{aire composés gaiacyles}}$$

$$\text{Équation (6) : Ratio S/G} = \frac{\sum \text{aire composés syringyles}}{\sum \text{aire composés gaiacyles}}$$

#### 2.6.1.2. Utilisation d'Openchrom

L'intégration des pics a été effectuée sur Openchrom, un logiciel open-source conçu pour les données Py-GC/MS. L'intégration a été effectuée manuellement après utilisation de la fonction Baseline dans la fenêtre dite « Peak Detector ».

### 2.6.2. Analyse statistique des données

#### 2.6.2.1. ANOVA

Tous les résultats obtenus par analyse chimique humide ont été soumis à une analyse de variance (ANOVA), les différences significatives entre les différentes hauteurs et les arbres de la même espèce étant déterminées à l'aide de la méthode Tukey HSD, avec un seuil de valeur p (p-value) de 0,05.

#### 2.6.2.2. Analyse en composante principale

L'analyse en composantes principales (ACP) a été utilisée pour décrire les modèles de covariation entre la hauteur, le compartiment et l'espèce. Cette analyse a été réalisée sur RStudio en utilisant les données normalisées de tous les pics des produits de pyrolyse des glucides et de la lignine. Aucun facteur de correction des données comme le lissage de

Savitzky-Golay ou l'élimination de la ligne de base n'a été effectué, car il a été observé que le premier pouvait modifier les résultats de la pyrolyse de la lignine jusqu'à 4 % de différence.

Le code utilisé est une variation du suivant :

```
#library(FactoMineR)
#library(Factoextra)
#Nom <- read.table("Nom_dossier", header=TRUE,sep=";", dec=".", row.names=1,
check.names=FALSE)
#res_Nom <- PCA(Nom, quali.sup = 46) #Note : 46 = colonne avec variable qualitative
#fviz_pca_biplot(res_Duramennoeudbranche, geom = c("point","text"),col.ind =
Duramennoeudbranche$Species,
  addEllipses = TRUE, ellipse.level=0.85,palette = c("#00FF99", "#FF9933",
"#9933CC"),
  geom.var = c("point", "text"), pointsize = 2,
  col.var = "black",invisible=c("quali"),pointshape = 19,
  title = "Douglas Fir Knotwood Thinned Height PCA",label="var",
  legend.title = "Species",
  repel=TRUE)
```

### 3. Pylygnine

#### 3.1. Introduction

Les premiers travaux effectués concernent du bois non-modifié. Tout particulièrement, le but est d'étudier la variabilité naturelle des biopolymères du bois. Les expériences ont été effectuées sur 5 essences d'Europe centrale : le sapin, l'épicéa, le Douglas, le hêtre et le chêne. Le bois parfait et les nœuds de chaque essence ont été étudiés le long du tronc, en fonction de la hauteur. Des analyses en composantes principales (ACP) ont été utilisées pour distinguer les essences et tissus via la mise en évidence de marqueurs caractéristiques parmi les produits de pyrolyse.

De plus, pour les résineux, la variabilité le long d'une branche a été étudiée également. Finalement, les échantillons de résineux regroupent une partie de bois ayant subi une éclaircie et des arbres témoins, afin de déterminer l'influence du mode de sylviculture.

Le bois fourni provient du projet Extraforest, qui vise à caractériser les produits d'extraction des espèces économiquement importantes en Europe. Le bois de branche a été fourni à partir des mêmes arbres mais aucune attention particulière n'a été portée à leur origine en hauteur.

Dans tout ce travail, le bois du tronc est dénommé bois parfait, seules certaines essences étudiées possédant du duramen.

#### 3.2. Résultats

##### 3.2.1. Résineux

Un pyrogramme typique de bois parfait d'épicéa est présenté dans la figure 42. Les n° attribués aux pics sont regroupés dans le tableau 1. Tous les principaux pics phénoliques ont été utilisés pour déterminer la Py-lignine, à quelques exceptions près. Ceci concerne le premier pic (CO<sub>2</sub>), les pics du toluène et de l'éthanol, car ils peuvent être des résidus du processus d'extraction, ainsi que les pics qui représentent moins de 0,1 % de la surface totale du pic le plus large. Tous les pics n'appartenant pas à la famille des composés phénoliques ont été classés comme des hydrates de carbone afin de simplifier la méthode. Les pics se chevauchant ont été pris en compte si tous les composés appartiennent à la même famille. Le tableau 1 présente un résumé de tous les pics avec leur temps de rétention, la famille de composés et les principaux fragments MS.

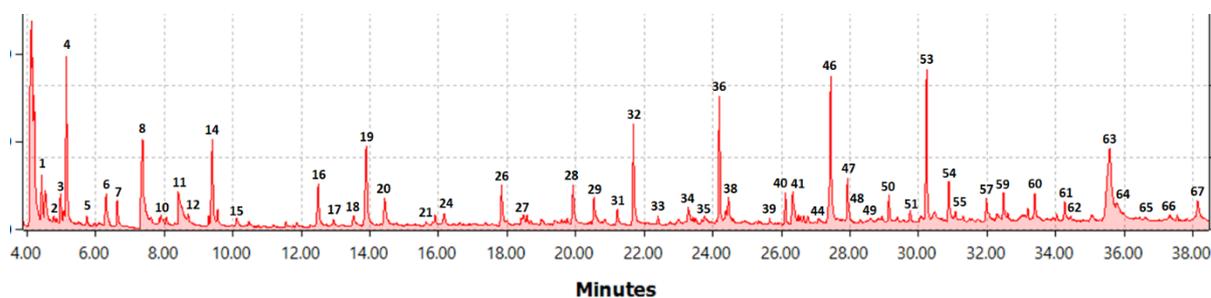


Figure 42 : Pyrogramme de bois parfait d'épicéa

Un résumé de tous les pics avec leur temps de rétention, la famille de composés et les principaux fragments MS est présenté dans le tableau 3.

Tableau 4 : Temps de rétention (TR) des composés identifiés utilisés pour la Py-lignine. Les étiquettes sont les suivantes : hydrate de carbone (C), furane (F), anhydrosucre (A), unité *p*-hydroxyphényle (H), unité guaiacyle (G).

N°	Temps de rétention	Nom du composé	Fragments caractéristiques	Code
1	4,42	Acétaldéhyde	29, 43, 44	C1
2	4,77	Furane	39, 68	F1
3	4,97	2-Propenal	27, 55, 56	C2
4	5,14	Propanal-2-one	43, 72	C3
5	5,73	2-Méthylfurane	82, 81, 53	F2
6	6,25	2-Butenone	55, 70	C4
	6,29	2,3-Butanedione	43, 86	
	6,34	1,3-Diméthoxypropane	45, 72	
7	6,61	3-Pentanone	29, 57	C5
8	7,35	Hydroxyacétaldéhyde	31, 60	C6
9	7,60	2,5-Diméthylfurane	95, 96	F3
10	8,04	2-Butanol	43, 45	C7
11	8,34	Acide acétique	43, 45, 60	Acetic acid
12	8,67	2,3-Pentanedione	43, 57, 100	C8
13	9,26	Éthylpropylether	29, 58, 86	C9
14	9,35	1-Hydroxy-2-propanone	43, 74	C10
15	10,08	Méthyl formate	31, 60	C11
16	12,46	1-2-Ethanediolmonoacétate	43, 73, 74	C12
17	12,90	Composé furanique	55, 84	F4
18	13,50	2(5H)-Furanone	54, 84	F5
19	13,86	Composé furanique inconnu	43	C13
20	14,39	Furfural	95, 96	F6
21	15,64	Composé inconnu	55, 98, 105	C14
22	15,79	Alcool furfurylique	69, 81, 98	F7
23	15,87	Acétyloxy-2-propanone	43, 86, 116	C15
24	16,13	Composé inconnu	43, 96, 72	C16
25	16,57	Acétylfurane	95, 110	F8
26	17,84	2-Hydroxycyclopent-2-en-1-one	98	C17
27	18,44	5-Méthylfurfural	55, 83, 112	F9
28	19,90	4-Hydroxy-5,6-dihydropyran-(2H)-2-one	58, 114	C18
29	20,48	3-Méthyl-1,2-cyclopentanedione	83, 98, 112	C19
30	20,80	Composé inconnu	112, 128	C20
31	21,19	Phénol	65, 66, 94	H1
32	21,65	Guaiacol	81, 109, 124	G1
33	22,37	<i>o</i> -Crésol	107, 108	H2
34	23,44	<i>m</i> -Crésol + <i>p</i> -Crésol	107, 108	H3
35	23,74	Composé furanique	85, 148	F10
36	24,16	Créosol	123, 138	G2
37	24,34	2,5-Diméthylphénol	107, 122	H4
38	24,36	Composé inconnu	44, 57	C21
39	25,62	Éthylguaiacol	137, 152	G3

40	26,08	Éthylguaïacol	137, 152	G4
41	26,34	Anhydrosucre inconnu	69	A1
42	26,63	Anhydrosucre inconnu	71, 98	A2
43	26,76	Anhydrosucre inconnu	71, 97	A3
44	27,07	Anhydrosucre inconnu	69, 144	A4
45	27,34	Anhydrosucre inconnu	57, 91, 120	A5
46	27,39	Vinylguaïacol	135, 150	G5
47	27,88	Eugenol	149, 164	G6
48	27,93	Propylguaïacol	137, 166	G7
49	28,42	5-Hydroxyméthylfurfural	69, 97, 126	F11
50	29,09	<i>cis</i> -Isoeugenol	149, 164	G8
51	29,70	Allylphénol	133, 134	H5
52	30,02	Anhydrosucre inconnu	87, 144	A6
53	30,18	<i>trans</i> -Isoeugenol	164	G9
54	30,81	Vanilline	151, 152	G10
55	31,01	<i>cis</i> -Allenylguaïacol	147, 162	G11
56	31,23	<i>trans</i> -Allenylguaïacol	147, 162	G12
57	31,92	Homovanilline	137, 166	G13
58	32,25	Composé guaïacyle inconnu	151, 180	G14
59	32,41	Acétoguaïacone	151, 166	G15
60	33,32	Guaïacylacétone	122, 137, 180	G16
61	34,20	1'-Hydroxyeugenol	124, 137, 180	G17
62	34,37	Propioguaïacone	151, 180, 194	G18
63	35,74	Levoglucoane	60, 73	LVG
64	35,76	Alcool dihydroconiférylique	137, 182	G19
65	36,39	Alcool <i>cis</i> -coniférylique	137, 180	G20
66	37,32	Anhydrosucre inconnu	69, 73, 115	A7
67	38,07	Coniféraldéhyde	135, 178	G21

### 3.2.1.1. Chimie humide

Les résultats des tests d'analyse chimique humide sont présentés dans le tableau 5. Les teneurs en polymères sont présentées avec la variation standard entre les quatre arbres.

La teneur en lignine et en cellulose de Klason pour le bois parfait est dans la gamme des valeurs attendues pour *Picea abies* (Iveta et al., 2021; Lourenço and Pereira, 2016), *Abies alba* (Kučerová et al., 2019; Lombardi et al., 2013) et *Pseudotsuga menziesii* (Jia et al., 2017). Les études explorant la variabilité naturelle longitudinale de la lignine dans différentes espèces sont rares et (Iveta et al., 2021; Topaloglu et Erisir, 2018) et n'ont pas encore été réalisées sur le sapin blanc, l'épicéa et le sapin de Douglas.

La variation de la teneur en cellulose est plus difficile à aborder car elle semble varier plus fortement entre les différents arbres et aucune tendance spécifique ne peut être identifiée. Pour la cellulose, la teneur est en moyenne plus faible dans le bois de nœud que dans le bois parfait. On a tenté d'utiliser les données sur l' $\alpha$ -cellulose pour essayer d'estimer la teneur en cellulose ou en hémicellulose à l'aide du PY-GC/MS mais comme dans les travaux précédents, on n'a pas pu séparer les produits de pyrolyse des deux en utilisant tous les produits ou des marqueurs spécifiques. Certains marqueurs ont été discutés par Lourenço et al. (Lourenço et al., 2018)

comme le 1,4-anhydroxylopyranose, le 1,5-anhydro-4-deoxy-pent-1-en-3-ulose, le 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one, le furfural ou le levoglucosane pour distinguer l'hémicellulose de la cellulose mais l'utilisation de ces marqueurs n'a pas permis d'obtenir les mêmes résultats que pour la Py-lignine.

Tableau 5 : Composition chimique du bois parfait et du bois de nœud des trois espèces. Les résultats sont présentés en % de bois sans extractibles et des échantillons séchés au four. Les erreurs présentées sont en % et montrent la variabilité des biopolymères entre 4 arbres.

		Lignine de Klason			Holocellulose			$\alpha$ -Cellulose		
		Bas	Milieu	Haut	Bas	Milieu	Haut	Bas	Milieu	Haut
Bois parfait	<i>Picea abies</i>	28,1 ± 1,2	26,6 ± 0,6	26,9 ± 0,5	72,7 ± 4,3	72,9 ± 0,8	75,7 ± 1,1	41,9 ± 4,0	41,6 ± 1,1	44,8 ± 1,3
	<i>Abies alba</i>	29,9 ± 0,8	29,5 ± 1,3	31,0 ± 2,6	73,2 ± 2,1	74,5 ± 3,9	71,3 ± 3,9	42,2 ± 4,6	43,1 ± 5,3	34,9 ± 5,6
	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	27,6 ± 1,6	29,3 ± 1,2	29,5 ± 2,0	72,3 ± 1,5	70,5 ± 2,9	69,5 ± 1,2	41,0 ± 1,5	35,3 ± 5,5	37,9 ± 2,2
Bois de nœud	<i>Picea abies</i>	32,0 ± 1,5	31,9 ± 0,9	30,1 ± 1,0	69,0 ± 6,9	72,7 ± 4,7	70,9 ± 2,5	34,0 ± 6,3	37,7 ± 2,5	36,8 ± 2,0
	<i>Abies alba</i>	30,6 ± 1,2	30,9 ± 0,3	30,5 ± 0,6	73,7 ± 2,7	73,6 ± 0,8	72,3 ± 2,7	38,2 ± 1,8	37,5 ± 2,2	37,2 ± 3,3
	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	30,7 ± 1,4	30,5 ± 2,4	29,9 ± 2,0	65,4 ± 1,6	65,1 ± 2,5	67,3 ± 2,4	36,1 ± 1,9	36,5 ± 4,0	38,3 ± 1,7

Tableau 5 : P-value des tests ANOVA des biopolymères comparant les différentes hauteurs et arbres de chaque espèce en fonction de leur compartiment

			Hauteur		Arbres			
			Interactions	p-value	Interactions	p-value	Interactions	p-value
Bois parfait	Lignine de Klason	<i>Picea Abies</i>	Haut -milieu	0,131	1 - 2	< 0,001	2 - 3	< 0,001
			Milieu - bas	0,103	1 - 3	0,006	2 - 4	< 0,001
			Haut - bas	0,989	1 - 4	0,481	3 - 4	0,079
		<i>Abies Alba</i>	Haut -milieu	< 0,001	1 - 2	0,649	2 - 3	0,028
			Milieu - bas	0,207	1 - 3	0,205	2 - 4	0,086
			Haut - bas	0,006	1 - 4	0,011	3 - 4	< 0,001
		<i>Pseudotsuga Menziesii</i>	Haut -milieu	0,059	1 - 2	< 0,001	2 - 3	< 0,001
			Milieu - bas	0,943	1 - 3	0,588	2 - 4	0,102
			Haut - bas	0,033	1 - 4	< 0,001	3 - 4	< 0,001
	Cellulose	<i>Picea Abies</i>	Haut -milieu	0,047	1 - 2	NA	2 - 3	NA
			Milieu - bas	0,444	1 - 3	0,942	2 - 4	NA
			Haut - bas	0,314	1 - 4	0,622	3 - 4	0,439
		<i>Abies Alba</i>	Haut -milieu	0,001	1 - 2	0,325	2 - 3	0,064
			Milieu - bas	0,881	1 - 3	0,733	2 - 4	0,005
			Haut - bas	0,003	1 - 4	0,118	3 - 4	0,508
		<i>Pseudotsuga Menziesii</i>	Haut -milieu	0,062	1 - 2	0,178	2 - 3	0,807
			Milieu - bas	< 0,001	1 - 3	0,041	2 - 4	0,694
			Haut - bas	0,082	1 - 4	0,028	3 - 4	0,996
Bois de noeud	Lignine de Klason	<i>Picea Abies</i>	Haut -milieu	0,001	1 - 2	0,002	2 - 3	0,898
			Milieu - bas	0,978	1 - 3	< 0,001	2 - 4	0,177
			Haut - bas	< 0,001	1 - 4	0,101	3 - 4	0,056
		<i>Abies Alba</i>	Haut -milieu	0,104	1 - 2	0,105	2 - 3	0,359
			Milieu - bas	0,589	1 - 3	0,005	2 - 4	0,984
			Haut - bas	0,456	1 - 4	0,058	3 - 4	0,544

		<i>Pseudotsuga a Menziesii</i>	Haut -milieu	0,059	1 - 2	< 0,001	2 - 3	< 0,001
			Milieu - bas	0,993	1 - 3	0,588	2 - 4	0,102
			Haut - bas	0,033	1 - 4	< 0,001	3 - 4	< 0,001
	Cellulose	<i>Picea Abies</i>	Haut -milieu	0,297	1 - 2	< 0,001	2 - 3	0,819
			Milieu - bas	< 0,001	1 - 3	< 0,001	2 - 4	0,909
			Haut - bas	0,003	1 - 4	< 0,001	3 - 4	0,996
		<i>Abies Alba</i>	Haut -milieu	0,964	1 - 2	0,579	2 - 3	0,997
			Milieu - bas	0,277	1 - 3	0,684	2 - 4	0,469
			Haut - bas	0,189	1 - 4	0,997	3 - 4	0,571
		<i>Pseudotsuga a Menziesii</i>	Haut -milieu	0,336	1 - 2	0,594	2 - 3	0,921
			Milieu - bas	0,969	1 - 3	0,277	2 - 4	0,299
			Haut - bas	0,241	1 - 4	0,938	3 - 4	0,114

Les différentes hauteurs et arbres pour un compartiment et une espèce donnée ont été soumis à une analyse ANOVA. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

En général, il semble qu'aucune espèce ou type de bois ne présente une différence significative dans la teneur en lignine ou en cellulose en fonction de la hauteur.

Certaines interactions entre les différentes hauteurs ont une valeur p inférieure à 0,05 qui s'explique généralement par une augmentation ou une diminution ponctuelle d'un polymère donné dans un seul arbre. Par exemple, la différence significative montrée pour le bois parfait du sapin blanc est due au fait qu'un des arbres de la population contient 34% de lignine au sommet, probablement en raison de la formation de bois de compression. Il n'y a aucun cas où deux arbres de la même modalité sont significativement différents des deux arbres de la modalité opposée.

L'éclaircissage ne semble pas affecter grandement la teneur en polymère de l'arbre dans le tronc et les nœuds.

Bien qu'il y ait une variation naturelle le long du tronc pour le bois parfait et le bois de nœud, il n'y a pas de variation significative.

### 3.2.1.2. Comparaison entre lignine de Klason et Py-lignine des résineux

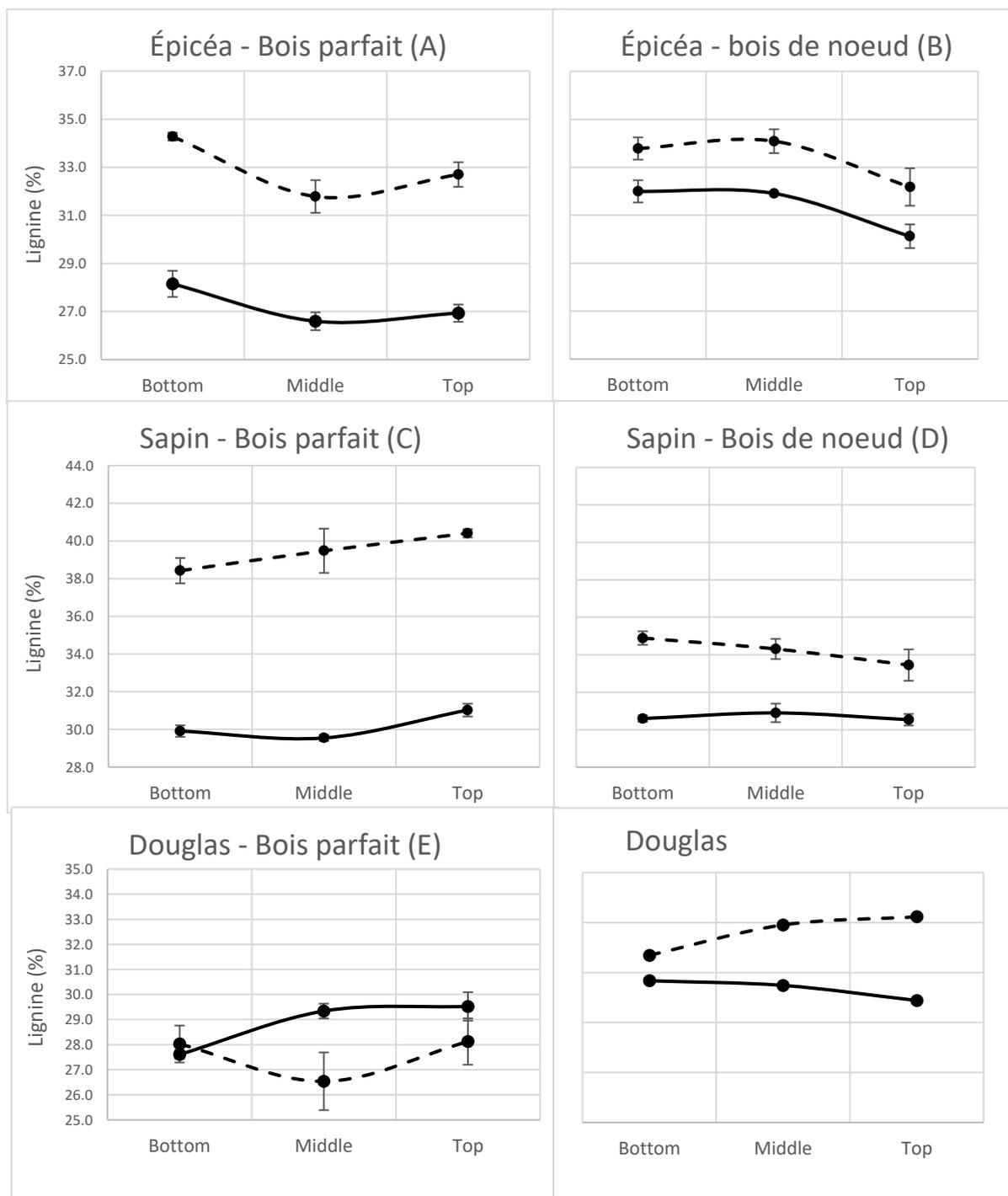


Figure 43 : Comparaison de la lignine Klason et de la Py-lignine d'échantillons de bois parfait et de bois de nœud. Les traits complets représentent la lignine de Klason et les tirets la Py-lignine. Bottom = Bas, Middle = Milieu, Top = haut

Les teneurs en Py-lignine sont représentées avec la lignine de Klason dans la figure 43. Les valeurs inférieures, moyennes et supérieures de la lignine de Klason et de la Py-lignine sont des moyennes des 4 arbres. La moyenne de tous les échantillons non éclaircis et éclaircis a été

calculée ensemble dans les valeurs présentées car aucune différence significative n'a été trouvée, comme le montre le tableau 3. Les parenthèses d'erreur représentent l'écart-type de la moyenne entre les duplicatas afin de comparer la précision des deux méthodes. L'écart type pour la Py-lignine est de 0,89 pour l'épicéa, 0,79 pour le sapin blanc, 1,55 pour le Douglas et 0,66, 0,42, 0,50 pour la lignine Klason respectivement, ce qui est légèrement supérieur aux valeurs rapportées par (Alves et al., 2006a) pour l'épicéa.

Pour le bois parfait, les variables inférieures, moyennes et supérieures étaient à peu près à la même hauteur relative pour toutes les espèces. Pour le bois de nœuds, la hauteur relative des nœuds variait plus largement pour le paramètre inférieur, ce qui pourrait expliquer des variances plus élevées. Comme le bois juvénile, l'aubier et le bois de cœur ont été mélangés, nos échantillons doivent être considérés comme une moyenne des trois. Naturellement, selon la hauteur, il y a une plus grande quantité relative de bois juvénile et d'aubier. Bien que cela puisse expliquer des quantités plus ou moins élevées de lignine Klason, cela n'affecte que marginalement la teneur en Py-lignine.

La comparaison entre la lignine de Klason et la Py-lignine montre des différences selon l'essence et le tissu du bois. Un facteur de correction différent, égal à la différence entre les moyennes inférieure, moyenne et supérieure de la lignine de Klason et de la Py-lignine, est nécessaire. Les différences sont les suivantes : (A) 5,7%, (B) 2%, (C) 9,3%, (D) 3,5%, (E) - 1,3%, (F) 2,3%.

Les différences entre le bois de cœur et le bois de nœud étaient attendues puisque ce dernier a une teneur plus élevée en bois de compression (Brennan et al., 2014; Willför et al., 2003).

Lorsque l'on prend en compte les valeurs corrigées de la Py-lignine avec les facteurs de correction, elles se situent dans les fourchettes d'erreur pour tous les échantillons d'épicéa et de sapin blanc, ce qui valide la Py-lignine comme un marqueur de variation efficace de la lignine dans le bois parfait ainsi que dans le bois de nœud. Le sapin de Douglas est une exception à cette règle. Les échantillons inférieurs des arbres étiquetés 1 et 3 présentaient une Py-lignine fortement différente de la lignine Klason par rapport aux autres échantillons de Douglas. On ne sait pas ce qui a provoqué ces résultats, mais cela indique que le Douglas possède des structures potentielles qui influencent différemment la pyrolyse. Les réinjections multiples des échantillons donnant les mêmes résultats excluant les problèmes de pyrolyse. Une raison possible pourrait être la présence de sels inorganiques (Patwardhan, 2010) diminuant la teneur en holocellulose en pyrolyse.

De nombreux facteurs influencent la pyrolyse et pourraient expliquer cumulativement la différence entre la lignine de Klason et la Py-lignine selon le tissu et l'espèce. La teneur en lignine ainsi que la teneur en cellulose et en hémicellulose réagissent différemment dans des proportions différentes (Yu et al., 2017; Zhang et al., 2015) bien que les auteurs discutent du facteur important que les complexes lignine-glucide (LCC) jouent également dans la formation de produits importants tels que le levoglucosane. Les LCC prennent en compte tous les fragments de lignine dans les résineux (Lawoko et al., 2005; Tarasov et al., 2018) et les différentes compositions d'hémicellulose conduisent à des résultats pyrolytiques différents (Zhou et al., 2017). Les espèces de conifères sont presque exclusivement composées de G-lignine. Cela permet de nombreuses possibilités de réticulation entre les fragments de lignine qui varient selon les espèces. D'autres facteurs tels que les structures phénoliques libres ont un potentiel redox plus faible, produisant différentes structures lors de la pyrolyse (Guerra et al., 2006; Martinez et al., 2001).

Tous ces facteurs soulignent l'importance, pour une utilisation efficace de cette méthode, de comparer au préalable des échantillons de chaque espèce et de chaque tissu à la lignine de Klason, la méthode par excellence de comparaison actuelle.

Trop de variables pour l'acquisition des données étaient différentes par rapport à Alves et al. (2006a) et Lourenço et al. (2013) pour discuter de la différence de contenu en Py-lignine, notamment l'absence de FID (en mesurant avec un TIC allant de 28 à 300, nous ignorons les plus petits fragments qui sont pris en compte pour la représentation du pic avec le FID), une température de pyrolyse différente et une quantité d'échantillon différente. Ils ont observé dans leurs travaux que plus la teneur en lignine de Klason était élevée, plus la Py-lignine était sous-estimée, mais nos échantillons semblent plus influencés par d'autres facteurs que par cela, car cela est à peine observé.

### 3.2.1.3. Bois de branches

Le bois des branches n'a pas fait l'objet de beaucoup de discussions dans la littérature, car il s'agit principalement de bois de compression, qui a été largement étudié dans le tronc, et il est surtout considéré comme de la litière sans grande valeur ajoutée, ce qui montre l'importance de recueillir davantage d'informations sur les branches. Les comparaisons de la lignine Klason et de la Py-lignine le long de la branche de l'épicéa, du sapin blanc et du Douglas sont présentées dans la figure 44.

Quelques éléments ressortent : La Py-lignine suit la même tendance de courbe le long de la branche que la lignine de Klason pour les 3 espèces, à l'exception de 250 cm dans la branche de Douglas. Comme pour le bois de nœud et le bois parfait, le Douglas présente le comportement le plus erratique de sa Py-lignine. La différence entre la Py-lignine et la lignine Klason est de 3,4% pour l'épicéa (A), de 4,8% pour le sapin blanc (B) et de 5,6% pour le Douglas (C). Il ne semble pas y avoir de tendance particulière à la teneur en lignine dans les branches, sauf pour l'épicéa. Comme le bois de branche est principalement du bois de compression, dont la croissance est induite pour maintenir la branche droite, il se peut que des facteurs environnementaux tels que le vent, les animaux, etc. l'influencent différemment le long de la branche pour former différents volumes de bois de compression (Lang and Kaliske, 2013). Les différences entre la lignine Py et la lignine Klason peuvent être considérées comme un facteur de correction pour chaque échantillon, à l'exception des échantillons Douglas, car des irrégularités inconnues semblent altérer les résultats de la pyrolyse.

Le bois de nœud et le bois de branche sont différents du bois parfait car ils ont tous deux une plus grande teneur en bois de compression, qui contient un pourcentage plus élevé de lignine (Barnett et al., 2017; Willför et al., 2003), qui peut atteindre 40 %, et une teneur en cellulose qui peut être aussi faible que 30 % (Timell, 1986).

La teneur en lignine le long de la branche ne semble pas suivre un schéma clair et pourrait dépendre du stress exercé à des endroits spécifiques le long de la branche, ce qui induit une production de bois de compression. Il est connu que l'éclaircissage augmente le volume des branches et des nœuds (Maguire et al., 1991), mais il ne semble pas affecter de manière significative la composition du bois.

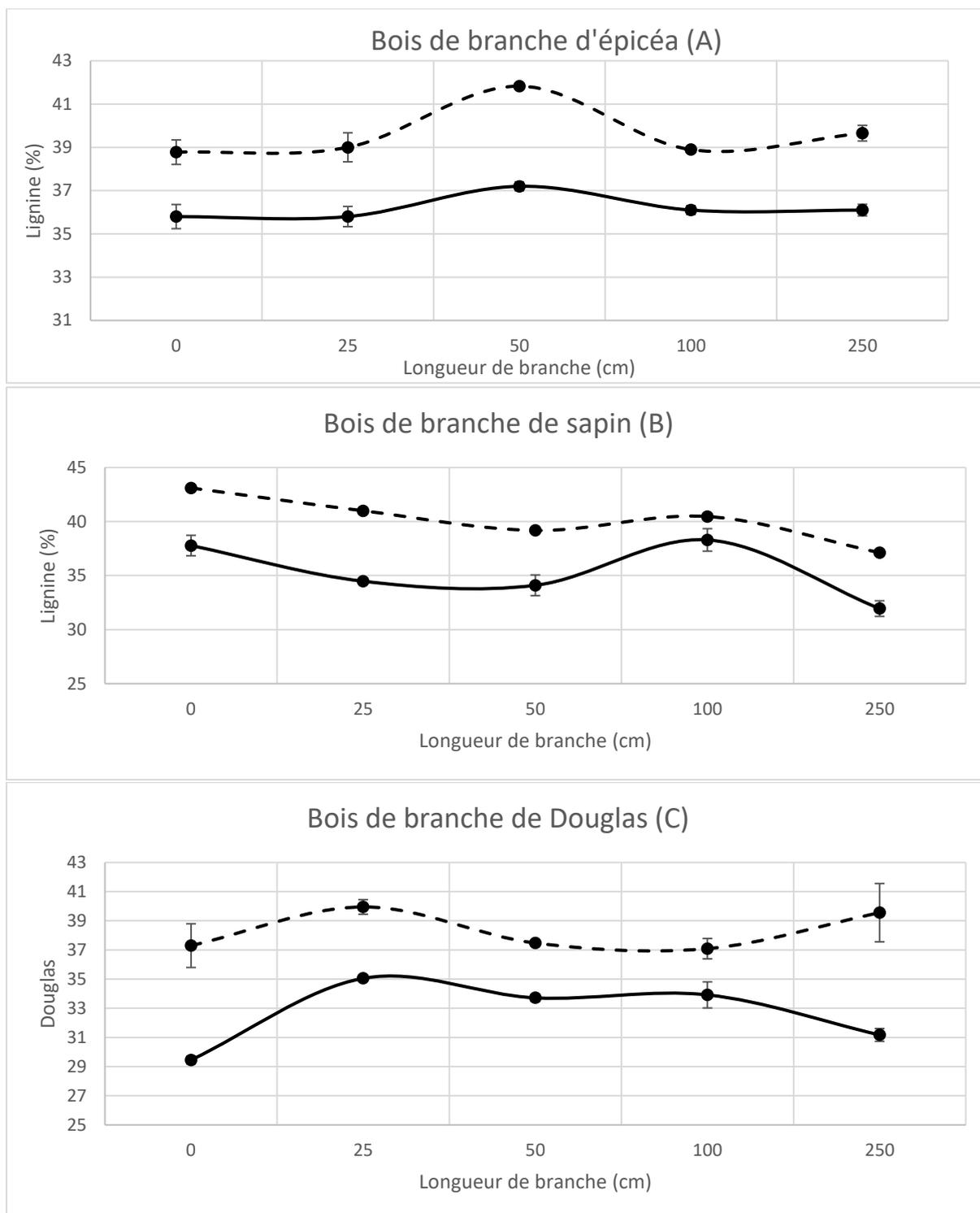


Figure 44. Lignine Klason et Py-lignine des échantillons de bois de branchage. Les lignes pointillées représentent la Py-lignine et les lignes pleines la lignine de Klason.

### 3.2.1.4. Ratio H/G

Le rapport H/G (tableau 7) dans le bois est un facteur important qui peut être facilement déterminé par pyrolyse analytique, tout comme le rapport S/G pour les angiospermes (Rodrigues et al., 1999). C'est un indicateur du bois de compression car il est composé de plus de H-lignine que le bois normal (Hirayama et al., 2019; Timell, 1986).

Tableau 7 : Moyenne du rapport H/G pour chaque échantillon déterminé par Py-GC/MS

Ratio H/G	Échantillon	Bois parfait	Bois de nœud	Distance du tronc (cm)	Bois de branche
Épicéa	Haut	0,064 ±	0,061 ±	0	0,064
		0,007	0,012	25	0,092
	Milieu	0,053 ±	0,066 ±	50	0,073
		0,008	0,004	100	0,092
	Bas	0,055 ±	0,078 ±	250	0,119
		0,007	0,004	Moyenne	0,088
Sapin	Haut	0,054 ±	0,054 ±	0	0,085
		0,018	0,005	25	0,089
	Milieu	0,051 ±	0,057 ±	50	0,091
		0,004	0,002	100	0,116
	Bas	0,050 ±	0,051 ±	250	0,124
		0,008	0,004	Moyenne	0,101
Douglas	Haut	0,047 ±	0,061 ±	0	0,077
		0,006	0,007	25	0,071
	Milieu	0,056 ±	0,066 ±	50	0,075
		0,005	0,110	100	0,067
	Bas	0,055 ±	0,072 ±	250	0,071
		0,006	0,017	Moyenne	0,072

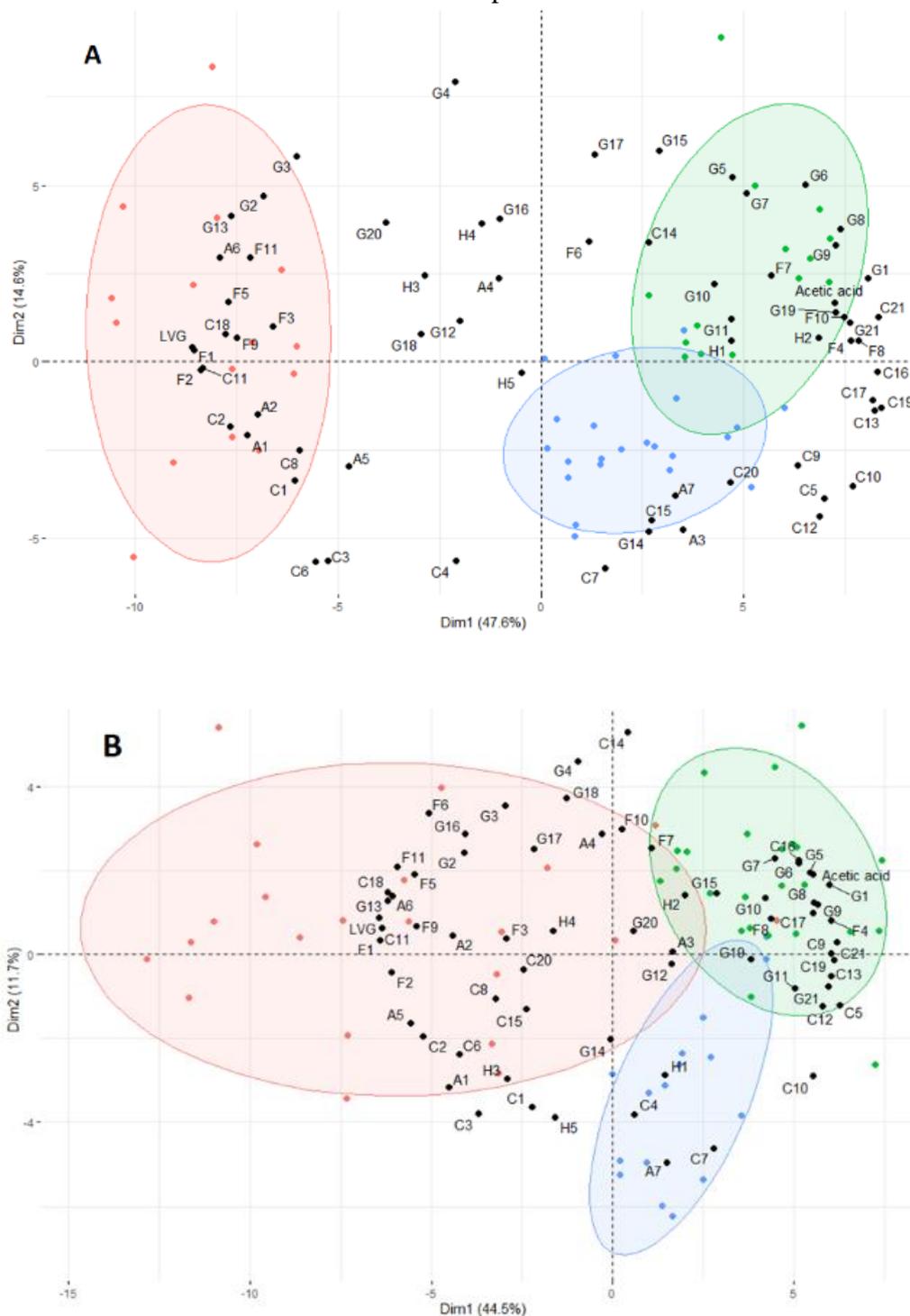
De manière similaire à la Klason et à la Py-lignine, la H-lignine augmente du bois parfait au bois de nœud et du bois de nœud au bois de branche, ce dernier présentant souvent une quantité double de H-lignine. Cela semble principalement lié à la présence de bois de compression, mais aussi à différents facteurs, le rapport H/G n'ayant pas toujours la même tendance en fonction de la hauteur que la lignine de Klason. Alors que la teneur en lignine diminue dans le Douglas et le bois de compression de l'épicéa le long de la tige, le rapport H/G augmente. Le fait que le sommet du sapin blanc présente un écart type important est dû au fait qu'un arbre avait un rapport de 0,09 au sommet, ce qui confirme que l'échantillon de bois parfait était différent des autres échantillons en raison de la présence de bois de compression. Tous les autres rapports H/G ne semblent pas varier beaucoup, à l'exception du bois parfait du Douglas et de l'épicéa supérieur qui sont légèrement plus élevés que le reste du tronc.

Les rapports H/G des espèces étudiées sont peu documentés, mais différents conifères présentaient des valeurs similaires dans le bois parfait (Alves et al., 2006b; Nanayakkara et al., 2016). L'évolution du contenu du rapport H/G de la lignine le long des branches diffère énormément entre les espèces et devrait faire l'objet de plus d'études pour être comprise.

### 3.2.1.5. Analyse en composante principale des résineux

Pour chaque ACP, seules les différences majeures entre échantillons d'une modalité sont discutées. Les ellipses sont dessinées arbitrairement pour inclure la plupart des points. Les points noirs correspondent aux produits de pyrolyse du tableau 3. Nous avons choisi de comparer différentes modalités plutôt que de tout mettre sur une seule ACP afin d'éviter une figure trop alambiquée.

#### 3.2.1.5.1. Différences entre espèces



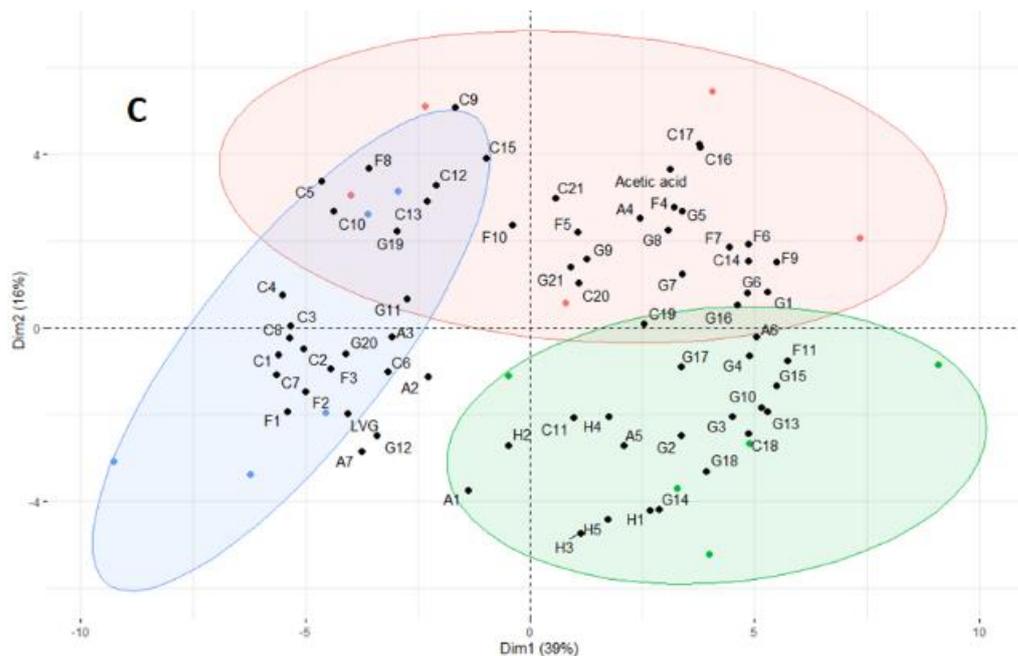


Figure 45 : Analyse en composantes principales de différents tissus et espèces : (A) bois parfait, (B) bois de nœud, (C) bois de branche. Les points bleus correspondent à l'épicéa, les points verts au sapin argenté et les points rouges au sapin de Douglas.

La figure 45 illustre les résultats de l'ACP entre les différentes espèces pour le bois parfait, le bois de nœud et le bois de branche. A a une variance expliquée de 62,2% (PC1 : 47,6%, PC2 : 14,6%), B une variance de 56,2% (PC1 : 44,5%, PC2 : 11,7%) et C une variance de 55% (PC1 : 39,0%, PC2 : 16,0%).

Nous avons choisi de présenter les différents tissus du bois et les différentes espèces séparément car la similitude entre le sapin blanc et l'épicéa ainsi que leur bois parfait et leur bois de nœud donnait un ACP difficile à lire. De cette façon, nous voyons clairement les différences entre les deux espèces et le Douglas, ainsi qu'entre les différents tissus.

Les dimensions 3, 4, 5 ont été vérifiées (non montrées) pour chaque ACP afin de mieux classer chaque chargement. Les chargements non indiqués dans le tableau n'avaient pas de tendance spécifique dans le positionnement sur l'ACP. Les échantillons d'épicéa et de sapin argenté varient moins que les échantillons de Douglas, comme en témoigne la taille des clusters de ces derniers. La variance expliquée est passée à plus de 75 % lorsque les produits de pyrolyse de la lignine et les glucides ont été pris séparément, mais on a pu observer à peu près le même positionnement des charges par rapport à l'espèce et au tissu. Plus on utilise de charges, plus la variance expliquée est faible, mais le fait d'être aussi faible ne disqualifie pas les résultats. La comparaison des branchages entre différentes espèces (C) n'est pas prise en compte dans ce tableau car les échantillons sont plus homogènes. Il faudrait travailler sur un plus grand nombre de branches afin de mieux les distinguer.

Parmi les quatre pics de lignine les plus importants, le *trans*-isoeugénol (G9) et le p-vinylguaïacol (G5) se retrouvent dans le sapin blanc et le branchage, les deux ayant la plus grande quantité de Py-lignine. Ces deux substances semblent toujours correspondre à une teneur plus élevée en lignine, car elles sont les plus importantes en quantité. En revanche, le guaïacol et le créosol varient davantage, le premier étant plus présent dans l'épicéa et le second dans le Douglas.

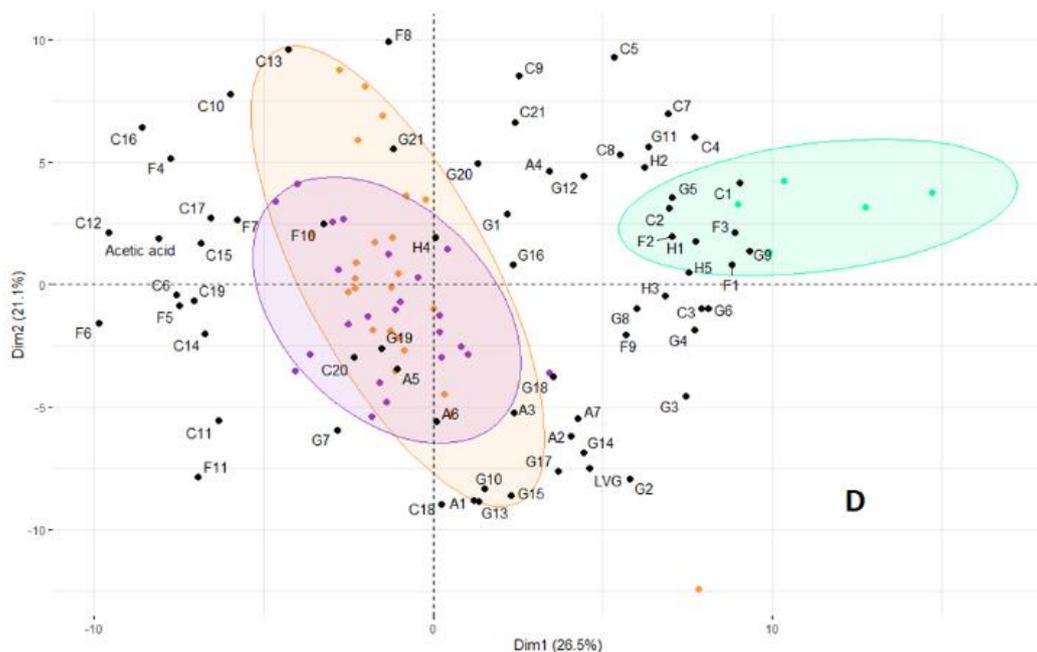
Selon les ACP A et B, il semble que le lévoglucosane (LVG) soit caractéristique de la composition chimique du Douglas. En effet, si l'on considère les valeurs d'aire de ce composé et des autres anhydrosucres sur les pyrogrammes correspondants, ce carbohydrate est le plus présent dans le cœur et le bois de Douglas. Par exemple, le signal LVG était près de 2 fois plus important en termes de surface de pyrogramme dans le bois de Douglas par rapport au sapin argenté et à l'épicéa. Ce résultat explique pourquoi la Py-lignine du Douglas était la plus proche de la lignine de Klason. Une teneur variable en LVG est généralement attribuée soit à une teneur plus élevée en minéraux (Patwardhan et al., 2010), qui favorise la formation d'espèces de plus faible masse moléculaire, soit à un indice de cristallinité plus élevé, qui favorise le lévoglucosane (Katō and Komorita, 1968; Mukarakate et al., 2016), mais quelques tests effectués en laboratoire n'ont pas trouvé de différences significatives entre tous les échantillons, que ce soit en termes de cristallinité de la cellulose ou de teneur en sels inorganiques. Aucune attribution spécifique n'a été déterminée pour les autres produits de l'holocellulose, mais elles sont répertoriées pour une comparaison future.

Tous les composés qui séparent l'épicéa et le mélèze du pin selon Alves et al. (2009), à savoir la vanilline, le *cis*-allenylguaïacol, le *trans*-isoeugénol et l'alcool dihydroconiférylique, ont été trouvés pour séparer le sapin des autres espèces dans le bois parfait et le bois de nœud.

Aucune charge interspécifique n'a pu être identifiée en comparant tous les arbres d'une espèce donnée. Ces résultats mettent l'accent sur le fait que la méthode permet bien de séparer différentes espèces ou tissus, mais que les marqueurs dépendent fortement des espèces comparées. Ce problème est atténué lors de la comparaison de différents tissus, comme présenté dans le paragraphe suivant.

### 3.2.1.5.2. Différences entre tissus

La figure 46 illustre les résultats de l'ACP entre les différents tissus pour l'épicéa, le sapin blanc et le Douglas.



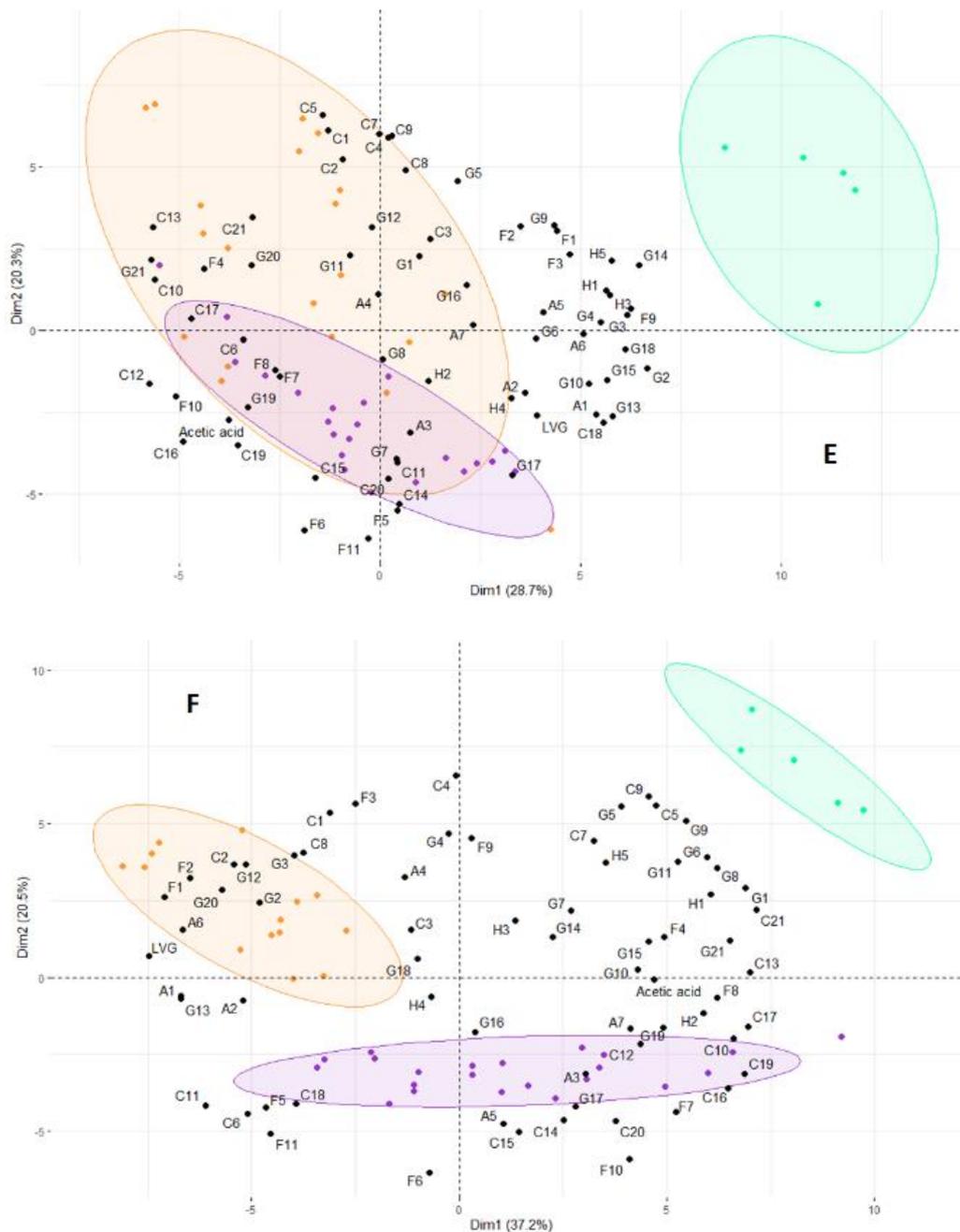


Figure 46 : Analyse en composantes principales de différents tissus et espèces : (D) épicéa, (E) sapin, (F) Douglas. Les points sarcelles correspondent au bois de branche, les points orange au bois parfait et les points violets au bois de nœud.

D a une variance expliquée de 47,6% (PC1 : 26,5%, PC2 : 21,1%), E de 49% (PC1 : 28,7%, PC2 : 20,3%), F 57,7% : (PC1 : 37,2%, PC2 : 20,5%). Les variances expliquées plus faibles sont dues aux clusters plus étalés. Le bois de branche se différencie par H1, H2, H3, G1, G2, G5, G9 et G14, ces charges étant à nouveau les produits de pyrolyse les plus importants des unités *p*-hydroxyphényle et guaiacyle. L'*o*-crésol (H2) varie entre le bois parfait et le bois de nœud, contrairement au *m*-crésol et au *p*-crésol (H3), dont le premier a également été déterminé comme marqueur du bois de compression. Brennan et al. (2014) ont également identifié les produits de pyrolyse de la lignine H pour différencier le bois normal du bois de compression ainsi que la plupart des autres lignines G (à l'exception de la G14), bien qu'ils aient traité leur

bois avec du CaCl<sub>2</sub>, ce qui a influencé la réaction de pyrolyse. Bien que Alves et al. (2009) aient identifié la propioguaiacone (G14) comme un marqueur du bois de compression pour l'épicéa, ce composé ne semble pas être un marqueur décisif de ce fait, sauf pour le sapin blanc dans notre cas (E).

Le seul marqueur qui provient des hydrates de carbone et qui est plus présent dans le bois de compression est le 5-méthylfurfural (F9). Tous les autres marqueurs d'hydrates de carbone se trouvaient principalement dans le bois parfait ou le bois de nœud pour le sapin blanc et le Douglas et dans le bois de branche pour l'épicéa.

Alors que dans le cas de l'épicéa (D), le bois de nœud et le bois parfait sont superposés, la transition entre le bois parfait et le bois de nœud est clairement visible dans le cas du sapin blanc (E) et du Douglas (F), où certains échantillons ressemblent davantage au bois parfait (E) et d'autres davantage au bois de branche (F), ce qui sépare le bois normal du bois de compression. La comparaison de (C) à (D-F) montre une distinction du bois de branche, du bois de cœur et du bois de nœud et une certaine homogénéité entre eux.

Le bois de nœud peut être considéré comme un intermédiaire entre le bois parfait et le bois de branche en termes de tissus. Cependant, la superposition du bois parfait et du bois de nœud dans le sapin blanc et l'épicéa rend difficile la distinction entre les deux. Certains composés, principalement de la famille des furanes, comme le furfural (F6), le 5-hydroxyméthylfurfural (F11), semblent séparer le bois noueux des autres échantillons.

D'un point de vue phylogénétique, la proximité du sapin argenté et de l'épicéa et leur distance par rapport au Douglas est légèrement inattendue, puisque dans la famille des *Pinaceae*, la sous-famille des *Picea* est plus proche du *Pseudotsuga* que des *Abies* (Wang et al., 2000). Les facteurs qui différencient la synthèse des polymères pourraient moins concerner la proximité génétique que des facteurs environnementaux et épigénétiques. Le sapin et l'épicéa sont indigènes à l'Europe, bien qu'ils soient plantés plus loin de leur habitat naturel qui se trouve généralement à plus de 400 m d'altitude ou dans les pays nordiques, et le Douglas a été introduit en Europe vers 1820 alors qu'il est originaire de la côte Est des États-Unis jusqu'au Canada. Hintsteiner et al. (2018) ont comparé les 13 loci nuSSR du Douglas pour déterminer l'origine de plusieurs peuplements de Douglas à travers l'Europe et ont constaté que la plupart d'entre eux provenaient du même peuplement du centre de Washington. Étant donné que ce peuplement est la provenance recommandée pour les glands de Douglas encore aujourd'hui, les arbres cultivés à partir de cette graine sont les plus susceptibles de s'adapter au climat européen tout en ne changeant pas beaucoup, restant ainsi similaires aux arbres qui seraient cultivés à Washington. Les différents marqueurs pouvant être attribués à différentes essences sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Marqueurs des résineux

Douglas				Sapin			Épicéa
C1	F2	A6	G12	C5	F4	G7	A3
C2	F5	LVG	G13	Acide acétique	F7	G8	A7
C3	F9	H3	G15	C9	F8	G9	G1
C6	F11	H4	G16	C12	F10	G10	G14
C8	A1	H5	G17	C13	H1	G11	
C11	A2	G2	G18	C16	H2	G19	
C18	A4	G3	G20	C17	G5	G21	
F1	A5	G4		C19	G6		

### 3.2.1.5.3. Différence intra-spécifique

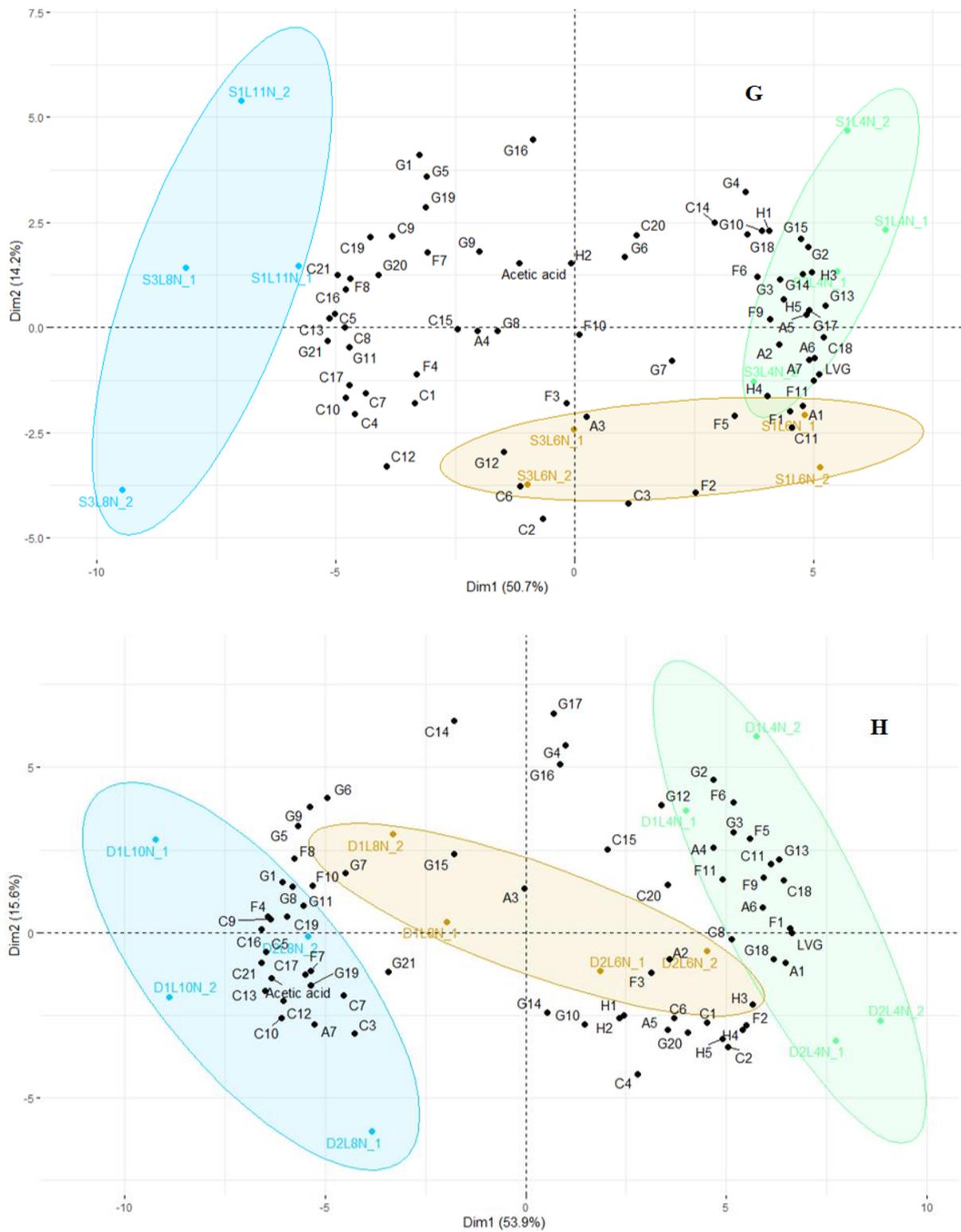


Figure 47 : ACP du bois de nœud S1 et S3 (G) et des nœuds D1 et D2 (H). Les échantillons verts correspondent au bas, les bruns au milieu et les bleus le haut de l'arbre.

Des ACP ont également été réalisées pour déterminer les marqueurs de la variation longitudinale. La figure 47 présente deux échantillons d'arbres à nœuds en sapin (G) et deux échantillons d'arbres à nœuds en Douglas (H). La variation expliquée de G est de 65,9 % (PC1 : 50,7 %, PC2 : 14,2 %) et celle de H de 69,5 % (PC1 : 53,9 %, PC2 : 15,6 %). Aucune autre ACP réalisée pour déterminer les marqueurs de hauteur n'est présentée car elle semble le plus souvent séparer les différents arbres plutôt que la hauteur. La plupart montrent qu'un cluster inférieur et un cluster intermédiaire sont plus proches l'un de l'autre que du cluster supérieur. Les fortes variations du contenu en polymères entre les arbres d'une même espèce ont rendu difficile l'isolement de marqueurs différenciant les charges de hauteur, mais certains marqueurs potentiels ont pu être isolés, notamment l'acide acétique, qui était plus représentatif du cluster supérieur. Cela pourrait être dû au fait que le sommet a une plus grande proportion de bois juvénile, qui contient plus d'hémicelluloses, qui sont le plus grand contributeur d'acide acétique dans la pyrolyse (Hernández, 2013; Rowell, 2012; Zhou et al., 2017). Une plus grande présence d'hémicellulose pourrait signifier moins de lignine et de cellulose et à ce titre, le lévoglucosane a souvent été trouvé dans le fond, ainsi que F6 et F11, ce qui pourrait laisser penser qu'ils sont plus principalement des produits de pyrolyse de la cellulose plutôt que des produits de pyrolyse de l'hémicellulose.

D'autres composés comme l'alcool furfurylique (F7), le guaiacol (G1), le *cis*-isoeugénol (G8) et l'alcool dihydroconiférylique (G19) ont souvent été repérés dans le groupe haut.

### 3.2.2. Feuillus

Le bois parfait et les nœuds de chêne et de hêtre ont été analysés. Un chromatogramme typique de hêtre est présenté sur la figure 48.

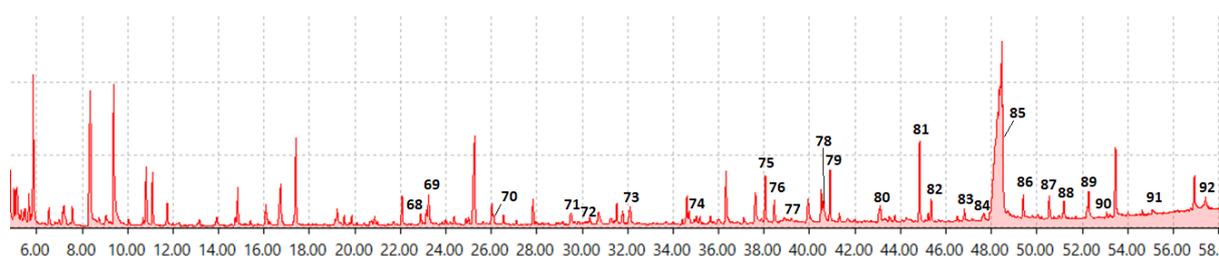


Figure 48 : Chromatogramme de hêtre

Seuls les pics supplémentaires par rapport aux résineux (c'est-à-dire absents ou très faiblement détectables) sont indiqués sur ce chromatogramme, en partant du principe qu'ils sont spécifiques aux feuillus. Certains pics tels que l'allenylguaïacol ou le coniféraldéhyde co-éluent avec un produit de sucre, ils ne sont donc pas non plus pris en compte.

Les pics numérotés sont regroupés dans le tableau 9. Les deux larges pics entre 90 et 92 correspondent à des contaminations par des corps gras.

Tableau 9 : Composés caractéristiques de hêtre et de chêne pyrolysés

N°	Temps de rétention	Nom du composé	Fragments caractéristiques	Label
1	5,01	Acétaldéhyde	29, 43, 44	C1
2	5,42	Furane	39, 68	F1
3	5,46	2-Propenal	27, 55, 56	C2
4	5,84	Propanal-2-one	43, 72	C3
5	6,53	2-Méthylfurane	82, 81, 53	F2
6	7,13	2-Butenone	55, 70	C4
	7,2	2,3-Butanedione	43, 86	
	7,25	1,3-Dimethoxypropane	45, 72	
7	7,56	3-Pentanone	29, 57	C5
8	8,35	Hydroxyacétaldéhyde	31, 60	C6
9	8,74	2,5-Diméthylfurane	95, 96	F3
10	9,03	2-Butanol	43, 45	C7
11	9,38	Acide acétique	43, 45, 60	Acetic acid
12	10,04	2,3-Pentanedione	43, 57, 100	C8
13	10,68	Éthylpropyléther	29, 58, 86	C9
14	10,81	1-Hydroxy-2-propanone	43, 74	C10
15	11,74	Méthyl formate	31, 42, 60	C11
16	14,84	1-2-Ethanolmonoacétate	43, 73, 74	C12
17	15,41	Composé furanique	55, 84	F4

18	16,08	2(5H)-Furanone	54, 84	F5
19	16,74	Composé furanique inconnu	43	C13
20	17,4	Furfural	95, 96	F6
21	19,13	Composé inconnu	55, 98, 105	C14
22	19,22	Alcool furfurylique	69, 81, 98	F7
23	19,53	Acétyloxy-2-propanone	43, 86, 116	C15
24	19,86	Composé inconnu	43, 72	C16
25	20,4	Acétylfurane	95, 110	F8
26	22,08	2-Hydroxycyclopent-2-en-1-one	98	C17
68	22,89	Composé inconnu	42, 70, 98	C22
27	23,14	5-Méthylfurfural	53, 81, 110	F9
69	23,25	Composé inconnu	55, 86, 114	C23
28	25,26	4-Hydroxy-5,6-dihydropyran-(2H)-2-one	58, 114	C18
29	26,03	3-Méthyl-1,2-cyclopentanedione	83, 98, 112	C19
70	26,09	Composé inconnu	69, 98, 112	C24
30	26,53	Composé inconnu	113, 128	C20
31	27,1	Phénol	65, 66, 94	H1
32	27,83	Guaïacol	81, 109, 124	G1
33	28,87	<i>o</i> -Crésol	107, 108	H2
71	31,78	Composé inconnu	57, 71, 128	C25
34	23,44	<i>m</i> -Crésol + <i>p</i> -Crésol	107, 108	H3
72	30,32	4-Méthyl-2(5H)-furanone	69, 98	F12
35	30,72	Composé furanique	57, 85	F10
36	31,52	Crésol	123, 138	G2
38	31,78	Composé inconnu	44, 57	C21
73	32,11	3,5-Dihydroxy-2-méthyl-4H-pyran-4-one	142	A8
39	33,71	Isomère de : 4-Methoxy-2,6-diméthylphénol	137, 152	G3
40	34,4	Éthylguaïacol	137, 152	G4
41	34,6	Anhydrosucre inconnu	69	A1
74	34,7	6-Méthyl-dihydro-2H-pyran-3(4H)-one	56, 84, 114	A9
42	35,03	Anhydrosucre inconnu	71, 98	A2
43	35,18	Anhydrosucre inconnu	71, 97	A3
44	35,65	Anhydrosucre inconnu	69, 144	A4
45	36,01	Anhydrosucre inconnu	57, 91, 120	A5
46	36,33	Vinylguaïacol	135, 150	G5
47	37,11	Eugenol	149, 164	G6 + G7
48	37,17	Propylguaïacol	137, 166	
49	37,62	5-Hydroxyméthylfurfural	69, 97, 126	F11
75	38,05	Syringol	139, 154	S1
76	38,45	1,3-Di-O-acétyl- $\alpha$ - $\beta$ -d-ribopyranose	43, 73, 115	A10

50	38,89	<i>cis</i> -Isoeugénol	149, 164	G8
77	39,19	Isomère de : 3-Methoxy-5-méthylphénol	109, 138	G22
52	39,94	Anhydrosucre inconnu	87, 144	A6
53	40,51	<i>trans</i> -Isoeugénol	149, 164	G9
78	40,62	Composé inconnu	57, 70, 144	C26
79	40,9	Méthylsyringol	153, 168	S2
54	41,31	Vanilline	151, 152	G10
57	43,06	Homovanilline	137, 166	G13 + S3
80	43,12	Éthylsyringol	167, 182	
59	43,75	Acétoguaiïacone	151, 166	G15
81	44,84	Vinylsyringol	165, 180	S4
60	45,22	Guaiïacylacétone	122, 137, 180	G16
82	45,35	Allylsyringol	167, 194	S5
61	46,51	1'-Hydroxyeugenol	137, 180	G17
83	46,82	<i>cis</i> -Propenylsyringol	179, 194	S6
84	47,68	Anhydrosucre inconnu	43, 73, 115	A11
63	48,46	Levoglucosane	60, 73	LVG
85	48,5	<i>trans</i> -Propenylsyringol	179, 194	S7
64	48,7	Alcool dihydroconiférylique	137, 182	G19
86	49,4	Syringaldéhyde	181, 182	S8
66	50,03	Anhydrosucre inconnu	43, 60, 73	A12
87	50,54	Homosyringaldéhyde	167, 196	S9
88	51,19	Acétosyringone	153, 181, 196	S10
89	52,29	Syringylacétone	167, 210	S11
90	53,07	Propiosyringone	181, 210	S12
91	55,09	Alcool dihydrosinapilique	167, 168, 212	S13
92	57,43	Sinapinaldéhyde	165, 208	S14

Les feuillus produisent des unités syringyles en pyrolyse qui ne sont pas présentes pour les résineux. Ces structures sont analogues aux unités guaiïacyles qui ont pu être observées, avec une fonction méthoxy supplémentaire. Les deux formes d'alcool coniférylique n'ont pas non plus pu être mis en évidence.

### 3.2.2.1. Comparaison lignine de Klason et Py-lignine des feuillus

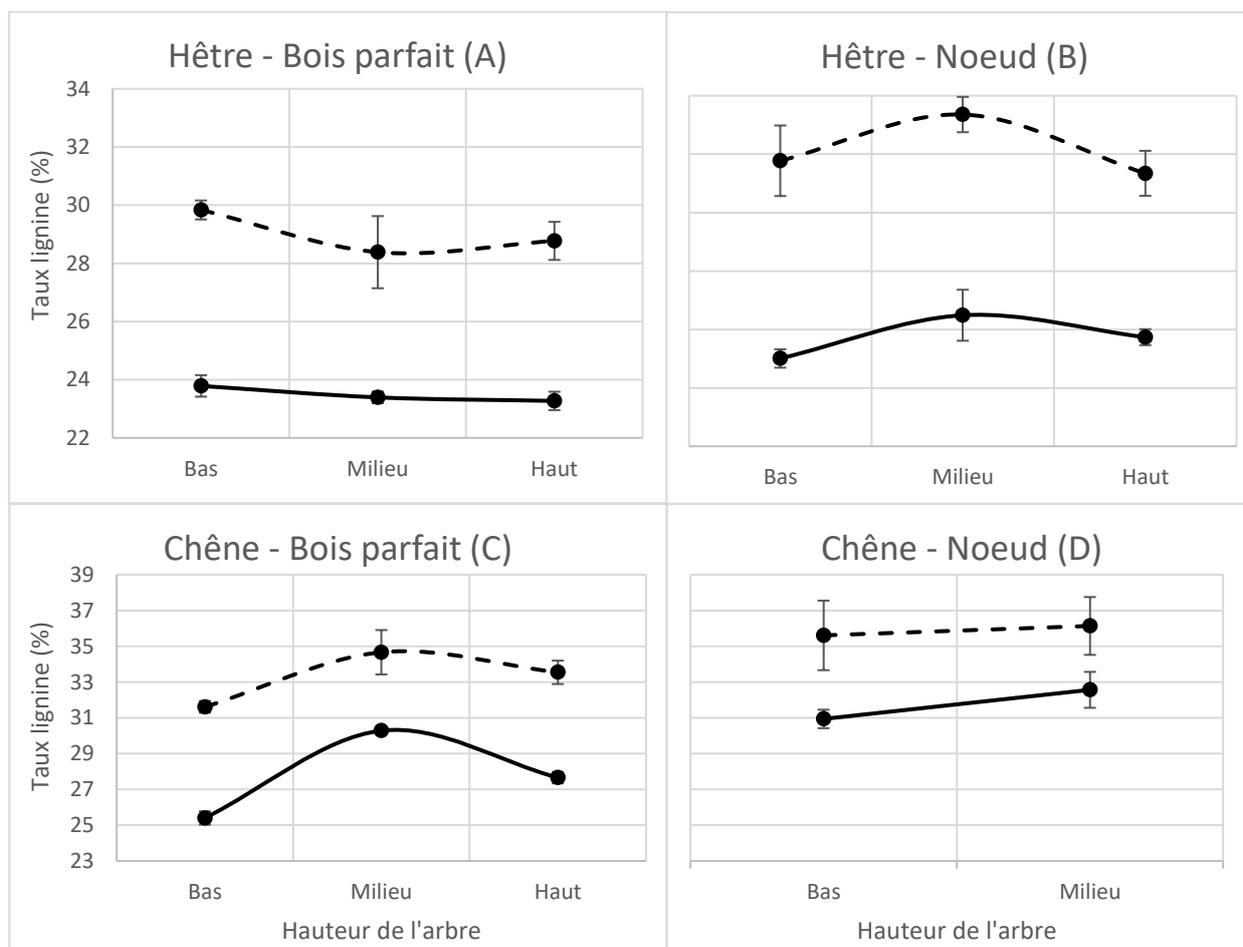


Figure 49 : Comparaison de lignine de Klason et de Py-lignine pour les nœuds et le bois parfait du hêtre et du chêne. Les courbes en tirets correspondent à la Py-lignine et les traits complets à la lignine de Klason.

Sur la figure 49 sont présentés les résultats de Py-lignine comparés à la lignine de Klason pour tous les feuillus. Pour le bois parfait du hêtre et du chêne ainsi que le nœud du chêne, suffisamment d'échantillons étaient disponibles pour avoir suffisamment de matière obtenue de 3 arbres et 3 hauteurs différentes pour mesurer la lignine de Klason ainsi que la Py-lignine. Dans le cas du nœud de chêne, peu d'échantillons furent disponibles amenant à une non-représentation du haut de l'arbre sur la figure.

Les erreurs présentées ici traduisent aussi l'erreur de la méthode comme pour les résineux. Les erreurs sont en moyenne plus faible (0,3% – 0,8%) pour la méthode de Klason comparé à la Py-lignine (0,6 – 1,8). Les échantillons de nœud de chêne (D) varient fortement en pyrolyse mais la moyenne de tous les échantillons reflète bien l'évolution moyenne du bas des arbres vers le milieu. Pour les autres résultats présentés, la Py-lignine traduit aussi bien l'évolution de la quantité de lignine en fonction de la hauteur. Comme pour les résineux, un facteur de correction doit être appliqué pour chaque essence et tissu : (A) 5,5, (B) 6,4, (C) 5,5, (D) 4.1.

En terme de contenu de lignine, le hêtre est autour de 23% typiquement (Szczepkowski et al., 2007) et le chêne est plus élevé en ayant en moyenne autour de 25%. L'augmentation à 29%

dans les échantillons de bois parfait est assez fort mais intéressant. Les nœuds présentent la quantité de lignine la plus élevée parmi les échantillons analysés.

Les tests de taux de cellulose et de l'holocellulose ne sont pas présentés dans ces travaux

### 3.2.2.2. Test statistique sur la variabilité naturelle

L'évolution de la quantité de la lignine ainsi que le ratio S/G ont été soumis à la méthode de Tukey HSD. Les résultats sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Résultats des tests de Tukey HSD sur la variation de la lignine de Klason et du ratio S/G entre différentes hauteurs et arbres.

			Hauteur		Arbres	
			Interaction hauteur	p-value	Interaction hauteur	p-value
Bois parfait	Lignine de Klason	Hêtre	Haut-milieu	0,939	1 - 2	0,001
			Milieu-bas	0,542	1 - 3	0,001
			Haut-bas	0,367	2 - 3	0,219
		Chêne	Haut-milieu	0,006	1 - 2	0,001
			Milieu-bas	0,001	1 - 3	0,006
			Haut-bas	0,001	2 - 3	0,001
	Ratio S/G	Hêtre	Haut-milieu	0,231	1 - 2	0,001
			Milieu-bas	0,006	1 - 3	0,825
			Haut-bas	0,096	2 - 3	0,001
		Chêne	Haut-milieu	0,003	1 - 2	0,001
			Milieu-bas	0,001	1 - 3	0,001
			Haut-bas	0,001	2 - 3	0,028
Bois de nœud	Lignine de Klason	Hêtre	Haut-milieu	0,759	1 - 2	0,021
			Milieu-bas	0,073	1 - 3	0,001
			Haut-bas	0,245	2 - 3	0,113
		Chêne	Haut-milieu	NA	1 - 2	0,018
			Milieu-bas	0,171	1 - 3	NA
			Haut-bas	NA	2 - 3	NA
	Ratio S/G	Hêtre	Haut-milieu	0,005	1 - 2	0,001
			Milieu-bas	0,103	1 - 3	0,001
			Haut-bas	0,771	2 - 3	0,001
		Chêne	Haut-milieu	NA	1 - 2	0,102
			Milieu-bas	0,988	1 - 3	NA
			Haut-bas	NA	2 - 3	NA

De façon générale, Les p-values pour distinguer les différents arbres entre eux sont quasi tous significativement différents, marquant une forte variabilité naturelle interspécifiques. La quantité de lignine et sa nature, indiqué par les proportions des différentes unités, montre une forte différence qui est probablement due au fait des divers conditions climatiques, spatiales, compétition qui sont spécifiques à chaque arbre. En observant la variation en fonction de la

hauteur, le hêtre et le chêne montrent tous deux une autre image. Le hêtre n'affiche que rarement une différence significative pour tous les facteurs.

Des interactions significatives sont observées pour le chêne dans le bois parfait. La quantité de lignine ainsi que le ratio S/G indiquent des fortes différences le long de la hauteur.

Des facteurs tels que ASL mesurés pour la lignine de Klason ne sont pas présentés car celle-ci était très constante autour de 3% pour tous les échantillons.

### 3.2.2.3. Comparaison ratios H/G et S/G

Tableau 11 : Résultats des ratio H/G et S/G

		Ratio H/G		Ratio S/G	
		Bois parfait	Bois de nœud	Bois parfait	Bois de nœud
Hêtre	Haut	0,073 ± 0,017	0,108 ± 0,007	2,973 ± 0,328	2,882 ± 0,558
	Milieu	0,077 ± 0,016	0,066 ± 0,004	2,709 ± 0,257	3,055 ± 0,205
	Bas	0,106 ± 0,014	0,078 ± 0,004	2,823 ± 0,216	2,850 ± 0,303
Chêne	Haut	0,043 ± 0,003	0,069 ± 0,016	1,988 ± 0,293	1,786 ± 0,134
	Milieu	0,037 ± 0,004	0,063 ± 0,004	1,690 ± 0,173	1,861 ± 0,143
	Bas	0,041 ± 0,010	0,066 ± 0,014	1,810 ± 0,194	1,873 ± 0,027

Dans le tableau 10 sont présentés les résultats obtenus pour les ratios H/G et S/G.

Il n'y a actuellement pas de convention de temps et température de pyrolyse pour calculer le ratio S/G. Des températures plus élevées affectent les unités syringyles de façon disproportionnelle vu quelles sont plus thermolabiles dû au fait qu'elles sont engagées dans moins de liaisons. Généralement les travaux publiés utilisent des températures autour de 550°C et 5 à 10s (Lourenço et al., 2015; Ohra-Aho et al., 2013; Rodrigues et al., 2001). Barbosa et al. (2008) ont défini la température idéale comme étant 550°C en comparant 300 à 600°C. Lourenço et Pereira (2016) regroupent des ratios S/G pour le bois parfait de multiples espèces, montrant des valeurs S/G variant de 0,75 à 7 en fonction des essences et des âges. Suivant les valeurs données pour le hêtre et le chêne, les valeurs sont fortement différentes comparées aux nôtres mais les publications citées n'utilisent pas de conditions similaires entre elles et aux nôtres (Choi et al., 2001; Lourenço et al., 2016).

Dans nos conditions, des différences sont surtout observées entre les deux essences. Le hêtre se trouve entre 2,7 et 3,05 tandis que le hêtre est entre 1,7 et 2,0. Le bois parfait et le bois de nœud ont des valeurs similaires pour les deux essences. Rodrigues et al. (2001) ont évalué la différence entre ratio S/G pour le bois parfait et bois de tension et n'ont pas observé de différence significative.

Comparé aux résineux, le ratio H/G est moins parlant vu la présence des unités S. De plus, la présence des unités caractérisant du bois de réaction n'est que valable pour le bois de compression (Timell, 1986). La présence accrue d'unités *p*-hydroxyphényles dans le bois de tension n'a pas été discuté dans la littérature.

### 3.2.2.4. Analyse en composante principale des feuillus

L'intérêt sont des marqueurs d'espèce et de tissu, qui afin de mieux les attribuer sont déterminés en mélangeant tous les échantillons sur une ACP, mais en séparant produits de lignine et de l'holocellulose pour augmenter la visibilité et montrer le différent impact de chaque biopolymère (Figure 50).

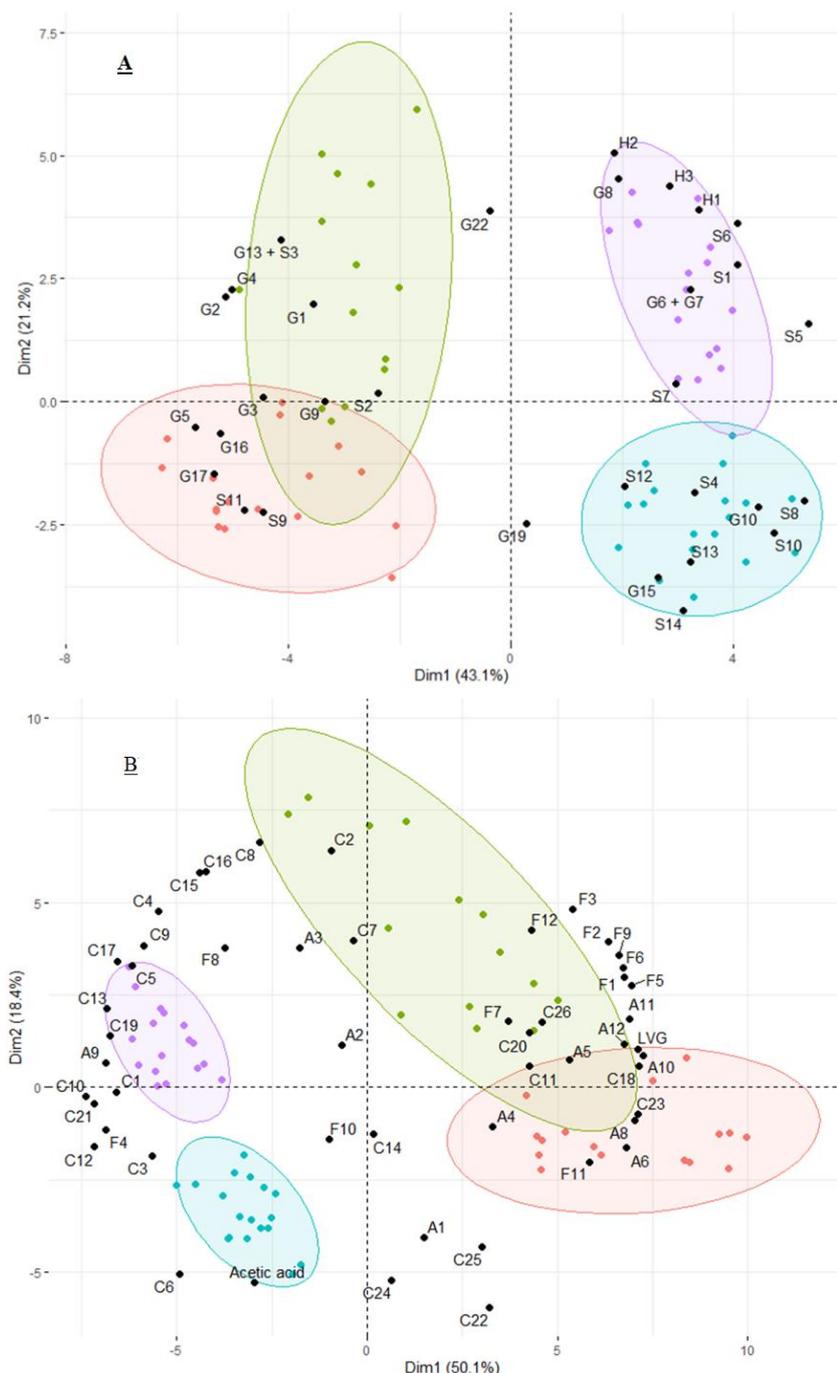


Figure 50 : ACP représentant les échantillons des deux espèces et tissus. La lignine est représentée en (A) et l'holocellulose en (B). Les points verts correspondent au bois de nœud de chêne, les points rouges au bois parfait de chêne, les points mauves au bois de nœud de hêtre et les points bleus au bois parfait de hêtre.

La variance expliquée de A correspond à 64,4% (ACP 1 : 43,1%, ACP 2 : 21,2%).

La séparation des espèces en C reflète fortement les résultats du ratio S/G. Les unités syringyles marquent le hêtre tandis que les unités guaïacyles se regroupent pour le chêne. L'attribution des différentes structures comme marqueurs permet surtout de différencier entre tissus. Néanmoins, vu cette différence marquée de présence d'unités syringyles en faveur du hêtre, les quelques unités guaïacyles qui y sont présentes sont des marqueurs forts de ces compartiments. Ceci concerne les G6+G7 et G8 pour les nœuds de hêtre, les G10 et G15 pour le bois parfait de hêtre. L'inverse est aussi vrai pour la présence des unités syringyles pour le chêne, notamment le S9 et S11 pour le bois parfait de chêne. Les unités S2, G3 et G9 se situent au point 0 de la seconde dimension, n'indiquant aucune appartenance particulière à un tissu. Ceux-ci peuvent être pris comme marqueurs de bois de chêne plus généralistes. G19 et G22 ne semblent pas appartenir à une essence en particulier selon l'axe principal, positionnant ce premier comme marqueur de bois parfait et ce dernier du bois de nœud. Finalement, les unités *p*-hydroxyphényles sont toutes localisées pour le nœud de hêtre, reflétant les résultats du ratio H/G.

La variance expliquée de l'holocellulose (B) correspond à 68,5% (ACP 1 : 50,1%, ACP 2 : 18,4%) et montre des ellipses assez distinctes mais des marqueurs plus difficiles à attribuer. Les ellipses sont dessinées arbitrairement mais ne représentent pas parfaitement les échantillons dans ce cas-ci car elles sont ajustées sur le hêtre. Même si les ellipses semblent se chevaucher, les échantillons sont bien distincts les uns des autres.

Les deux échantillons rouges qui sont anti-corrélés au reste du bois parfait de chêne le sont à cause d'une quantité plus importante de levoglucosane. Les deux points verts anti-corrélés au reste du chêne sont marqués par une quantité plus élevée d'acide acétique, ce qui explique son positionnement selon l'axe 1.

Globalement le chêne est marqué par la présence d'anhydrosucres, de composés furaniques et de carbohydrates avec les plus hautes masses moléculaires tandis que le hêtre l'est plus par des carbohydrates de faibles à moyennes masses moléculaires ainsi que l'acide acétique. Ce dernier est surtout un marqueur important du bois parfait de hêtre, indiquant potentiellement un degré d'acétylation plus élevé des hémicelluloses dans celui-ci.

Le marqueur décrit des xylanes (Lourenço et al., 2018), le C18 est localisé entre les échantillons de bois parfait et nœuds de chêne.

Les produits A8, A9 et A10 sont des composés non-identifiés pour les résineux et sont propres aux feuillus. A8 et A10 sont surtout observés pour le chêne tandis que l'A9 était surtout un produit important pour le nœud de hêtre.

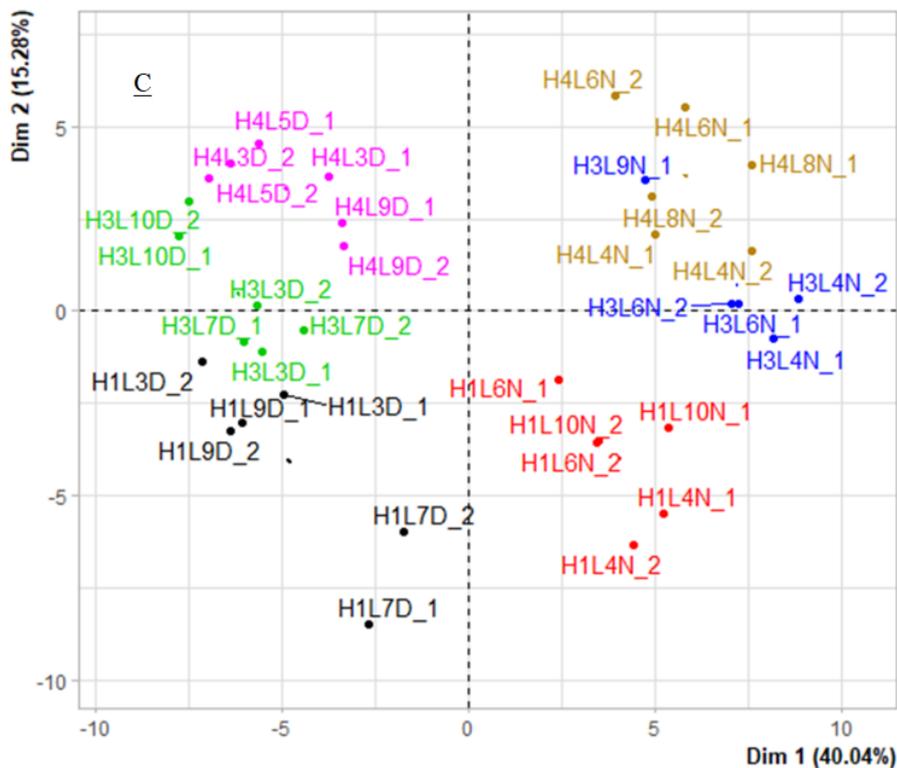
Dans le cas des deux biopolymères, une nette distinction entre espèces se forme. Le rapprochement des deux tissus de chêne est observable pour les produits de pyrolyse de lignine ainsi que de l'holocellulose. Les tailles des ellipses indiquent une plus grande homogénéité des échantillons de hêtre comparé au chêne, reflétant le plus grand nombre de différences significatives entre échantillons de chêne.

Dans le tableau 12 sont regroupés les marqueurs pour chaque ellipse.

Tableau 12 : Marqueurs d'essence et de tissu des feuillus.

Bois parfait				Noeud			
Hêtre		Chêne		Chêne		Hêtre	
G10	G19		G3		G22		C4
G15	Ac. acetic	G5	G9		C20	H1	C5
S4	C3	G16	S2		C26	H2	C9
S8	C6	G17	C18		F1	H3	C13
S10	F4	S9	A5		F2	G6+G7	C17
S12	F10	S11	A10		F3	G8	C19
S13		C23	A11		F5	S1	F8
S14		F11	A12		F6	S5	A9
		A4	LVG		F7	S6	
		A6	A8	G1	F9	S7	
				G2	F12		
				G4	G13 + S3		

La discussion avec la littérature est faible concernant les ACP des feuillus car peu de travaux ont été effectués. Yokoi et al. (2001) ont observé pour des eucalyptus issus de différentes semences que l'ACP principale distinguait fortement entre les longueurs de chaînes latérales, reflétant les types de liaisons intermonomériques de la structure de lignine initiale. En comparant nos échantillons, ceux-ci sont peut-être trop différents pour distinguer une différence si fine.



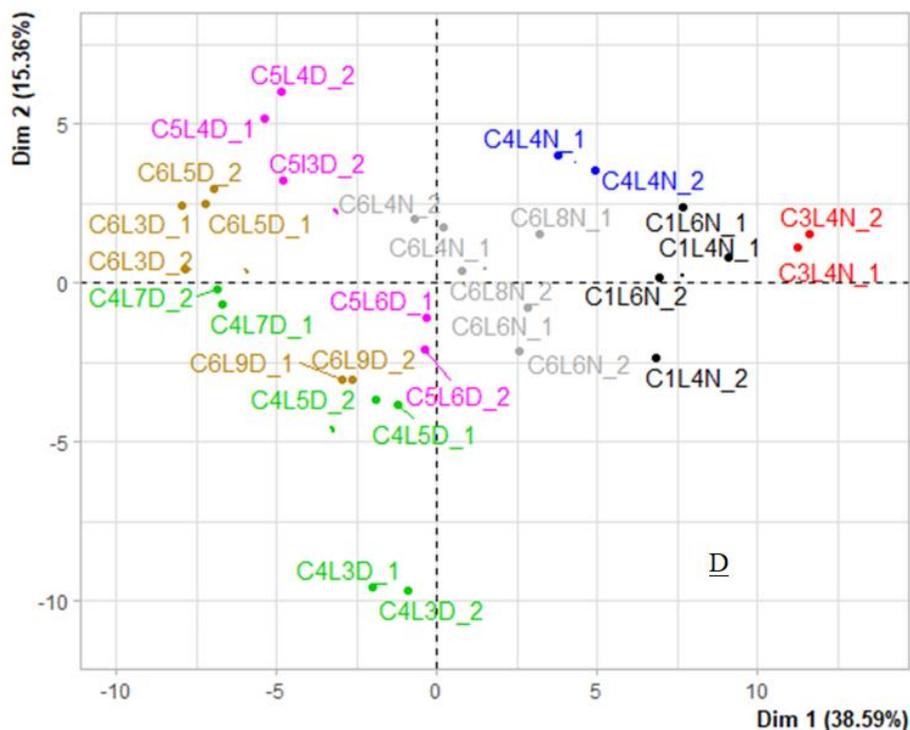


Figure 51 : ACP représentant les échantillons de bois parfait et de nœuds du hêtre (C) et de chêne(B)

Sur la figure 51 sont présentés les résultats d'ACP comparant tous les échantillons de hêtre (C) et de chêne (D) entre eux. L'ACP (C) explique 55,32% de la variance totale (ACP 1 : 40,04%, ACP2 : 15,28%).

La méthode distingue bien entre bois parfait (marqué par D dans le nom) et les nœuds (marqué par N dans le nom) selon l'axe principal. Les différentes couleurs séparent arbres et tissus illustrant que des échantillons issus d'un même arbre sont plus similaires entre eux qu'entre arbres, reflétant les résultats des tests statistiques. L'axe secondaire sépare surtout entre arbres, apparaissant bois parfait et nœud de chaque arbre.

L'ACP (D) explique 53,95% de la variance totale (ACP 1 : 38,59%, ACP 2 : 15,36%). L'axe principal sépare également les échantillons de bois parfait et de nœuds. Néanmoins, la répartition d'échantillons de bois parfait est plus hétérogène, mélangeant différents arbres.

Les échantillons nœuds du chêne 6 se rapprochent de ceux du bois parfait, indiquant une composition plus homogène entre les deux tissus comparés au hêtre.

Ces résultats illustrent surtout que la méthode est capable de bien séparer les différents échantillons de hêtre et de chêne. L'effet hauteur n'est pas visible car aucun regroupement de modules de hauteurs ne peut être observé. Étudier les loadings ici n'est pas intéressant car ça montrerait surtout la séparation des arbres, ce qui ne correspond pas à des marqueurs d'intérêt.

### 3.3. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre sont multiples. Les résultats de chimie humide ont montré une variabilité négligeable et non-significative des biopolymères dans le bois de résineux étudiés avec des différences uniquement importantes entre les différents tissus. Pour des espèces issues d'une même sylviculture, la variabilité naturelle inter-arbres est plus grande que la variabilité intra-arbres, aussi en prenant en compte le facteur d'éclaircies.

Les feuillus étudiés quant à eux montrent les mêmes résultats sauf pour le bois parfait du chêne qui présente des différences significatives entre tous les échantillons étudiés, qu'ils soient inter arbres ou en fonction de la hauteur. Le même effet n'a pas pu être constaté pour les nœuds de chêne possiblement à cause du manque d'échantillons.

L'application de la pyrolyse analytique à du bois issu des différents tissus montre que la méthode est capable de répliquer la variation de la lignine entre les échantillons étudiés d'épicéa, de sapin, de hêtre et de chêne. Le Douglas possède des éléments inconnus qui influencent la réaction de pyrolyse en surestimant le résultat de façon significative. En fonction de l'essence et du tissu étudié, un facteur de correction doit être appliqué pour obtenir une valeur de Py-lignine concordant avec le résultat de lignine de Klason.

De plus, certains indicateurs que seule la Py-GCMS est capable de fournir, ont permis d'appréhender des caractéristiques plus fines des bois :

Le facteur H/G peut révéler la présence de bois de compression dans les nœuds et dans les branches ainsi que quelques échantillons de bois parfait. Il permet également de constater que la quantité de bois de compression varie différemment le long des branches des 3 résineux étudiés.

Le ratio S/G montre des différences de formations d'unités syringyles et guaïacyles en fonction des essences et tissus. Ces différences sont aisément perceptibles grâce à l'ACP qui permet, pour les feuillus, de séparer espèces et tissus, reflète les variations interspécifiques significatives pour le hêtre et les variations intraspécifiques significatives pour le chêne.

Pour les résineux, l'ACP fait émerger des marqueurs qui permettent de séparer les tissus et espèces ainsi que la hauteur. Le bois parfait et les nœuds du sapin et de l'épicéa sont les moins distincts les uns des autres.

## 4. Acylation

### 4.1. Introduction

Ce chapitre traite de l'étude des modifications chimiques du bois par estérification des fonctions hydroxyles de tous les biopolymères, avec des chaînes carbonées linéaires d'une longueur variant de 3 à 6 carbones. Le but de ces travaux est d'étudier les structures générées lors de la pyrolyse et de les utiliser pour évaluer la possibilité de mettre en évidence la sélectivité de ces réactions selon les différentes macromolécules composant le substrat, que ce soit de manière globale ou en précisant quelles fonctions réagissent préférentiellement. En corollaire, la quantitativité des transformations sera également un point d'intérêt.

De plus, différentes pistes sont explorées pour essayer de déterminer le gain de masse à l'aide des composés issus de la pyrolyse, afin de donner une application supplémentaire à la méthode.

La méthode de modification principalement utilisée dans ce chapitre est la catalyse basique nécessitant de la pyridine et des anhydrides linéaires comme réactifs. D'autres conditions réactionnelles pouvant être employées (catalyse acide et la modification au TFAA), il nous a semblé intéressant de comparer les pyrogrammes obtenus avec des bois soumis à ces différentes conditions afin d'essayer de détecter des différences dans les produits de pyrolyse qui impliqueraient une chimio sélectivité particulière.

## 4.2. Résultats

### 4.2.1. Analyse FTIR

L'analyse FTIR a été réalisée pour vérifier l'occurrence de la modification. La figure 52 présente les résultats de l'analyse FTIR.

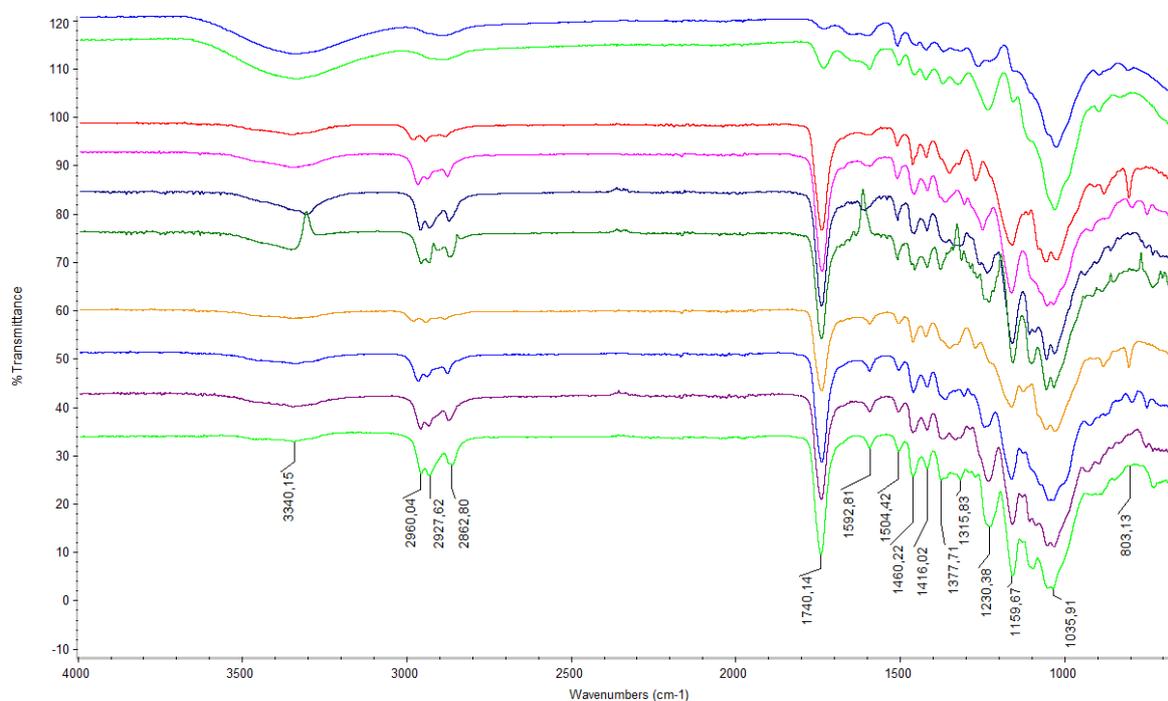


Figure 52 : Analyse FTIR de l'épicéa non modifié (bleu clair), du hêtre non modifié (vert clair), de l'épicéa C3 (rouge), de l'épicéa C4 (rose), de l'épicéa C5 (violet), de l'épicéa C6 (vert foncé), du hêtre C3 (jaune), du hêtre C4 (bleu foncé), du hêtre C5 (brun) et du hêtre C6 (vert).

En comparant les bois modifiés et non modifiés, des modifications caractéristiques sont apparues. L'intensité de la bande d'absorption du groupe hydroxyle à  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  diminue de manière significative tandis que celle du carbonyle à  $1740\text{ cm}^{-1}$  augmente considérablement à partir d'une faible quantité d'acétyle de l'holocellulose, du fait des hémicelluloses présentes. Ces différences indiquent que la plupart des groupes hydroxyle des échantillons ont été acylés. Dans le bois natif, le petit pic de  $1740\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué au C=O non conjugué des hémicelluloses. Les trois bandes émergent à  $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $2927\text{ cm}^{-1}$  et  $2862\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à la vibration d'étirement des groupes C-H des chaînes aliphatiques (Ma et al., 2019; Mohebbi, 2008).

#### 4.2.2. Pyrolyse analytique

Dans la figure 53 sont présentés le bois d'épicéa natif ainsi que le bois propionylé, butyrylé, pentanoylé et hexanoylé. Un long programme de température a été mis au point et utilisé pour faciliter l'identification des produits de pyrolyse qui n'étaient présents qu'à l'état de traces. Cependant, certains produits restaient difficiles à identifier et à intégrer. Chaque pyrogramme contenait plus de 300 composés uniques, la plupart n'étant pas identifiables du fait qu'ils avaient des aires très faibles.

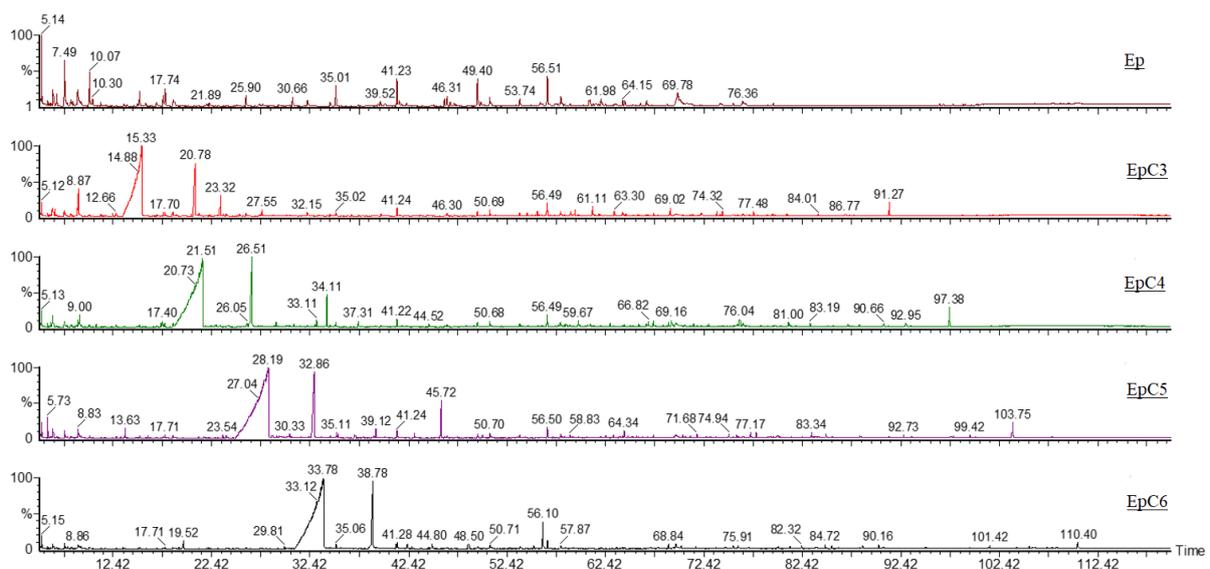


Figure 53 : Pyrogrammes de sciure d'épicéa non modifiée (Ep), d'épicéa propionylée (EpC3), d'épicéa butyrylée (EpC4), d'épicéa pentanoylée (EpC5) et d'épicéa hexanoylée (EpC6).

En comparant l'épicéa non modifié (Ep) et ses homologues acylés (EpC3-6), on peut observer trois nouveaux pics importants avec des temps de rétention faibles. Le pic le plus important est l'acide correspondant à l'anhydride, à savoir l'acide propanoïque (15,33 min), l'acide butanoïque (21,51 min), l'acide pentanoïque (28,19 min) et l'acide hexanoïque (33,78 min). Les troisièmes pics les plus importants sont les anhydrides utilisés pour modifier le bois (23,32, 34,11, 45,72 et 56,10 min). Le deuxième pic le plus important est identifié comme anhydride par la NIST mais avec des fragments non concordants ce qui permet de le classer dans la famille d'anhydride mais sans plus de précision.

Enfin, chaque pyrogramme présentait également des pics appartenant à la version méthylée de l'acide carboxylique, à des temps de rétention nettement inférieurs à ceux des acides carboxyliques eux-mêmes (6,48, 9,00, 13,63, 19,52 min).

L'augmentation de la longueur des chaînes greffées est clairement illustrée par l'augmentation des chaînes.

Afin de distinguer la lignine acylée des saccharides acylés, l'holocellulose ainsi que la lignine Klason ont été modifiées et pyrolysées pour confirmer l'appartenance des composés à une famille ou à l'autre. Ceci est important pour les produits de pyrolyse de la cellulose et des hémicelluloses estérifiés car ils manquent de fragments distinctifs pour être discriminés. Les composés acylés de la lignine, par contre, ont tous des fragments caractéristiques qui permettaient une identification relativement facile, sauf dans quelques cas. La lignine de Klason a surtout permis de rechercher des composés à l'état de traces, puisqu'ils n'étaient pas masqués par les produits de pyrolyse des glucides.

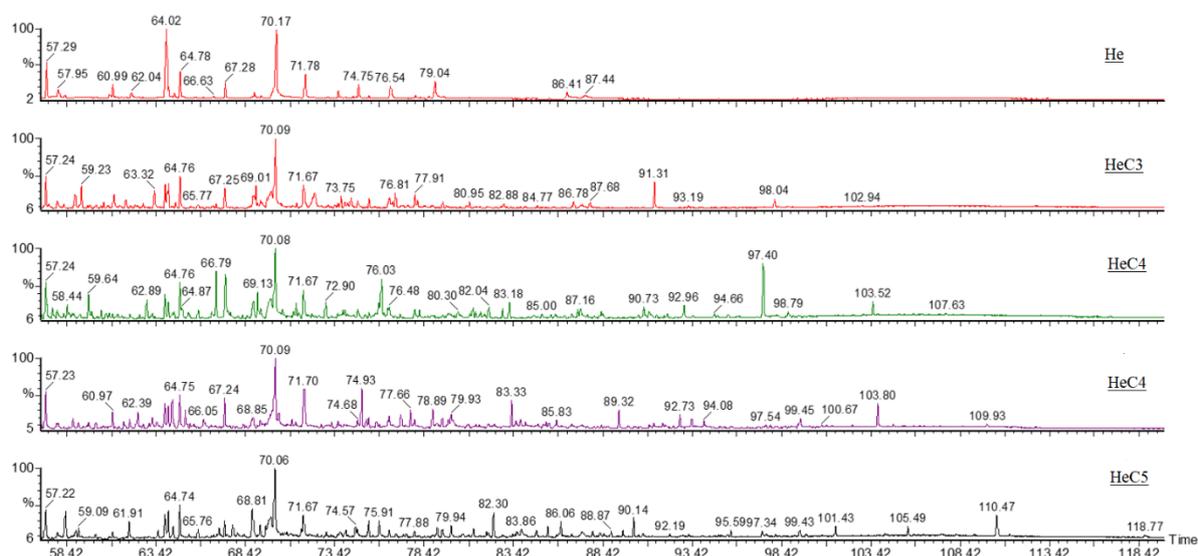


Figure 54 : Pyrogrammes de sciure de hêtre non modifiée (He), de hêtre propionylée (HeC3), de hêtre butyrylée (HeC4), de hêtre pentanoylée (HeC5) et de hêtre hexanoylée (HeC6).

Les échantillons de bois de feuillus se sont comportés de la même manière que les échantillons de bois de résineux, la seule différence étant la présence d'unités syringyles qui provoquent l'apparition des pics supplémentaires (Figure 54). Dans le tableau 13 sont présentés les temps de rétention des produits typiques de la pyrolyse de la lignine trouvés dans le bois non modifié par rapport au bois modifié. La dernière colonne représente les sauts de temps de rétention moyens entre les différents dérivés d'un monomère donné, dus à l'accroissement de la longueur de la chaîne greffée.

Tableau 13 : Temps de rétention de toutes les unités p-coumaryles, guaiacyles et sinapyles identifiées. ND = Non Déterminé

	Non-modifié	C3	C4	C5	C6	Différence
<b>H lignin</b>						
Phénol	34,45					
<i>o</i> -Crésol	37,34					
<i>m</i> -Crésol + <i>p</i> -Crésol	39,68					
2,5-Diméthylphénol	42,22					
Allylphénol	55,79					
Alcool <i>cis</i> p-coumarylique	ND	80,37	86,98	94,17	100,70	6,76
Alcool <i>trans</i> p-coumarylique	ND	84,01	90,74	97,73	104,20	6,72

<b>G lignin</b>						
Guaiacol	35,01	50,86	55,58	60,55	65,30	4,81
Crésol	41,23	56,40	60,85	65,56	70,08	4,56
<i>p</i> -éthylguaiacol	46,10	60,47	64,74	69,28	73,62	4,38
<i>p</i> -vinylguaiacol	49,40	62,37	66,60	71,07	75,36	4,33
Eugénol	50,68	64,18	68,32	72,70	76,88	4,23
Propylguaiacol	50,81	64,28	68,40	72,77	76,95	4,22
<i>Cis</i> -isoeugénol	53,74	65,96	70,03	74,33	78,46	4,17
<i>Trans</i> -isoeugénol	56,50	68,94	72,94	77,13	81,15	4,07
Vanilline	57,86	67,31	71,43	75,75	79,95	4,21
<i>Cis</i> -allenylguaiacol	58,30	71,61	75,60	79,79	83,80	4,06
<i>Trans</i> -allenylguaiacol	58,85	71,96	75,97	80,11	84,14	4,06
Homovanilline	60,78	72,84	76,70	80,78	84,74	3,97
Acétoguaiacone	61,98	72,06	75,98	80,11	84,13	4,02
Guaiacylacétone	64,41	75,87	79,60	83,56	87,39	3,84
Coniféraldéhyde	76,36	84,00	87,51	91,22	94,84	3,61
Guaiacyl 2-propanol (M)	ND	77,48	81,00	84,82	88,49	3,67
Alcool <i>cis</i> -coniférylique (M)	ND	78,30	81,30	85,12	88,74	3,48
Alcool <i>trans</i> -coniférylique (M)	ND	82,41	85,73	89,38	92,89	3,49
Guaiacyl 2-propanol (D)	ND	87,23	93,47	99,93	106,00	6,26
Guaiacyl 2-propenol (D)	ND	80,80	87,03	93,58	99,74	6,31
Alcool <i>cis</i> -coniférylique (D)	ND	86,77	92,95	99,42	105,50	6,23
Alcool <i>trans</i> -coniférylique (D)	ND	91,27	97,38	103,75	110,4	6,38

<b>S lignin</b>						
Syringol	52,5	62,68	66,79	71,04	75,23	4,18
4-Méthylsyringol	57,29	67,22	71,13	75,18	79,16	3,98
Éthylsyringol	60,99	70,38	74,46	ND	ND	4,08
Vinylsyringol	64,02	72,17	75,9	79,75	83,61	3,81
4-Allylsyringol	64,78	73,41	77,07	80,87	84,64	3,74
<i>Cis</i> -2-propenylsyringol	67,28	74,85	78,47	82,23	85,95	3,70
<i>Trans</i> -2-propenylsyringol	70,17	78,05	81,57	85,23	88,88	3,61
Syringaldéhyde	71,78	76,64	80,30	84,07	87,85	3,74
Ethanal-syringol	73,63	81,31	ND	ND	ND	ND

4-Acétylsyringol	74,75	80,42	83,95	87,56	91,20	3,59
Sinapyl 2-propanol (D)	ND	87,63	90,72	94,06	97,34	3,24
Sinapyl 2-propenol (D)	ND	87,29	93,87	ND	ND	6,58
Alcool <i>cis</i> -sinapylique (D)	ND	93,20	98,79	104,67	111,20	5,99
Alcool <i>trans</i> -sinapylique (D)	ND	98,05	103,53	109,95	118,80	6,91

Le tableau 11 sert à plusieurs aspects. Premièrement il montre tous les composés qui ont pu être identifiés et dont certains seront discutés après, afin de les justifier. La colonne différence sert pour confirmer une suite logique. Les composés se suivent selon le même ordre que dans du bois non-modifié. Les équivalents acylés se trouvent souvent à équidistance les uns des autres pour un même composé, ce qui permet d'établir une différence moyenne entre eux. Cette différence de temps entre les dérivés d'un même composé, avec des chaînes greffées de longueur croissante, diminue graduellement avec la masse moléculaire augmentant et en respectant presque toujours l'ordre retrouvé dans du bois non-modifié. Cette diminution linéaire sert de semi-confirmation de la bonne identification des composés acylés.

Des composés tels que l'alcool dihydroconiférylique, le propanalsyringol, le 2-propanon-syringol et le sinapinaldéhyde n'ont pas pu être identifiés dans leurs formes acylées, probablement parce qu'ils sont déjà à l'état de traces dans leurs formes non modifiées et que les unités syringyles sont plus réactives. L'éthylsyringol et l'éthanal-syringol estérifiés étaient très faiblement détectables et n'ont pu être identifiés que dans le bois non modifié, acylé en C3 et C4. Les alcools *cis* et *trans*-sinapyliques mono-acylés n'ont pu être clairement identifiés sur aucun chromatogramme, mais cela n'exclut pas leur présence puisque leurs formes di-acylées sont les composés syringiques les plus importants en aire relative.

Le sinapyl 2-propanol a pu être identifié sous sa forme mono-acylée mais pas di-acylée, probablement du fait d'une masse moléculaire trop élevée.

Des traces de composés qui semblent provenir de propioguaiacone et de hydroxyeugénol ont pu être identifiés mais ici aussi le bruit de fond fût trop large pour en être certain.

Les composés monoacylés avec 2 groupes OH sont rares et il semble que leur spectre de masse soit très similaire à leur forme diacylée, seuls les pics moléculaires de 292, 320, 348 ou 376 étant absents. L'alcool *cis* et *trans*-coniférylique n'était présent qu'à l'état de traces dans tous les bois d'épicéa acylés et n'a pu être identifié dans tous les échantillons de hêtre.

Tous les composés acylés discutés dans ce tableau correspondent à des composés qui n'ont *a priori* pas encore été étudiés en spectrométrie de masse. De plus, les composés principaux de la pyrolyse de la lignine ont tous pu être identifiés.

Dans la suite de ce chapitre, des exemples caractéristiques de l'identification des composés sont présentés pour chaque type de sous-unités.

#### 4.2.2.1. Unités *p*-hydroxyphényles

Parmi les unités *p*-hydroxyphényles identifiées, uniquement de l'alcool *p*-coumarylique diacylé a pu être identifié, dans ses formes *cis* et *trans* (Figure 55)

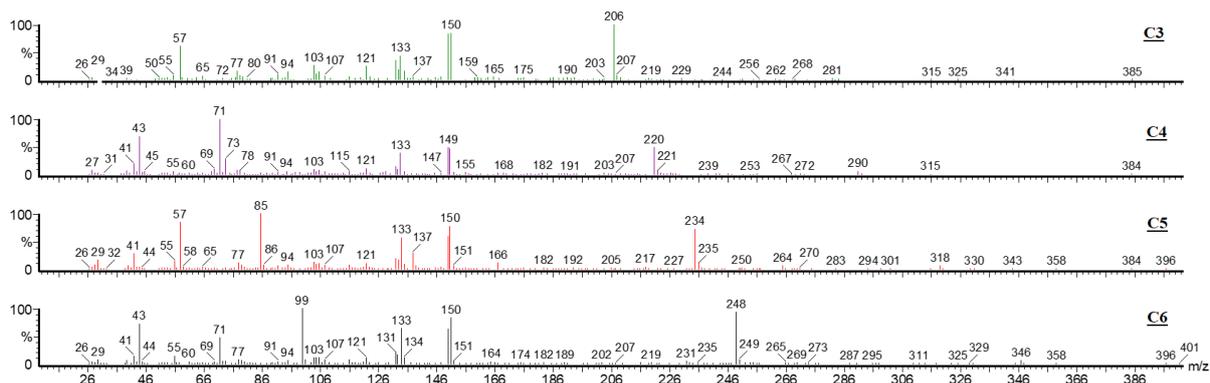


Figure 55 : Spectres de fragmentations d'alcool *cis-p*-coumarylique acylé avec ces chaînes carbonées de longueurs variées (C3 à C6).

Dans un pyrogramme de bois non-modifié sont généralement observé des composés tels que phénol, *o*-crésol, diméthylphénol etc. Ceux-ci forment jusqu'à 1 % du pyrogramme total et sont surtout issus de la pyrolyse de structures *p*-hydroxyphényles de la lignine mais aussi des rares réactions secondaires éliminant des groupes méthoxy des structures guaiacyles. L'alcool *p*-coumarylique est décrit dans la NIST mais n'a pas pu être identifiée dans le pyrogramme de bois non-modifié.

Quand les unités *p*-hydroxyphényles sont di-acylées, la pyrolyse n'engendre pas de rupture de la chaîne propanoïde.

Les dérivés ont été identifiés à l'aide des fragments regroupés dans le tableau 14. Les fragments de rapports  $m/z$  262, 290, 318 et 346 correspondent aux masses moléculaires des produits acylés. Les pics moléculaires sont de faible intensité mais observables sur chaque spectre, ce qui suggère une faible stabilité qui engendre des fragments acylés et des pics principaux correspondant aux formes mono-acylées.

La perte de groupement acylé sur le second OH conduit à un retour à la masse moléculaire de la structure originale non-modifiée, celle de l'alcool *p*-coumarylique. Le fragment 133  $m/z$  s'explique par une déshydratation sur la chaîne latérale.

Tableau 14 : Structures correspondantes aux fragments principaux présentés sur la figure 53

$m/z$	262, 290, 318, 346	206,220,234,248	133	121
Structure				

Cette interprétation est vérifiée avec l'alcool coniférylique tel que rapporté dans les travaux de Schwarzsinger et List (2010) et qui présente un motif méthoxy sur le noyau aromatique. Les fragments identifiés dans ce tableau correspondent aux mêmes fragments avec 30 amu en

moins, ce qui correspond bien au méthoxy. Il est difficile d'expliquer pourquoi le fragment 149 est si important, même si le phénomène de perte d'uniquement un hydrogène peut être observé pour de la vanilline non-modifiée ainsi que pour l'alcool coniférylique et sinapylique modifiés comme observé par la suite.

#### 4.2.2.2. Unités guaiacyles

Pour les résineux, les unités guaiacyles constituent la majorité des produits de pyrolyse de la lignine. Un spectre de masse des unités modifiées sont identiques à ceux du bois non-modifié, excepté pour les fragments possédant à l'origine un -OH libre et qui sont donc alourdi de l'acylium.

Sur la figure 56 sont présentés les spectres de fragmentation du *trans*-isoeugénol non modifié et ses 4 formes acylées qui sont les produits les plus abondants et qui servent donc d'exemple aux déterminations structurales réalisées pour toutes les unités guaiacyles. Les premiers éléments évidents sont la similitude des pics entre pyrogrammes de bois non-modifié et modifiés. Des pics moléculaires faibles comme 220, 234, 248, 262 m/z apparaissent en plus. Les fragments 57, 71, 85 et 99 m/z des cations acyliums sont également difficile à distinguer.

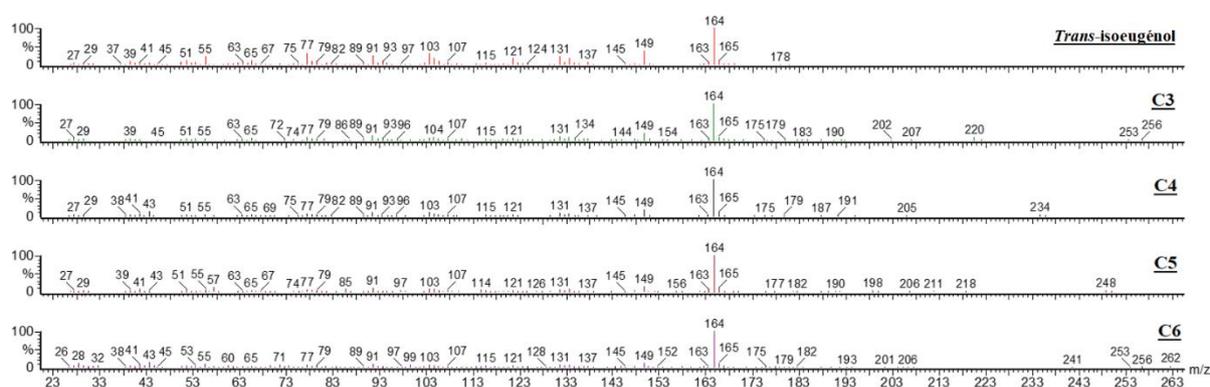


Figure 56 : Spectres de fragmentation de *trans*-isoeugénol non modifié ainsi qu'acylé avec des chaînes carbonées de longueurs variées (C3 à C6)

La similitude entre les fragments caractéristiques et leurs intensités aide à identifier les composés. Les fragments 220, 234, 248 et 262 m/z correspondent donc à la structure monoacylée (Tableau 15), car elle n'a qu'un OH qui peut engager une liaison ester. Les fragments 164, 149 et 121 aussi présentés dans le tableau n'ont pas subi de greffage sur l'OH phénolique.

Tous les composés majeurs identifiés autre que le *trans*-isoeugénol sont présentés dans les annexes 1-9.

Tableau 15 : Structures correspondantes aux fragments principaux présentés sur la figure 54

m/z	220, 234, 248, 262	164	149	121
Structure				

Les cas des unités guaiacyles avec 2 -OH peuvent être di-acylés. Ceci concerne les alcools coniféryliques *cis* et *trans* ainsi que le guaiacyle 2-propanol et le guaiacyle 2-propenol.

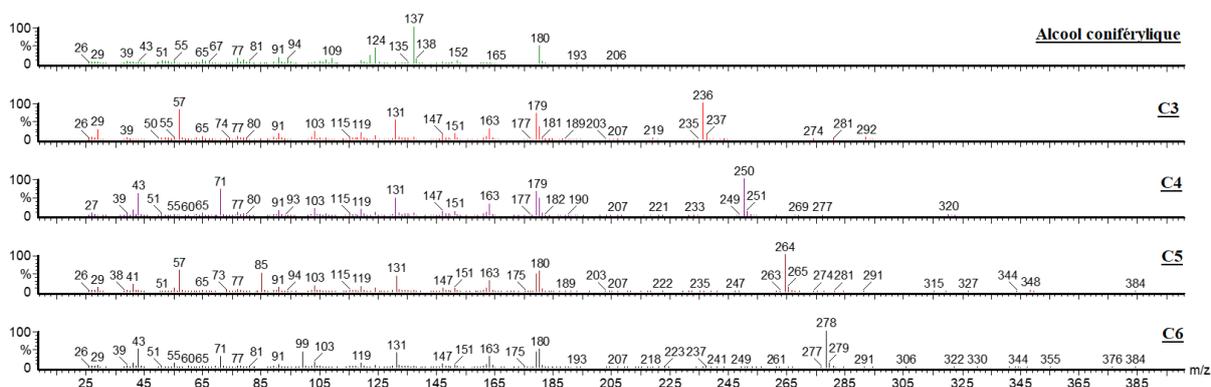


Figure 57 : Spectres de fragmentations d'alcool *trans*-coniférylique non modifié ainsi qu'acylé avec des chaînes carbonées de longueurs variées (C3 à C6)

Le cas de l'alcool coniférylique est présenté sur la figure 57 et ses fragments dans le tableau 16. Les fragments 292, 320, 344 et 376 m/z indiquent le pic moléculaire. Comme pour l'isoeugénol, le pic moléculaire est de faible intensité, correspondant à une structure mono-acylée.

Tableau 16 : Structures correspondantes aux fragments principaux présentés sur la figure 55

m/z	292, 320, 348, 376	236, 250, 264, 278	163	131
Structure				

La perte de la chaîne greffée sur l'un des deux OH, ce qui est mis en évidence par la faible intensité du pic moléculaire, conduit à une structure stable. Cette perte est supposée être celle du cation acylium de l'OH phénolique, en se basant sur le fait que l'isoeugénol acylé présente également un faible pic moléculaire. Or pour ce composé, uniquement l'OH phénolique peut être substitué et constitue donc le seul site susceptible d'être dé-acylé pendant l'analyse. Les structures stables qui se forment ont une masse moléculaire de 236, 250, 264 et 278 m/z, à la suite de la perte des cations acyliums sur l'OH phénolique.

Comme pour l'alcool p-coumarylique, le pic correspondant au pic moléculaire de l'alcool coniférylique est de plus faible intensité que son équivalent qui a subi une perte d'hydrogène. Cette perte a probablement lieu en même temps que la perte de l'acylium greffé sur l'oxygène en bout de chaîne latérale car sinon on aurait un fragment 235, 249, 263 et 277 m/z etc.

Les fragments 163 m/z et 131 m/z identifiés correspondent à des structures non-acylées qui ne sont pas retrouvées pour l'alcool coniférylique natif.

Le guaïacyle 2-propanol est un composé dont la structure a été identifiée par Schwarzingher et List (2010). Elle n'a pas de contrepartie native et semble se former quel que soit la taille de la chaîne greffée. Les spectres de fragmentations peuvent être trouvés sur la figure 58. Les pics moléculaires identifiés sont les 294, 322, 350, 378 m/z (tableau 17). Ils sont de faible intensité mais bien observable. Les masses correspondent bien à un isomère d'alcool coniférylique dihydrogéné sur la double liaison en  $\alpha$ - $\beta$ .

La perte d'une fonction greffée résulte en la formation de fragments 238, 252, 266, 280 m/z. Ici aussi le cation acylium se sépare probablement de l'OH-phénolique.

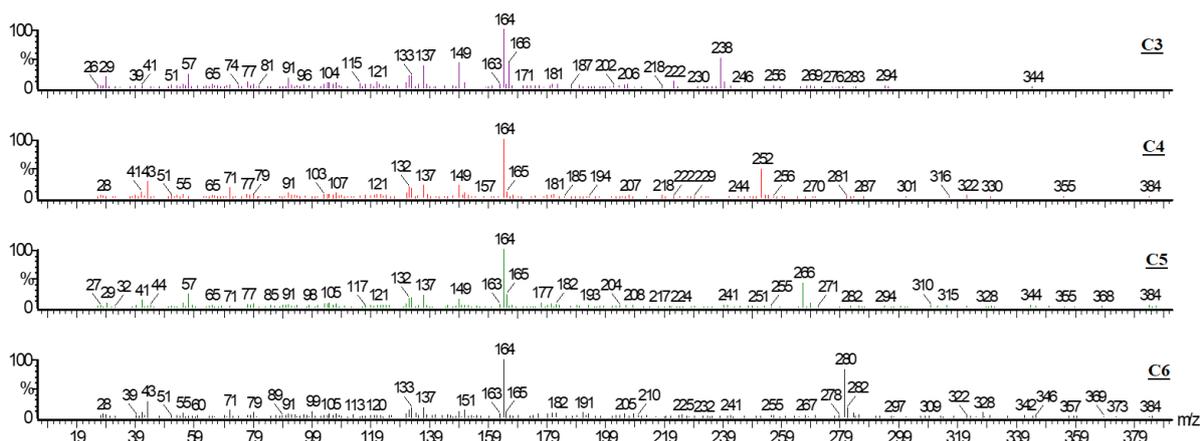


Figure 58 : Spectres de fragmentations de guaiacyle 2-propanol acylé avec des chaînes carbonées de longueurs variées (C3 à C6)

Néanmoins, le pic de base n'est pas le composé sous sa forme monoacylée mais le fragment 164, qui correspond à un eugénol et qui indique que le composé mono-acylé n'est pas aussi stable dans le cas de l'alcool coniférylique.

Tableau 17 : Structures correspondantes aux fragments principaux présentés sur la figure 56

m/z	294, 322, 350, 378	238, 252, 266, 280	164	133
Structure				

La dernière structure guaiacyle discutée est une structure non décrite dans la littérature. Les spectres de fragmentation de ce nouveau composé sont présentés sur la figure 59.

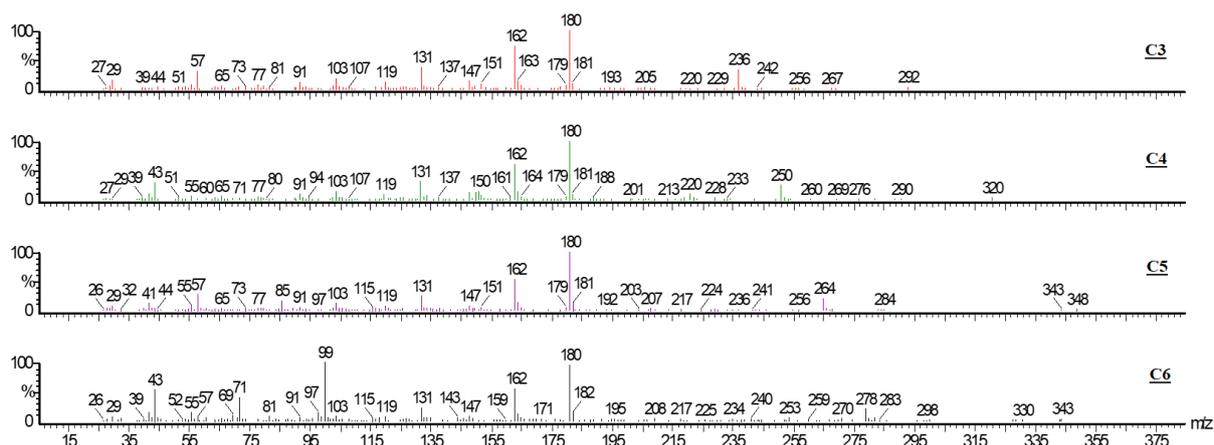


Figure 59 : Spectres de fragmentations de guaiacyle 2-propenol acylé avec des chaînes carbonées de longueurs variées (C3 à C6)

Les fragments qui permettent la détermination de la structure sont présentés dans le tableau 18.

Tableau 18 : Structures proposées correspondants aux fragments principaux présentés sur la figure 57

m/z	292, 320, 348, 376	236, 250, 264, 278	180	162
Structure				

Ce composé pourrait correspondre à guaiacyle 2-propanol di-acylé avec une insaturation présente entre les positions  $\alpha$  et  $\beta$ . Cette insaturation se serait potentiellement formée lors de la pyrolyse.

Les pics moléculaires correspondent à 292, 320, 348 et 376 m/z. Similairement au guaiacyle 2-propanol, le fragment correspondant au composé mono-acylé n'est pas le pic de base. Ici il correspond à la structure non-acylée avec une masse de 180 Da.

Les fragments principaux aident à l'identification car la double liaison semble favoriser la formation du fragment 180 m/z : en effet, le fragment 162 m/z correspond à une insaturation supplémentaire comparé au 164 m/z et il en est de même pour le 131 m/z comparé au 133 m/z. Le fragment 131 m/z a déjà été illustré dans le tableau 15.

Des dérivés acylés des deux composés guaiacyle 2-propanol et guaiacyle 2-propenol peuvent paraître difficiles à concevoir comme produits de pyrolyse car ils nécessitent l'existence au sein de la lignine d'un OH libre en position  $\beta$  pouvant être acylé. Or Schwarzingger et List (2010) ont rapporté qu'une forte intensité du fragment 137 était très probablement caractéristique d'un OH se situant en  $\beta$ .

Cependant, le modèle de formation radicalaire de la lignine proposé par Tobimatsu et Schuetz (2019) indique l'ajout d'une fonction OH en position  $\alpha$  par l'addition d'eau sur une méthylène quinone. De plus, la position  $\alpha$  est généralement admise comme faisant partie de la structure des LCC dans du bois non-modifié (Tarasov et al., 2018), ce qui pourrait être un indicateur que les composés guaiacyle 2-propanol et guaiacyle 2-propenol se forment lors de l'absence de telles liaisons éther dans les complexes.

Ainsi, la faible détection de ces dérivés guaiacyles pourrait indiquer, en outre, la forte présence de LCC dans le bois.

En mon opinion, il est plus probable que la liaison soit en position  $\alpha$ , vu les connaissances actuelles de la lignine mais la position  $\beta$  a été montrée car elle est affirmée par Schwarzingher et List (2010).

#### 4.2.2.3. Unités syringyles

Les identifications obtenues pour les unités syringyles seront illustrées uniquement avec l'alcool sinapylique car les spectres de fragmentations sont très similaires à ceux des unités guaiacyles correspondantes mais avec une augmentation de 30 amu des fragments principaux, du fait de l'ajout d'un méthoxy. L'alcool sinapylique et les spectres de fragmentation de ses équivalents acylés sont présentés sur la figure 60.

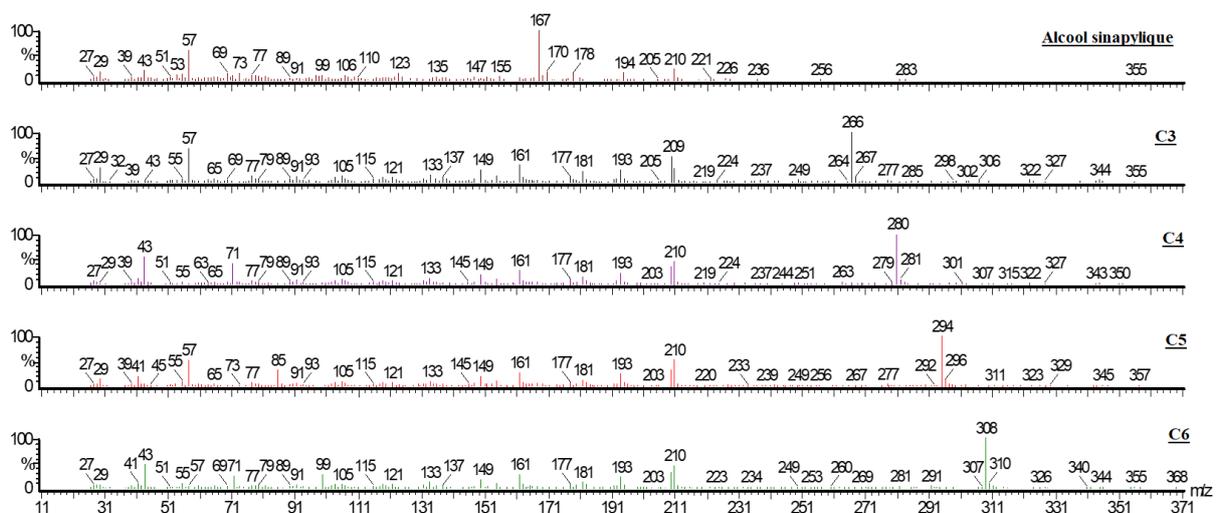
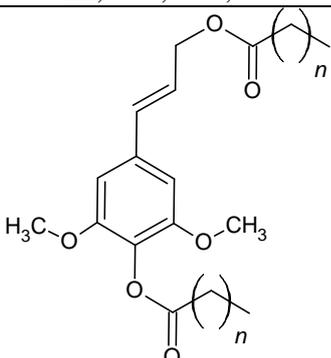
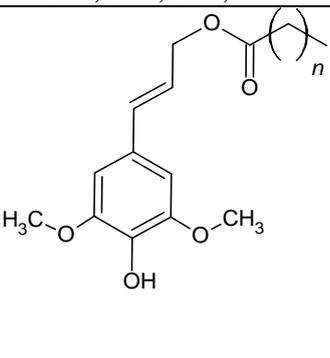
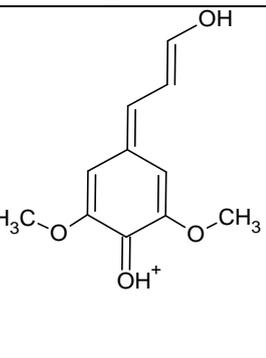


Figure 60 : Spectres de fragmentations d'alcool *trans*-sinapylique non modifié ainsi qu'acylé avec des chaînes carbonées de longueurs variées (C3 à C6)

Les spectres de fragmentation des dérivés comportent les fragments de m/z 322, 350 et 378 qui correspondent à l'espèce di-acylée en C3 à C5 mais pas l'ion à 406 Da qui est absent pour la modification en C6. Les pics de base 266, 280, 294, 308 m/z sont les formes mono-acylées de l'alcool sinapylique, lui-même étant détectable à la masse de 210 m/z. Un fragment qui perd un hydrogène est aussi présent comme pour les alcools coniférylique et coumarylique. Le fragment 167 m/z qui correspond à une perte de 2 carbones sur la chaîne latérale est intense pour l'alcool sinapylique mais pas pour ses formes modifiées.

Tableau 19 : Structures correspondantes aux fragments principaux présentés sur la figure 58

m/z	322, 350, 378, 406	266, 280, 294, 308	209
Structure			

Les fragments les plus lourds sont illustrés dans le tableau 19. Les fragments 161 m/z et 193 m/z correspondent à 131 m/z et 163 m/z méthoxylés respectivement.

Sur les pyrogrammes, les aires des composés correspondant aux unités syringyles sont cumulativement plus importantes que les unités guaïacyles pour du bois non-modifié. Le contraire est constaté dans le bois modifié. Les structures syringyles sont plus vulnérables à la décomposition thermique vu leur nature plus linéaire et moins condensée, ce qui entraîne que les unités syringyles sont un peu sous-estimés par rapport aux unités guaïacyles. Il se peut que cet effet de décomposition soit accru pour les unités syringyles acylées, résultant en une proportion encore plus faible d'unités syringyles greffées.

#### 4.2.2.4. Holocellulose

De nombreux pics présents sur les pyrogrammes correspondent à des structures de l'holocellulose acylée. Néanmoins, seul des dérivés de furanes semblent assez stables pour être détectés et correctement attribués à l'holocellulose acylée. Un tel exemple est présenté sur la figure 61.

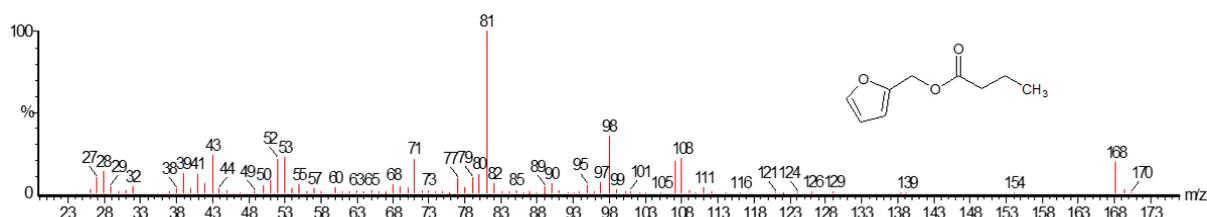


Figure 61 : Spectre de fragmentation d'alcool furfurylique butyrylé

La majorité des composés issus de l'holocellulose ont des spectres de fragmentation où le fragment du cation acylium domine et l'identité fragmentaire du composé en question se limite à quelques rares fragments de masse moléculaire moyenne (Figure 62).

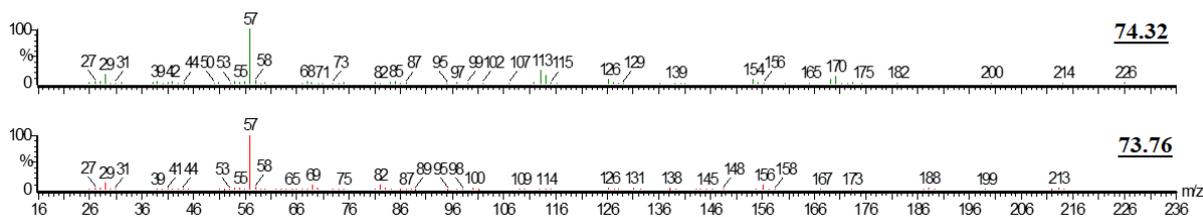


Figure 62 : Spectres de fragmentations de composés de l'holocellulose propionylée avec les temps de rétention concordants.

Ces composés ont cependant pu être attribués à la cellulose ou aux hémicelluloses par la comparaison aux pyrogrammes de cellulose commerciale et de l'holocellulose modifiés au laboratoire

#### 4.2.3. Corrélation avec le gain de masse

La détermination d'un facteur qui peut être corrélé avec le gain de masse est intéressant. Ceci permet de caractériser des motifs à l'intérieur d'un bloc, pour déterminer si une modification est bien homogène et a bien pénétré le bloc ou bien de faire un suivi de la réaction pour des intervalles de temps d'une heure environ.

Comme exposé précédemment, l'exploitation quantitative des pyrogrammes de bois modifié chimiquement pose un problème du fait de la co-élution de nombreux pics. La détermination d'un ratio C/L et sa mise en relation avec le gain de masse après modification n'ont pas été concluant.

- Dans un premier temps, le gain de masse pour les quatre différentes modifications est confronté au ratio entre les deux fragments 138 du créosol (TR 41,23) et créosol acylé. Parmi tous les composés et fragments analysés comme la vanilline, le guaïacol ou le *trans*-isoeugénol, etc..., le créosol a le meilleur indice de détermination linéaire qui est de 0,965 pour l'épicéa et 0,966 pour le hêtre (Figure 63).

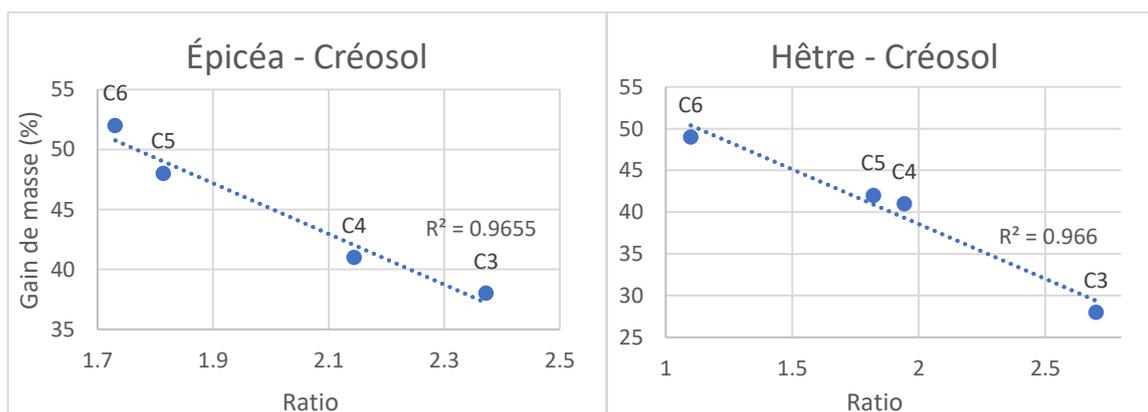


Figure 63 : Corrélation entre gain de masse et ratio de créosol non-modifié et modifié

Dans ce cas, l'utilisation du spectromètre de masse en mode « Single Ion Monitoring » sur l'ion 138 Da permettrait de réduire considérablement la durée de l'analyse chromatographique et de contrôler parfaitement le gain de masse en fonction d'un temps de réaction, adaptable à la réactivité de chaque essence, tissus, etc...

- Dans un second temps, l'épicéa a été modifié avec de l'anhydride butyrique pendant 30 min et 2h et 24h pour observer si le ratio du créosol fonctionne aussi pour déterminer le gain de masse sur un échantillon traité avec le même réactif mais dans des temps variables. Les résultats sont présentés sur la figure 64

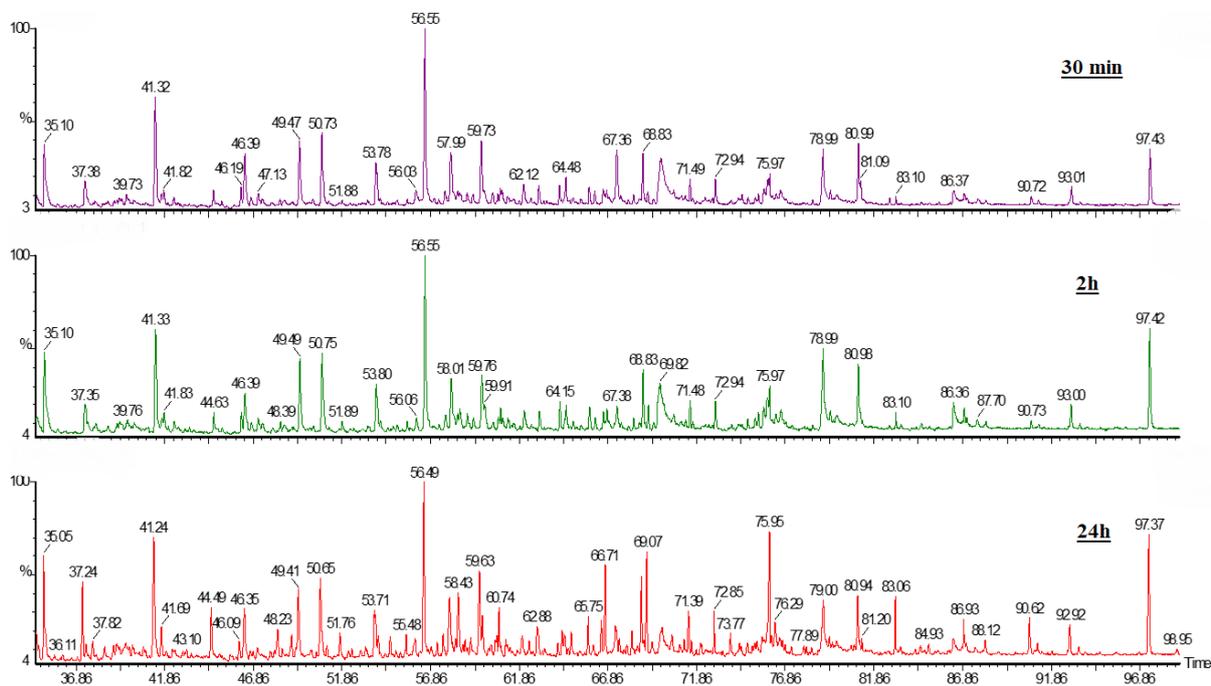


Figure 64 : Pyrogrammes d'épicéa butyrylé pendant 30min, 2h et 24h.

En observant les trois pyrogrammes, on peut constater qu'ils présentent tous les trois les mêmes pics, mais en des proportions relatives différentes. Par exemple, le dernier pic à 97,43 min, qui correspond à l'alcool coniférylique diacylé, semble augmenter de 30 min à 24h. Le pic à 56,56 min qui correspond au *trans*-isoeugénol constitue toujours le pic avec la plus grande aire mais semble diminuer relativement après 24h.

Le composé à 75,95 min qui est, quant à lui, un produit de cellulose modifiée, ne devient important qu'entre 2h et 24h, rappelant ainsi des résultats antérieurs relatant que l'holocellulose est le composant le moins réactif (Rowell et al., 1994).

La corrélation avec le gain de masse fonctionne bien en utilisant ici aussi le créosol (Figure 65). Le coefficient de détermination ( $R_2$ ) est de 0,9928.

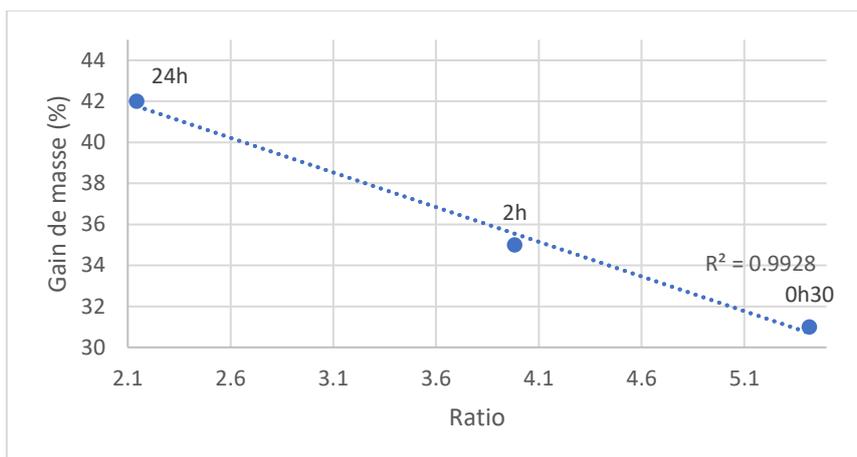


Figure 65 : Corrélation entre gain de masse et ratio de créosol non-modifié et modifié après des temps de réaction différents

#### 4.2.4. Comparaison entre plusieurs méthodes et conditions d'acylation

L'acylation des fibres de bois peut être effectuée selon différents procédés impliquant soit l'acide, soit l'anhydride correspondant et nécessitant de surcroît, une catalyse basique avec de la pyridine, une catalyse acide avec l'acide trifluoroacétique (TFA) ou bien une méthode faisant intervenir de l'anhydride trifluoroacétique (TFAA) comme agent propulseur.

Nous avons souhaité vérifier si la Py-GC/MS était capable de mettre en évidence des différences de résultats en termes de régiosélectivité, cinétique, etc... entre plusieurs méthodes de modifications susceptibles d'être utilisées au laboratoire.

Sur la figure 66 sont présentés les pyrogrammes de bois modifié par une chaîne en C4 en catalyse acide, basique et au TFAA. Les gains de masse obtenus après chaque modification sont de 14,0, 41,9 et 68,4 %.

– Premièrement, une corrélation avec le gain de masse en utilisant le créosol acylé a été tentée mais n'a pas donné de résultat concluant car le créosol n'est pas détecté dans le cas de la catalyse acide.

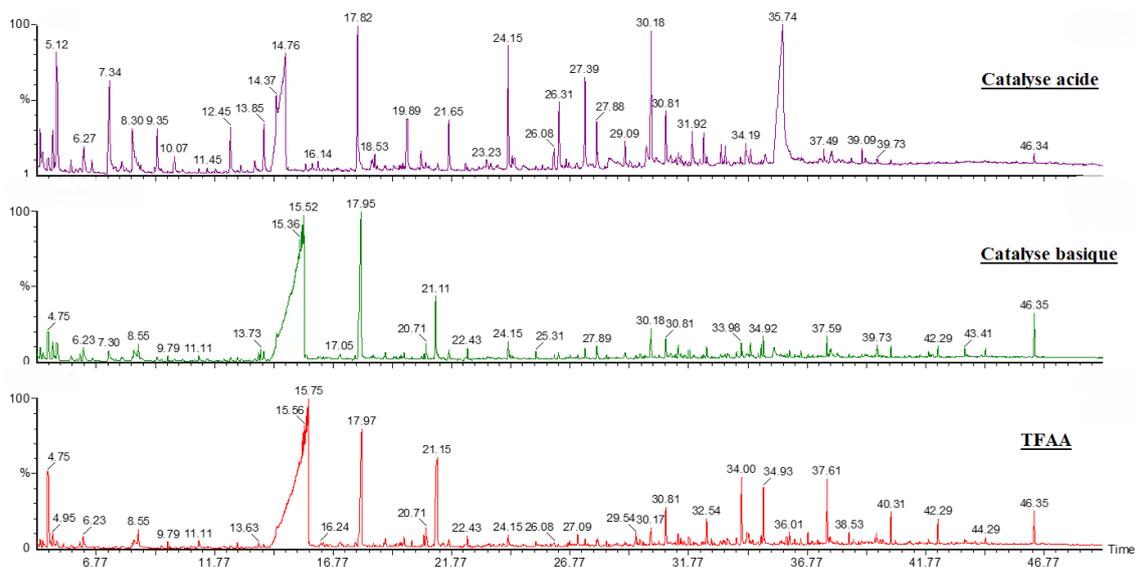


Figure 66 : Pyrogrammes de bois butyrylé en catalyse acide, basique et au TFAA.

La comparaison des trois pyrogrammes montre des pics d'acide butanoïque (14,76, 15,52 et 15,75 min) dont les aires semblent dépendre du gain de masse. En effet, ils sont issus des structures acylées, structures décomposées lors de la pyrolyse. Les pics d'acide carboxyliques caractérisent donc ici l'importance de la modification.

Le pyrogramme de bois traité en catalyse acide présente surtout des pics de lignine non-modifiée et de levoglucosane en 35,74 min. Ce dernier est peu visible sur le pyrogramme de catalyse basique et plus du tout présent dans le cas de l'utilisation du TFAA. De plus, les pics à 34,00, 34,93, 37,61, 40,31 et 42,29 min sont tous des produits de l'holocellulose et ont fortement augmenté comparativement aux produits de lignine. La disparition de levoglucosane couplée avec l'augmentation uniquement de produits de l'holocellulose modifiée, illustre que, au-delà du traitement basique, le TFAA a été capable de pénétrer davantage dans les fibres du bois pour atteindre la cellulose et la modifier, probablement en dissociant la cellulose cristalline. La méthode permet donc apparemment de distinguer efficacement les réactivités des différents polymères ainsi que de quantifier les niveaux de modifications, même si nous ne sommes pas parvenus à mettre, pour le moment, des marqueurs en évidence.

#### 4.3. Conclusion

La modification du bois par acylation avec des chaînes carbonées linéaires de longueur moyenne a pu être efficacement étudié à l'aide de la pyrolyse analytique. Les résultats montrent une structure dans laquelle la lignine et l'holocellulose ont été modifiées dans des degrés différents. Les différents produits issus de la pyrolyse peuvent être analysés et identifiés dans le cas de la lignine acylée.

Dans certains cas la méthode est aussi capable d'indiquer la régiosélectivité de l'acylation comme dans le cas de l'alcool coniférylique monoacylé. Alors que des méthodes comme la FTIR ne révèlent que la présence de nouveaux types de liaisons, la pyrolyse analytique est capable de montrer où exactement ces modifications ont lieu sur les polymères.

Enfin, les quelques essais de corrélation entre les gains de masse et des marqueurs pertinents, montrent que, dans certains cas, il est possible d'envisager l'utilisation de la Py-GCMS comme moyen de suivi des réactions, ce qui constitue un aspect intéressant dans le domaine de la chimie du bois.

## 5. Furfurylation

### 5.1. Introduction

L'étude par Py-GCMS de la furfurylation du bois a été effectuée en deux étapes :

- La première a consisté en une analyse de l'alcool polyfurfurylique (PFA) polymérisé sans matrice bois, en utilisant divers catalyseurs. Même si ce polymère a été fortement étudié en utilisant d'autres méthodes tel que la RMN, l'IRTF et la spectroscopie Raman, il ne l'a jamais été à l'aide de la Py-GC/MS, d'après notre recherche bibliographique.

- La deuxième a consisté en l'étude de bois furfurylé afin de démontrer la présence de liaisons covalentes entre le PFA et les biopolymères du bois. En effet, montrer l'existence de telles liaisons entre bois et polymères, ou éventuellement leur absence, est important pour mieux comprendre les performances du bois modifié et plus particulièrement d'un point de vue fondamental, de mettre en évidence les sites réactionnels impliqués dans la réaction. Des modèles sont utilisés pour révéler ces structures uniques.

### 5.2. Résultats

#### 5.2.1. Analyse du PFA seul

Visuellement, le FA polymérisé montre une couleur noire quelle que soit la méthode employée. Néanmoins, dans le cas du PFA obtenu sans catalyseur, le matériau est moins flexible. À noter que des légers décalages de temps de rétention seront observés à travers ces travaux à cause de problèmes liés à la Py-GC/MS lors des échantillonnages.

Sur la figure 67 sont présentés tous les pyrogrammes de PFA.

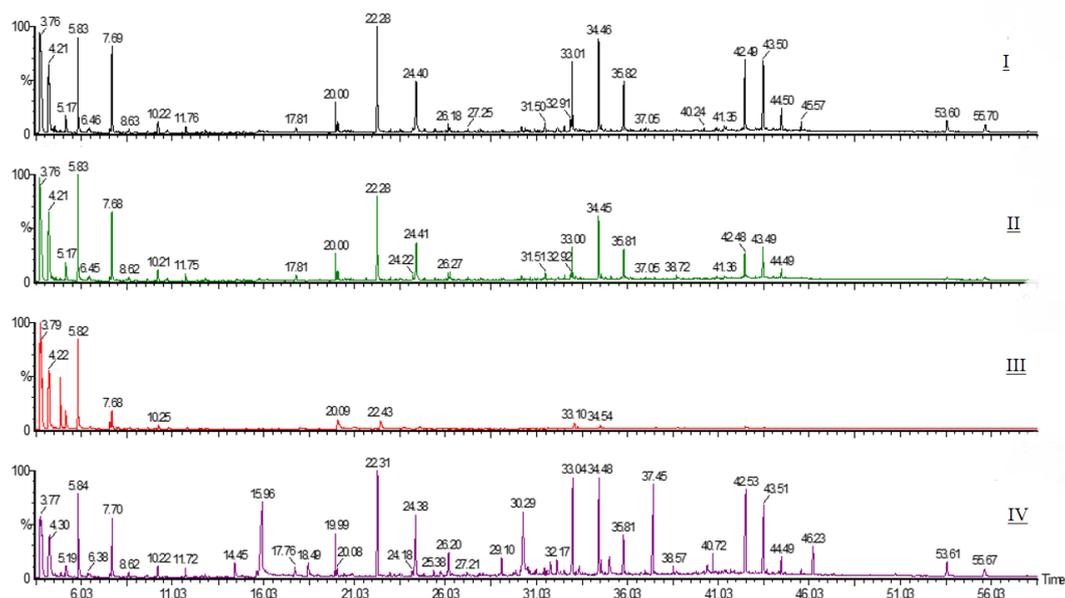


Figure 67 : Pyrogrammes de PFA : (I) Acide tartrique 1%, (II) Acide sulfurique 1M 1%, (III)  $ZnCl_2$  17.5%, (IV) Aucun catalyseur

L'utilisation de catalyseur engendre des pyrogrammes différents. L'acide tartrique et l'acide sulfurique semblent influencer la réaction de façon très semblable, résultant en les mêmes produits de pyrolyse et dans des proportions relatives similaires. Le chlorure de zinc a

étonnamment conduit à des signaux de produits très faibles mais a généralement résulté en les mêmes produits de pyrolyse. Finalement, l'absence d'un catalyseur donne lieu à plus de structures oxygénées, typiquement sous forme d'une liaison éther entre deux unités furaniques. Sur les figures 1 à 7 sont présentées les spectres de fragmentation correspondants aux pics les plus larges pour les échantillons de PFA formés avec catalyseurs. Ils sont regroupés par trois à chaque fois car ils correspondent à la même quantité d'unités furaniques liées entre elles et ne se différencient que par les groupements méthyles en bout de chaînes. Les structures correspondantes des figures 68 à 70 sont présentées dans le tableau 19.

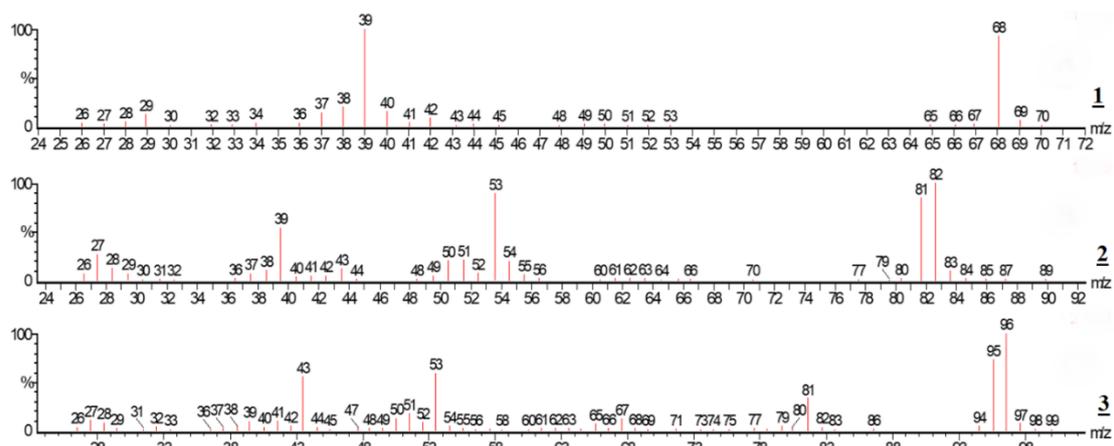


Figure 68 : Spectres de fragmentation 1, 2 et 3 des monomères

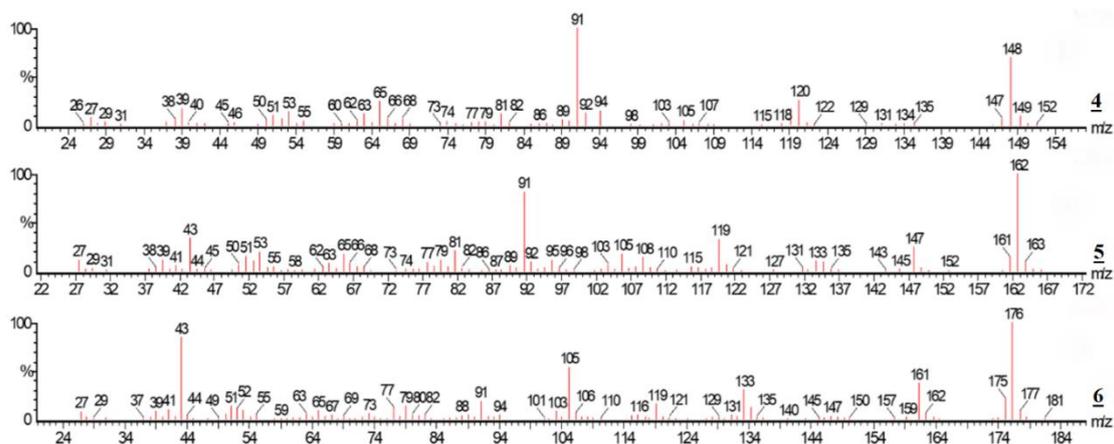


Figure 69 : Spectres de fragmentation 4, 5 et 6 des dimères

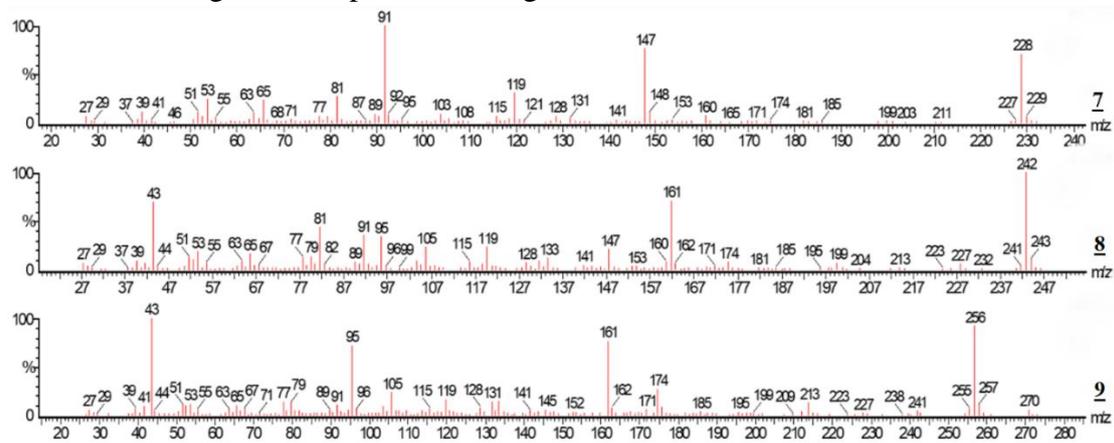
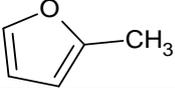
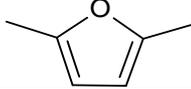
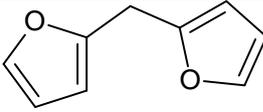
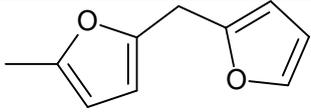
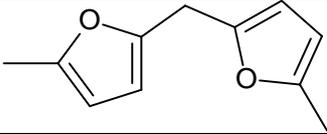
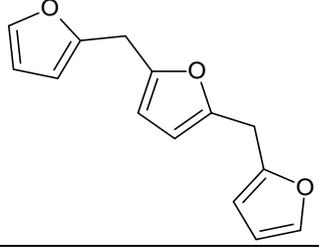
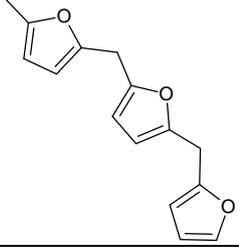
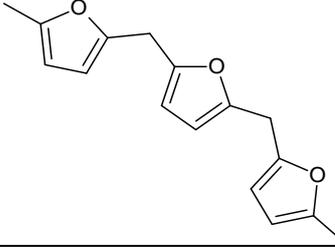


Figure 70 : Spectres de fragmentation 7, 8 et 9 des trimères

Tableau 20 : Structures, masses moléculaires (MM) et temps de rétentions (TR) correspondants aux structures 1 – 9.

N°	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
MM (Da)	68	82	96
TR (min)	4,90	5,84	7,70
Structure			
N°	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
MM (Da)	148	162	176
TR (min)	20,00	22,31	24,38
Structure			
N°	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
MM (Da)	228	242	256
TR (min)	33,00	34,45	35,81
Structure			

Dans ce premier tableau (Tableau 20) sont regroupés les composés à plus faibles masses moléculaires qui se forment suite à la pyrolyse du PFA. Les structures **1** à **7** ont toutes été identifiées à l'aide de la base de données NIST et les explications de leur fragments peuvent être retrouvés dans les travaux de Loughran et al. (1972) et Schrödter et Baltes (1991) , qui ont analysé du difurfuryléther et du 2,5-difurfurylfurane, ainsi que d'autres composés furaniques en GC/MS. Les composés **8** à **17** n'ont pas encore été répertoriés dans les bases de données NIST et Wiley et ont donc été déterminés dans ces travaux décrits ici, basés sur leurs spectres de fragmentation et en utilisant les publications précédemment citées pour illustrer les fragments de faible masse moléculaire. Aucune trace d'aucun catalyseur n'a pu être mise en évidence. Ceci peut s'expliquer dans les cas des acides tartrique et sulfurique par les faibles quantités utilisées. Étant donné la quantité élevée de ZnCl<sub>2</sub> employée, celle-ci peut expliquer les faibles pics observés lors de la pyrolyse, par un effet catalytique de décomposition lors de cette dernière, engendrant surtout des produits à faible masse moléculaire comme du furane, CO<sub>2</sub> ou méthane. Le ZnCl<sub>2</sub> est connu pour son effet catalytique en pyrolyse (Auber, 2009).

Les deux facteurs principaux permettant l'identification des structures sont les fragments récurrents et les pics moléculaires. Ainsi les produits de pyrolyse du PFA sont très stables à 70eV, conduisant à des pics moléculaires très distincts dans tous les cas. Les fragments 147 et 161 retrouvés pour les composés **8** et **9** sont décrits par Loughran et al.(1972), confirmant que les composés sont les méthyl- et diméthyl-difurfurylfurane.

### 5.2.1.1. Détermination de nouvelles structures

Dans certains spectres, les fragments 81 et 95 sont des indicateurs de motifs méthyles aux extrémités des composés étudiés. Une grande intensité de 81 m/z est indicateur d'aucun motif méthyle. Une forte intensité de 95 m/z est un indicateur de méthyl sur les deux extrémités. Une intensité similaire des deux fragments indique qu'uniquement un motif méthyle est présent sur une extrémité.

Les structures correspondantes aux figures 71,72 et 73 sont regroupées dans le tableau 21. Les composés présentés ici ont des fragments non décrits jusqu'ici. Ces fragments sont regroupés dans la figure 72.

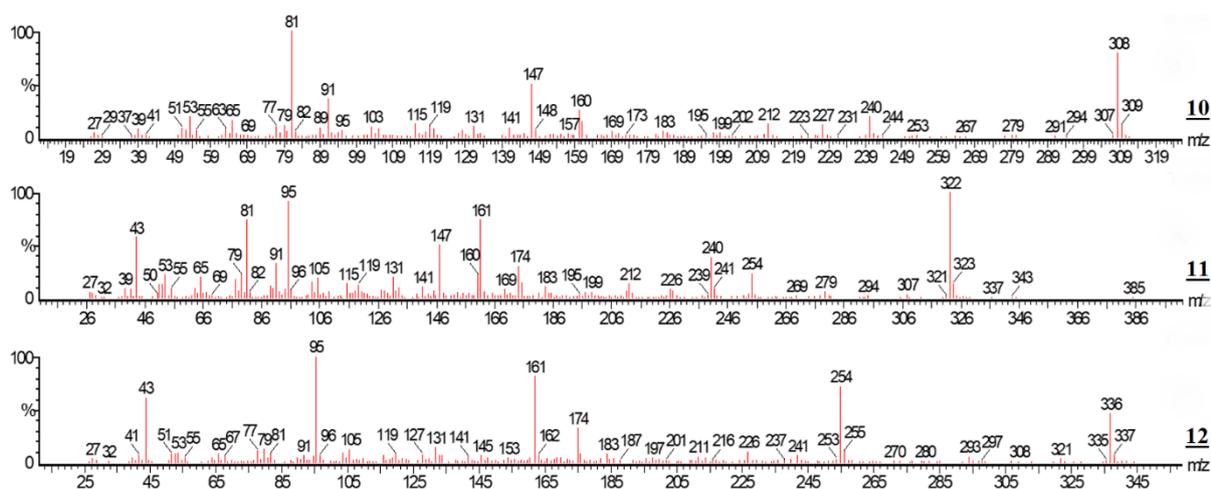


Figure 71 : Spectres de fragmentation 10, 11 et 12

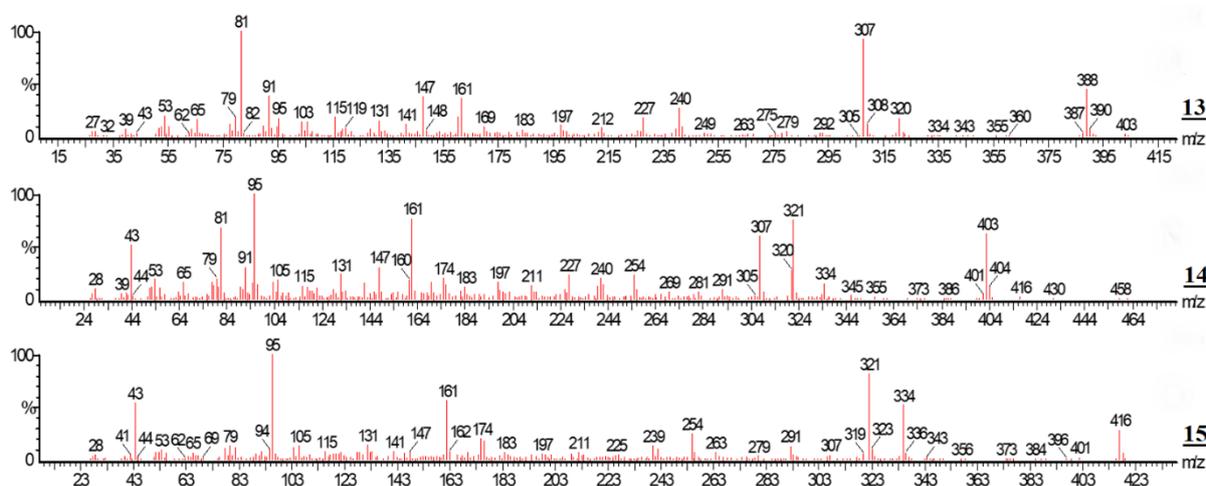


Figure 72 : Spectres de fragmentation 13, 14 et 15

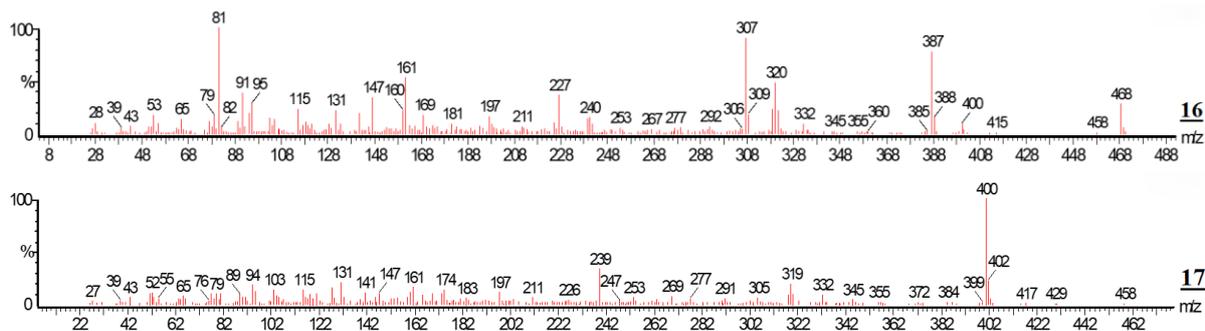


Figure 73 : Spectres de fragmentation 16 et 17

Tableau 21 : Structures, masses moléculaires et temps de rétentions correspondants aux structures 10 -17

N°	MM (Da)	TR (min)	Structure
<b>10</b>	308	42,48	
<b>11</b>	322	43,49	
<b>12</b>	336	44,49	
<b>13</b>	388	53,61	
<b>14</b>	402	55,67	
<b>15</b>	416	58,05	

<b>16</b>	468	61,87	
<b>17</b>	400	59,33	

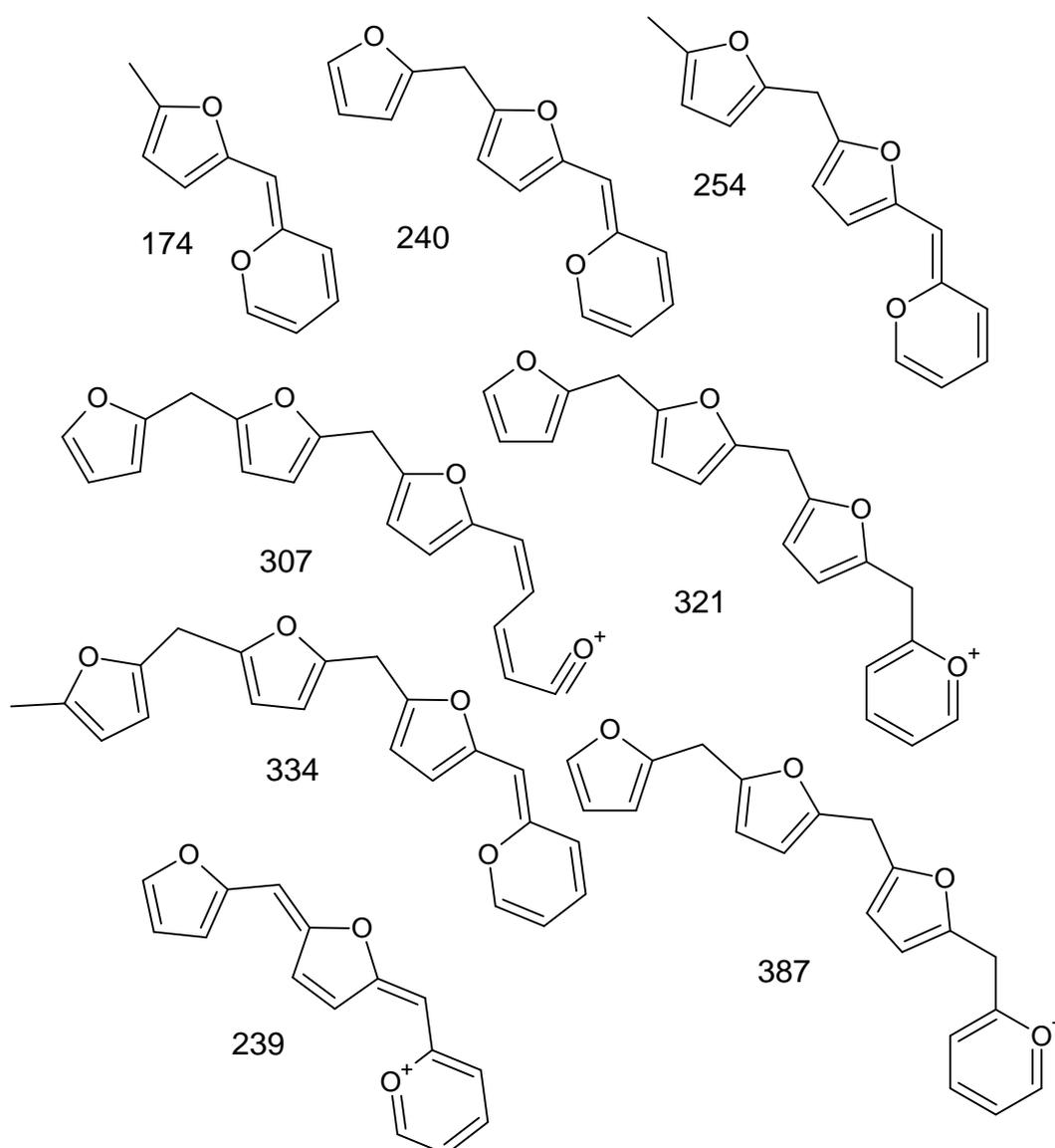


Figure 74 : Structures suggérées des fragments principaux des composés 10 – 17.

Les composés **10** - **16** correspondent à des fragments de chaînes de PFA croissantes. Les pics moléculaires correspondent bien aux structures auxquelles on s'attend et les fragments formés peuvent être assez facilement rapprochés à des pertes de furanes ou de groupements méthyles. Au-delà du composé 16, la masse moléculaire est trop élevée pour être perçue à 280°C en GC/MS.

Ces composés forment plus de 90% des produits de pyrolyse du PFA, indiquant qu'une structure de furanes liés entre eux par ponts méthylènes compose la majorité de la structure. Tondi et al. (2019) ont décrit toutes les structures démontrées depuis les années 50 (Buchwalter, 1985; Choura et al., 1996; Chuang et al., 1984; Conley and Metil, 1963; Wewerka, 1971). Les résultats obtenus en pyrolyse semblent indiquer que ces structures sont rares mais la littérature semble être en faveur que ces structures soient plus fréquentes. Il se peut qu'elles ne soient pas stables à hautes températures. Mais la pyrolyse analytique permet difficilement de distinguer entre ces différentes structures car l'influence de la haute température est inconnue. De plus, différents phénomènes tels que la présence d'oxygène engagée dans une double liaison à la même masse moléculaire que du méthyle, ce qui les rend difficile à distinguer.

Un composé qui a été déterminé avec suffisamment de confiance est le composé **17** qui possède une conjugaison. Parmi les structures proposées par Tondi et al. (2019), la conjugaison est la plus fréquente. Elle sert de base à la réticulation et sans elle plusieurs structures ne peuvent pas se former. Le **17** est essentiellement le **14** avec une conjugaison, entraînant une perte de 2 amu. La position centrale est indiquée par la présence du fragment 174, est 239. En plus d'être le seul pic ayant le fragment 400 comme pic moléculaire, il correspond à une structure furanique avec une seule extrémité ayant un groupement méthyle. Les composés conjugués théorétiques avec des masses moléculaires de 414 et 386 n'ont pas été observés. Des composés avec trois ou quatre motifs furaniques qui perdent 2 amu ont été observés mais avec des intensités souvent tellement faibles qu'isoler les fragments correspondants est difficile pour une identification correcte. Concernant les autres structures tels qu'ouverture de cycle, pont méthylènes ou structures résultant de réaction Diels-Alder n'ont pas pu être identifiées.

Le PFA formé avec différents catalyseurs résulte donc en une structure assez similaire, même si la pyrolyse analytique n'est potentiellement pas la plus adaptée pour affirmer cela dans le cas du ZnCl<sub>2</sub>.

#### 5.2.1.2. Composés formés sans présence de catalyseurs

D'autre part, la structure formée sans catalyseurs présente des différences notables. La pyrolyse révèle plusieurs pics supplémentaires pas présents dans la plupart des cas avec catalyseurs. Les pics retrouvés aux temps de rétention 15,76, 26,19, 30,29, 37,45, 38,57, 41,90, 46,23 et 47,37 ont été déterminés comme structures de PFA oxygénées. Les composés **18**, **19** et **20** (Figure 75) existent dans la NIST et servent de base pour l'identification des composés **21** – **25** (Tableau 21).

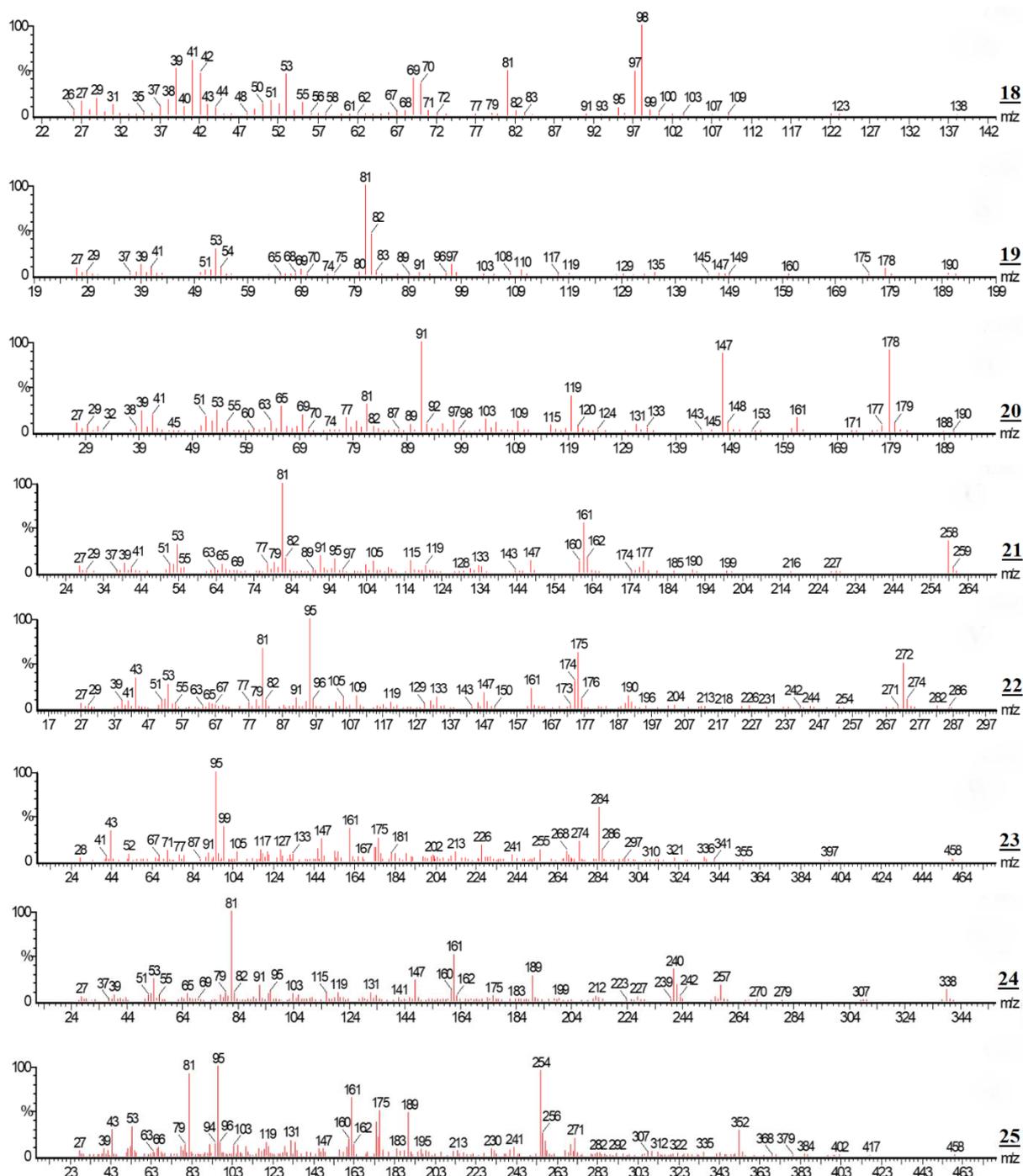
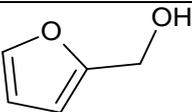
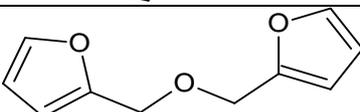
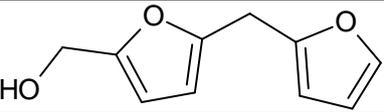
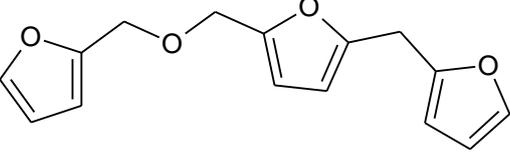
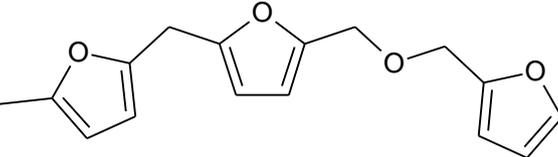
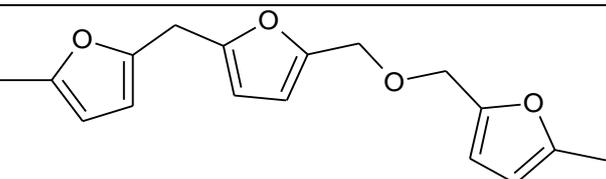
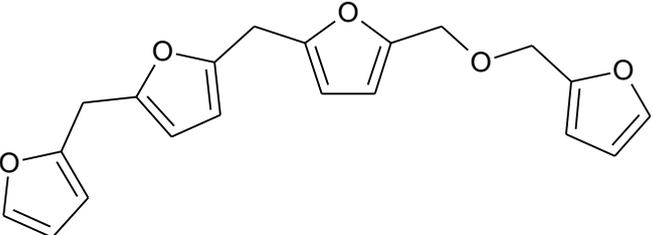
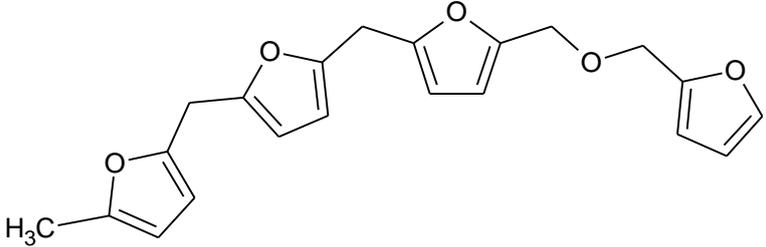


Figure 75 : Spectres de fragmentation 18 - 25

En considérant tous ces composés, il semble que 30% des structures générées en pyrolyse contiennent une liaison éther. Cette valeur étant bien plus élevée que dans le cas de la polymérisation avec catalyseur, elle semble pouvoir expliquer pourquoi le PFA est moins rigide sans catalyseur : la présence d'un grand nombre de fonctions éther réduit le nombre de conjugaison qui peuvent avoir lieu, réduisant le degré de réticulation de la structure en empêchant les réactions de Diels-Alder d'avoir lieu.

Tableau 21 : Structures, masses moléculaires et temps de rétentions correspondants aux structures 18 - 25

No	MM (Da)	TR (min)	Structure
<b>18</b>	98	15,76	
<b>19</b>	178	26,19	
<b>20</b>	178	30,29	
<b>21</b>	258	37,45	
<b>22</b>	272	38,57	
<b>23</b>	286	41,90	
<b>24</b>	338	46,23	
<b>25</b>	352	47,37	

Ici aussi, tous les nouveaux pics présentent la distribution de fragments dans les bas m/z. Les fragments 81, 91 et 95 indiquent qu'une ou plusieurs extrémités sont bien des furanes parfois méthylés mais n'excluent pas une extrémité oxygénée. Le placement de l'oxygène est motivé par les fragments observés. Dans le cas de **21**, **22** et **23**, l'absence de fragments tels que 226, 240 ou 254 indiquent que l'oxygène se place sous forme d'éther entre le premier et le second furane.

### 5.2.2. Utilisation de modèles

La seconde partie de l'étude effectuée sur la furfurylation du bois a concerné la mise en évidence de liaisons covalentes pouvant se former entre la lignine et le PFA. Dans un premier temps du bois ainsi que de la lignine de Klason pouvant se furfuryler ont été analysés pour isoler des possibles structures résultant de ces nouvelles liaisons. Basé uniquement sur des pyrogrammes de ces échantillons, plusieurs problèmes ont été rencontrés. Tout d'abord, aucun nouveau pic n'a pu être observé en comparant les pyrogrammes de structures furfurylées avec les natives. De plus, les proportions de sciure et d'alcool furfurylique utilisés lors de la réaction, ainsi que leur répartition, jouent un rôle sur les résultats en pyrolyse. Ces résultats ont motivé l'utilisation de modèles : l'alcool coniférylique précurseur de la lignine et le syringaldéhyde (Figure 76). Le choix de ne pas utiliser de l'alcool sinapique est dû au fait que le syringaldéhyde ne peut pas réagir avec le PFA sur la position 5' et sur les positions  $\beta$  et  $\gamma$  de la chaîne latérale ainsi que rapporté par Shen et al. (2021) dans leurs travaux récents. Ceci facilite la détermination des structures étant donné qu'il y a moins de possibilités de créations de liaisons.

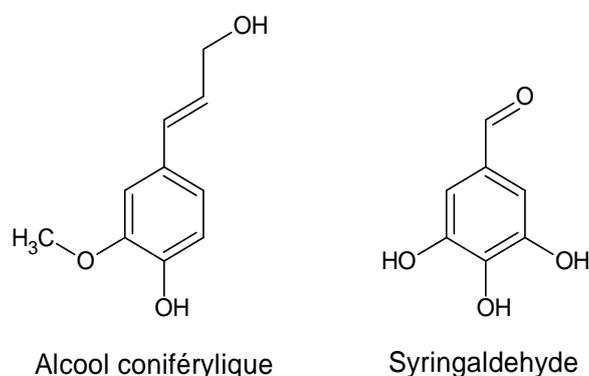


Figure 76 : Structures des modèles alcool coniférylique et syringaldéhyde

#### 5.2.2.1. Alcool coniférylique

Sur la figure 77 sont comparés les pyrogrammes de PFA sans catalyseur, l'alcool coniférylique et d'alcool coniférylique qui a réagi avec du FA. La raison pour laquelle aucun catalyseur n'a été utilisé est de réduire la vitesse de polymérisation et formation de longues chaînes pour favoriser les réactions avec l'alcool coniférylique.

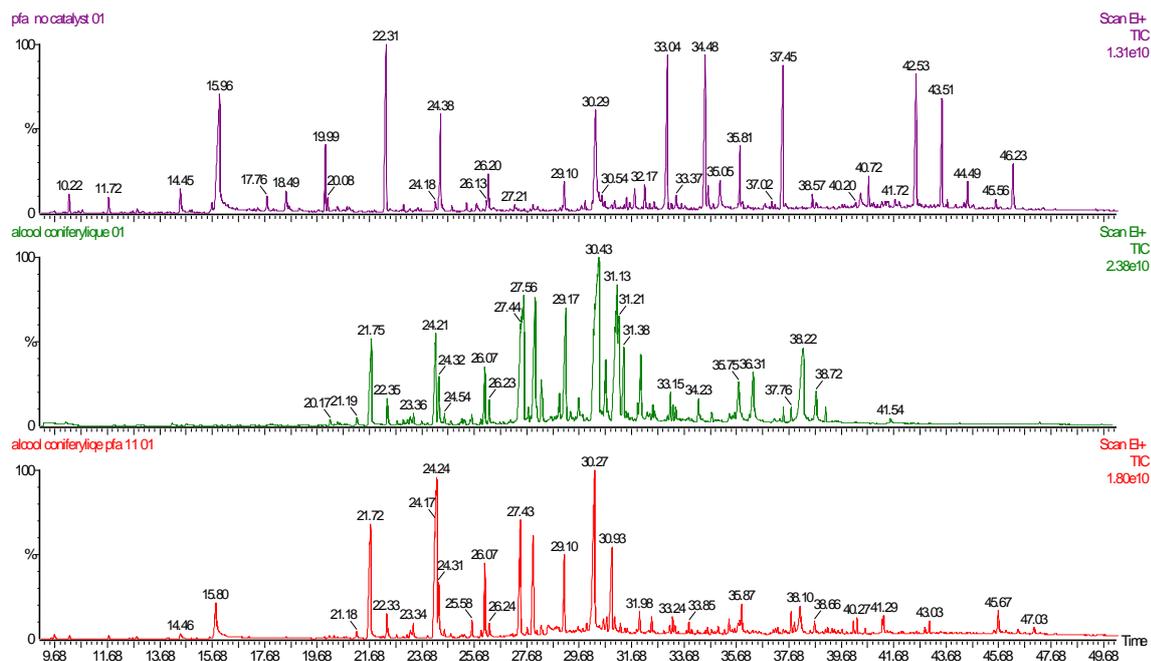


Figure 77 : Chromatogrammes de PFA sans catalyseur, l'alcool coniférylique et d'alcool coniférylique qui a réagi avec du FA

Les pics correspondants à des produits de pyrolyse du PFA tels que l'alcool furfurylique (15,80), le 2-Furfuryl-5-méthylfuran (22,30), le difurfuryl ether (26,24), etc... sont faibles en aire, indiquant que la majorité n'a pas polymérisé pour former des longues chaînes. En comparant le pyrogramme d'alcool coniférylique à celui combiné au PFA, ce dernier possède des pics uniques.

Lors de l'identification des tous les composés, 3 facteurs ont été utilisés pour suggérer les structures :

- Premièrement, une recherche inverse a été effectuée. Des structures théoriques ont été dessinées dans Chemdraw pour représenter des fragments de lignine connus liés à un ou deux unités furaniques. Les masses moléculaires de ces structures ont été utilisés comme base et tout composé dont le pic moléculaire correspondait aux masses théoriques a été retenu.
- Deuxièmement la présence des fragments 81 m/z et 95 m/z, qui sont caractéristiques de la présence de méthyles sur le furane associé à l'unité G, autre que le méthyle servant de liaison dans le difurfuryl.
- Troisièmement la position de la liaison covalente nouvellement formée pourrait se situer sur les positions 1, 4, 5, 6 (voire aussi 2 si la réaction de substitution électrophile à lieu deux fois sur la même molécule d'alcool coniférylique), ce qui pourrait être indiqué par la présence de fragments spécifiques tel furane oxygéné s'il venait à se lier sur l'hydroxyle phénolique comme suggéré par plusieurs travaux.

Un premier pic identifié est à 39,41 min, présenté sur la figure 78. Celle-ci regroupe le spectre de fragmentation ainsi que des structures théoriques qui pourraient correspondre au spectre.

Parmi tous les nouveaux pics, ce premier possède la plus grande aire. De nombreux autres pics qui révèlent une structure PFA – lignine suivent.

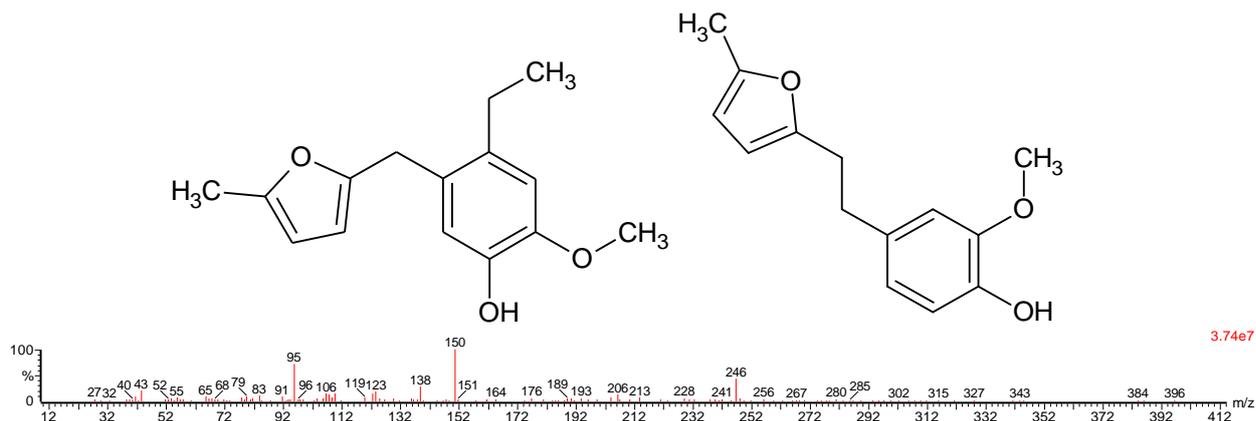


Figure 78 : Spectre de fragmentation du pic au TR 39,41 et potentielles structures y correspondant.

Le composé au TR de 39,41 min présente un pic moléculaire de 246 m/z. Les fragments 95 et 43 suggèrent un diméthyle furane dans la structure. La position précise est inconnue.

Un seul pic a été observé avec 246 comme masse moléculaire et comme une liaison sur la position 5 est fort probable, il se peut que deux, voire trois pics co-éluent, résultant en un spectre de fragmentation traduisant toutes les espèces.

Le fragment 150 peut s'expliquer par un vinylguaïacol ionisé qui peut être obtenu par déshydratation entre les positions  $\alpha$  et  $\beta$ .

Sur la figure 79 est présenté un indice de présence de la liaison entre alcool conférylique et PFA. Le fragment 246 m/z est retrouvé dans le PFA + Sapin alors qu'il est absent dans le sapin seul et le PFA seul.

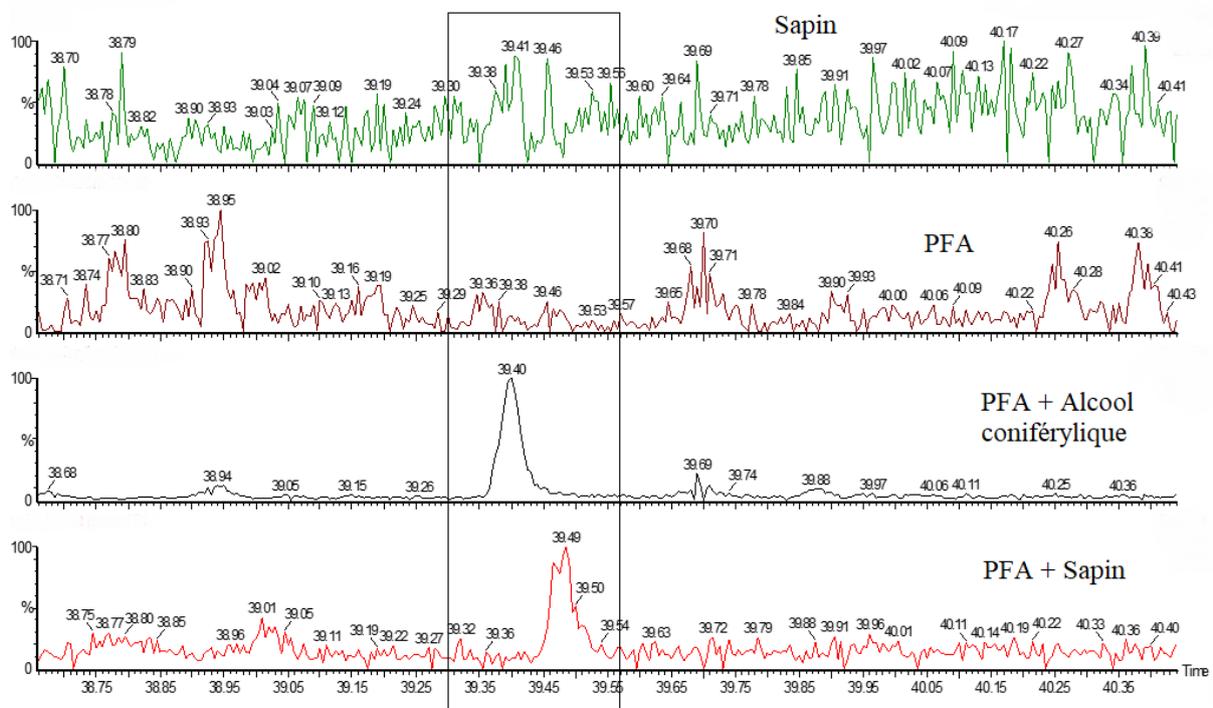


Figure 79 : Chromatogrammes du fragment de m/z=246 de sapin, PFA, PFA + alcool conférylique et PFA + sapin.

Quatre composés avec des spectres de fragmentation similaires ont été identifiés. La masse moléculaire 244 suggère un motif furane lié au vinylguaiacol. Les pics des quatre structures, qui sont aussi présents dans du sapin modifié, sont indiqués sur la figure 80.

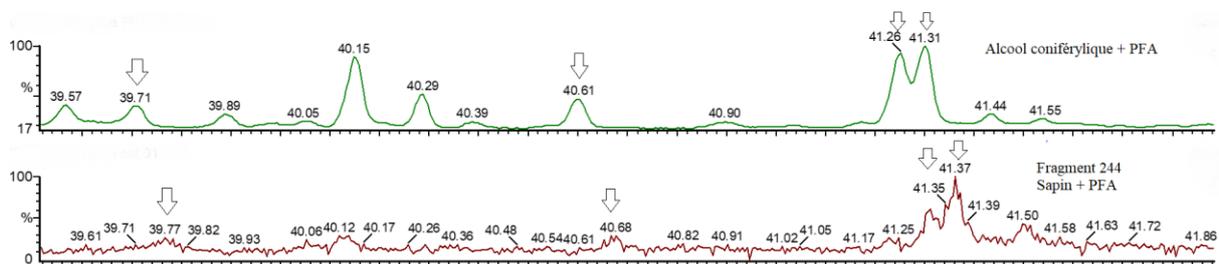


Figure 80 : Présence du vinylguaiacol avec motif furane diméthylé pour le sapin modifié au PFA

Les structures se trouvent aux temps de rétentions 39,71, 40,61, 41,26 et 41,37 min. Les spectres de fragmentations sont présentés sur la figure 81.

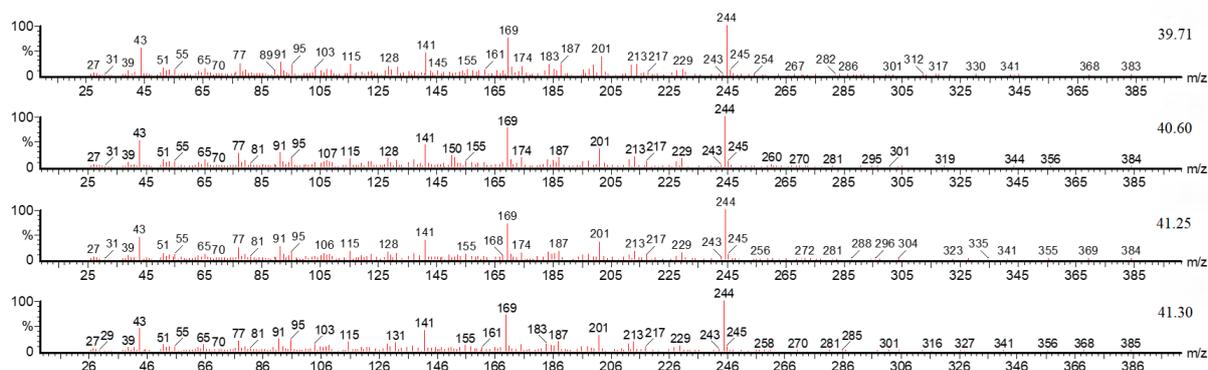


Figure 81 : Spectres de fragmentation des pics aux temps de rétentions 39,71, 40,61, 41,26 et 41,37 min.

Le fragment 95 m/z semble indiquer un diméthylfurane et le fragment 244 m/z le pic moléculaire du vinylguaiacol combiné avec le diméthylfurane .

Pour obtenir une telle similitude entre spectres de fragmentation, il faut admettre que si le composé est effectivement du vinylguaiacol, alors la liaison entre PFA et le vinylguaiacol ne peut qu'alterner sur des sites libres du noyau benzénique. Or uniquement les positions 2, 5 et 6 sont possibles et il existe 4 différents pics. Il n'a pas été possible de déterminer quelle est la différence entre tous ces composés.

Le pic au TR 40,13 a aussi un spectre de fragmentation similaire (Figure 82), mais avec un pic moléculaire de 230 m/z, donc 14 Da plus faible que pour le composé de la figure 81. La présence de fragments identiques comme 169, 141 ou encore 115 supporte le fait que ce soit le même composé avec un méthyle en moins sur le motif furane.

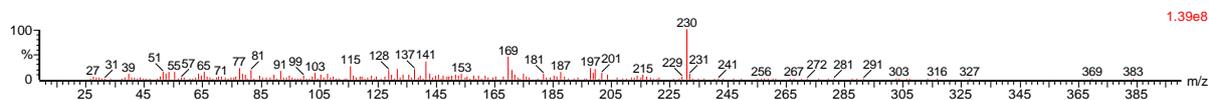


Figure 82 : Spectre de fragmentation du composé au TR 40.13

Ce composé serait le vinylguaiacol avec motif furane monométhylé. Comparé au vinylguaiacol diméthylé, uniquement un pic est présent qui a ce spectre de fragmentation.

D'autres nouveaux pics ont été observés, tous suggérant une liaison entre PFA et modèle. Ils furent pour la plupart difficile d'identifier à cause d'une très faible présence et difficulté d'isoler leurs fragments du bruit de fond.

### 5.2.2.2. Syringaldéhyde

Étant donné que le composé à un groupe méthoxy de plus que l'alcool coniférylique ainsi qu'une chaîne latérale plus courte, celui-ci présente moins de nouveaux pics. La figure 83 montre le pic de syringaldéhyde suivi par plusieurs pics. Les pics en 40,40 et 43,12 sont des contaminants. Les pics discutés par après qui sont supposés être des structures composées de motifs ligneux et furaniques sont marqués par des flèches vertes.

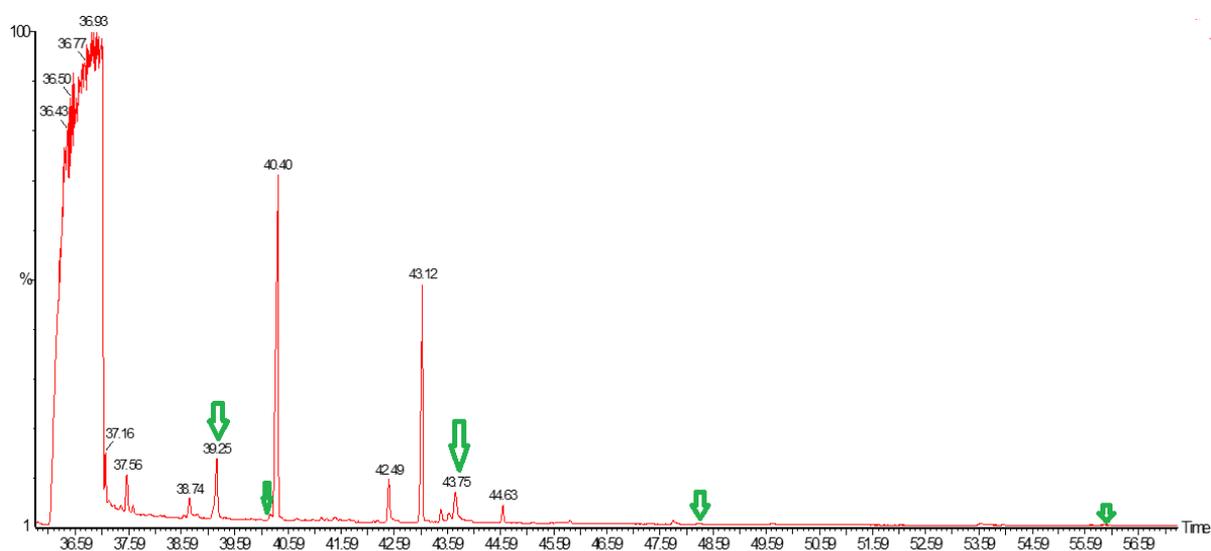


Figure 83 : Chromatogrammes du syringaldéhyde après TR 36.00

Les structures identifiables sont au nombre de 5 (Figure 84) (Tableau 22)

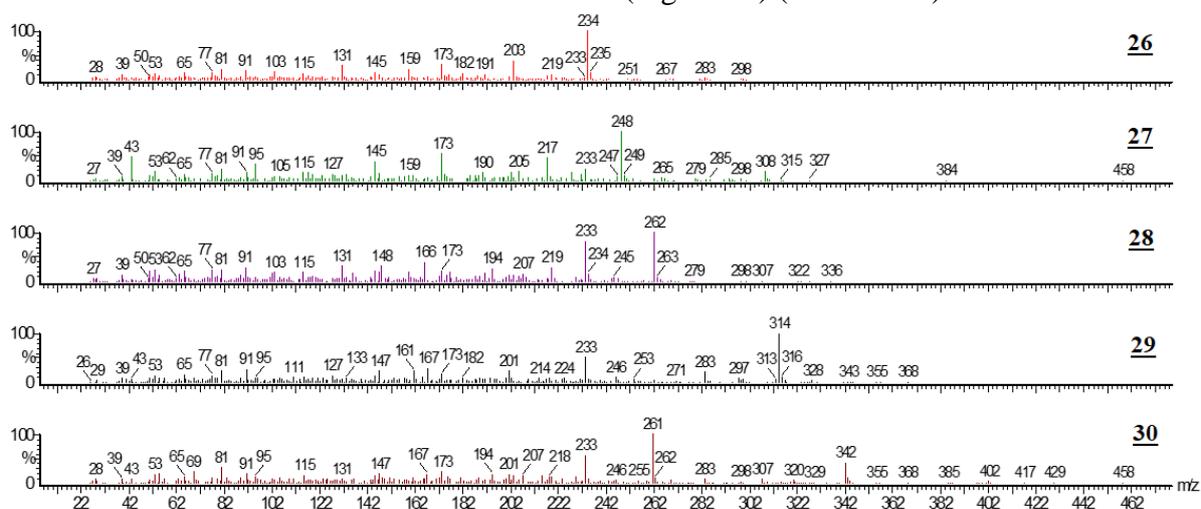


Figure 84 : Spectres de fragmentations des composés 26 – 30.

Le nombre de structures hypothétiques pouvant se former est faible avec ce modèle. Dans tous les cas, le pic moléculaire est le meilleur indicateur pour la structure finale proposée pour chaque composé.

Tableau 22 : Structures proposées pour les composés 26-30

No	MM (Da)	TR (min)	Structure
<u>26</u>	234	39,25	
<u>27</u>	248	40,26	
<u>28</u>	262	43,74	
<u>29</u>	314	48,30	
<u>30</u>	342	55,98	

Le composé le plus léger identifiable est le syringol avec un motif furane monométhylé et une masse moléculaire de 234Da au TR 39,25. Le fragment 233, qui correspond à cette même structure ayant perdu un hydrogène, peut être observé pour 27 – 30.

Les fragments 203 et 173 correspondent à des déméthoxylations du motif syringol. Le fragment 77 confirme la présence du noyau benzylique et les fragments 81, 91 et 95 m/z celle des motifs furaniques.

Les présences des composés dans du bois furfurylé est démontré dans les annexes 10-12.

Ceux-ci n'englobent pas toutes les structures possibles car la lignine native se pyrolyse différemment des modèles, donnant naissance à des structures différentes, mais celles-ci ne peuvent pas être mises en évidence sans l'utilisation de modèles supplémentaires.

Néanmoins, toutes les structures décrites dans ces travaux sont très faiblement présentes dans la lignine modifiée, et sans l'utilisation des modèles, ils auraient été interprétés comme bruit de fond. Ces résultats confirment en partie que ces nouvelles liaisons covalentes sont difficiles à détecter par leur rareté (Shen et al., 2021). Il est aussi probable que leur impact sur les propriétés de la structure du bois soit minime.

Finalement, les mêmes tests ont aussi été effectués avec de l'holocellulose mais sans résultat concluant.

### 5.3. Conclusion

Les résultats de pyrolyse du PFA confirment les connaissances obtenues dans des travaux précédents et révèlent une structure principalement formée par des furanes liés entre eux par des ponts méthylènes. Les pics correspondants à des structures conjuguées ou bien oxygénées sont rares en utilisant un catalyseur.

Aucune structure identifiée n'a pu être attribuée à un site d'embranchement du PFA, ce qui rend la méthode pas très adaptée à la détermination du degré de réticulation de la structure native.

Les modèles d'alcool coniférylique et de syringaldéhyde confirment la présence de liaisons covalentes entre des motifs ligneux et furaniques qui peuvent aussi être observées dans du bois modifié au PFA. Ces nouvelles structures semblent néanmoins être rares.

## 6. Traitement thermique

### 6.1. Introduction

*Remarque : Dans ce chapitre ainsi que dans le suivant sont présentés des résultats obtenus en pyrolyse analytique tel que C/L, H/G et S/G. Pour ces valeurs, aucun écart-type n'est présenté du fait de problèmes avec l'analyseur qui ont rendu difficile l'obtention de duplicats dans certains cas. Dans un souci d'homogénéité, même les écarts-types qui ont pu être obtenus grâce à la répétition d'expérience ne sont pas donnés et ce bien qu'ils soient généralement faibles.*

Ce chapitre porte sur l'étude de la composition chimique du bois modifié thermiquement. Divers travaux ont déjà été rapportés dans la littérature sur l'effet du traitement thermique sur la structure et la composition chimique du bois. Le traitement thermique est la méthode non biocide la plus développée à l'échelle industrielle ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire, ce qui a motivé son étude en pyrolyse analytique. Parmi les différentes méthodes de traitement thermique existantes, la méthode impliquant une pyrolyse douce sous azote a été retenue.

Du pin et du hêtre ont été traités à une température de 225°C et pendant des durées similaires aux travaux de Šušteršič et al. (2010) pour conduire à des pertes de masse élevées permettant de mieux visualiser les changements structuraux induits par le traitement. Les ratios carbohydrates/lignine (C/L), *p*-hydroxyphényle/guaiacyle (H/G) et syringyle/guaiacyle (S/G) ont été déterminés pour différentes conditions de traitement, avant d'essayer de corrélérer ces derniers avec la perte de masse. Les abondances relatives des produits de pyrolyse ont été visualisés à l'aide d'ACP de l'holocellulose et de la lignine considérée séparément.

### 6.2. Résultats

#### 6.2.1. Produits de pyrolyse

Sur les tableaux 23 et 24 sont présentés les produits de pyrolyse de l'holocellulose et de la lignine. Ces produits ont été choisis en fonction de leur abondance, seuls les produits ayant une aire supérieure à 2% de celle du pic du produit le plus important étant considérés.

Tableau 23 : Produits de pyrolyse de l'holocellulose

Temps de rétention	Composé	Fragments principaux	Code
4,42	Acétaldéhyde	29, 43, 44	C1
4,77	Furane	39, 68	F1
4,97	2-Propenal	27, 55, 56	C2
5,05	Composé inconnu	43, 58	C3
5,14	Propanal-2-one	43, 72	C4
5,73	2-Méthylfurane	82, 81, 53	F2
6,25	2-Butenone	55, 70	C5
6,29	2,3-Butanedione	43, 86	
6,34	1,3-Diméthoxypropane	45, 72	
6,61	3-Pentanone	29, 57	C6
7,35	Hydroxyacétaldéhyde	31, 60	C7

7,60	2,5-Diméthylfurane	95, 96	F3
8,04	2-Butanol	43, 45	C8
8,34	Acide acétique	43, 45, 60	Acetic Acid
8,67	2,3-Pentanedione	43, 57, 100	C9
9,26	Éthylpropylether	29, 58, 86	C10
9,35	1-Hydroxy-2-propanone	43, 74	C11
11,50	Composé inconnu	56, 74	C12
12,46	1-2-Éthanediolmonoacétate	43, 73, 74	C13
12,90	Furane inconnu	55, 84	F4
13,50	2(5H)Furanone	54, 84	F5
13,86	Composé inconnu	43	C14
14,39	Furfural	95, 96	F6
15,64	Composé inconnu	55, 98, 105	C15
15,79	Alcool furfurylique	69, 81, 98	F7
15,87	Acétolacétate	79, 86, 116	C16
16,13	Composé inconnu	43, 96, 72	C17
17,84	2-Hydroxycyclopent-2-en-1-one	98	C18
18,44	5-Méthylfurfural	55, 83, 112	F8
18,52	Composé inconnu	55, 86	C19
18,91	Composé inconnu	67, 96	C20
18,99	Composé inconnu	28, 42	C21
19,36	Composé inconnu	55, 84	C22
19,74	Cyclopentane inconnu	110	C23
19,90	Didihydropentosane	58, 114	C24
20,48	3-Méthyl-1,2-cyclopentanedione	83, 98, 112	C25
23,74	Furane Inconnu	85, 148	F9
24,36	Composé inconnu	44, 57	C26
26,34	Anhydrosucre inconnu	69	A1
26,63	Anhydrosucre inconnu	71, 98	A2
26,76	Anhydrosucre inconnu	71, 97	A3
27,07	Anhydrosucre inconnu	69, 144	A4
28,42	5-Hydroxyméthylfurfural	69, 97, 126	F10
30,02	Anhydrosucre inconnu	87, 144	A5
35,00	Anhydrosucre inconnu	43, 167	A6
35,74	Lévoglucosane	60, 73	LVG
37,31	Anhydrosucre inconnu	45, 69, 91	C27

Les produits de pyrolyse de l'holocellulose ont pour la plupart pu être identifiés grâce à la littérature et par comparaison avec la base de données NIST. D'autres produits n'ont pu être identifiés que par leur appartenance à une famille chimique sans possibilité de leur attribuer une structure exacte. Enfin, certains ne montrent que des fragments caractéristiques de sucres ne permettant pas une identification plus poussée (composés inconnus).

Tableau 24 : Produits de pyrolyse lignine

Temps de rétention	Composé	Fragments principaux	Code
21,19	Phénol	65, 66, 94	H1
21,65	Guaiacol	81, 109, 124	G1
22,37	<i>o</i> -Crésol	107, 108	H2
23,44	<i>m</i> -Crésol + <i>p</i> -Crésol	107, 108	H3
24,16	Créosol	123, 138	G2
24,34	2,5-diméthylphénol	107, 122	H4
25,62	Inconnu	109, 137, 152	G3
26,08	<i>p</i> -Éthylguaiacol	122, 137, 152	G4
27,39	<i>p</i> -Vinylguaiacol	135, 150	G5
27,88	Eugénol	149, 164	G6
27,93	Propylguaiacol	137, 166	G7
29,09	<i>cis</i> -Isoeugénol	149, 164	G8
30,18	<i>trans</i> -Isoeugénol	164	G9
30,81	Vanilline	151, 152	G10
31,01	<i>cis</i> -Allenylguaiacol	147, 162	G11
31,23	<i>trans</i> -Allenylguaiacol	147, 162	G12
31,92	Dihydroeugénol	137, 166	G13
32,01	Dérivé guaiacyle inconnu	127, 155, 170	G23
32,25	Dérivé guaiacyle inconnu	122, 151, 182	G24
32,41	Acétoguaiacone	151, 166	G15
32,25	Composé inconnu	151, 180	G14
33,32	Guaiacylacétone	122, 137, 180	G16
33,94	Propiovanillone	123, 151, 180	G17
34,20	1-Hydroxyeugénol	137, 180	G18
34,37	Propioguaiacone	123, 151, 194	G19
35,76	Alcool dihydroconiférylique	137, 182	G20
36,39	Alcool <i>cis</i> -coniférylique	137, 180	G21
38,07	Coniféraldéhyde	135, 178	G22
28,54	Syringol	139, 154	S1
30,41	4-Méthylsyringol	153, 168	S2
31,86	4-Éthylsyringol	167, 182	S3
33,03	4-Vinylsyringol	165, 180	S4
33,33	4-Allylsyringol	167, 194	S5
34,32	<i>cis</i> -4-Propenylsyringol	179, 194	S6
35,42	<i>trans</i> -4-Propenylsyringol	179, 194	S7
36,13	Syringaldéhyde	181, 182	S8
36,81	Homosyringaldéhyde	167, 196	S9
37,29	Acétosyringone	181, 196	S10
37,96	Syringylacétone	167, 210	S11
38,51	Dérivé syringyle inconnu	181, 210	S12
38,78	Propiosyringone	182, 210	S13
42,20	Sinapinaldéhyde	180, 208	S14

Pour les feuillus, des structures de type guaïacyle telles que les stéréoisomères *cis/trans* de l'alcool coniférylique, l'alcool dihydroconiférylique, le *trans*-allenylguaïacol, la propioguaïacone et la guaïacylacétone n'ont pas été observés. Pour le hêtre, d'autres composés comme le G23 n'était pas discernable car l'éthylsyringol dominait le chromatogramme au même temps de rétention. L'eugénol et le propylguaïacol sont séparés pour les feuillus et combinés pour les résineux car ils co-éluait pour ces derniers. Finalement, certains composés tels que l'allylphénol a bien été identifié sous forme de traces dans les échantillons contrôle et traités thermiquement et n'a par conséquent pas été pris en compte.

### 6.2.2. Pin sylvestre

Dans le tableau 25 sont présentés les pertes de masse, les ratio C/L et H/G suite au traitement thermique à 225°C du pin réalisé pendant différents temps.

Tableau 25 : Perte de masse, ratio C/L et ratio H/G des échantillons de pin sylvestre mesurés pour différentes durées de traitement thermique

Temps	Perte de Masse (%)	Ratio C/L	Ratio H/G
0h	0,0 ± 0,0	1,57	0,040
1h30	2,8 ± 0,1	1,84	0,045
3h	5,3 ± 0,4	1,80	0,047
12h	7,9 ± 0,6	1,60	0,050
24h	9,0 ± 0,3	1,51	0,040
36h	11,1 ± 1,7	1,50	0,051
54h	11,9 ± 0,5	1,46	0,057
72h	13,5 ± 0,6	1,57	0,058

Comme attendu, plus l'échantillon est soumis à un traitement long, plus la perte en masse est élevée. La perte de masse est plus rapide durant les 24 premières heures et diminue en intensité dans les heures suivantes. Après 72 h la perte de masse est proche de 14%. A l'exception de l'échantillon témoin, le ratio C/L diminue en fonction du temps jusqu'à une durée de 54h indiquant la dégradation des hémicelluloses au cours du traitement thermique (Chen and Kuo, 2011; Ganne-Chédeville et al., 2012; Grinins et al., 2013). Après 72h, le ratio augmente légèrement comparé à 54h de traitement, indiquant possiblement une perte de lignine plus importante que celle des hémicelluloses ou une réactivité différente due à une structure lignine plus condensée ou à la disparition progressive des hémicelluloses (Brosse et al., 2010; Wikberg and Maunu, 2004). En parallèle, le ratio H/G augmente légèrement en fonction du temps avec une exception à 24h.

La perte de masse due à la dégradation thermique a ensuite été corrélée avec les ratios C/L ainsi que H/G.

Une meilleure corrélation a été obtenue avec le ratio H/G (en éliminant la valeur de 24h) comparativement au ratio C/L. En effet le coefficient de détermination linéaire ( $R^2$ ) de 0,9444 est obtenu pour le ratio H/G, alors qu'il est de 0,7518 pour le ratio C/L. La figure 85 représente la corrélation obtenue avec H/G.

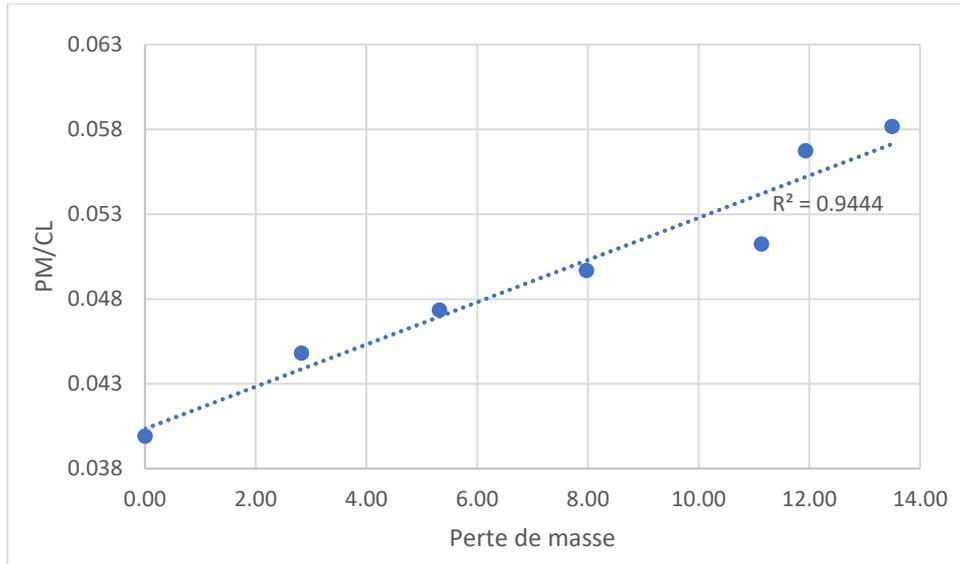


Figure 85 : Corrélation entre le ratio H/G et la perte de masse des éprouvettes de pin sylvestre au cours du traitement thermique

Une analyse en composante principale des différents produits de pyrolyse détectés au cours du temps a été réalisée pour identifier des marqueurs spécifiques des différentes étapes du traitement thermique (Figure 86).



Figure 86 : ACP des produits de dégradation de l'holocellulose du pin sylvestre traité thermiquement

L'ACP représente 67% de la variance totale (PC1 : 46,5%, PC2 : 20,5%). Le point NM correspondant à l'échantillon non modifié correspond à  $t = 0h$ . En terme de produits de pyrolyse, une séparation nette se fait entre échantillons jusqu'à 24h et ceux après 24h. Ces

premiers sont surtout marqués par les composés avec les plus faibles masses moléculaires tels que l'acétaldéhyde (C1), le 2-propenal (C2), le furane (F1), tandis que les échantillons pyrolysés plus de 24h sont caractérisés par des anhydrosucres, des composés furaniques et une majorité de composés présentant des masses moléculaires relativement élevées. Romagnoli et al. (2018) ont aussi observé une augmentation relative d'anhydrosucres pour le *Pinus nigra* suite au traitement thermique, mais pas de variation significative des composés furaniques, aliphatiques, pyraniques ni de type cyclopentanes.

L'acide acétique diminue en proportions relatives pour toutes les durées de traitement thermique comparativement à l'échantillon non traité (T = 0h), où il représente 4,3% de l'aire totale. Alors que la majorité des échantillons ont moins de 4% d'acide acétique, le 13h comprend 4,3% comme le NM, ce qui explique leur proximité. L'échantillon obtenu après 36h présente un comportement inattendu difficile à expliquer.

Le levoglucosane a une position centrale décalée vers les temps élevés de traitement thermique. En relatif, le bois non modifié produit 8% de levoglucosane contre environ 10% pour tous les échantillons de bois traités thermiquement semblant indiquer une augmentation de la cristallinité de la cellulose, comme rapporté par Yildiz et Gumuskaya (2007).

Cependant Bhuyian et al. (2000) ont trouvé que la cristallinité de la cellulose augmente légèrement avec le traitement thermique, mais diminue avec le temps si celui-ci excède environ 10h, résultant en une diminution drastique de cellulose cristalline. Leurs expériences ont été faites sur du bois traité thermiquement à l'air ou en air saturé de vapeur d'eau, et non en atmosphère inerte, mais ce phénomène pourrait aussi avoir lieu dans nos conditions sous atmosphère inerte. Aux températures plus élevées que 250°C et pour des durées excédant 60 min, toute cellulose, amorphe ou cristalline est dégradée, résultant en des pertes très élevées de cellulose (80%) (Barta-Rajnai et al., 2019).

Atalla et al. (1984) ont rapporté que le bois traité thermiquement peut produire de la cellulose II, qui produit moins de levoglucosane qu'une cellulose fortement cristalline et surtout plus de fragments carbonylés et d'hydroxyméthylfurfural (Mukarakate et al., 2016). L'hydroxyméthylfurfural (F10), ainsi que le furfural (F6), l'alcool furfurylique (F7) et méthylfurfural (F8), ainsi que des composés comportant des fragments carbonyles difficilement identifiables pour les temps de traitement long.

Le levoglucosane produit en quantité légèrement inférieure (8% contre 10%) serait le résultat d'une forte diminution des composés à faible masse moléculaire, mais confirme la présence de cellulose cristalline.

Peu de travaux rapportant l'évolution de la cristallinité de la cellulose lors du traitement thermique au cours du temps sont rapportés pour des durées supérieures à 8 h rendant toute comparaison difficile. D'après (Hill et al., 2021), il est plus judicieux de parler d'une augmentation relative de cristallinité car selon certains travaux, il est difficile de juger sur cette différente cristallinité.

L'ACP de la lignine est présentée sur la figure 87.

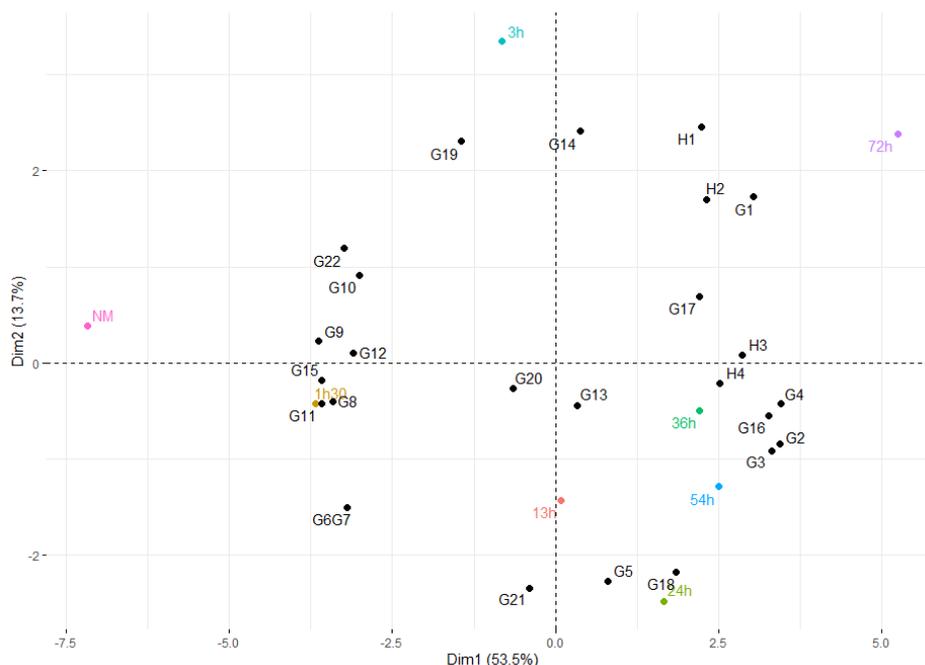


Figure 87 : ACP lignine de pin traité thermiquement

L'ACP représente 67,2% (PC1 : 53,5%, PC2 : 13,7%) de la variance totale. Les échantillons évoluent en fonction du temps de traitement croissant selon la dimension 1, indiquant une évolution graduelle dans la distribution des produits de pyrolyse. Les unités H sont toutes présentes aux alentours de 36h, 54h et 72h, conduisant à une valeur de H/G plus élevée pour un traitement thermique plus long. L'augmentation de composés de type *p*-hydroxyphényles a été rapportée dans la littérature avec l'augmentation de la température (Barta-Rajnai et al., 2019; Pelaez-samaniego et al., 2014). Cette augmentation a été attribuée à une évaporation de molécules légères et décomposition de phénols glycosylés pour former des phénols.

Les produits semblent séparés en fonction de la longueur de leur chaîne latérale (Romagnoli et al., 2018). Des composés tels que guaiacol, créosol, éthylguaiacol et *p*-éthylguaiacol à courte chaîne alkyle sont plus présents après un traitement thermique long, tandis que des composés tels que coniféraldéhyde ou l'isoeugénol le sont moins.

Brosse et al. (2010) ont déterminé avec de la MWL de hêtre que les unités guaiacyles interviennent dans des réactions de recondensation générant des liaisons 5,5'-biphénoliques ainsi que des structures diarylméthane lors d'un traitement thermique en atmosphère inerte à 230°C. De plus le clivage des liaisons  $\beta$ -aryl-éther est très importants, amenant à une lignine moins réticulée. L'absence de ces liaisons semble favoriser le clivage des chaînes alkyles lors de la pyrolyse. La présence d'oxygène sur la chaîne alkyle ne semble pas être d'importance.

### 6.2.3. Hêtre

Le tableau 26 rassemble les pertes de masse et les ratio C/L, H/G et S/G déterminés par Py-GC/MS du hêtre.

Tableau 26 : Perte de masse, ratio C/L, ratio S/G et ratio H/G des échantillons de hêtre mesurés pour différentes durées de traitement thermique

Temps	Perte de Masse (%)	Ratio C/L	Ratio H/G	Ratio S/G
0h	0,0	1,15	0,071	2,836
1h30	2,4 ± 0,2	1,03	0,088	3,075
3h	6,2 ± 0,9	1,25	0,094	3,871
12h	11,1 ± 0,6	1,13	0,098	3,433
24h	13,9 ± 0,2	1,19	0,110	3,427
36h	14,6 ± 1,2	1,34	0,123	3,612
54h	16,0 ± 0,8	1,45	0,140	3,339
72h	18,0 ± 1,4	1,51	0,131	3,362

Comme pour le pin sylvestre, le traitement thermique engendre une perte de masse croissante en fonction du temps pour atteindre un maximum de 18% après 72h. Le calcul du ratio C/L révèle une tendance inattendue. Entre l'échantillon non modifié et l'échantillon traité après 1h30, la proportion de produits issus de carbohydrates diminue, puis augmente jusqu'à atteindre 1,51 après 72h. Grinins et al. (2013) expliquent ce comportement par une augmentation d'anhydrosucres, d'aldéhydes, de cétones et de furanes. Ces résultats ont été confirmés par l'ACP. Les hémicelluloses sont bel et bien les premiers composés qui se dégradent lors du traitement thermique, suivi par la lignine juste après, expliquant une augmentation du ratio C/L. Selon Chen et al. (2018), la proportion relative de carbohydrates diminue à des températures entre 200 et 250°C, mais augmentent autour d'une température de torréfaction de 300°C, du fait d'une perte de lignine et d'un maintien structural de la cellulose.

Le ratio H/G augmente en fonction du temps de traitement probablement pour les mêmes raisons que pour les résineux (Barta-Rajnai et al., 2019; Pelaez-samaniego et al., 2014). Étant donné la nature de la lignine de feuillus, le ratio S/G a également été déterminé. Les valeurs sont toutes plus élevées que dans le bois non-modifié, mais sans réelle tendance visible. Ceci est en concordance avec la littérature.

En effet, Kim et al. (2014) ont indiqué que le ratio S/G augmente probablement dû au fait que les réactions de condensation favorisent les unités G et non S, car ces fragments ont des positions riches en électrons (C-5) qui facilitent les réactions entre unités G, tandis que la position C-5 des fragments de lignine de type S a été substituée par un groupe méthoxyle (Guerra et al., 2008). Ces unités G sont moins thermolabiles et réagissent moins bien en Py-GC/MS, ce qui conduit à une sous-estimation des unités guaiacyles et par conséquent une augmentation de S/G.

Ces réactions de condensation sont favorisées surtout lors la pyrolyse du bois. La lignine isolée à tendance à se comporter autrement favorisant la diminution du ratio S/G du fait de réactions de déméthoxylation (Gomes et al., 2021; Zhao et al., 2014).

L'étude du ratio S/G pour le bois traité thermiquement n'a pas été très étudié mais les résultats de Kim et al. (2014) et de Šušteršič et al. (2010) suggèrent que le bois se comporte similairement si on augmente le temps ou la température du traitement thermique.

Les ratio C/L ainsi que le ratio H/G ont été représentés en fonction de la perte de masse (figures 88 et 89).

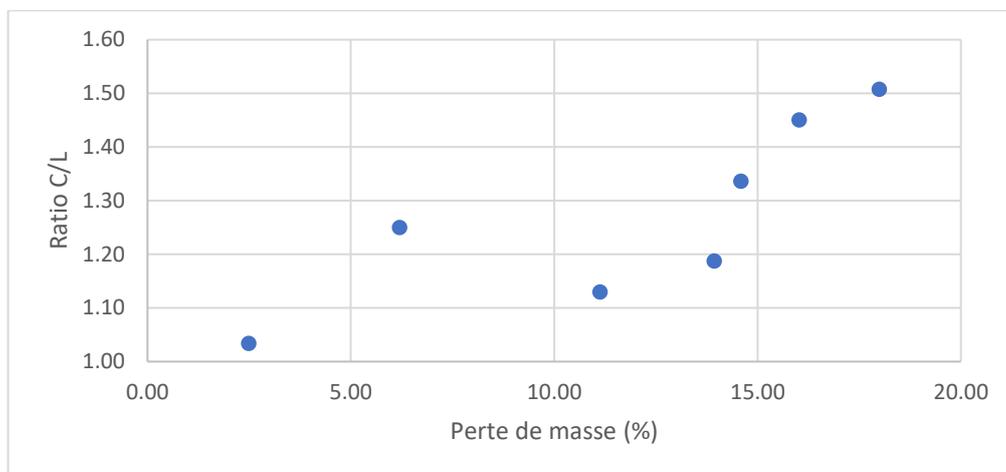


Figure 88 : Évolution du ratio C/L du hêtre en fonction de la perte de masse due au traitement thermique

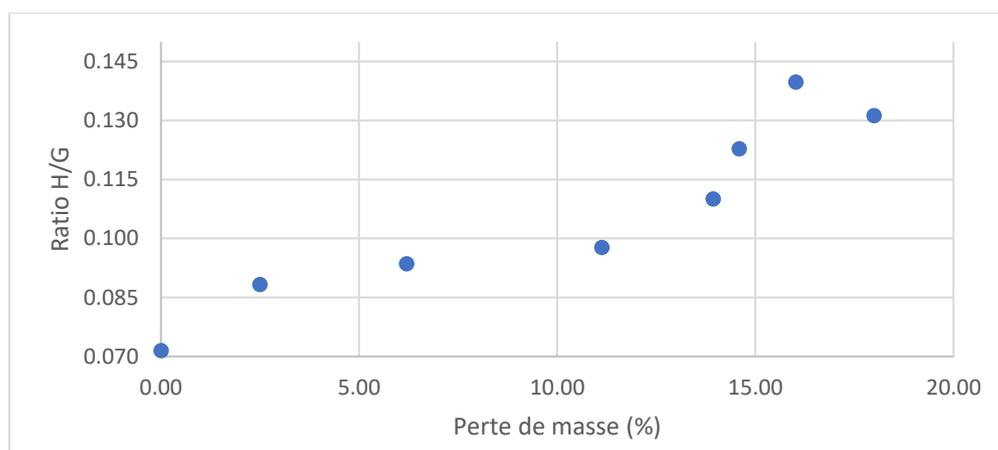


Figure 89 : Évolution du ratio H/G du hêtre en fonction de la perte de masse due au traitement thermique

Les ratios C/L et H/G indiquent tous les deux une augmentation faible jusqu'à 24h de traitement, puis augmentent ensuite plus rapidement, ce qui pourrait indiquer une altération structurelle importante des polymères du bois conduisant à une génération moindre de certains produits volatils de décomposition.

Les figures 90 et 91 présentent les résultats d'ACP de l'holocellulose et de la lignine du hêtre traité thermiquement.

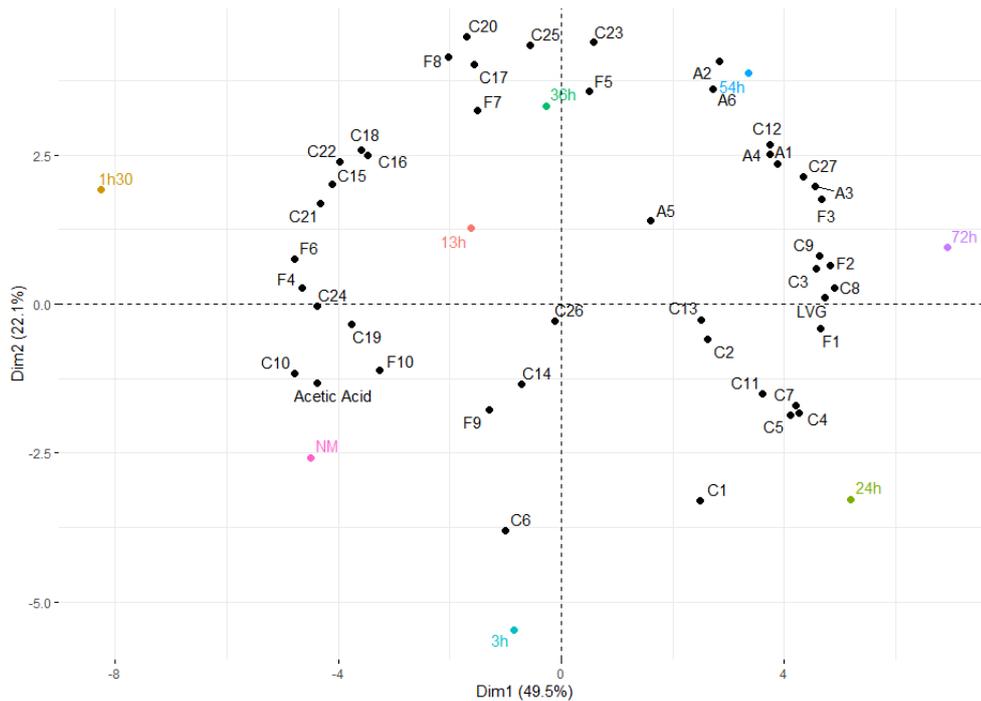


Figure 90 : ACP de l'holocellulose du hêtre traité thermiquement

L'ACP de l'holocellulose (71,6%, PC1 : 49,5%, PC2 : 22,1%) montre des temps de traitement qui ne se suivent pas selon la dimension principale, mais les temps de traitement courts (0-12h) sont anti-corrélés avec les temps longs (24-72h).

Concernant les composés furaniques, la majorité se trouvent pour des temps de traitement courts, qui ensemble avec l'acide acétique soulignent la disparition des hémicelluloses pour les temps de traitement plus longs. Les quelques composés furaniques retrouvés ensuite ont une faible masse moléculaire et pas d'oxygène en position 1' ou 4'. Les bois de feuillus contiennent plus de groupements acétyles et ceux-ci sont plus réactifs en pyrolyse, ce qui explique leur présence pour des temps courts.

Comme évoqué précédemment (Grinins et al., 2013), les temps de traitement thermique longs sont caractérisés par la présence d'anhydrosucres, surtout sous la forme de levoglucosane. La proportion relative de levoglucosane augmente de 4% à 9% entre les éprouvettes contrôle et celles traitées pendant 72h à 225°C jouant un rôle majeur dans l'augmentation du ratio C/L.

Comme discuté pour le pin, l'augmentation de cristallinité est probablement due à une augmentation relative de la cellulose du fait de la dégradation préférentielle des hémicelluloses.

L'ACP de la lignine de hêtre traité thermiquement est présentée dans la figure 92. Elle représente 79,4% de la variance totale (PC1 : 65,1%, PC2 : 13,7%).

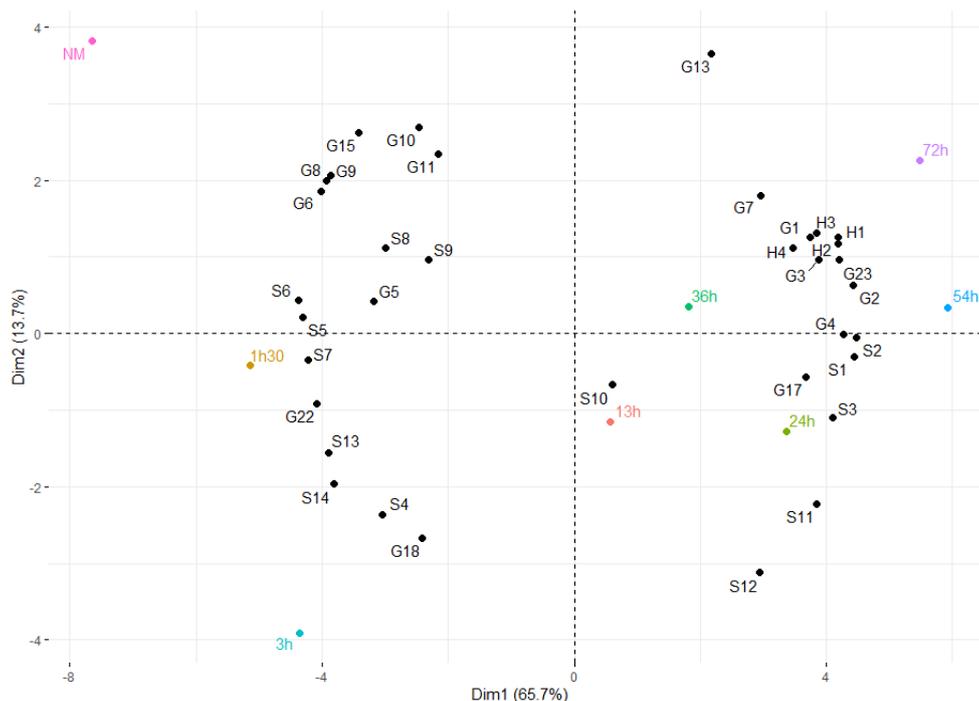


Figure 91 : ACP lignine de hêtre traité thermiquement

En observant le long de la première dimension, les différents temps de traitement se suivent jusque 13h. Néanmoins l'échantillon de 36 h se situe entre 13h et 24h, indiquant une forte similarité entre les trois échantillons. De même pour 72h et 54h. Il y a une nette séparation entre composés ayant une chaîne latérale plus grande que 2 atomes de carbones et ceux plus petits, que ce soit des unités *p*-hydroxyphényles, guaiacyles ou syringyles. Toutes les unités H sont situées entre 36h, 54h et 72h, reflétant l'augmentation de ratio H/G pour des temps de traitement thermique longs à 225°C.

Des composés tels que S10, S11 et S12 sont les plus abondants après 13h et 24h. Le produit G17 correspondant à la propiovanillone apparaît principalement dans les échantillons de bois traités thermiquement constituant un marqueur potentiel du traitement thermique.

Le composé G3, rapporté comme inconnu dans le tableau 23, pourrait être un marqueur d'intérêt du traitement thermique. En effet, même si sa structure n'a pu être déterminée avec certitude, la base de données propose une structure guaiacyle diméthylée, qui pourrait indiquer que cette dernière est issue de produits de réarrangement de la lignine suite au traitement thermique. Le G3 est présent pour le pin ainsi que pour le hêtre pour des temps de traitement longs.

#### 6.2.4. Comparaison du pin et du hêtre

Le comportement de l'holocellulose de hêtre et de pin présente des points communs et divergents. Les deux sont marqués par une augmentation du levoglucosane et une diminution de l'acide acétique au cours du traitement thermique, indiquant la dégradation des hémicelluloses.

La production d'anhydrosucres est semblable pour les 2 espèces mais ils divergent sur la production de composés furaniques, qui s'explique par la perte d'hémicellulose plus accrue pour le hêtre vu sa nature de sucres plus riches en C5. Cette réduction de la cristallinité de la

cellulose pas très marquée pour le hêtre est davantage supportée par le fait que les fragments carbonyles sont plus répartis entre les temps longs et courts comparé au pin.

Le traitement thermique affecte la lignine de résineux et de feuillus de façon similaire car il résulte dans une production augmentée de composés à fragments ayant une courte chaîne latérale à la suite d'une diminution dans le nombre de liaisons  $\beta$ -O-4.

Du point de vue chimique, la différence entre traitement à l'air, en atmosphère inerte, en vacuum ou en milieu hydrothermique n'est pas très prononcée. En pyrolyse analytique, les feuillus modifiés par traitement hydrothermique sont les plus étudiés (Anderson et al., 2019; Grinins et al., 2013) et les résultats sont similaires à ceux obtenus dans nos travaux.

En comparant les valeurs C/L obtenues à la littérature, ces dernières sont généralement bien plus élevées. Popescu et al. (2007) ont mesuré des valeurs de 3.4 pour du tilleul, Romagnoli et al. (2018) 4.14 dans du pin de Corse non-traité, Ghalibaf et al. (2019) 4.3 pour de l'épicéa avant traitement et Faix et al. (1991) 3.1 pour du hêtre. D'un autre côté, Del Río et al. (2002, 2001) ont rapporté le ratio inverse car leur pyrogramme figurait plus de produits de lignine que de carbohydrates dans du bois non dégradé par les champignons. Cette différence entre nos résultats et les leurs est difficile à expliquer et ne peut être dû uniquement à des conditions différentes comme le temps, la température, la colonne, le détecteur ou le modèle de machine, car ceux-ci sont souvent similaires à ceux utilisés dans nos expériences. Finalement, même si les valeurs ne sont pas similaires, la variation significative du ratio C/L suite au traitement est la plus importante et peut être discutée.

### 6.3. Conclusions et perspectives

La pyrolyse analytique a été utilisée pour étudier différentes essences traitées thermiquement en atmosphère inerte. La technique est capable d'observer plusieurs aspects en parallèle, tels que la dégradation des hémicelluloses résultant dans une diminution du ratio C/L. L'acide acétique est produit en quantité plus forte pour les échantillons non modifiés et ceux qui ont subi un temps de traitement thermique plus court. La rupture de liaisons  $\beta$ -aryl-éther au cours du traitement thermique conduit à la formation de produits à courte chaîne latérale en pyrolyse.

Différents chercheurs ont utilisé des facteurs tels que C/L, H/G et S/G pour décrire le comportement du bois lors de traitements thermiques en atmosphère saturée en vapeur d'eau, mais aucun n'a tenté de corréler ces facteurs avec la perte de masse. Nos travaux ont montré que le ratio H/G est le plus prometteur pour prédire la perte de masse car il augmente constamment et ne diminue pas à partir d'un certain temps comme le fait le ratio C/L pour le pin. Finalement le ratio S/G évolue peu en fonction de temps et n'est, de ce fait, pas recommandé pour prédire la perte de masse pour le traitement thermique en atmosphère inerte.

## 7. Traitement fongique

### 7.1. Introduction

*Remarque liminaire : dans ce chapitre, l'exposition au champignon de pourriture sera souvent appelé « traitement fongique ». S'il s'agit évidemment d'un abus de langage, cela rappelle que le champignon engendre des changements au niveau des macromolécules du bois et qu'à ce titre, son action peut être considérée comme un traitement de modification chimique.*

La dégradation du bois par différentes espèces fongiques est un domaine fort étudié car ces dernières sont le principal agent de décomposition du bois. Le laboratoire s'intéresse à la dégradation fongique de tous les bois, qu'ils soient modifiés ou non, car cela participe de la caractérisation d'une propriété majeure, la durabilité naturelle ou conférée. La pyrolyse analytique semble être d'un grand intérêt afin de potentiellement mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu, notamment en ce qui concerne la sélectivité des différents types de micro-organismes.

Le pin sylvestre et le hêtre ont été exposés à des champignons capables de les attaquer, notamment le *Poria placenta* (PP), une pourriture brune et le *Trametes versicolor* (TV), une pourriture blanche. Les échantillons ont été pyrolysés après broyage et homogénéisation pour étudier l'impact de la dégradation sur la structure chimique du bois sur une période de 12 semaines.

De plus, les 6 échantillons récupérés lors de la modification thermique ont également été exposés aux champignons, afin de vérifier la résistance à la dégradation des différentes espèces et de tenter de prédire celle-ci à l'aide de la pyrolyse analytique.

Finalement, les différentes espèces fongiques suivantes en plus des deux déjà citées, *Coniophora puteana*, *Gloephyllum trabeum*, *Pycnoporus sanguineus* et *Pleurotus ostreatus*, ont été utilisées pour dégrader le hêtre et le pin, afin d'essayer de déterminer par pyrolyse des marqueurs permettant de discriminer leurs effets respectifs.

### 7.2. Résultats

#### 7.2.1. Produits de pyrolyse

Les produits de pyrolyse utilisés dans ce chapitre sont les mêmes que les tableaux 22 et 23 du chapitre 5 à une exception. Le pin dégradé par le *Coniophora puteana* a produit un pic d'anhydride itaconique, non présent si le pin est attaqué par une autre espèce de champignon. L'anhydride itaconique codifié C28 sort au temps de rétention 19,88 min et a comme fragments caractéristiques les 39 Da et 67 Da. Dans toutes les analyses, les hyphes résiduelles des champignons sont considérées comme négligeables.

#### 7.2.2. Dégradation fongique du pin sylvestre

Sur la figure 92 sont présentés des pyrogrammes illustrant la dégradation fongique du pin par PP.

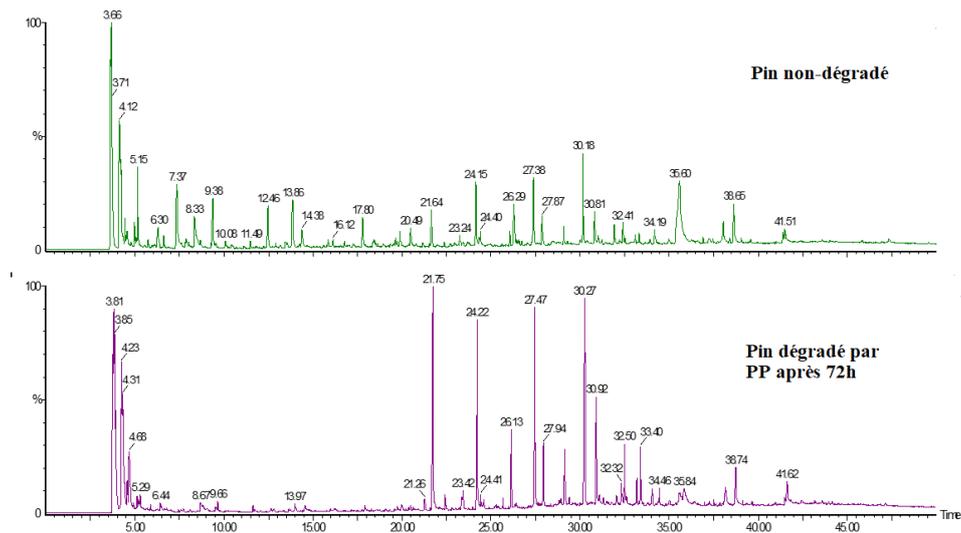


Figure 92 : Chromatogrammes illustrant les différences entre du pin non dégradé et du pin dégradé par du PP après 72h

La comparaison des deux chromatogrammes illustre bien la perte des produits de pyrolyse issus de l'holocellulose après 12 semaines (S12). Les produits de pyrolyse de lignine dominent le pyrogramme S12 et leur forte intensité relative comparée au pic de CO<sub>2</sub> indique une stabilité plus faible de la structure, probablement dû à une sciure plus poreuse. Les chromatogrammes de pin dégradé par PP au-delà de 10 semaines (S10) ont des pics de l'holocellulose tellement minimes que l'intégration précise manuelle est difficile, les plus petites erreurs se retrouvant toutefois pour les pics les plus grands tels que C1, C2, C3, C4, C5, C11, C13, acide acétique, LVG, F1, F6, C18 et A1.

Les résultats en termes d'indicateurs en fonction de la perte de masse obtenus par la dégradation fongique du pin sylvestre pendant 12 semaines sont présentés dans le tableau 27.

Tableau 27 : Résultats de méthode gravimétrique et pyrolyse du pin sylvestre dégradé par PP

Temps	Perte de Masse (%)	Ratio C/L	Ratio H/G
0 semaine	0,0 ± 0,0	1,57	0,040
2 semaines	4,1 ± 1,7	1,13	0,031
4 semaines	7,6 ± 4,3	1,08	0,031
6 semaines	38,8 ± 1,8	0,51	0,037
8 semaines	42,3 ± 8,6	0,47	0,038
10 semaines	53,0 ± 7,8	0,28	0,046
12 semaines	59,0 ± 2,5	0,13	0,043

Les résultats en perte de masse montrent une diminution graduelle de la masse pendant les 12 semaines. La dégradation de l'échantillon subit une forte accélération entre la 4<sup>e</sup> (S4) et la 6<sup>e</sup> semaine (S6). Ceci s'explique par le fait que le champignon s'est propagé sur tous les côtés des éprouvettes pendant 4 semaines pour ensuite agresser les échantillons de tous côtés, pour ensuite être limité par la quantité de matière disponible ou accessible, ce qui explique le ralentissement de la dégradation dans les 6 semaines qui suivent. Le ratio C/L indique une

diminution dans la quantité de l'holocellulose et non de la lignine. Déjà après S6, le pyrogramme contient 2 fois plus de produits de lignine que de produits de l'holocellulose. Le ratio H/G augmente également, comme pour le traitement thermique. Dans le bois non-traité, cette valeur est de 0.040, indiquant d'abord une chute et ensuite une augmentation quasi linéaire avec plateau à 4 semaines et légère perte de nouveau vers S12. La présence accrue d'unités *p*-hydroxyphényles dans le bois peut être dû à des réactions de déméthoxylations engendrées par les pourritures brunes (Niemenmaa et al., 2008).

Ici, il semble donc raisonnable de tenir compte uniquement du lien entre la perte de masse le ratio C/L comme le montre la Figure 93 ci-dessous avec un coefficient de détermination linéaire de 0.9983.

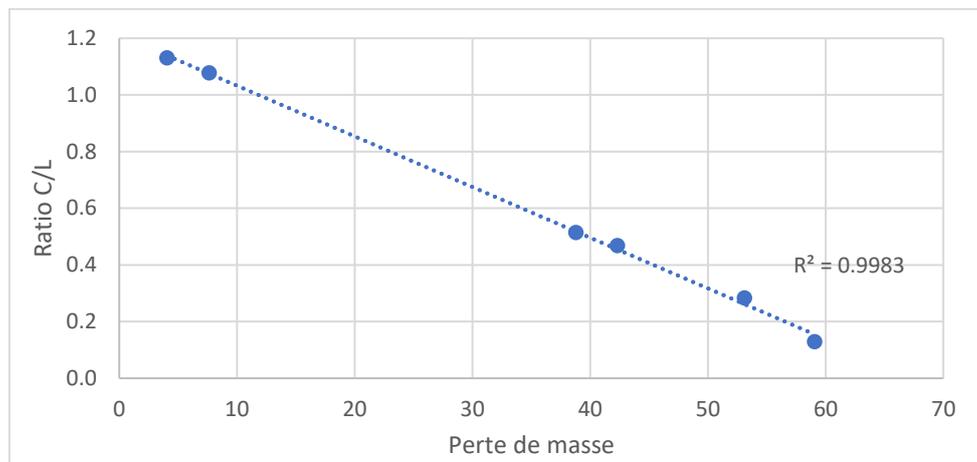


Figure 93 : Perte de masse contre ratio C/L du pin sylvestre

Sur les figures 94 et 95 sont présentés les ACP de l'holocellulose et lignine de pin dégradé par le PP.

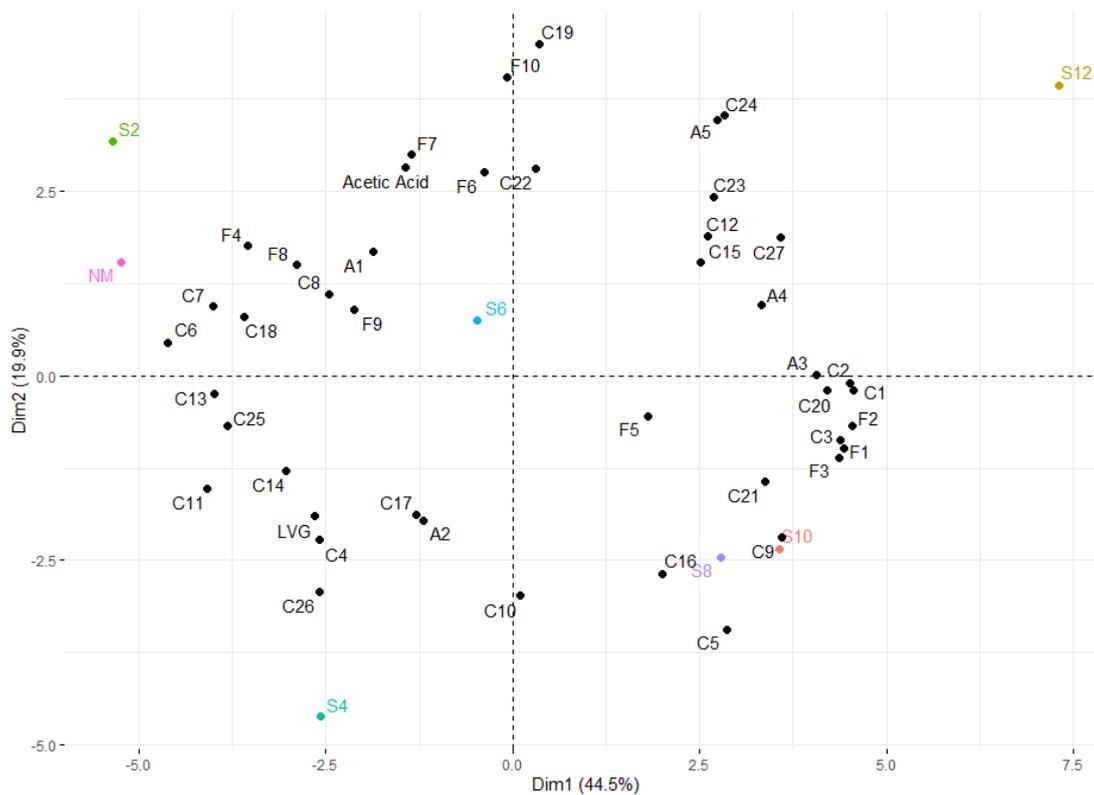


Figure 94 : ACP de l'holocellulose du traitement fongique du pin sylvestre

L'ACP de l'holocellulose représente 64.4% de la variance (PC1 : 44,5%, PC2 : 19,9%).

Pour l'holocellulose, les différents échantillons se suivent bien de gauche à droite en fonction du temps de dégradation. Après 2 semaines, la dégradation est faible, amenant à un échantillon qui ressemble à du bois non-attaqué. Les temps courts (S2, S4, S6) sont marqués par la présence d'acide acétique et de levoglucosane, indiquant une forte dégradation des hémicelluloses et de la cellulose. Parmi les anhydrosucres, A1 et A2 sont présents avant 6 semaines et A3, A4 et A5 pour les temps après S8. Typiquement, les anhydrosucres qui augmentent sont un signe de dépolymérisation des polysaccharides et donc d'activité enzymatique spécifique car leur formation est plus favorable lorsque la structure est plus ouverte et la macromolécule de masse moléculaire plus faible (Lucejko et al., 2018; Tamburini et al., 2015). Il n'est cependant pas possible de préciser quels anhydrosucres proviennent de la cellulose et lesquels des hémicelluloses.

Les mêmes auteurs citent les cyclopenténones comme indicateurs de bois en bonne santé. Les deux cyclopenténones identifiées avec certitude sont le C18 et C25, tous deux proches du bois non-modifié.

Les furanes sont plutôt retrouvés aussi avant 6 semaines avec l'exception de F5, F2 et F1, qui sont des furanes de plus faible masse moléculaire. Dans les premières étapes de la dégradation, les pourritures brunes utilisent des radicaux hydroxyles (Yoon et al., 2002), ce qui conduit à une rapide dépolymérisation locale des hémicelluloses et de la cellulose non-cristalline (Kleman-leyer et al., 1992). Les hémicelluloses sont quasiment toutes éliminées pour une perte de masse autour de 20% (Curling et al., 2001), ce qui conduit à une proportion de cellulose cristalline plus élevée autour de 4-6 semaines (Howell et al., 2009). Les résultats obtenus dans notre travail reflètent les résultats de la littérature, confirmant une faible présence de produits

de pyrolyse d'hémicelluloses après S6 et un pic de levoglucosane, le produit majoritaire de cellulose cristalline, autour de S4.

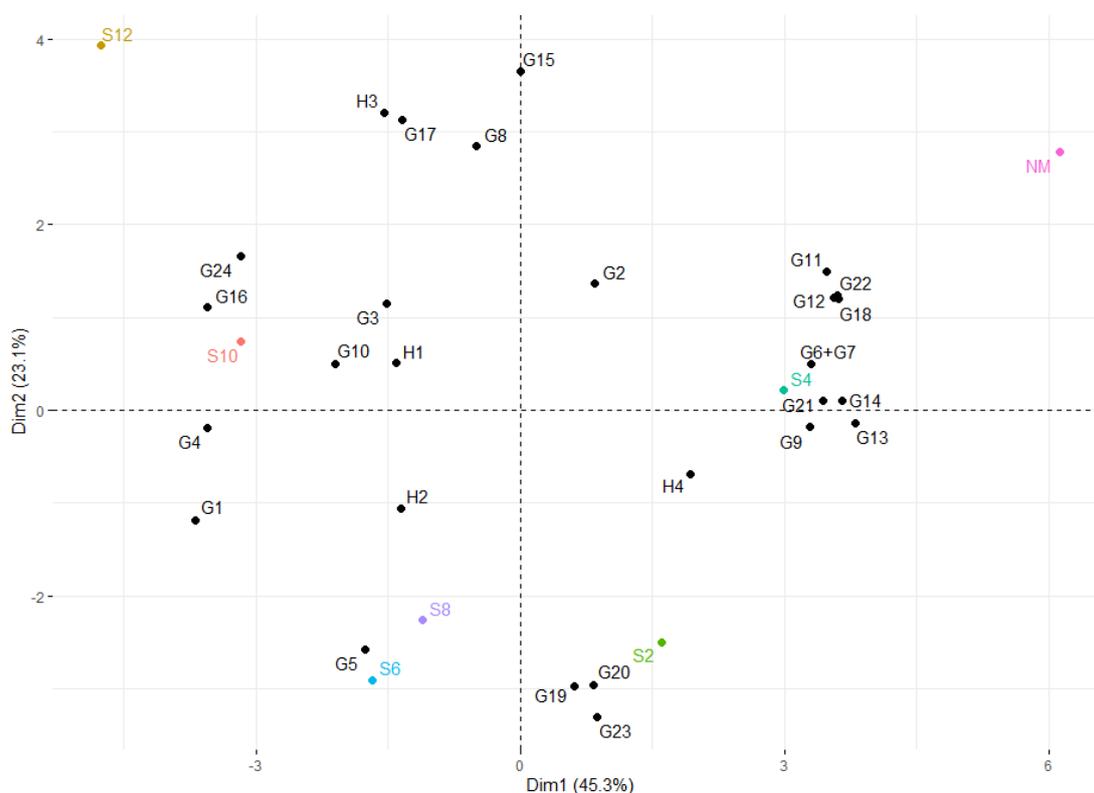


Figure 95 : ACP de lignine du traitement fongique du pin sylvestre

L'ACP de la lignine représente 68.4% de la variance (PC1 : 45.3%, PC2 : 23.1%). Les produits de pyrolyse de lignine n'évoluent pas avec les temps de dégradation faibles. S4 est plus rapproché du non-modifié que S2. Après vérification, la plupart des composés pour S4 ont une quantité relative similaire à NM. Ceux-ci peuvent être considérés comme marqueurs de bois non-modifié. S6 et S8 sont très rapprochés indiquant une forte similitude entre les deux ce qui peut s'expliquer par la perte de masse faible entre ces deux temps, résultant en une lignine similaire.

Mis à part le H4, tous les composés *p*-hydroxyphényles sont plus présents après environ 8-12 semaines, ce qui est en concordance avec le ratio H/L augmentant avec les temps.

Les marqueurs de lignine correspondant au bois dégradé par le PP de façon avancée sont le H1, H3, G3, G8, G10, G17, G18, G24.

### 7.2.3. Dégradation fongique du pin traité thermiquement

Des éprouvettes de pin traitées thermiquement avec une sévérité croissante, mesurée par la perte de masse due à ce traitement thermique, ont été mise en présence de PP. Les résultats sont présentés dans le tableau 28.

Tableau 28 : Résultats de méthode gravimétrique et pyrolyse du pin sylvestre traité thermiquement (TT) dégradé par PP

Durée du TT	Perte de Masse (%)	Ratio C/L	Ratio H/G
0h	59,0 ± 2,5	0,13	0,043
1h30	51,2 ± 4,1	0,32	0,042
3h	7,5 ± 8,9	1,21	0,065
12h	0,5 ± 0,7	1,53	0,068
24h	0,0 ± 0,1	1,51	0,044
36h	0,0 ± 0,1	1,50	0,051
54h	0,1 ± 0,1	1,46	0,061
72h	0,1 ± 0,1	1,57	0,062

Les résultats montrent que le PP a réussi à dégrader le bois insuffisamment traité, c'est-à-dire pour une durée inférieure à 12h. A partir de cette durée de traitement thermique, la perte de masse du au champignon est nulle. Les ratio C/L et H/G, quant à eux, se révèlent assez constant pour 24h et plus, et sont d'ailleurs identiques à ceux relevés pour le traitement thermique seul. Le ratio H/G augmente avec une perte de masse diminuant pour atteindre la plus haute valeur pour l'échantillon 12h.

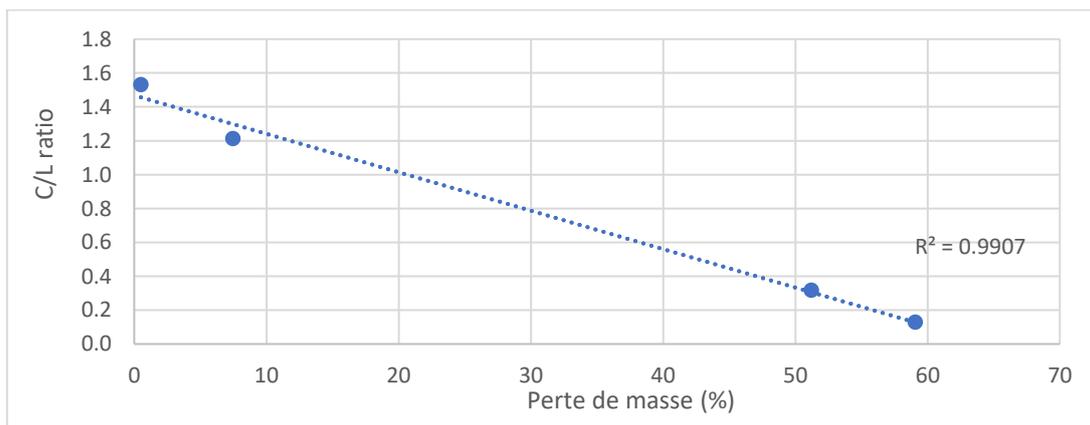


Figure 96 : Ratio C/L en fonction de la perte de masse suite à la dégradation fongique par PP

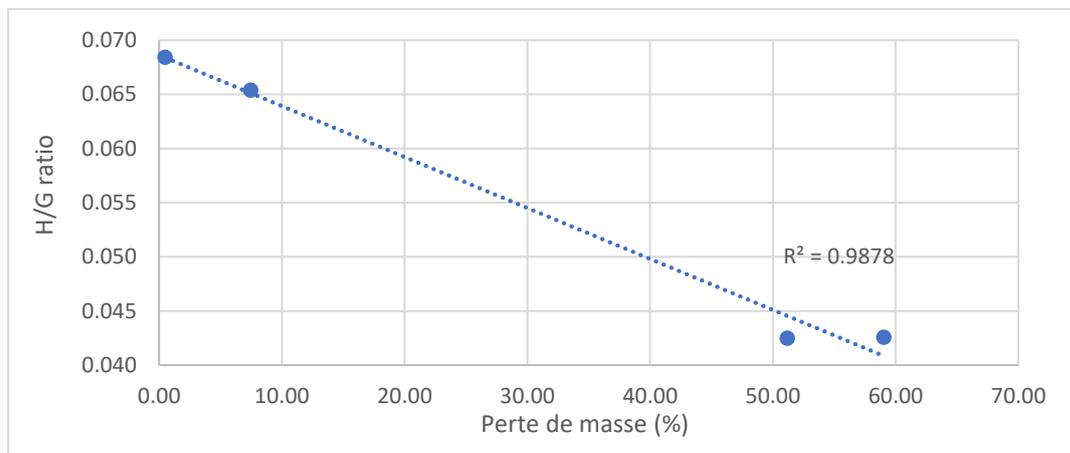


Figure 97 : Perte de masse exprimée en fonction du ratio H/G du pin sylvestre traité thermiquement et exposé à PP



Les échantillons de bois qui ont subi les deux traitements semblent se positionner en fonction de la sévérité de la dégradation fongique, avec l'échantillon 12S & 1h30 qui est très proche de l'échantillon 12S, montrant une forte similarité entre les deux échantillons et indiquant que le traitement thermique n'est pas suffisant pour octroyer une bonne résistance au bois. L'échantillon 12S & 3h est positionné proche de 2S et 4S, indiquant que le niveau de détérioration par le champignon du matériau après 12 semaines est la même que pour 2 ou 4 semaines sans traitement thermique. Finalement, l'échantillon 12S & 12h se situe entre le cluster de bois traité thermiquement et S2.

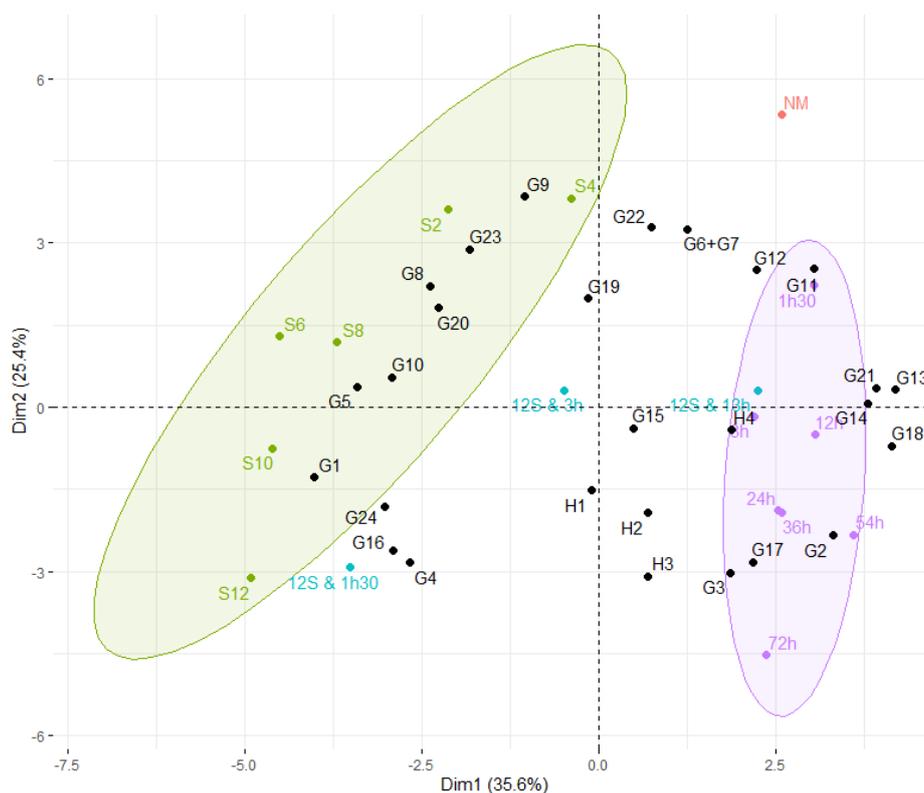


Figure 99 : ACP de lignine du pin sylvestre traité thermiquement ou non et exposé à PP

L'ellipse du bois traité est ici encore, plus petite que celle bois dégradé fongiquement, indiquant aussi une meilleure homogénéité des aires des produits de pyrolyse de lignine. Pour le pin traité thermiquement, différents niveaux peuvent être observés. D'abord, l'échantillon 1h30 qui est isolé et très rapproché du bois non-modifié, ensuite les échantillons 3h et 12h, qui sont caractérisés par G13, G14, G18 et G21, ensuite 24h, 36h, 54h et 72h marqués par G2, G3 et G17. Le composé G3 est inconnu car il n'est pas indiqué dans la littérature, ni par un bon match dans la NIST, mais cette dernière fournit de nombreux résultats avec un méthyl attaché sur le cycle phénolique. Étant donné que le traitement thermique est supposé favoriser les liaisons inter-unités guaiacyles par liaisons C5-C5 directes ou par pont méthylène, la présence de ce composé pourrait valider cette hypothèse.

Cette comparaison entre deux traitements permet de mieux attribuer des marqueurs là où il y avait ambiguïté quand les traitements étaient analysés individuellement. Ainsi, le composé G20 aurait pu être considéré comme marqueur des effets du traitement thermique entre 3h et 12h mais finalement apparaît comme étant caractéristique de la dégradation fongique survenant entre 2 à 4 semaines d'exposition au champignon.

Le ratio H/G est le plus élevé pour les échantillons ayant subi les deux traitements, les marqueurs H1, H2, H3 et H4 des unités *p*-hydroxyphényles se positionnent entre 12S & 3h et 12S & 12h. Vu que ces marqueurs étaient aussi fortement présents pour 72h et S12, la dimension 2 oriente ces marqueurs un peu vers le bas. À noter que le phénol et le diméthylphénol contribuent le plus à cette augmentation du ratio H/L.

Le coniféraldéhyde est particulier car il disparaît comme produit pour le bois traité des deux façons. Pour le bois traité thermiquement, son absence s'explique par le clivage des chaînes latérales longues. Pour le bois dégradé par champignon, sa disparition pourrait être en lien avec la disparition des structures LCC, dû à la dégradation des hémicelluloses et de la cellulose.

Pour résumer, le bois traité thermiquement est caractérisé par les marqueurs créosol, G3, propiovanillone, lévoglucosane, propanal-2-one, l'hydroxyacétaldéhyde et le 1,2-ethanediomonacétate tandis que le bois dégradé par PP est défini par guaiacol, éthylguaiacol, guaiacylacétone, G24 et produit de pyrolyse des hémicelluloses.

#### 7.2.4. Dégradation fongique du hêtre

Sur la figure 100 sont présentés des pyrogrammes illustrant la dégradation fongique du hêtre par TV.

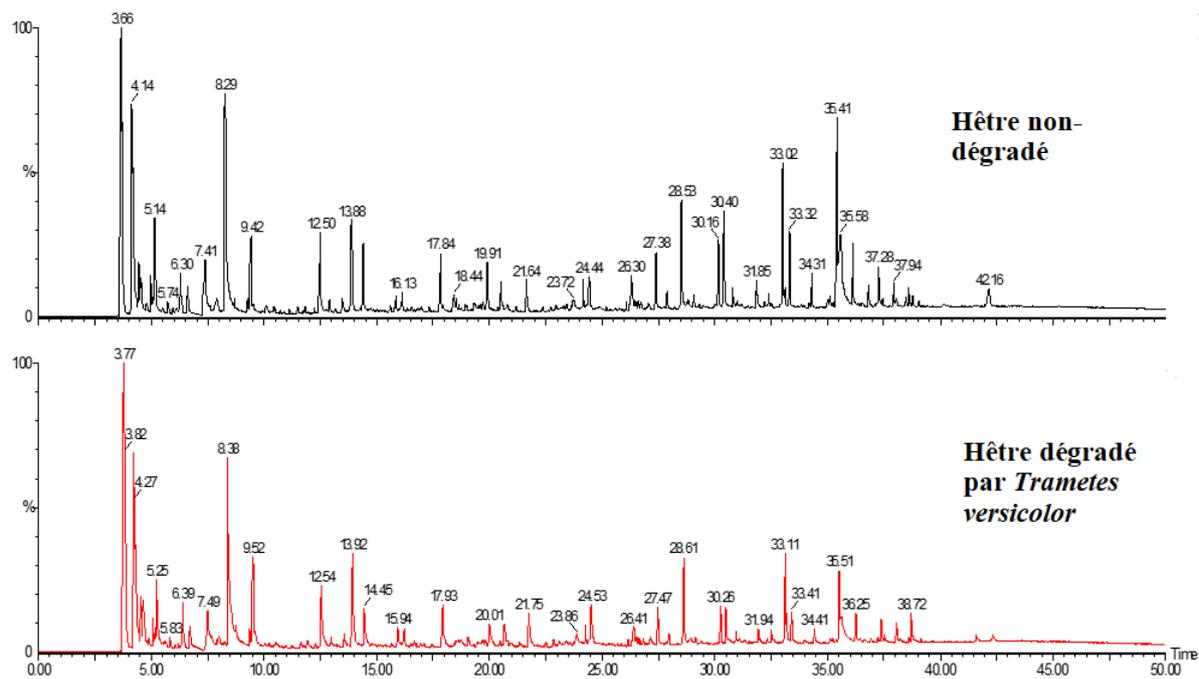


Figure 100 : Chromatogrammes illustrant les différences entre du hêtre non dégradé et du hêtre dégradé par du TV après 72h

La figure illustre, contrairement au pin, un profil chromatographique qui ne se modifie guère, avec des signaux diminués tous globalement en intensité par rapport à ceux du hêtre non dégradé. Cela semble évidemment dû au fait que les pourritures blanches sont capables de dégrader tous les biopolymères du bois, avec une préférence pour la lignine. Cela s'observe de manière assez nette même si la relative diminution des hauteurs de pics de lignine entre 25 et 40 min est assez légère.

Les résultats obtenus par la dégradation fongique du hêtre par le TV pendant 12 semaines sont présentés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Résultats de méthode gravimétrique et pyrolyse du hêtre dégradé par TV

Temps	Perte de Masse (%)	Ratio C/L	Ratio H/G	Ratio S/G
0 semaines	0,0 ± 0,0	1,15	0,071	2,836
2 semaines	7,3 ± 1,5	1,19	0,074	3,205
4 semaines	17,6 ± 3,2	1,26	0,091	2,915
6 semaines	26,3 ± 4,4	1,32	0,094	2,455
8 semaines	26,0 ± 0,9	1,41	0,089	2,966
10 semaines	36,8 ± 4,9	1,88	0,111	2,379
12 semaines	56,6 ± 0,6	1,66	0,095	2,161

La perte de masse indique bien une dégradation graduelle de la part de TV, avec toutefois deux valeurs problématiques à 6 et 8 semaines. Il semble ici que la mesure faite pour 8 semaines d'exposition soit sous-évaluée avec une valeur inférieure à celle mesurée à 6 semaines, ce qui est impossible à l'évidence. L'évolution du ratio S/G milite également dans ce sens (cf plus bas).

Le ratio C/L, qui ici augmente de 1,19 à 1,66, traduit la stratégie employée par TV, favorisant ainsi la dégradation de la lignine comme observé déjà par Faix et al.(1991). Le ratio H/G augmente entre S0 et S12. Comme pour les résineux, des réactions de déméthoxylation d'unités guaiacyles peuvent avoir conduit à une augmentation d'unités *p*-hydroxyphényles (Niemenmaa et al., 2006).

Le ratio S/G diminue de 3,2 à 2,1, indiquant que TV favorise la dégradation des unités syringyles, du fait de la plus grande présence de liaison éther et un plus faible potentiel redox comparé à, par exemple, les liaisons C5-C5 pour les unités guaiacyles. (Del Río et al., 2002; Oskar Faix et al., 1991; Karami et al., 2013; Vane et al., 2003).

Le ratio H/G a un coefficient de détermination de 0,42. Il n'y a pas de bonne corrélation avec la perte de masse.

Le R<sup>2</sup> du ratio S/G est de 0,83. Le ratio S/G traduit au mieux une corrélation avec la perte de masse, du coup il est présenté sur la figure 101.

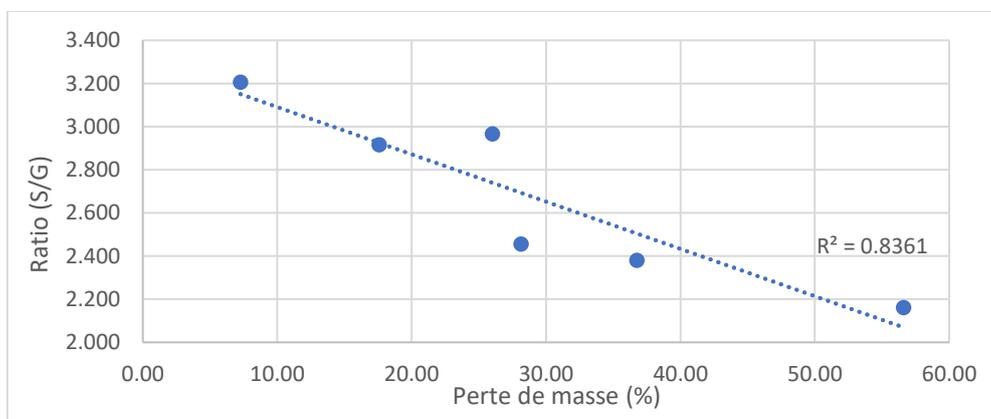


Figure 101 : Perte de masse en fonction du ratio S/G du hêtre dégradé par TV

En comparant tous ces facteurs, une stratégie d'attaque de champignon est bien reconnaissable. L'attaque se concentre davantage sur les unités S de la lignine plutôt que l'holocellulose. L'ACP pourra révéler si TV cible les hémicelluloses préférentiellement à la cellulose.

Le résultat de l'ACP de l'holocellulose est présenté sur la figure 102. NM est équivalent à semaine 0 (S0)

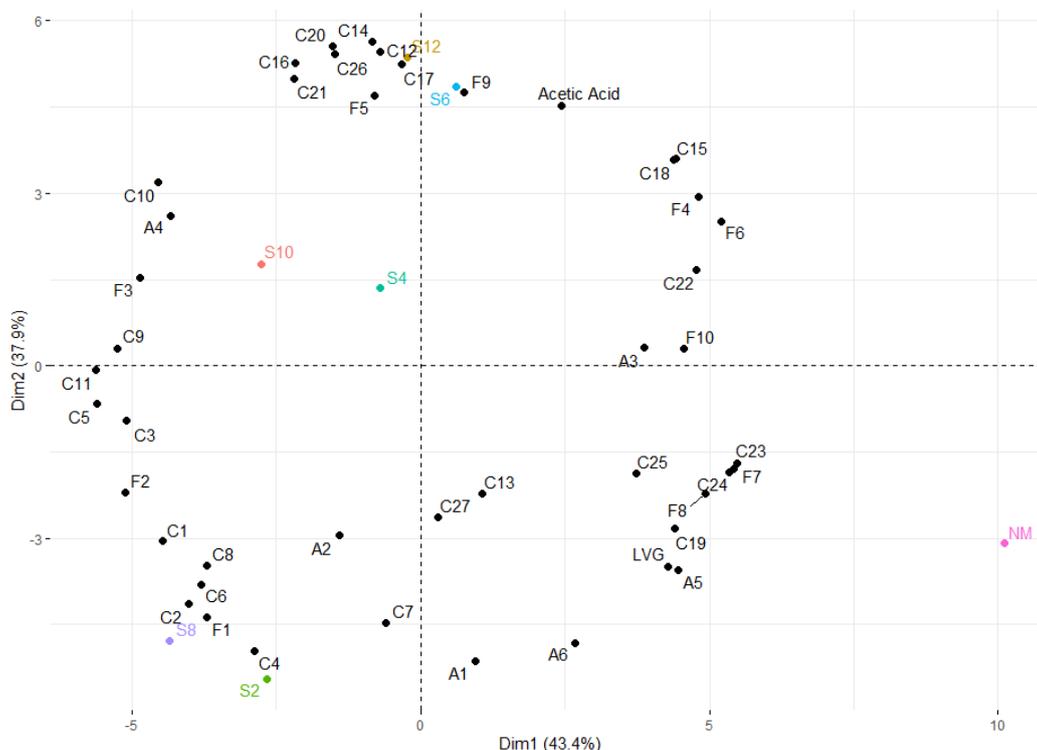


Figure 102 : ACP de l'holocellulose du traitement fongique du hêtre

La figure révèle une tendance intéressante. La variance totale de l'ACP est de 81,3% (PC1 : 43,3%, PC2 : 37,9%). Tous les échantillons de bois traités se différencient bien par rapport au bois non-modifié. Les échantillons S2 et S8 sont regroupés ainsi que S4 avec S10 et S6 avec S12. La présence du levoglucosane et de la plupart des anhydrosucres proche de S2 et S8 selon la dimension 2 pourrait indiquer plus de cellulose pour ces échantillons. À l'opposé, se trouvent l'acide acétique et plusieurs furanes indiquant plus d'hémicelluloses (Popescu et al., 2007). Lourenço et al. (2018) définissent le furfural comme marqueur d'hémicelluloses ainsi que le 4-hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one comme marqueur de xylane. Cependant ce dernier n'est pas fortement présent sur notre pyrogramme et co-élue avec le pic A1, ce qui ne permet pas d'en discuter. Le F6 est très rapproché de l'acide acétique, renforçant l'idée de présence d'hémicellulose pour S6 et S12.

Ces résultats pourraient indiquer une sélectivité cyclique qui favorise l'attaque des hémicelluloses les 2 premières semaines et celle de la cellulose sur les 4 semaines suivantes avec répétition de cette stratégie sur les 6 dernières semaines.

Les cyclopenténones (C18 et C25) qui, pour rappel, traduisent du bois sain, sont fortement rapprochés du bois non-modifié selon la dimension 1.

Sur la figure 103 est présenté le résultat de l'ACP de la lignine. L'ACP traduit 69,6% de la variance (PC1 : 51,7%, PC2 : 17,9%)

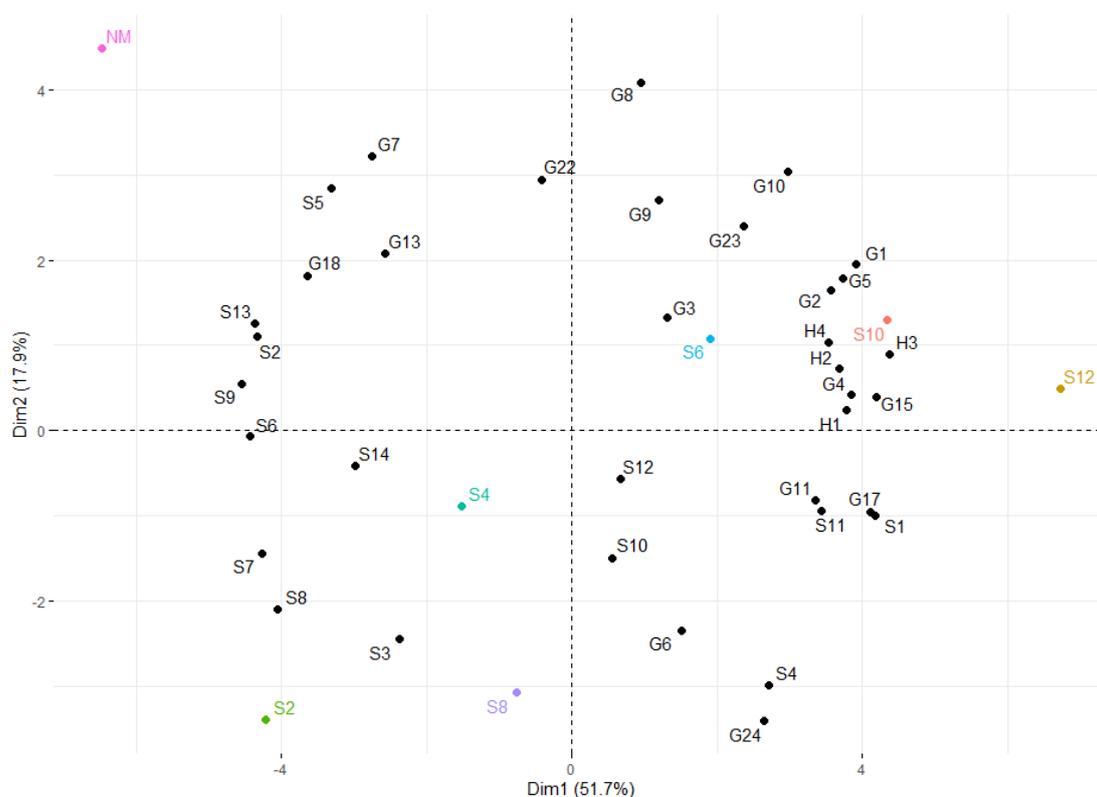


Figure 103 : ACP de lignine du traitement fongique du hêtre

Les résultats ne regroupent pas les échantillons comme pour l'holocellulose. Les échantillons se suivent le long de la dimension 1 mis à part pour S8 qui se rapproche de S2 et S4, *a priori* du fait de son S/G très proche mais, comme déjà évoqué, probablement faux. Le ratio S/G du hêtre non-modifié étant de 2,836, l'échantillon NM se rapproche de S2 et S4 qui se trouvent entre 3,2 et 2,9. Ces trois premiers échantillons regroupent la majorité de produits de pyrolyse syringyles tandis que les produits S1, S4, S10 et S12 sont plus importants pour les échantillons qui ont un ratio S/G plus faible. Ces derniers servent de marqueurs d'unités syringyles pour le bois de hêtre dégradé par TV. De plus, Faix et al. (1991) rapporte que pour les pourritures blanches, la lignine dégradée a plus tendance à produire des espèces contenant des doubles liaisons C=C. Ceci se traduit surtout par la présence d'unités guaiacyles à double liaisons tels que les vinylguaiacol (G5), eugénol (G6), *cis*-isoeugénol (G8), *trans*-isoeugénol (G9) et *cis*-allenylguaiacol (G11) après un certain temps de traitement.

Les unités G à courte chaîne latérale tel que G1 à G5 se situent tous autour de la semaine 10. Selon Tamburini et al. (2015), la présence d'unités courtes peut-être rapporté à la dégradation des liaisons des LCC, ou bien à une structure ligneuse moins cohérente et moins réticulée qui peut favoriser les réactions de décomposition des chaînes propanoïdes.

Le composé G23 qui est déjà un marqueur de pin dégradé par PP est aussi fortement présent autour de la semaine 10.

Les composés guaiacyles indicateurs de bois sain sont le G7, G13 et le G18. Les marqueurs *p*-hydroxyphényles prépondèrent pour la semaine 10, indiquant une augmentation concomitante.

#### 7.2.5. Dégradation fongique du hêtre dégradé thermiquement

Le hêtre traité thermiquement a également été mis en présence de TV afin de vérifier sa résistance à la dégradation fongique. Les résultats sont présentés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Résultats de méthode gravimétrique et pyrolyse du hêtre traité thermiquement (TT) dégradé par TV

Durée du TT	Perte de Masse (%)	Ratio C/L	Ratio H/G	Ratio S/G
0h	56,6 ± 0,6	1,66	0,095	2,161
1h30	41,0 ± 5,1	1,89	0,098	2,432
3h	24,4 ± 0,7	1,80	0,103	2,489
12h	3,8 ± 1,3	1,42	0,144	2,789
24h	1,2 ± 1,0	1,33	0,127	2,862
36h	1,7 ± 1,2	1,47	0,090	2,620
54h	0,1 ± 0,3	1,45	0,140	3,339
72h	0,3 ± 0,5	1,51	0,131	3,362

Le hêtre traité thermiquement jusqu'à une durée de 36h est affecté par TV, bien que la perte de masse ne soit plus considérée comme significative après 12h de traitement selon la norme EN113.

Il paraît donc raisonnable de considérer ce tableau 29 comme une combinaison de deux phénomènes :

- Jusqu'à 12h, les indicateurs devraient être proches de ceux obtenus pour la dégradation fongique seule
- À partir de 24h, les indicateurs devraient se rapprocher des valeurs décrites dans le paragraphe portant uniquement sur le traitement thermique.

C'est tout à fait ce que nous constatons globalement, avec ces deux « traitements » conduisant à une augmentation du ratio C/L.

Comme pour le pin, l'échantillon 12h & 12S possède le ratio H/G le plus élevé.

Le ratio S/G semble très sensible à l'action du champignon puisque l'on note un abaissement des valeurs par rapport au bois traité thermiquement. Cela confirme que les unités S sont bien les cibles privilégiées de la pourriture blanche.

Le ratio C/L traduit mieux que H/G ou S/G la perte de masse en fonction du traitement thermique comme présenté sur la figure 104.

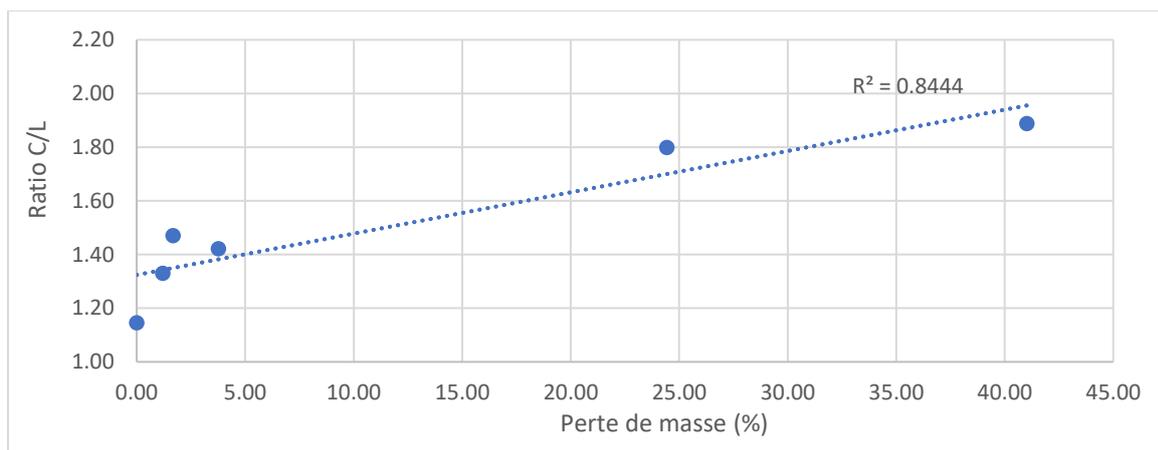


Figure 104 : Ratio C/L dépendant de la dégradation fongique

Tous les échantillons ont été regroupés pour déterminer les produits qui les séparent dans des ACP (Figures 105 & 106). Afin de différencier les échantillons ayant subi traitement thermique et dégradation (par exemple S12 & 1h30) de ceux ne décrivant qu'une seule de ces modifications, ils sont codés pour comprendre le temps de traitement thermique ainsi que fongique.

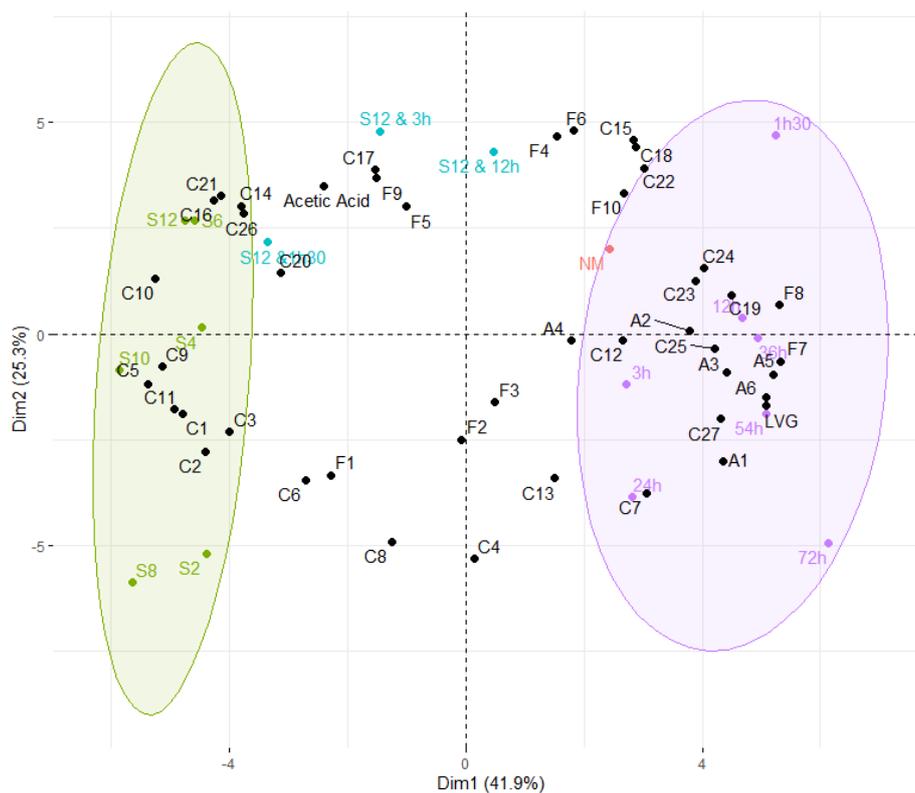


Figure 105 : ACP de l'holocellulose du traitement thermique et fongique du hêtre

L'ACP de l'holocellulose a une variance totale de 66,2% (PC1 : 41,9%, PC2 : 25,3%). Les ellipses du hêtre traité thermiquement ainsi que celle du traitement fongique représentent les mêmes résultats que discutés auparavant, encore renforcés par l'ajout d'une nouvelle série de données. En effet, la comparaison de plus d'échantillons bien distincts a permis ici d'affecter

des produits de pyrolyse plus précisément à un traitement. En particulier, le levoglucosane est toujours plus important pour le traitement thermique et ce, malgré un ratio C/L augmentant pour le traitement fongique. Ceci s'explique par une disparition des hémicelluloses pour le traitement thermique et une augmentation relative de la cellulose à la suite de cette perte.

Le résultat le plus important, et qui est parfaitement visible, est que les points correspondants aux échantillons traités et dégradés se retrouvent entre les ellipses des deux traitements. Plusieurs marqueurs furaniques tels que F4, F5, F6 et F9 se rapprochent de S12 & 3h et S12 & 12h.

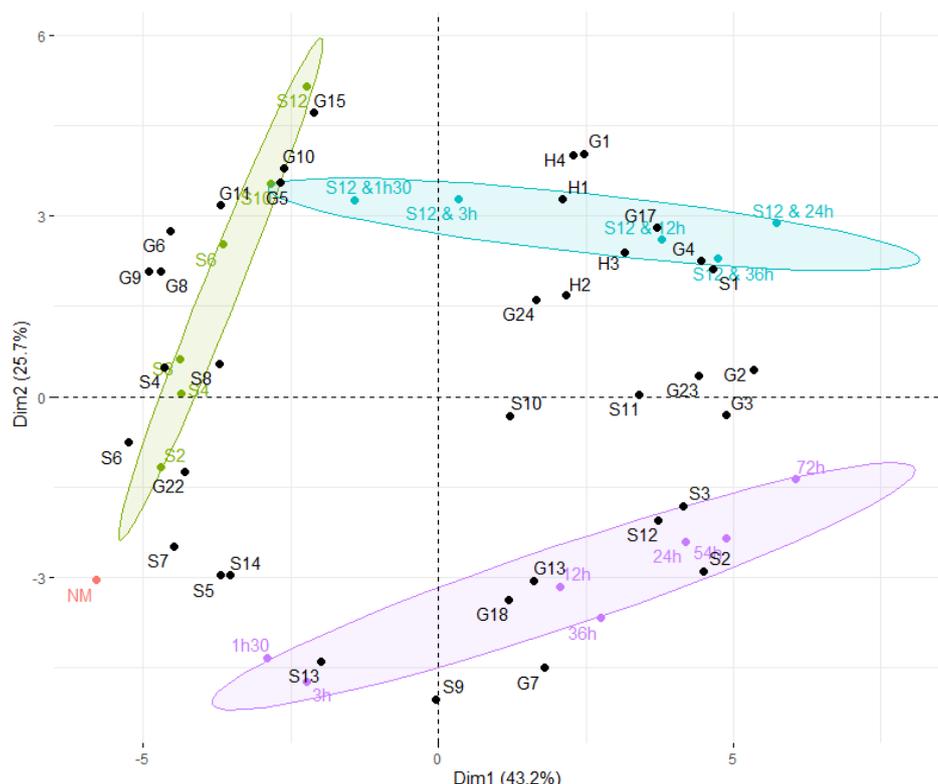


Figure 106 : ACP de lignine du traitement thermique et fongique du hêtre

La comparaison finale des produits de lignine de hêtre traité thermiquement et dégradé par TV est présentée sur la figure 107. Trois ellipses bien distinctes peuvent être observées. Les ellipses de hêtre traité thermiquement et fongiquement suivent des trajectoires différentes. Comparé aux autres ACP de l'holocellulose et de la lignine discutée dans ce travail, les échantillons ayant subi les 2 traitements ne se situent pas de manière parfaitement intermédiaire entre les ellipses représentant les traitements séparés. Selon la PC1, S12 & 24h est très rapproché de 72h, indiquant une forte ressemblance entre ces deux échantillons. Mais ils sont surtout séparés selon la PC2 avec les marqueurs H1, H2, H3, H4, G1, G4, G17, G24 et S1.

Comme pour le pin traité, le ratio H/G est le plus élevé pour les échantillons bleus.

Le G24 a été défini comme marqueur de hêtre dégradé par pourriture blanche mais la quantité relative dans l'échantillon traité thermiquement est plus élevée encore, indiquant un marqueur qui peut mettre en évidence plusieurs traitements.

La majorité des unités syringyles sont proches du bois non-modifiés car les 2 modifications favorisent la dégradation d'unités syringyles.

### 7.2.6. Dégradation du pin sylvestre par différentes espèces fongiques

Il nous a semblé intéressant de tenter de généraliser notre approche à d'autres souches fongiques. Les résultats gravimétriques et de pyrolyse en sont présentés dans le tableau 31.

Tableau 31 : Résultats de méthode gravimétrique et pyrolyse du pin dégradé par différents champignons

	Moyenne	C/L	H/G
<i>Non-dégradé</i>	0,0 ± 0,0	1,57	0,040
<i>Pycnoporus sanguineus</i>	8,3 ± 2,0	1,27	0,040
<i>Poria Placenta</i>	59,0 ± 2,5	0,13	0,043
<i>Gloephyllum trabeum</i>	41,8 ± 4,5	0,18	0,037
<i>Coniophora puteana</i>	44,2 ± 0,5	0,32	0,036
<i>Coniophora puteana 1003</i>	0,9 ± 0,2	0,87	0,030

Les résultats gravimétriques montrent une dégradation efficace de la part de *Coniophora puteana* (CP) et de *Gloephyllum trabeum* (GT), bien que pour ce dernier on observe une large variance entre les 6 plaquettes. Afin d'éviter une perte d'information en mélangeant les éprouvettes à faible perte de masse avec les échantillons qui ont mieux fonctionnés, les premiers n'ont pas été pris en compte. La moyenne représentée est donc uniquement celle impliquant des éprouvettes utilisées.

De manière surprenante, *Coniophora puteana* 1003 (CP1003) n'a pas été capable de dégrader le pin sylvestre. Parmi les deux souches, CP 1003 a été qualifiée comme étant la moins virulente par les fournisseurs (CIRAD Montpellier), ce qui peut expliquer son action très lente après 12 semaines. Il est aussi inattendu d'avoir un ratio C/L bien plus faible pour ce champignon que pour du bois non modifié, et ce malgré sa faible dégradation.

Les pourritures brunes ont, comme attendu, surtout attaqué l'holocellulose du pin, conduisant à un ratio C/L inférieur à 1.

Le bois dégradé par *Pycnoporus sanguineus* (PS) présente un ratio C/L plus faible aussi. En attaquant les feuillus, ce ratio augmente du fait de la préférence pour les unités syringyles. Le bois de résineux n'ayant que des unités guaiacyles et *p*-hydroxyphényles, ceci peut expliquer une plus grande difficulté de dégradation de la lignine et une stratégie plus en faveur de l'attaque de l'holocellulose du pin sylvestre.

Le ratio H/G enregistré pour les différentes espèces est quasiment toujours inférieur ou égal à 0,040, le ratio du pin non-modifié. Pour PP, la valeur est de 0,044, ce qui rend cette espèce la seule qui augmente le ratio H/G après 12 semaines de traitement.

La comparaison entre les produits de l'holocellulose du pin pour chaque espèce fongique est présentée sur la figure 107. L'échantillon 12 semaines de PP a été rajouté pour comparaison.

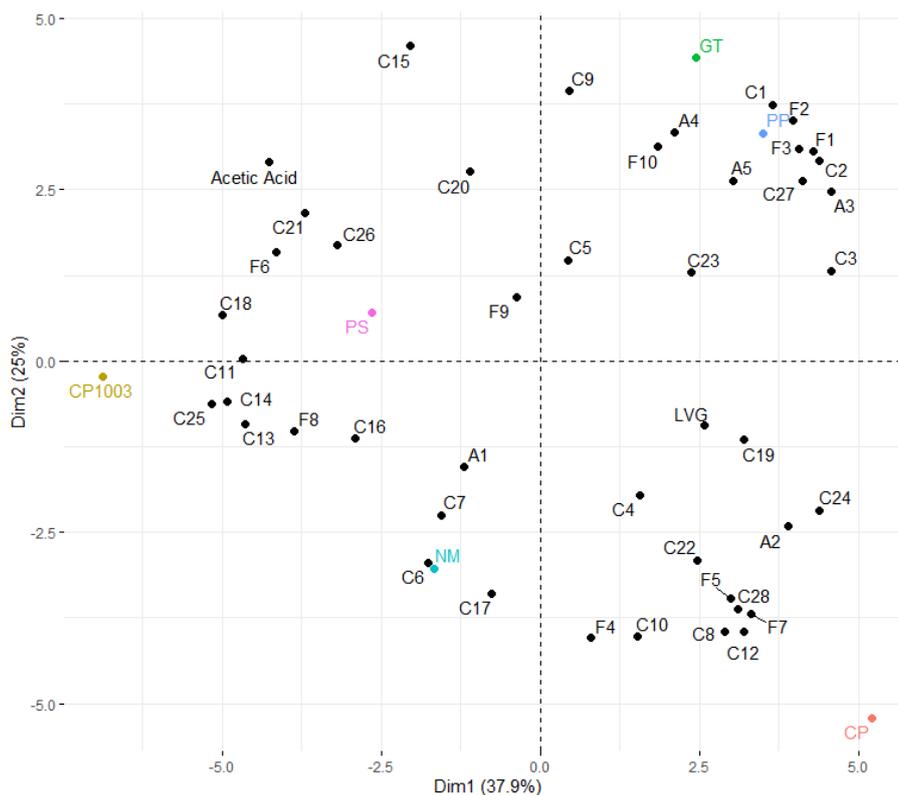


Figure 107 : ACP de l'holocellulose comparant les différents traitements fongiques du pin sylvestre

L'ACP de l'holocellulose explique 62,9% de la variance (PC1 : 37,9%, PC2 : 25%). L'ACP regroupe sur la gauche les échantillons avec une perte de masse faible ou nulle. Sur la droite, PP et GT sont fortement rapprochés, laissant supposer un mode de dégradation similaire. En revanche, CP est anti-corrélé avec ces derniers selon la dimension 2, traduisant des mécanismes de dégradation différents. Notamment, la présence d'anhydride itaconique (C28) pour CP sert de marqueur unique pour du pin sylvestre soumis à son attaque.

Étonnamment le levoglucosane ne se situe pas proche de bois non modifié où pour les espèces à faible dégradation mais pour GT, PP et CP selon la PC1 et plutôt pour CP selon la PC2. Le levoglucosane est aussi opposé à l'acide acétique, traduisant une préférence pour la dégradation des hémicelluloses des trois pourritures brunes. Néanmoins, certains furanes tels que F4, F5, F17 et F10, aussi indicateurs des hémicelluloses, sont ici caractéristiques d'une dégradation prononcée.

Comme déjà rapporté à la suite du traitement thermique du pin, des furanes de faibles masses moléculaires ont été observés. Ils semblent être associés à la diminution de l'intégrité des hémicelluloses, en particulier en termes de degré de polymérisation. Ceci pourrait être un indicateur que des courtes chaînes d'hémicelluloses subsistent après la dégradation fongique et qu'elles ont tendance à former d'avantages plus de petits furanes.

L'ACP de la lignine est présentée sur la figure 108. Elle représente 68,2% de la variance totale (PC1 : 45,8%, PC2 : 22,4%)

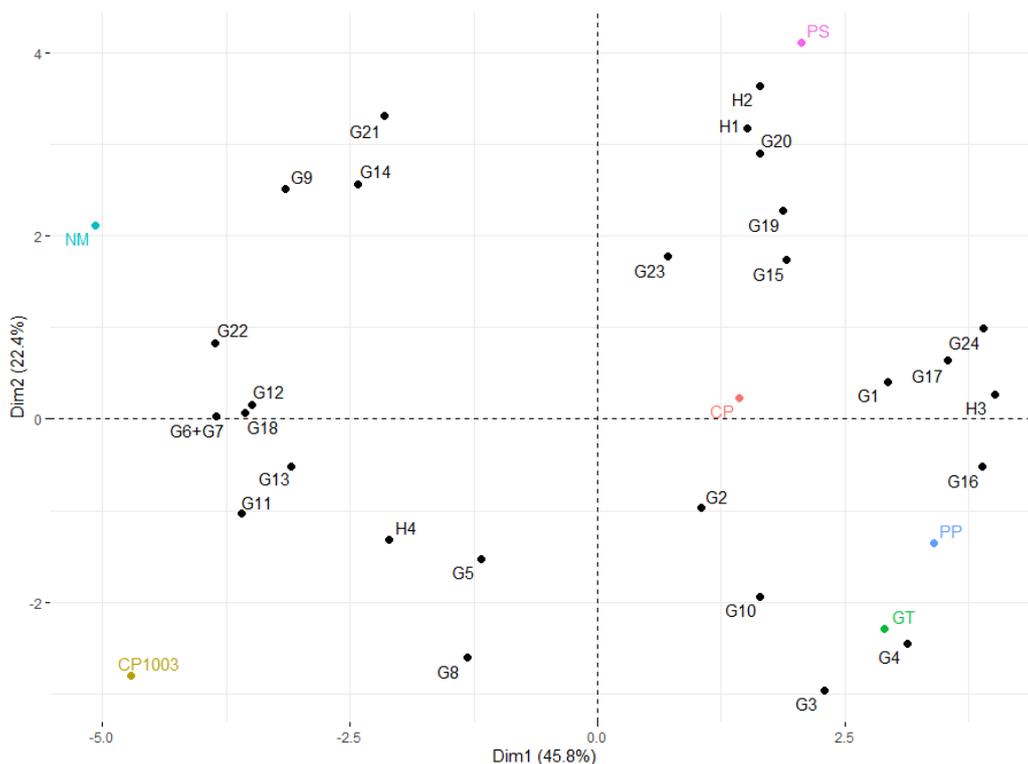


Figure 108 : ACP de lignine comparant les différents traitements fongiques du pin sylvestre

Une première constatation est que les différentes souches se séparent assez nettement.

Ici aussi, NM et CP1003 se trouvent sur le même côté. Contrairement à l'holocellulose, PS se situe sur la droite, ensemble avec les pourritures brunes.

PS est surtout marqué par H1, H2 et G20. CP n'a pas de marqueur propre. Les marqueurs représentant le plus CP sont G15, G19 et G23 mais ceux-ci sont partagés avec PS.

GT est défini par G3 et G4, des produits de pyrolyse de lignine à courte chaîne latérale. PP est marqué par G16.

L'exercice montre une séparation des pourritures brunes en fonction des produits de pyrolyse.

Un composé exclu de l'ACP est un nouveau composé inconnu au temps de rétention 36,50 min avec les fragments 147, 148 et 190, ces derniers suggérant une structure carbocyclique aromatique et donc d'origine ligneuse. Le produit n'est pas inclus dans l'ACP car il n'a pas pu être intégré pour le pin dégradé par d'autres champignons que le GT.

### 7.2.7. Dégradation du hêtre par différentes espèces fongiques

Les résultats gravimétriques et de pyrolyse sont présentés dans le tableau 32.

Tableau 32 : Résultats de méthode gravimétrique et pyrolyse du hêtre dégradé par différents champignons

	Moyenne	C/L	H/G	S/G
<i>Non-dégradé</i>	56,6 ± 0,6	1,66	0,095	2,16
<i>Pleurotus ostreatus</i>	26,6 ± 1,9	1,86	0,10	1,77
<i>Pycnoporus sanguineus</i>	30,3 ± 2,7	1,27	0,06	1,62
<i>Trametes versicolor</i>	56,6 ± 0,6	1,66	0,09	2,16

*Pleurotus ostreatus* (PO) et PS ont tous deux dégradé environ 30% des éprouvettes de hêtre et comparé à TV ils ont été deux fois moins efficaces. Le ratio C/L est plus élevé que pour du hêtre non-modifié, indiquant que les deux nouvelles espèces favorisent l'attaque de la lignine plutôt que celle des carbohydrates. Néanmoins, le C/L pour PS n'est que légèrement plus élevé ce qui le différencie fortement de PO et TV. Le ratio H/G est peu élevé pour PS. Le ratio S/G indique une baisse d'unités syringyles comme attendu.

Gauna et al. (2021) ont indiqué que le PS a été observé de dégrader la lignine et libérer du glucose de façon égale à la suite de l'utilisation d'un secrétome, ce qui peut expliquer un ratio C/L proche d'un échantillon non-modifié pour cette souche.

Del Río et al. (2001) a effectué une étude comparable avec de nombreux ascomycètes, deutéromycètes et basidiomycètes. Cette dernière famille regroupe les pourritures blanches mais aussi des pourritures brunes comme *Coniophora puteana*. Les pourritures blanches ont été les seuls champignons pour lesquels une dégradation significative d'*Eucalyptus globulus* a été observée, et tous, sauf *Pleurotus*, ont favorisé la dégradation de la lignine. Comparé à PO, qui est de la même famille mais pas le même champignon, le ratio C/L est plus élevé que pour du bois non-modifié. Les auteurs ont publié un graphique en exprimant le ratio S/G en fonction du ratio C/L avec une bonne corrélation, ainsi qu'une ACP permettant d'efficacement séparer les différents champignons. Cependant cela ne fonctionne qu'avec un grand nombre d'échantillon, ce qui n'était pas le cas pour l'étude réalisée durant cette thèse.

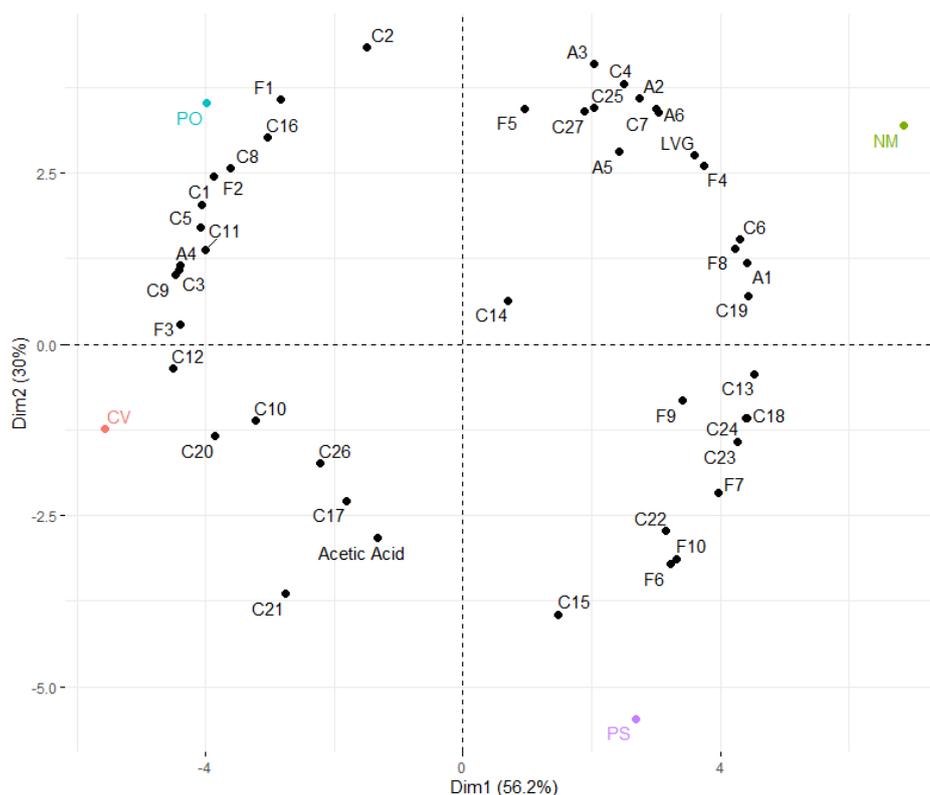


Figure 109 : ACP de l'holocellulose comparant les différents traitements fongiques du hêtre

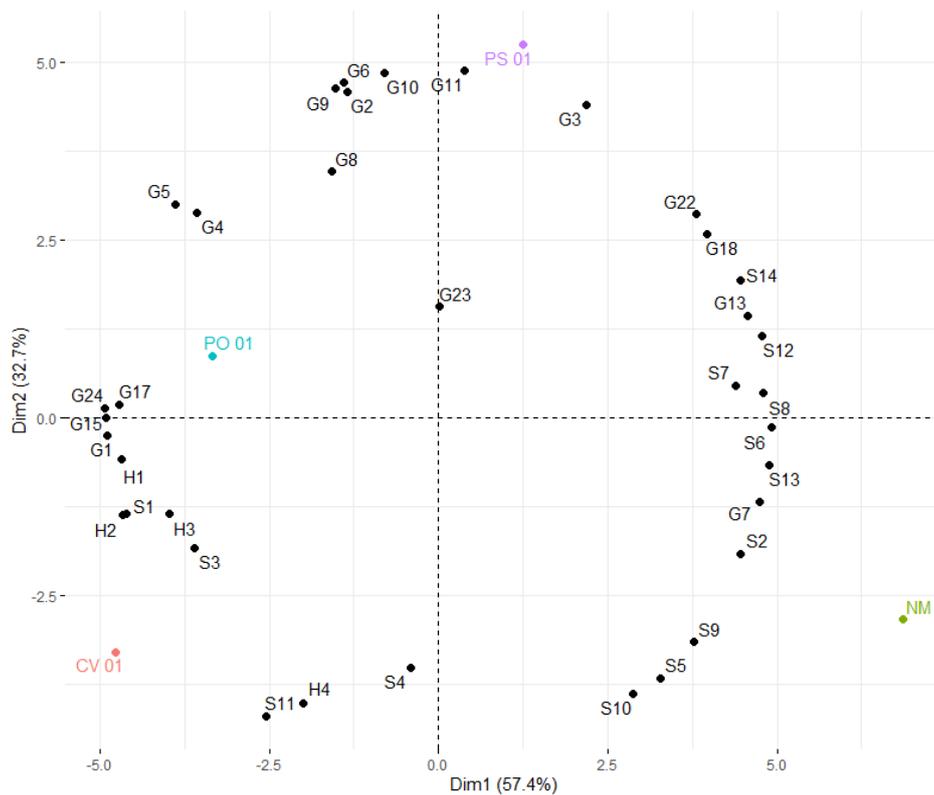


Figure 110 : ACP de lignine comparant les différents traitements fongiques du hêtre

Bien que les ACP permettent de discriminer les bois dégradés en fonction des différentes pourritures blanches (Figures 109 et 110), il reste difficile de les exploiter car il ne semble pas y avoir de regroupement par types de composés ou par macromolécules d'origines, etc... Cela semble dû à un trop faible nombre de champignons : ainsi Del Río et al. (2001) utilisait ce traitement de données avec succès sur 17 souches différentes de champignons

À l'avenir, il conviendra d'augmenter la taille de l'échantillonnage afin d'améliorer cet aspect.

#### 7.2.8. Pyrolyse des champignons

Les mycéliums de tous les champignons présentés auparavant ont été pyrolysés afin de détecter d'éventuels composés caractéristiques (Annexe 13). Le mycélium a été récupéré après colonisation des boîtes de Pétri et a été pyrolysé après avoir été séché. Sur la figure 111 sont présentés les chromatogrammes du PP et du PS. Les flèches sont décrites par après

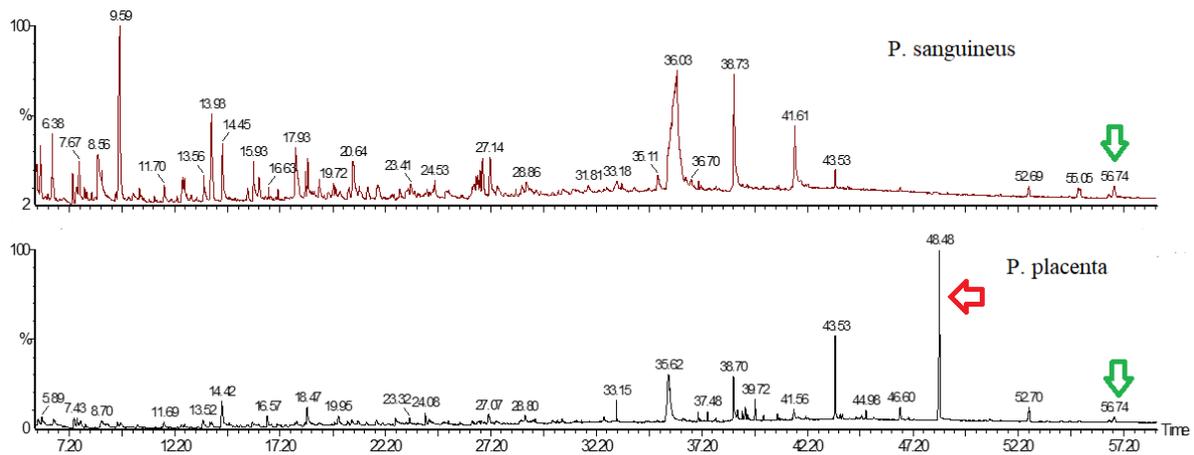


Figure 111 : Pyrogrammes de PS et de PP de 5 à 60 min.

Les résultats présentent une grande majorité de produits similaires, mais avec des proportions variant fortement. Par exemple, tous les champignons produisent du levoglucosane mais ce composé est presque absent pour CP et très présent pour PS.

À des temps de rétention élevés, c'est-à-dire supérieurs aux pics les plus tardifs observés avec le bois, se trouvent des composés de hautes masses moléculaires qui sont présents pour chacun des champignons (TR 56,51 min et 56,74 min) (Figure 112) et devraient aider à différencier les champignons de tout échantillon de bois en cas d'analyse de mélange de bois-champignon. Malheureusement, ces composés ne sont pas identifiables par la NIST.

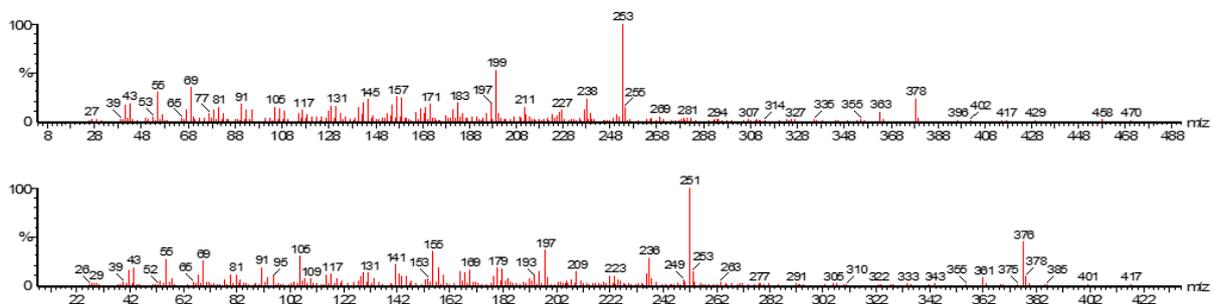


Figure 112 : Composés non-identifiés de masses moléculaires élevées, retrouvés pour chaque champignon.

Néanmoins, il est possible de discerner deux catégories :

- Les composés qui sont communs à toutes les espèces de champignons analysées, tels que le *Poria placenta*, le *Coniophora puteana*, le *Gloeophyllum trabeum*, le *Trametes versicolor*, le *Pycnoporus sanguineus* et le *Pleurotus ostreatus*.
- Des composés qui ne se retrouvent qu'avec la pyrolyse de certains champignons, tel que le PP qui propose des produits de pyrolyse uniques tel que le composé au TR 48,48 min (Figure 113).

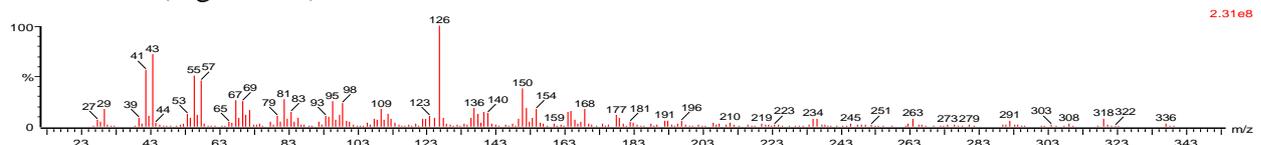


Figure 113 : composé différenciant PP des autres champignons

Cette ébauche d'étude permet d'envisager de pouvoir tracer la présence ou non d'un début de contamination fongique à la surface d'échantillon de bois.

### 7.3. Conclusion

La pyrolyse du bois mis en présence de différents champignons peut révéler des altérations structurales importantes, qu'elles soient causées par des pourritures brunes ou blanches. Deux souches parmi les plus utilisées au laboratoire, ont été étudiées dans un premier temps.

*Poria Placenta* dégrade tous les polysaccharides du pin sylvestre non-traité et la perte de masse qui accompagne cette diminution corrèle bien avec le ratio C/L. Il en est de même pour le pin qui a d'abord été traité thermiquement, tant qu'une perte de masse due à la dégradation fongique a été mesurée. Dans ce cas le ratio H/G est également valable.

Pour le hêtre natif, les facteurs de pyrolyse corrèlent moins bien avec la perte de masse engendrée par *T. versicolor*. Le ratio S/G semble être le plus adapté dans ce cas mais aussi pour du hêtre déjà traité thermiquement et pour lequel C/L est aussi utilisable.

Les ACP ont révélé des différences structurales graduelles qui peuvent être décrites par les produits de pyrolyse de la lignine. L'attaque fongique, surtout dans le cas des pourritures blanches, augmente l'abondance relative des composés aromatiques possédant une chaîne latérale insaturée. Les échantillons ayant subi les deux traitements se positionnent ensuite, ce qui s'explique par différents marqueurs guaiacyles et la présence des unités *p*-hydroxyphényles et enfin se retrouvent les marqueurs pour le traitement thermique seul avec des chaînes latérales courtes, à un carbone.

La pyrolyse du pin et du hêtre dégradés par les deux souches déjà évoquées ainsi que les quatre autres espèces fongiques révèle une distribution différente des produits de pyrolyse en ACP et des ratio H/G, S/G et C/L uniques, reflétant différentes stratégies des champignons, probablement du fait d'un mix différent d'enzymes utilisées pour dégrader le bois. Certains marqueurs propres au bois dégradé par des champignons spécifiques ont été observés tel que l'anhydride itaconique ou bien le composé au TR 36,50 min.

La pyrolyse de champignon révèle des produits similaires à la pyrolyse de l'holocellulose, notamment le lévoglucosane, mais également d'autres composés originaux permettant de les distinguer individuellement ou bien de détecter leur présence éventuelle dans du bois.

Les résultats obtenus suite aux traitements fongiques sur une durée de 12 semaines permettent d'envisager l'utilisation de la méthode comme moyen de traçage de la progression d'une dégradation fongique sur un échantillon inconnu et peut-être, surtout, de détecter précocement une contamination fongique ce qui pourrait permettre de la contrer.

## 8. Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de cette thèse furent l'application de la pyrolyse analytique pour étudier les variations naturelles des biopolymères retrouvés dans le bois ainsi que les modifications subies par ces macromolécules à la suite d'une intervention chimique.

Les résultats ont montré que la méthode est capable de différencier les essences, arbres, tissus et hauteurs en fonctions de leurs produits de pyrolyse ainsi que d'estimer la quantité et variation intraspécifique de la lignine en appliquant un facteur de correction aux résultats obtenus. À l'aide d'analyses en composantes principales, des marqueurs de pyrolyse différenciant différentes essences ainsi que différents tissus ont pu être décrits pour les résineux et les feuillus.

Le laboratoire s'intéressant fortement aux bois modifiés en vue d'améliorer ce matériau et d'en promouvoir l'utilisation la plus pertinente possible dans un contexte actuel extrêmement dynamique et porteur tel que le développement durable ou encore le réchauffement climatique, plusieurs types de modifications ont été étudiés en Py-GC/MS.

L'acylation du bois a révélé des motifs de lignine acylés qui sont suffisamment stables en pyrolyse pour être étudiés. Ces structures révèlent une acylation qui a surtout lieu sur l'OH phénolique, souvent retrouvé sous sa forme libre dans le bois, et sur la position  $\gamma$  dans le cas des alcools précurseurs de la lignine. Cette première modification a notamment montré que la stabilité de la liaison ester avec des chaînes carbonées linéaires est importante dans l'étude de nouveaux composés issus d'une macromolécule complexe. La pyrolyse analytique permet une évaluation quantitative pour déterminer le gain de masse sur un échantillon donné et est capable de distinguer différents types de modification des biopolymères en fonction de différentes méthodes d'acylation.

L'étude du bois furfurylé a également discriminé des structures connues pour le PFA d'une structure contenant plus de liaisons éther en fonction des conditions réactionnelles.

À l'aide des modèles d'alcool coniférylique et de syringaldéhyde, des motifs de lignine liés à des motifs furaniques ont pu être mis en évidence et leur présence dans du bois furfurylé a été démontrée. Celle-ci est néanmoins rare ce qui explique les difficultés de travaux antérieurs pour les mettre en évidence.

Le pin et le hêtre ont subi un traitement thermique en atmosphère inerte à 225°C. L'analyse en pyrolyse analytique a révélé que des facteurs comme les ratios H/G, C/L peuvent être corrélés avec la perte de masse afin de prédire celle-ci sur des échantillons aléatoires. L'ACP a révélé la présence d'une proportion plus élevée de cellulose cristalline pour les échantillons traités pendant un long temps et des motifs ligneux à courte chaîne latérale, comme observé par d'autres auteurs avec des conditions de traitement thermique différentes.

Enfin, dans le domaine de la durabilité naturelle ou conférée, il est important de déterminer dans quelle mesure et de quelle manière l'action des différentes souches de champignons est capable de décomposer le bois, afin d'évaluer l'efficacité d'un traitement ou d'un bois naturel. Il convient donc d'acquiescer les données les plus précises possibles pour comprendre ces phénomènes d'un point de vue fondamental. Cela nécessite des techniques variées, la Py-GC/MS constituant une technique complémentaire de celles habituellement utilisées.

La perte de masse du pin non modifié et traité thermiquement après dégradation fongique peut être corrélée efficacement avec le ratio C/L. De même pour le hêtre traité thermiquement. Les ACP permettent de visualiser l'avancement du traitement fongique en fonction du temps à

l'aide des produits de pyrolyse, grâce à des composés spécifiques pouvant jouer le rôle de marqueurs de progression. Ces marqueurs sont révélateurs de l'aspect de la lignine ou des proportions en hémicelluloses/cellulose après dégradation fongique ou traitement thermique de préservation. La pyrolyse de pin et de hêtre dégradé par différents espèces fongiques a montré que les produits de pyrolyse permettent aussi de les distinguer, certains champignons produisant de surcroît, des composés uniques.

En collaboration avec l'Université de Göttingen, du bois modifié avec une méthode originale et innovante mettant en œuvre de l'acide citrique et du sorbitol a été étudiée. Le but était de révéler une liaison entre l'acide citrique et la lignine comme cela a été fait pour le PFA.

A ce jour, l'utilisation de la Py-GC/MS pour étudier cette modification montre que la liaison entre la lignine et l'acide citrique n'a pas lieu ou bien possède une thermolabilité trop élevée, ce qui rend les produits invisibles sur un pyrogramme. Davantage de manipulations sont nécessaires dans le futur.

Une autre collaboration avec l'Université de Bangor du Pays de Galles s'est faite suite à l'ECWM10 qui vise à étudier du bois imprégné par résine phénol-urée-formaldéhyde (PUF). Ces tests sont encore en cours mais révèlent une modification difficile à étudier vu la ressemblance entre les motifs ligneux et le phénol utilisé, bien qu'une potentielle liaison entre PUF et biopolymères ait été suggérée par d'autres chercheurs.

Dans ce travail, de nombreuses pistes d'application ont été explorées mais certaines n'ont été qu'effleurées et demandent à être complétées. Nous souhaitons toutefois les mentionner car elles constituent des perspectives intéressantes : les résultats de tous les chapitres traitant du bois modifié montrent des motifs largement différents en pyrolyse. Certaines modifications montrent une panoplie de différentes nouvelles molécules voire une molécule plus importante, tandis que d'autres ne montrent qu'un nouveau pic correspondant au composé greffé avec parfois une altération dans l'abondance relative des composés typiques de lignine ou holocellulose.

En dépit des résultats satisfaisants obtenus sur les bois étudiés et afin de délivrer un avis le plus objectif possible sur la Py-GC/MS, il nous semble important de préciser que la majorité des résultats présentés ont été obtenus lors de la dernière année de la thèse car la première a été très marquée par des problèmes instrumentaux qui sont apparus suite au confinement. Le plus grand problème qui a longtemps entraîné une dérive des temps de rétention n'a qu'été résolu très tard. Ainsi, l'utilisation de cette méthode demande une attention particulière sur les injections effectuées, un entretien attentif et une maintenance suivie.

Pour conclure sur les travaux, la Py-GC/MS a montré des résultats innovants et une capacité de produire une multitude de résultats différentes sur un seul échantillon révélant par exemple la régiosélectivité d'une nouvelle liaison, ce que les méthodes traditionnelles (IRTF, RMN, dégradations chimiques, etc...) ne sont pas capables de faire. La vitesse de pyrolyse, l'aisance de préparation et la facilité d'exploitation des résultats, font de cette méthode un atout pour tout laboratoire voulant étudier le bois et le bois modifié.

## 9. Bibliographie

- Abe, M., Enomoto, Y., Seki, M., Miki, T., 2020. Esterification of solid wood for plastic forming. *BioResources* 15, 6282–6298. <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.6282-6298>
- Abe, M., Seki, M., Miki, T., Nishida, M., 2021a. Rapid benzoylation of wood powder without heating. *Polymers (Basel)*. 13. <https://doi.org/10.3390/polym13071118>
- Abe, M., Seki, M., Miki, T., Nishida, M., 2021b. Effect of the propionylation method on the deformability under thermal pressure of block-shaped wood. *Molecules* 26. <https://doi.org/10.3390/molecules26123539>
- Akazawa, M., Kojima, Y., Kato, Y., 2016. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Effect of pyrolysis temperature on the pyrolytic degradation mechanism of  $\beta$ -aryl ether linkages. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 118, 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.001>
- Alfaro, R., Borden, J., King, J., Tomlin, E., McIntosh, R., Bohlmann, J., 2002. Mechanisms of Resistance in Conifers Against Shoot Infesting Insects. Kluwer Academic Publishers.
- Alves, A., Cisneros, E.F., Balmelli, G., Poltri, S.N.M., Rodrigues, J., 2021. Assessment of eucalypts wood lignin content by analytical pyrolysis, comparison with Klason and total lignin contents. *J. Wood Chem. Technol.* 0, 1–7. <https://doi.org/10.1080/02773813.2021.1986071>
- Alves, A., Gierlinger, N., Schwanninger, M., Rodrigues, J., 2009. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood. Part 3. Evaluation of species-specific and tissue-specific differences in softwood lignin composition using principal component analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.006>
- Alves, A., Rodrigues, J., Wimmer, R., Schwanninger, M., 2008. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood. Part 2: Evaluation of the common model and the influence of compression wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81, 167–172. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.11.001>
- Alves, A., Schwanninger, M., Pereira, H., Rodrigues, J., 2006a. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood: Part 1: Comparison of pyrolysis lignin with Klason lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76, 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.004>
- Alves, A., Schwanninger, M., Pereira, H., Rodrigues, J., 2006b. Calibration of NIR to assess lignin composition (H/G ratio) in maritime pine wood using analytical pyrolysis as the reference method. *Holzforschung* 60, 29–31. <https://doi.org/10.1515/HF.2006.006>
- Anderson, I., Dobele, G., Andersons, B., Kurnosova, N., Kuka, E., Volperts, A., Grinins, J., 2019. A study of thermo-hydro-treated (THT) birch wood by chemical analysis and Py-GC/MS. *Holzforschung* 73, 653–661. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0169>
- Antal, M.J., Varhegyi, G., 1995. Cellulose Pyrolysis Kinetic: The Current State of Knowledge. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 703–717. <https://doi.org/10.1021/ie00042a001>
- Arias, M.E., Rodríguez, J., Pérez, M.I., Hernández, M., Polvillo, O., González-Pérez, J.A., González-Vil, F.J., 2010. Analysis of chemical changes in *Picea abies* wood decayed by different *Streptomyces* strains showing evidence for biopulping procedures. *Wood Sci. Technol.* 44, 179–188. <https://doi.org/10.1007/s00226-009-0282-1>
- Atalla, R.H., Ellis, J.D., Schroeder, L.R., 1984. Some Effects of Elevated Temperatures on the Structure of Cellulose and its Transformation. *J. Wood Chem. Technol.* 4, 465–482. <https://doi.org/10.1080/02773818408070662>
- Auber, M., 2009. Effet catalytique de certains inorganiques sur la sélectivité des réactions de pyrolyse rapide de biomasses et de leurs constituants.
- Balakshin, M., Capanema, E., Gracz, H., Chang, H. min, Jameel, H., 2011. Quantification of

- lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy. *Planta* 233, 1097–1110. <https://doi.org/10.1007/s00425-011-1359-2>
- Balakshin, M., Capanema, E.A., Zhu, X., Sulaeva, I., Potthast, A., Rosenau, T., Rojas, O.J., 2020. Spruce milled wood lignin: Linear, branched or cross-linked? *Green Chem.* 22, 3985–4001. <https://doi.org/10.1039/d0gc00926a>
- Barbosa, L.C.A., Maltha, C.R., Silva, V.L., Colodette, J.L., 2008. Determination of the siringyl/guaiacyl ratio in eucalyptus wood by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (PY-GC/MS). *Quim. Nova* 31, 2035–2041. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800023>
- Bardet, M., Gerbaud, G., Giffard, M., Doan, C., Hediger, S., Pape, L. Le, 2009. <sup>13</sup>C high-resolution solid-state NMR for structural elucidation of archaeological woods. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 55, 199–214. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2009.02.001>
- Barnett, J., Gril, J., Saranpää, P., 2017. *The Biology of Reaction Wood Introduction*, hal-014520. ed.
- Barta-Rajnai, E., Sebestyén, Z., Jakab, E., Patus, E., Bozi, J., Wang, L., Skreiberg, Ø., Grønli, M., Khalil, R., Czégény, Z., 2019. Pyrolysis of Untreated and Various Torrefied Stem Wood, Stump, and Bark of Norway Spruce. *Energy and Fuels* 33, 3210–3220. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04130>
- Bhuyian, T.R., Hirai, N., Sobue, N., 2000. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *J. Wood Sci.* 46, 431–436. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00765800>
- Bi, W., Li, H., Hui, D., Gaff, M., Lorenzo, R., Corbi, I., Corbi, O., Ashraf, M., 2021. Effects of chemical modification and nanotechnology on wood properties. *Nanotechnol. Rev.* 10, 978–1008. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0065>
- Bohlmann, J., Crock, J., Jetter, R., Croteau, R., 1998. Terpenoid-based defenses in conifers : cDNA cloning , characterization , and functional expression of wound-inducible (E) -- alpha-bisabolene synthase from grand fir ( *Abies grandis* ). *Proc. Natl. Acad. Sci.* 95, 6756–6761. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.12.6756>
- Bopenga, C.S.A., Dumarçay, S., Edou Engonga, P., Gérardin, P., 2020. Relationships between chemical composition and decay durability of *Coula edulis* Baill as an alternative wood species in Gabon. *Wood Sci. Technol.* 54, 329–348. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01158-5>
- Borah, J.S., Kim, D.S., 2016. Recent development in thermoplastic/wood composites and nanocomposites: A review. *Korean J. Chem. Eng.* 33, 3035–3049. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0183-6>
- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J.P., Welton, T., 2013. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem.* 15, 550–583. <https://doi.org/10.1039/c2gc36364j>
- Brennan, M., Fritsch, C., Cosgun, S., Dumarçay, S., Colin, F., Gérardin, P., 2020. Quantitative and qualitative composition of bark polyphenols changes longitudinally with bark maturity in *Abies alba* Mill. *Ann. For. Sci.* 77. <https://doi.org/10.1007/s13595-019-0916-x>
- Brennan, M., Hentges, D., Cosgun, S., Dumarçay, S., Colin, F., Gérardin, C., Gérardin, P., 2021. Intraspecific variability of quantity and chemical composition of ethanolic knotwood extracts along the stems of three industrially important softwood species: *Abies alba*, *Picea abies* and *Pseudotsuga menziesii*. *Holzforschung* 75, 168–179. <https://doi.org/10.1515/hf-2020-0108>
- Brennan, M., McLean, J.P., Klingberg, A., Altaner, C., Harris, P.J., 2014. Pyrolysis gas-chromatography mass-spectrometry (Py-GC/MS) to identify compression wood in *Pinus*

- radiata saplings. *Holzforschung* 68, 505–517. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0110>
- Brosse, N., El Hage, R., Chaouch, M., Pétrissans, M., Dumarçay, S., Gérardin, P., 2010. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 1721–1726. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.018>
- Brumano, G.C., Colodette, J.L., Fernandes, S.A., Barbosa, B.M., Borges Gomes, F.J., 2020. Investigation of eucalypt and pine wood acid-soluble lignin by Py-GC-MS. *Holzforschung* 74, 149–155. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0219>
- Buchwalter, S.L., 1985. Polymerization of Furfuryl Acetate in Acetonitrole. *J. Polym. Sci. A1.* 23, 2897–2911. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.170231202>
- Candelier, K., 2018. Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois . Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère.
- Candelier, K., Dumarçay, S., Pétrissans, A., Desharnais, L., Gérardin, P., 2013a. Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres : Nitrogen or vacuum. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 677–681. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.022>
- Candelier, K., Dumarçay, S., Pétrissans, A., Desharnais, L., Gérardin, P., Pétrissans, M., 2013b. Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: Nitrogen or vacuum. *Polym. Degrad. Stab.* 98, 677–681. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.022>
- Cao, L., Yu, I.K.M., Liu, Y., Ruan, X., Tsang, D.C.W., Hunt, A.J., 2018. Lignin valorization for the production of renewable chemicals : State-of-the- art review and future prospects. *Bioresour. Technol.* 269, 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J.M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., Aymonier, C., 2011. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy* 35, 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>
- Chen, Q.M., Hu, Z., Chang, H.M., Li, B., 2007. Micro analytical methods for determination of compression wood content in loblolly pine. *J. Wood Chem. Technol.* 27, 169–178. <https://doi.org/10.1080/02773810701700810>
- Chen, W.H., Kuo, P.C., 2011. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy* 36, 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>
- Chen, W.H., Wang, C.W., Kumar, G., Rousset, P., Hsieh, T.H., 2018. Effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood sawdust analyzed by Py-GC/MS. *Bioresour. Technol.* 259, 469–473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.033>
- Choi, J.W., Faix, O., 2011. NMR study on residual lignins isolated from chemical pulps of beech wood by enzymatic hydrolysis. *J. Ind. Eng. Chem.* 17, 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.004>
- Choi, J.W., Faix, O., Meier, D., 2001. Characterization of Residual lignins from chemical pulps of spruce (*Picea abies* L.) and beech (*Fagus sylvatica* L.) by analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Holzforschung* 55, 185–192. <https://doi.org/10.1515/HF.2001.031>
- Choura, M., Belgacem, N.M., Gandini, A., 1996. Acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Mechanisms of chromophore formation and cross-linking. *Macromolecules* 29, 3839–3850. <https://doi.org/10.1021/ma951522f>
- Chuang, I.-S., Maciel, G.E., Myers, G.E., 1984. <sup>13</sup>C NMR Study of curing in furfuryl alcohol resins. *Macromolecules* 17, 1087–1090. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ma00135a019>

- Collard, F., Blin, J., 2014. A review on pyrolysis of biomass constituents : Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose , hemicelluloses and lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38, 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Conley, R.T., Metil, I., 1963. An investigation of the structure of furfuryl alcohol polycondensates with infrared spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 37–52. <https://doi.org/10.1002/app.1963.070070104>
- Costa, R., Lourenço, A., Oliveira, V., Pereira, H., 2019. Chemical characterization of cork, phloem and wood from different *Quercus suber* provenances and trees. *Heliyon* 5, e02910. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02910>
- Curling, S., Clausen, C.A., Winandy, J.E., 2001. The effect of hemicellulose degradation on the mechanical properties of wood during brown rot decay, in: *International Research Group on Wood Preservation*.
- Davis, E.M., Croteau, R., 2000. Cyclization Enzymes in the Biosynthesis of Monoterpenes , Sesquiterpenes , and Diterpenes.
- Degroot, W.F., Pan, W.P., Rahman, M.D., Richards, G.N., 1988. First chemical events in pyrolysis of wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 13, 221–231. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(88\)80024-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(88)80024-X)
- Del Río, J.C., Gutiérrez, A., Martínez, M.J., Martínez, A.T., 2001. Py-GC/MS study of *Eucalyptus globulus* wood treated with different fungi. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58–59, 441–452. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00184-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00184-4)
- Del Río, J.C., Rencoret, J., Marques, G., Gutiérrez, A., Ibarra, D., Santos, J.I., Jiménez-Barbero, J., Zhang, L., Martínez, A.T., 2008. Highly acylated (acetylated and/or p-coumaroylated) native lignins from diverse herbaceous plants. *J. Agric. Food Chem.* 56, 9525–9534. <https://doi.org/10.1021/jf800806h>
- Del Río, J.C., Speranza, M., Gutiérrez, A., Martínez, M.J., Martínez, A.T., 2002. Lignin attack during eucalypt wood decay by selected basidiomycetes: A Py-GC/MS study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 64, 421–431. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00043-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00043-8)
- Doblin, M.S., Kurek, I., Jacob-wilk, D., Delmer, D.P., 2002. Cellulose Biosynthesis in Plants : from Genes to Rosettes. *Plant Cell Physiol.* 43, 1407–1420. <https://doi.org/DOI:10.1093/pcp/pcf164>
- Esteves, B.M., Pereira, H.M., 2009. Wood modification by heat treatment: a review. *BioResources* 4, 370–404.
- Fahmy, T.Y.A., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., Abou-Zeid, R.E., 2020. Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environ. Dev. Sustain.* 22, 17–32. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0200-5>
- Faix, Oskar, Bremer, J., Schmidt, O., Tatjana, S.J., 1991. Monitoring of chemical changes in white-rot degraded beech wood by pyrolysis-gas chromatography and Fourier-transform infrared spectroscopy. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 21, 147–162. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80022-Z](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80022-Z)
- Faix, O., Fortmann, I., Bremer, J., Meier, D., 1991. Thermal degradation products of wood - A collection of electron-impact (EI) mass spectra of polysaccharide derived products. *Holz als Roh- und Werkst.* 49, 299–304. <https://doi.org/10.1007/BF02663795>
- Faix, O., Meier, D., Fortmann, I., 1990. Thermal degradation products of wood - Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh- und Werkst.* 48, 281–285. <https://doi.org/10.1007/BF02626519>
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. Wood-chemistry, ultrastructure, reactions.
- Fu, X., Li, Q., Hu, C., 2019. Identification and structural characterization of oligomers formed from the pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 144, 104696.

- <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104696>
- Gandini, A., Belgacem, M.N., 1997. Furans in polymer chemistry. *Prog. Polym. Sci.* 22, 1203–1379. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00004-X)
- Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.S., Froidevaux, J., Hughes, M., Navi, P., 2012. Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. *Holzforschung* 66, 163–170. <https://doi.org/10.1515/HF.2011.148>
- Gauna, A., Larran, A.S., Feldman, S.R., Permingeat, H.R., Perotti, V.E., 2021. Secretome characterization of the lignocellulose-degrading fungi *Pycnoporus sanguineus* and *Ganoderma resinaceum* growing on *Panicum prionitis* biomass. *Mycologia* 113, 877–890. <https://doi.org/10.1080/00275514.2021.1922249>
- Genuit, W., Boon, J.J., Faix, O., 1987. Characterization of Beech Milled Wood Lignin by Pyrolysis-Gas Chromatography-Photoionization Mass Spectrometry. *Am. Chem. Soc.* 513, 508–513. <https://doi.org/10.1021/ac00130a029>
- Gérardin, P., 2017. New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood- a review. *Ann. For. Sci.* <https://doi.org/10.1007/s13595-015-0531-4>
- Ghalibaf, M., Lehto, J., Alén, R., 2019. Fast pyrolysis of hot-water-extracted and delignified Norway spruce (*Picea abies*) sawdust by Py-GC/MS. *Wood Sci. Technol.* 53, 87–100. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1064-4>
- Gomes, B., Ribeiro, M., Fontes, I., Jos, F., Carvalho, L., Gomes, S., 2021. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 156.
- Graça, J., 2015. Suberin : the biopolyester at the frontier of plants 3, 1–11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2015.00062>
- Grinins, J., Andersons, B., Biziks, V., Andersone, I., Dobeles, G., 2013. Analytical pyrolysis as an instrument to study the chemical transformations of hydrothermally modified wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.10.016>
- Guerra, A., Elissetche, J.P., Norambuena, M., Freer, J., Rodrı, J., 2008. Influence of Lignin Structural Features on Eucalyptus globulus Kraft Pulping. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 8542–8549.
- Guerra, A., Filpponen, I., Lucia, L.A., Argyropoulos, D.S., 2006. Comparative evaluation of three lignin isolation protocols for various wood species. *J. Agric. Food Chem.* <https://doi.org/10.1021/jf062433c>
- Hallac, B., Ragauskas, A., 2011. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 215–225. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Hatfield, R.D., Rancour, D.M., Marita, J.M., 2017. Grass cell walls: A story of cross-linking. *Front. Plant Sci.* 7. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.02056>
- Heigenmoser, A., Liebner, F., Windeisen, E., Richter, K., 2013. Investigation of thermally treated beech (*Fagus sylvatica*) and spruce (*Picea abies*) by means of multifunctional analytical pyrolysis-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 100, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.005>
- Henriksson, G., Lawoko, M., Martin, M.E.E., Gellerstedt, G., 2007. Lignin-carbohydrate network in wood and pulps: A determinant for reactivity. *Holzforschung* 61, 668–674. <https://doi.org/10.1515/HF.2007.097>
- Hernández, V., 2013. Radiata pine pH and buffering capacity: Effect of age and location in the stem. *Maderas Cienc. y Tecnol.* 15, 73–78. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2013005000007>
- Hilbers, T.J., Wang, Z., Pecha, B., Westerhof, R.J.M., Kersten, S.R.A., Pelaez-Samaniego, M.R., Garcia-Perez, M., 2015. Cellulose-Lignin interactions during slow and fast

- pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 114, 197–207.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.020>
- Hill, C., Altgen, M., Rautkari, L., 2021. Thermal modification of wood—a review: chemical changes and hygroscopicity. *J. Mater. Sci.* 56, 6581–6614.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05722-z>
- Hintsteiner, W.J., van Loo, M., Neophytou, C., Schueler, S., Hasenauer, H., 2018. The geographic origin of old Douglas-fir stands growing in Central Europe. *Eur. J. For. Res.* 137, 447–461. <https://doi.org/10.1007/s10342-018-1115-2>
- Hirayama, H., Akiyama, T., Kimura, S., Nawawi, D.S., Syafii, W., Yokoyama, T., Matsumoto, Y., 2019. Influence of the p -hydroxyphenyl / guaiacyl ratio on the biphenyl and  $\beta$  -5 contents in compression wood lignins 73, 923–935.
- Howell, C., Hastrup, S.C.A., Goodell, B., Jellison, J., 2009. Temporal changes in wood crystalline cellulose during degradation by brown rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 63, 414–419. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.11.009>
- Humphreys, J., Hemm, M., Chapple, C., 1999. New routes for lignin biosynthesis defined by biochemical characterization of recombinant ferulate 5-hydroxylase , a multifunctional cytochrome P450-dependent monooxygenase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 96, 10045–10050. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.18.10045>
- Irwin, W.J., Slack, J.A., 1978. Analytical pyrolysis in biomedical studies. *Analyst* 103.
- Iveta, Č., Michal, B., Kučerová, V., Jurczyková, T., 2021. Chemical and Morphological Composition of Norway Spruce Wood (*Picea abies*, L.) in the Dependence of Its Storage. *Polymers (Basel)*. 13, 1619.
- Jebrane, M., Se, G., 2008. A new process for the esterification of wood by reaction with vinyl esters 72, 657–663. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.10.001>
- Jia, L., Buendia-Kandia, F., Dumarcay, S., Poirot, H., Mauviel, G., Gérardin, P., Dufour, A., 2017. Fast Pyrolysis of Heartwood, Sapwood, and Bark: A Complementary Application of Online Photoionization Mass Spectrometry and Conventional Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Energy and Fuels* 31, 4078–4089.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00110>
- Jin, Z., Katsumata, K., Bach Tuyet Lam, T., Iiyama, K., 2006. Covalent Linkages between Cellulose and Lignin in Cell Walls of Coniferous and Nonconiferous Woods. *Biopolymers* 83, 103–110. <https://doi.org/10.1002/bip>
- Jonsson, E., 2016. Slow pyrolysis in Brista : An evaluation of heat and biochar production in Sweden.
- Karami, L., Schmidt, O., Fromm, J., Klinberg, A., Schmitt, U.W.E., 2013. Wood decay characterization of a naturallyinfected oak wood bridge using py-GC/MS. *Wood Res.* 58, 591–598.
- Katō, K., Komorita, H., 1968. Pyrolysis of cellulose. *Agric. Biol. Chem.* 32, 21–26.  
<https://doi.org/10.1080/00021369.1968.10859016>
- Kawamoto, H., 2017. Lignin pyrolysis reactions. *J. Wood Sci.* 63, 117–132.  
<https://doi.org/10.1007/s10086-016-1606-z>
- Kawamoto, H., 2016. Review of Reactions and Molecular Mechanisms in Cellulose Pyrolysis. *Curr. Org. Chem.* 20, 1–1.  
<https://doi.org/10.2174/2213337203666160525102910>
- Kawamoto, H., Saka, S., 2007. Role of side-chain hydroxyl groups in pyrolytic reaction of phenolic  $\beta$ -Ether type of lignin dimer. *J. Wood Chem. Technol.* 27, 113–120.  
<https://doi.org/10.1080/02773810701515119>
- Kazawadi, D., Ntalikwa, J., Kombe, G., 2021. A Review of Intermediate Pyrolysis as a Technology of Biomass Conversion for Coproduction of Biooil and Adsorption Biochar. *J. Renew. Energy* 2021, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2021/5533780>

- Kebbi-Benkeder, Z., Dumarçay, S., Touahri, N., Manso, R., Gérardin, P., Colin, F., 2016. Knotwood - A little known yet valuable source of extractable compounds. *Rev. For. Fr.* 68, 7–26. <https://doi.org/10.4267/2042/61591>
- Kersten, P., Cullen, D., 2007. Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* 44, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.fgb.2006.07.007>
- Kim, J.Y., Hwang, H., Park, J., Oh, S., Choi, J.W., 2014. Predicting structural change of lignin macromolecules before and after heat treatment using the pyrolysis-GC/MS technique. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.020>
- Kim, T., Jeong, J., Rahman, M., Zhu, E., Mahajan, D., 2014. Characterizations of furfuryl alcohol oligomer/polymerization catalyzed by homogeneous and heterogeneous acid catalysts. *Korean J. Chem. Eng.* 31, 2124–2129. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0322-x>
- Kleman-leyer, K., Agosin, E., Conner, A.H., Kent Kirk, T., 1992. Changes in Molecular Size Distribution of Cellulose during Attack by White Rot and Brown Rot Fungi. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1266–1270.
- Kučerová, V., Lagaňa, R., Hýrošová, T., 2019. Changes in chemical and optical properties of silver fir (*Abies alba* L.) wood due to thermal treatment. *J. Wood Sci.* 65. <https://doi.org/10.1186/s10086-019-1800-x>
- Kuroda, K., Ashitani, T., Fujita, K., Hattori, T., 2007. Thermal Behavior of -1 Subunits in Lignin : Pyrolysis of 1, 2-Diarylpropane-1, 3-diol-type Lignin Model Compounds 55, 2770–2778.
- Kuroda, K., Nakagawa-izumi, A., 2006. Analytical pyrolysis of lignin : Products stemming from b -5 substructures. *Org. Geochem.* 37, 665–673. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.01.012>
- L'Hostis, C., 2014. Furfurylation du bois.
- Lang, R., Kaliske, M., 2013. Description of inhomogeneities in wooden structures: Modelling of branches. *Wood Sci. Technol.* 47, 1051–1070. <https://doi.org/10.1007/s00226-013-0557-4>
- Lawoko, M., Henriksson, G., Gellerstedt, G., 2005. Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps. *Biomacromolecules* 6, 3467–3473. <https://doi.org/10.1021/bm058014q>
- Lédé, J., 2012. Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 17–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.019>
- Lekounougou, S.-T., 2008. Evaluation et Compréhension des Mécanismes fongiques impliqués dans la dégradation du bois.
- Li, J.Z., Furuno, T., Katoh, S., Uehara, T., 2000. Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. *J. Wood Sci.* 46, 215–221. <https://doi.org/10.1007/BF00776452>
- Li, S., Bashline, L., Lei, L., 2014. Cellulose Synthesis and its Regulation 1–21. <https://doi.org/10.1199/tab.0169>
- Liu, L., Ye, X.P., Womac, A.R., Sokhansanj, S., 2010. Variability of biomass chemical composition and rapid analysis using FT-NIR techniques. *Carbohydr. Polym.* 81, 820–829. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.058>
- Liu, Q., Luo, L., Zheng, L., 2018. Lignins: Biosynthesis and biological functions in plants. *Int. J. Mol. Sci.* 19. <https://doi.org/10.3390/ijms19020335>
- Lombardi, F., Cherubini, P., Tognetti, R., Coccozza, C., Lasserre, B., Marchetti, M., 2013. Investigating biochemical processes to assess deadwood decay of beech and silver fir in

- Mediterranean mountain forests. *Ann. For. Sci.* 70, 101–111.  
<https://doi.org/10.1007/s13595-012-0230-3>
- Loughran, E.D., Wewerka, E.M., Hammons, G.J., 1972. A mass spectrometric Study of substituted furfuryl compounds 57–65.
- Lourenço, A., Araújo, S., Gominho, J., Evtuguin, D., 2020. Cellulose structural changes during mild torrefaction of Eucalyptus wood. *Polymers (Basel)*. 12, 1–17.  
<https://doi.org/10.3390/polym12122831>
- Lourenço, A., Gominho, J., Marques, A.V., Pereira, H., 2013. Comparison of Py-GC/FID and wet chemistry analysis for lignin determination in wood and pulps from eucalyptus globulus. *BioResources* 8, 2967–2980. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2967-2980>
- Lourenço, A., Gominho, J., Pereira, H., 2018. Chemical Characterization of Lignocellulosic Materials by Analytical Pyrolysis, in: *Intechopen*. p. 22.  
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.80556>
- Lourenço, A., Neiva, D.M., Gominho, J., Marques, A.V., Pereira, H., 2015. Characterization of lignin in heartwood, sapwood and bark from *Tectona grandis* using Py–GC–MS/FID. *Wood Sci. Technol.* 49, 159–175. <https://doi.org/10.1007/s00226-014-0684-6>
- Lourenço, A., Pereira, H., 2016. Compositional Variability of Lignin in Biomass. *Intech i*, 13. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>
- Lourenço, A., Rencoret, J., Chemetova, C., Gominho, J., Gutiérrez, A., Del Río, J.C., Pereira, H., 2016. Lignin composition and structure differs between Xylem, Phloem and pith in *quercus suber* L. *Front. Plant Sci.* 7. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01612>
- Lu, X., Gu, X., Shi, Y., 2022. A review on lignin antioxidants: Their sources, isolations, antioxidant activities and various applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 210, 716–741. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.228>
- Lucejko, J.J., Mattonai, M., Zborowska, M., Tamburini, D., Cofta, G., Cantisani, E., Kudela, J., Cartwright, C., Colombini, M.P., Ribechini, E., Modugno, F., 2018. Deterioration effects of wet environments and brown rot fungus *Coniophora puteana* on pine wood in the archaeological site of Biskupin. *Microchem. J.* 138, 132–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.028>
- Lucejko, J.J., Tamburini, D., Modugno, F., Ribechini, E., 2021. Analytical Pyrolysis and Mass Spectrometry to Characterise Lignin in Archaeological Wood. *Appl. Sci.* 11. <https://doi.org/10.3390/app11010240>
- Lupoi, J.S., Singh, S., Parthasarathi, R., Simmons, B.A., Henry, R.J., 2015. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 49, 871–906.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.091>
- Ma, L., Wang, Q., Li, L., 2019. Delignified wood/capric acid-palmitic acid mixture stable-form phase change material for thermal storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 194, 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.026>
- Maguire, D. a, Kershaw, J. a, Hann, D.W., 1991. Predicting the effects of silvicultural regime on branch size and crown wood core in Douglas-Fir. *For. Sci.* 37, 1409–1428.
- Majoinen, J., Helaja, J., Hietala, S., 2008. Tosylation and acylation of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride Tosylation and acylation of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9197-5>
- Mantanis, G.I., 2017. Chemical Modification of Wood by Acetylation or Furfurylation: A Review of the Present Scaled-up Technologies. *BioResources* 12, 4478–4489.  
<https://doi.org/10.15376/BIORES.12.2.MANTANIS>
- Marathe, P.S., Westerhof, R.J.M., Kersten, S.R.A., 2020. Effect of Pressure and Hot Vapor Residence Time on the Fast Pyrolysis of Biomass: Experiments and Modeling. *Energy and Fuels* 34, 1773–1780. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03193>

- Martinez, A.T., Camaero, S., Gutierrez, A., Bocchini, P., Galletti, G.C., 2001. Studies on wheat lignin degradation by *Pleurotus* species using analytical pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58–59, 401–411.
- Martínez, Á.T., Rencoret, J., Marques, G., Gutiérrez, A., Ibarra, D., Jiménez-Barbero, J., del Río, J.C., 2008. Monolignol acylation and lignin structure in some nonwoody plants: A 2D NMR study. *Phytochemistry* 69, 2831–2843. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2008.09.005>
- Mitsui, K., Inagaki, T., Tsuchikawa, S., 2008. Monitoring of Hydroxyl Groups in Wood during Heat Treatment Using NIR Spectroscopy 286–288.
- Mittal, A., Katahira, R., Himmel, M.E., Johnson, D.K., 2011. Effects of alkaline or liquid-ammonia treatment on crystalline cellulose: Changes in crystalline structure and effects on enzymatic digestibility. *Biotechnol. Biofuels* 4, 1–16. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-41>
- Mohebbi, B., 2008. Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation. *J. Agric. Sci. Technol.* 10, 253–259.
- Mubarok, M., Militz, H., Dumarçay, S., Gérardin, P., 2020. Beech wood modification based on in situ esterification with sorbitol and citric acid. *Wood Sci. Technol.* 54, 479–502. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01172-7>
- Mukarakate, C., Mital, A., Cieselski, P., Budhi, S., Thompson, L., Iisa, K., Nimlos, M., Donohoe, B., 2016. Influence of Crystal Allomorph and Crystallinity on the Products and Behavior of Cellulose during Fast Pyrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 4662–4674. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00812>
- Nakamura, T., Kawamoto, H., Saka, S., 2008. Pyrolysis behavior of Japanese cedar wood lignin studied with various model dimers 81, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.11.002>
- Namyslo, J.C., Drafz, M.H.H., Kaufmann, D.E., 2021. Durable Modification of Wood by Benzoylation — Proof of Covalent Bonding by Solution State NMR and DOSY NMR Quick-Test. *Polymers (Basel)*. 13, 2164. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym13132164>
- Nanayakkara, B., Riddell, M., Harrington, J., 2016. Screening of juvenile *Pinus radiata* wood by means of Py-GC/MS for compression wood focussing on the ratios of p-hydroxyphenyl to guaiacyl units (H/G ratios). *Holzforschung* 70, 313–321. <https://doi.org/10.1515/hf-2015-0068>
- Niemenmaa, O., Uusi-Rauva, A., Hatakka, A., 2008. Demethoxylation of [O14CH3]-labelled lignin model compounds by the brown-rot fungi *Gloeophyllum trabeum* and *Poria (Postia) placenta*. *Biodegradation* 19, 555–565. <https://doi.org/10.1007/s10532-007-9161-3>
- Niemenmaa, O., Uusi-Rauva, A., Hatakka, A., 2006. Wood stimulates the demethoxylation of [O14CH3]-labeled lignin model compounds by the white-rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Phlebia radiata*. *Arch. Microbiol.* 185, 307–315. <https://doi.org/10.1007/s00203-006-0097-5>
- Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, H., 2002. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 9074–9082. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja0257319>
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., Langan, P., 2003. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\alpha$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Am. Chem. Soc.* 125, 14300–14306. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja037055w>
- Nordstierna, L., Lande, S., Westin, M., Karlsson, O., Furó, I., 2008. Towards novel wood-based materials: Chemical bonds between lignin-like model molecules and poly(furfuryl alcohol) studied by NMR. *Holzforschung* 62, 709–713.

- <https://doi.org/10.1515/HF.2008.110>
- Nunes, C.A., Lima, C.F., Barbosa, L.C.A., Colodette, J.L., Gouveia, A.F.G., Silvério, F.O., 2010. Determination of Eucalyptus spp lignin S/G ratio: A comparison between methods. *Bioresour. Technol.* 101, 4056–4061.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.012>
- Nuopponen, M.H., Birch, G.M., Sykes, R.J., Lee, S.J., Stewart, D., 2006. Estimation of wood density and chemical composition by means of diffuse reflectance mid-infrared fourier transform (DRIFT-MIR) spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 54, 34–40.  
<https://doi.org/10.1021/jf051066m>
- Ohra-Aho, T., Gomes, F.J.B., Colodette, J.L., Tamminen, T., 2013. S/G ratio and lignin structure among Eucalyptus hybrids determined by Py-GC/MS and nitrobenzene oxidation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 101, 166–171.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.015>
- Ona, T., Sonoda, T., Ito, K., Shibata, M., Kato, T., Ootake, Y., 1997. Non-destructive determination of wood constituents by fourier transform Raman spectroscopy. *J. Wood Chem. Technol.* 17, 399–417. <https://doi.org/10.1080/02773819708003141>
- Patwardhan, P.R., 2010. Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis. *Chem. Eng.*
- Patwardhan, P.R., Satrio, J.A., Brown, R.C., Shanks, B.H., 2010. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresour. Technol.* 101, 4646–4655.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.112>
- Patwardhan, P.R., Satrio, J.A., Brown, R.C., Shanks, B.H., 2009. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86, 323–330.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.08.007>
- Pelaez-samaniego, M.R., Yadama, V., Garcia-perez, M., Lowell, E., Mcdonald, A.G., 2014. Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 109, 222–233.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.008>
- Popescu, C.M., Dobeles, G., Rossinskaja, G., Dizhbite, T., Vasile, C., 2007. Degradation of lime wood painting supports. Evaluation of changes in the structure of aged lime wood by different physico-chemical methods. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 71–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.014>
- Prakash, G.K., Pandey, K.K., Ram, R.K.D., Mahadevan, K.M., 2006. Dimensional stability and photostability of octanoylated wood 60, 539–542.  
<https://doi.org/10.1515/HF.2006.089>
- Ralph, J., Lapierre, C., Boerjan, W., 2019. Lignin structure and its engineering. *Curr. Opin. Biotechnol.* <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>
- Roberts, S.C., 2007. Production and engineering of terpenoids in plant cell culture. *Nat. Chem. Biol.* 3, 387–395. <https://doi.org/10.1038/nchembio.2007.8>
- Rodrigues, J., Graça, J., Pereira, H., 2001. Influence of tree eccentric growth on syringyl/guaiacyl ratio in Eucalyptus globulus wood lignin assessed by analytical pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58–59, 481–489. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00121-2)
- Rodrigues, J., Meier, D., Faix, O., Pereira, H., 1999. Determination of tree to tree variation in syringyl/guaiacyl ratio of Eucalyptus globulus wood lignin by analytical pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 48, 121–128. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00134-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00134-X)
- Romagnoli, M., Vinciguerra, V., Silvestri, A., 2018. Heat Treatment Effect on Lignin and Carbohydrates in Corsican Pine Earlywood and Latewood Studied by PY–GC–MS Technique. *J. Wood Chem. Technol.* 38, 57–70.

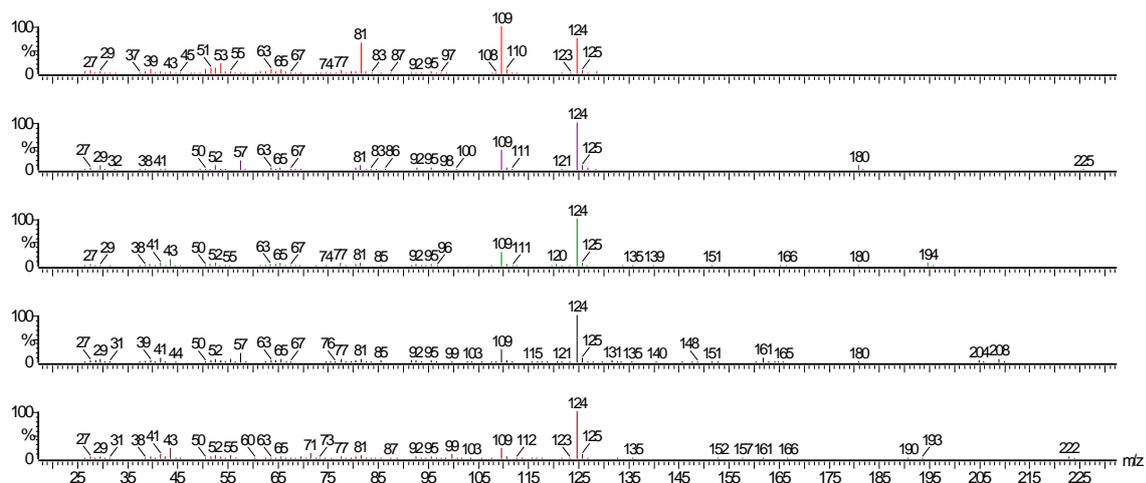
- <https://doi.org/10.1080/02773813.2017.1372479>
- Rowell, R., 2012. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition. <https://doi.org/10.1201/b12487>
- Rowell, R., Simonson, R., Hess, S., Plackett, D., Cronshaw, D., Dunningham, E., 1994. Acetyl Distribution in Acetylated Whole Wood and Reactivity of Isolated Wood Cell-Wall Components To Acetic Anhydride. *Wood Fiber Sci.* 26, 11–18.
- Rowell, R.M., 2021. Understanding wood surface chemistry and approaches to modification: A review. *Polymers (Basel)*. 13. <https://doi.org/10.3390/polym13152558>
- Rowell, R.M., 2005. Chemical modification of Wood. <https://doi.org/10.3139/9783446442504.022>
- Rowson Ali, M.D., Abdullah, U.H., Ashaari, Z., Hamid, N.H., Hua, L.S., 2021. Hydrothermal modification of wood: A review. *Polymers (Basel)*. 13, 1–18. <https://doi.org/10.3390/polym13162612>
- Salem, M.Z.M., Nasser, R.A., Zeidler, A., Elansary, H.O., 2015. Methylated Fatty Acids from Heartwood and Bark of *Pinus sylvestris*, *Abies alba*, *Picea abies*, and *Larix decidua*: Effect of Strong Acid Treatment. *BioResources* 10, 7715–7724.
- Schrödter, R., Baltes, W., 1991. Pyrolysis of various furan model compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 19, 131–137. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80039-B](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80039-B)
- Schwarzinger, C., List, M., 2010. Identification of marker compounds in pyrolysis-GC/MS of various acetylated wood types. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87, 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.11.001>
- Sejati, P.S., Imbert, A., Gérardin-Charbonnier, C., Dumarçay, S., Fredon, E., Masson, E., Nandika, D., Priadi, T., Gérardin, P., 2017. Tartaric acid catalyzed furfurylation of beech wood. *Wood Sci. Technol.* 51, 379–394. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0871-8>
- Shafizadeh, F., 1982. Introduction to pyrolysis of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 3, 283–305. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(82\)80017-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(82)80017-X)
- Sheldon, R.A., 2014. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: State of the art. *Green Chem.* 16, 950–963. <https://doi.org/10.1039/c3gc41935e>
- Shen, D., Xiao, R., Gu, S., Luo, K., 2011. The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: A review. *RSC Adv.* 1, 1641–1660. <https://doi.org/10.1039/c1ra00534k>
- Shen, D.K., Gu, S., 2009. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresour. Technol.* 100, 6496–6504. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>
- Shen, X., Guo, D., Jiang, P., Li, G., Yang, S., Chu, F., 2021. Reaction mechanisms of furfuryl alcohol polymer with wood cell wall components. *Holzforschung*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/hf-2020-0271>
- Spear, M.J., Curling, S.F., Dimitriou, A., Ormondroyd, G.A., 2021. Review of functional treatments for modified wood. *Coatings* 11. <https://doi.org/10.3390/coatings11030327>
- Sun, B., Chai, Y., Liu, J., Militz, H., 2019. Acetylation of plantation softwood without catalysts or solvents. *Wood Res.* 64, 799–810.
- Šušteršič, Ž., Mohareb, A., Chaouch, M., Pétrissans, M., Petrič, M., Gérardin, P., 2010. Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. *Polym. Degrad. Stab.* 95, 94–97. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.013>
- Sykes, R., Kodrzycki, B., Tuskan, G., Foutz, K., Davis, M., 2008. Within tree variability of lignin composition in *Populus*. *Wood Sci. Technol.* 42, 649–661. <https://doi.org/10.1007/s00226-008-0199-0>
- Szczepkowski, A., Nicewicz, D., Koczoń, P., 2007. The Relationship Between Tree Health and Chemical Composition Of Beech (*Fagus sylvatica* L.) and Oak (*Quercus robur* L.)

- Wood of Polish Provenances. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 6, 77–88.
- Tamburini, D., Łucejko, J.J., Zborowska, M., Modugno, F., Prądyński, W., Colombini, M.P., 2015. Archaeological wood degradation at the site of Biskupin (Poland): Wet chemical analysis and evaluation of specific Py-GC/MS profiles. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 115, 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.06.005>
- Tarasov, D., Leitch, M., Fatehi, P., 2018. Biotechnology for Biofuels Lignin – carbohydrate complexes : properties , applications , analyses , and methods of extraction : a review. *Biotechnol. Biofuels* 1–28. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1262-1>
- Tatjana, S.J., Perrin, D., 2009. *Chimie du bois*, Presses polytechniques et universitaires romanes.
- Taylor, N.G., 2008. Cellulose biosynthesis and deposition in higher plants. *New Phytol.* 178, 239–252. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02385.x>
- Teaca, C., Tanasa, F., 2020. Wood Surface Modification — Classic and Modern Approaches in Wood Chemical Treatment by esterification reactions. *Coatings* 10, 629.
- Timell, T.E., 1986. *Compression Wood in Gymnosperms*. Springer-Verlag, Berlin.
- Timell, T.E., 1972. Polysaccharides in ray cells of compression wood. *Holz als Roh- und Werkst.* 30, 267–273.
- Tinwala, F., Mohanty, P., Parmar, S., Patel, A., Pant, K.K., 2015. Bioresource Technology Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser : Product yields and its characterization. *Bioresour. Technol.* 188, 258–264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.006>
- Tobimatsu, Y., Schuetz, M., 2019. Lignin polymerization: how do plants manage the chemistry so well? *Curr. Opin. Biotechnol.* 56, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.001>
- Tondi, G., Cefarin, N., Sepperer, T., D’Amico, F., Berger, R.J.F., Musso, M., Birarda, G., Reyer, A., Schnabel, T., Vaccari, L., 2019. Understanding the polymerization of polyfurfuryl alcohol: Ring opening and diels-alder reactions. *Polymers (Basel)*. 11, 1–15. <https://doi.org/10.3390/polym11122126>
- Topaloglu, E., Erisir, E., 2018. Longitudinal variation in selected wood properties of oriental beech and caucasian fir. *Maderas Cienc. y Tecnol.* 20, 403–416. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2018005031101>
- Trouy, M., 2015. *Anatomie du bois*, Editions Q. ed.
- Üner, B., Köse, G., Yürümez, Y., Yalçın, Ö.Ü., Akgül, M., 2016. Wood Waste Turned Into Value Added Products: Thermal Plasticization by Benzylolation Process. *Drv. Ind.* 67, 315–322. <https://doi.org/10.5552/drind.2016.1534>
- Usino, D.O., Supriyanto, Ylitervo, P., Pettersson, A., Richards, T., 2020. Influence of temperature and time on initial pyrolysis of cellulose and xylan. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 147, 104782. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104782>
- Vaca-garcia, C., Thiebaud-roux, S., Borredon, M., Vaca-garcia, C., Thiebaud-roux, S., Borredon, M., Cellu-, G.G., 2019. Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride / N , N -dimethylacetamide medium To cite this version : HAL Id : hal-02073810. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0047-2>
- Vane, C.H., Drage, T.C., Snape, C.E., 2003. Biodegradation of oak (*Quercus alba*) wood during growth of the shiitake mushroom (*Lentinula edodes*): A molecular approach. *J. Agric. Food Chem.* 51, 947–956. <https://doi.org/10.1021/jf020932h>
- Wang, H.M., Ma, C.Y., Li, H.Y., Chen, T.Y., Wen, J.L., Cao, X.F., Wang, X.L., Yuan, T.Q., Sun, R.C., 2020. Structural Variations of Lignin Macromolecules from Early Growth Stages of Poplar Cell Walls. *ACS Sustain. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05845>
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z., 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A

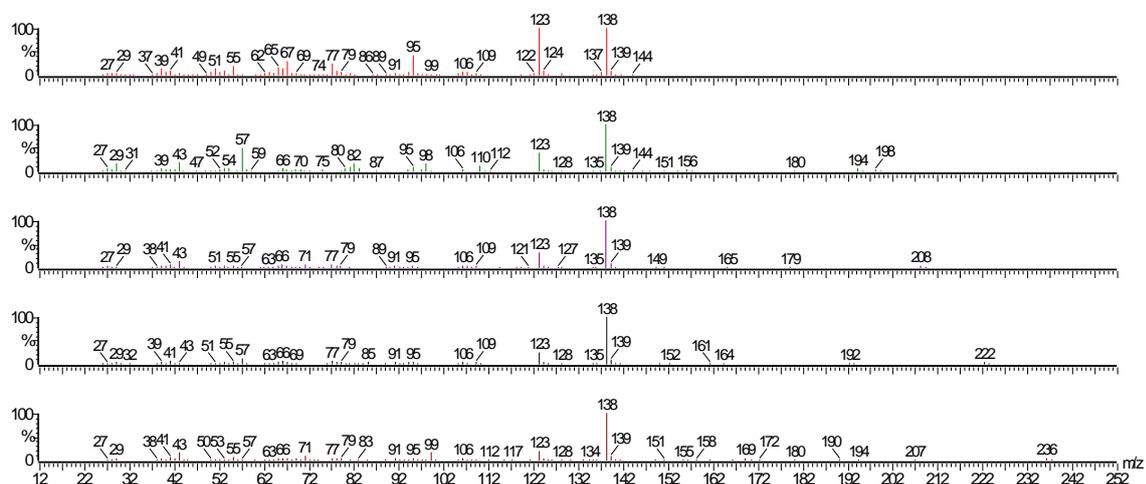
- state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 33–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Wang, S., Ru, B., Lin, H., Sun, W., 2015. Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods. *Fuel* 150, 243–251.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>
- Wang, X.Q., Tank, D.C., Sang, T., 2000. Phylogeny and divergence times in pinaceae: Evidence from three genomes. *Mol. Biol. Evol.* 17, 773–781.  
<https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.molbev.a026356>
- Wang, Z., McDonald, A.G., Westerhof, R.J.M., Kersten, S.R.A., Cuba-Torres, C.M., Ha, S., Pecha, B., Garcia-Perez, M., 2013. Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 100, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>
- Watanabe, T., Kawamoto, H., 2009. Radical chain reactions in pyrolytic cleavage of the ether linkages of lignin model dimers and a trimer. *Holzforchung* 63, 424–430. <https://doi.org/10.1515/HF.2009.076>
- Werner, K., Pommer, L., Broström, M., 2014. Thermal decomposition of hemicelluloses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 110, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.013>
- Wewerka, E.M., 1971. Study of the  $\gamma$ -alumina polymerization of furfuryl alcohol. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* 9, 2703–2715. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090923>
- Wikberg, H., Maunu, S.L., 2004. Characterisation of thermally modified hard- And softwoods by <sup>13</sup>C CP/MAS NMR. *Carbohydr. Polym.* 58, 461–466.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.008>
- Willför, B.S., Hemming, J., Reunanen, M., Eckerman, C., Holmbom, B., 2003. Lignans and Lipophilic Extractives in Norway Spruce Knots and Stemwood. *Holzforchung* 57, 27–36. <https://doi.org/10.1515/HF.2003.005>
- Woodward, J., Fincher, G., Stone, B., 1983. Water-soluble (1→3), (1→4)- $\beta$ -D-glucans from barley (*Hordeum vulgare*) endosperm. *Carbohydr. Polym.* 3, 207–225.  
[https://doi.org/10.1016/0144-8617\(88\)90013-6](https://doi.org/10.1016/0144-8617(88)90013-6)
- Wu, Z., Deng, X., Li, L., Xi, X., Tian, M., Yu, L., Zhang, B., 2021. Effects of Heat Treatment on Interfacial Properties of Pinus Massoniana Wood. *Coatings* 11, 543.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11050543>
- Xu, J., Zhang, Y., Shen, Y., Li, C., Wang, Y., Ma, Z., Sun, W., 2019. New perspective on wood thermal modification: Relevance between the evolution of chemical structure and physical-mechanical properties, and online analysis of release of VOCs. *Polymers (Basel)*. 11. <https://doi.org/10.3390/polym11071145>
- Yang, S., Shi, L., Zhou, Q., Qian, B., Girolamo, A. De, Zhang, L., 2022. Elucidating the synergistic interaction and reaction pathway between the individual lignocellulosic components during flash pyrolysis. *Chem. Eng. J.* 432, 134372.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134372>
- Yildiz, S., Gumuskaya, E., 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Build. Environ.* 42, 62–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.07.009>
- Yokoi, H., Nakase, T., Ishida, Y., Ohtani, H., Tsuge, S., Sonoda, T., Ona, T., 2001. Discriminative analysis of *Eucalyptus camaldulensis* grown from seeds of various origins based on lignin components measured by pyrolysis-gas chromatography. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 57, 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00137-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00137-6)
- Yona, A.M.C., Žigon, J., Matjaž, P., Petrič, M., 2021. Potentials of silicate-based formulations for wood protection and improvement of mechanical properties: A review, *Wood Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01290-w>

- Yoon, B., Kim, S., Wi, S.G., Lee, K.H., Singh, A.P., 2002. Cytochemical Localization of Hydrogen Peroxide Production during Wood Decay by Brown-Rot Fungi *Tyromyces palustris* and *Coniophora puteana*. *Holzforschung* 56, 7–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/HF.2002.002>
- Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., Millan, M., 2017. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel* 191, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>
- Zemany, P.D., 1952. Identification of complex organic materials by mass spectrometric analysis of their pyrolysis products. 5th Annu. summer Symp. - Ingredients Unkn. constitution 24, 1709–1713. <https://doi.org/10.1021/ac60071a006>
- Zhang, J., Choi, Y.S., Yoo, C.G., Kim, T.H., Brown, R.C., Shanks, B.H., 2015. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions during fast pyrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3, 293–301. <https://doi.org/10.1021/sc500664h>
- Zhao, J., Xiuwen, W., Hu, J., Liu, Q., Shen, D., Xiao, R., 2014. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. *Polym. Degrad. Stab.* 108, 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006>
- Zhou, X., Li, W., Mabon, R., Broadbelt, L.J., 2017. A critical review on hemicellulose pyrolysis. *Energy Technol.* 5, 52–79. <https://doi.org/10.1002/ente.201600327>
- Zhu, X., Bruijnaers, B., Lourençon, T. V., Balakshin, M., 2022. Structural Analysis of Lignin-Based Furan Resin. *Materials (Basel)*. 15. <https://doi.org/10.3390/ma15010350>
- Goldstein, I. (1955). The impregnation of wood to impart resistance to alkali and acid. *Forest Products Journal* 5, 265-267

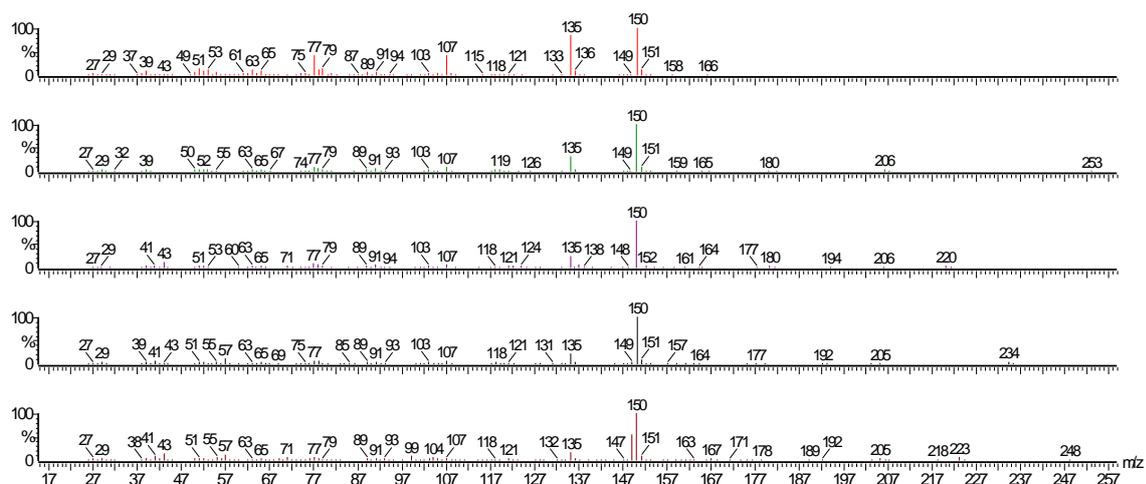
## 10. Annexes



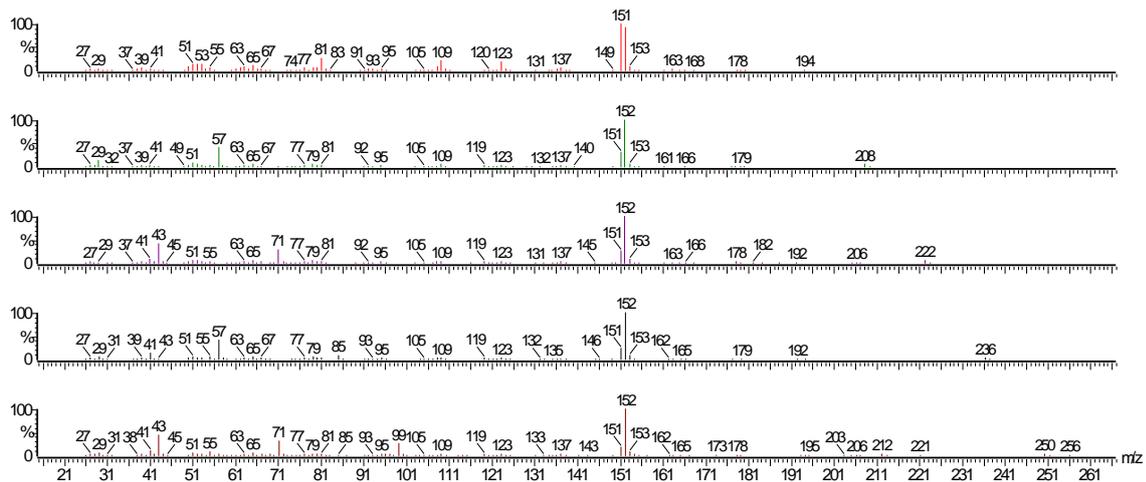
Annexe 1 : Guaiacol acylé



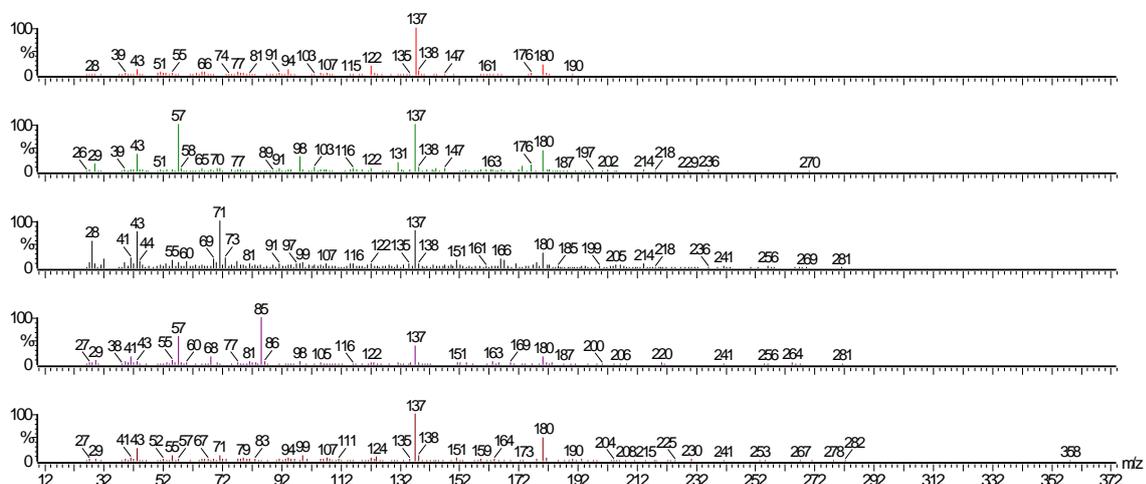
Annexe 2 : Créosol acylée



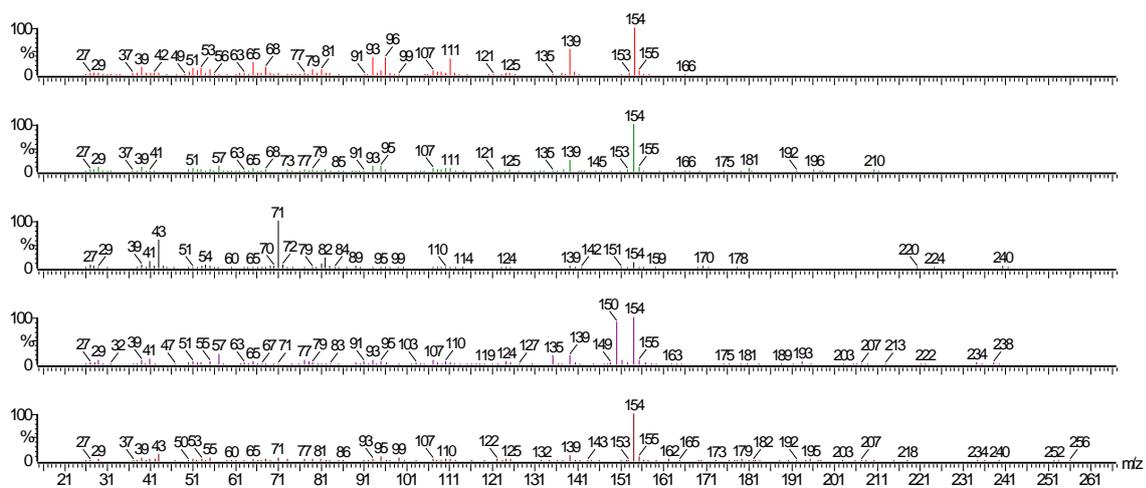
Annexe 3 : Vinylguaiacol acylé



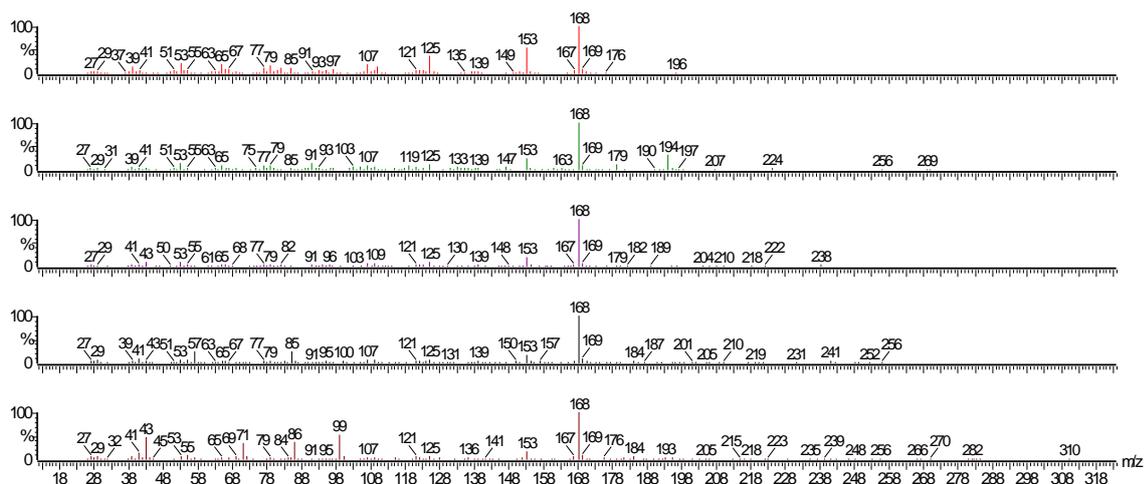
### Annexe 4 : Vanilline acylée



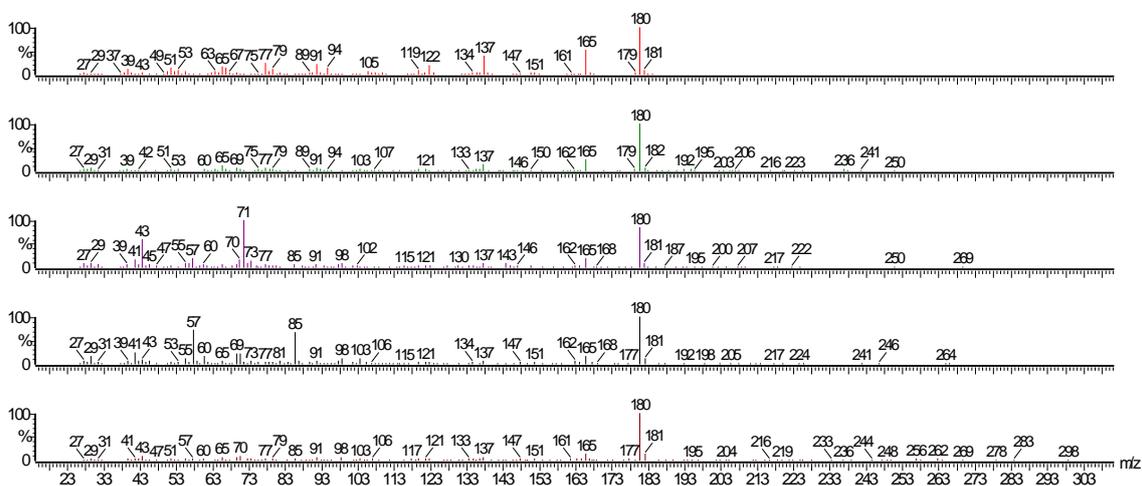
### Annexe 5 : Guaiacylacétone acylée



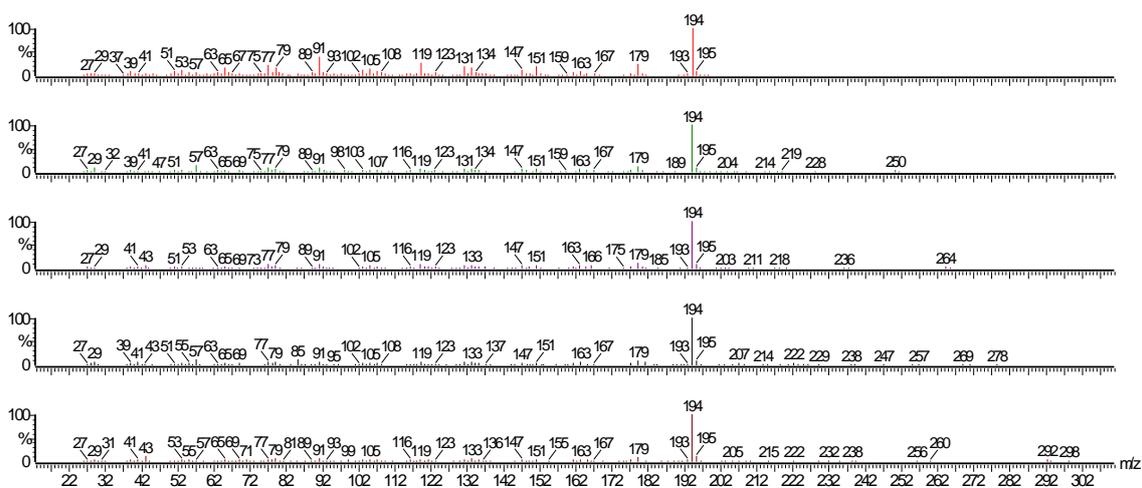
### Annexe 6 : Syringol Acylé



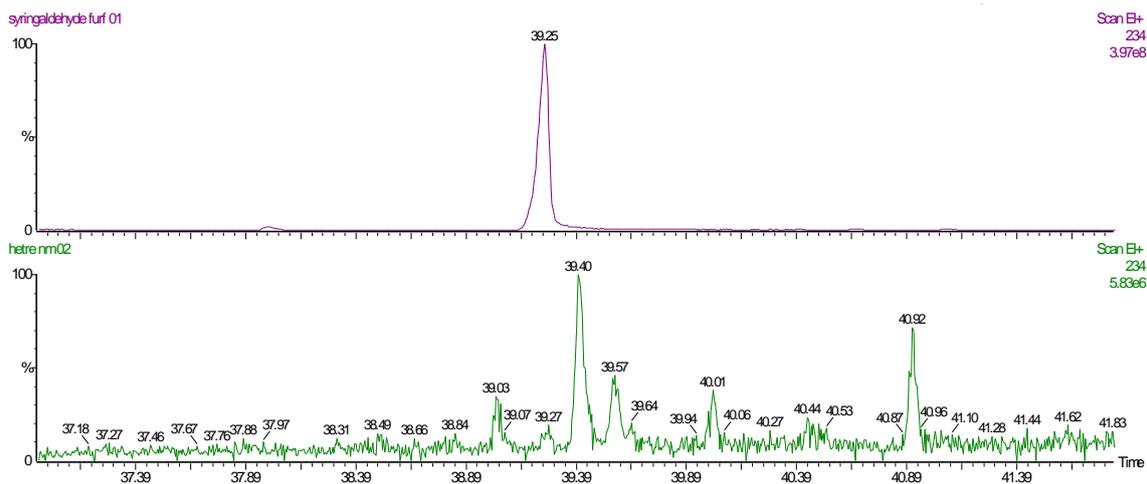
### Annexe 7 : Méthylsyringol



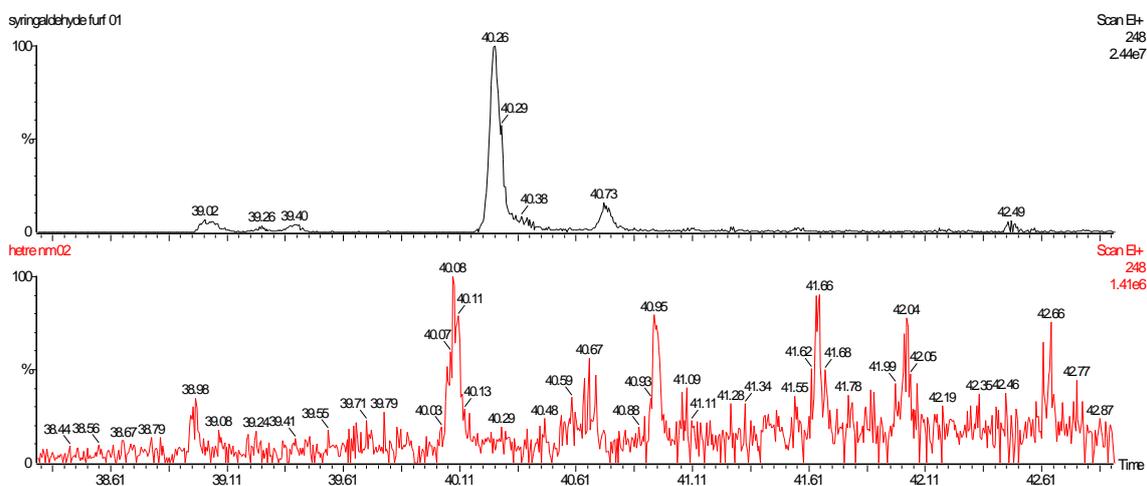
### Annexe 8 : Vinylysyringol



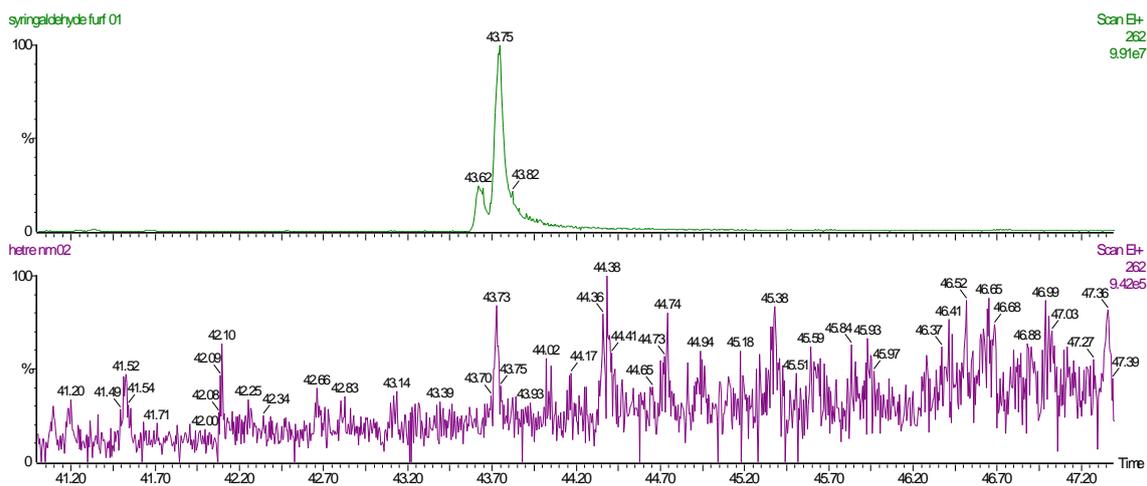
### Annexe 9 : trans-2-propenylsyringol



Annexe 10 : Composé 26, fragment 234



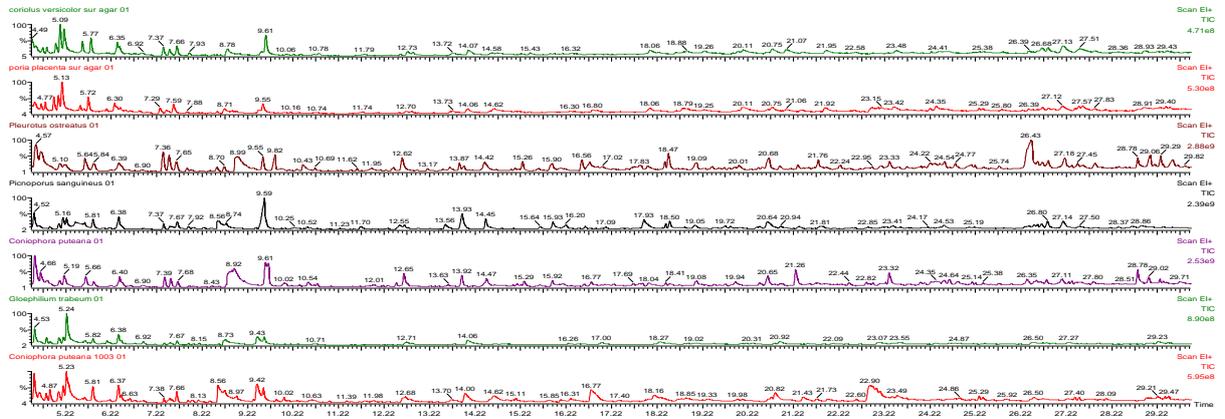
Annexe 11 : Composé 27, fragment 248



Annexe 12 : Composé 28, fragment 262

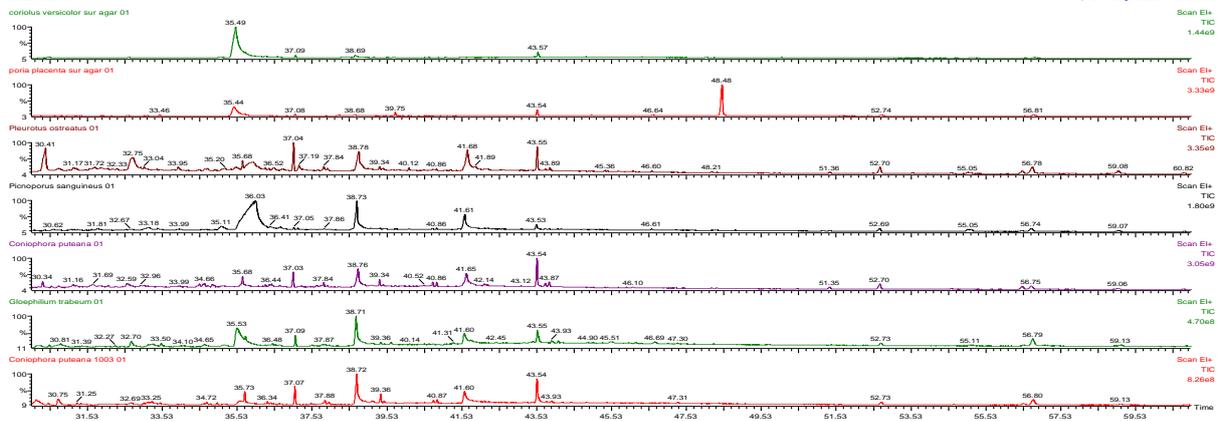
20220523 S50 5s

24-May-2022 + 12:51:55



20220523 S50 5s

24-May-2022 + 12:51:55



Annexe 13 : Chromatogrammes issus de la pyrolyse des différents champignons

## Résumé

La pyrolyse analytique est une méthode innovante qui permet l'analyse en chromatographie en phase gazeuse de polymères complexes en les réduisant en monomères volatils. La méthode ne nécessite que peu de matière, de l'ordre du mg, et s'effectue en quelques secondes.

Le bois est un matériau renouvelable abondant qui est valorisé sous de nombreuses formes notamment dans la construction, dans les panneaux de fibres et par les extractibles qu'il contient

De nombreuses techniques de modifications chimiques et thermochimiques permettent d'améliorer les propriétés du bois, notamment l'acétylation, la furfurylation, le traitement thermique. La pyrolyse se place comme technique nouvelle pour caractériser les bois traités pour comprendre les modifications chimiques qui ont été engendrées. Les méthodes classiques employées tel que la RMN, l'IRTF ne permettent pas d'obtenir une image complète du bois, plus spécifiquement sur des éléments tels que la régiosélectivité des modifications.

Le but de nos travaux est de répondre à des questions fondamentales sur la variabilité naturelle du bois ainsi que sur les modifications chimiques engendrées par différentes méthodes.

La polymérisation de l'alcool furfurylique dans le bois a pu être mise en évidence ainsi que la formation d'une liaison covalente avec la lignine. Le bois acylé avec différents anhydrides linéaires a révélé des nouvelles structures qui permettent d'identifier les sites réactionnels et d'estimer la réactivité des macromolécules. La méthode est capable de quantifier l'importance de la modification des différents biopolymères qui constituent le bois.

À l'aide d'analyses en composantes principales (ACP), les variations naturelles du bois en fonction de la hauteur, des tissus et entre différents spécimens de la même essence ont pu être caractérisés. La Py-GC/MS a aussi permis de montrer les différences structurales après traitement thermique et fongique pour révéler comment ces dégradations affectent le bois.

## Abstract

Analytical pyrolysis is an innovative method that allows gas chromatographic analysis of complex polymers by reducing them to volatile monomers. The method requires only a few milligrams of material and is performed in a few seconds.

Wood is an abundant renewable material that is used in many forms, notably in construction, in fiberboard and in using the extractives it contains.

Numerous chemical and thermochemical modification techniques are used to improve the properties of wood, including acetylation, furfurylation and heat treatment. Pyrolysis is a new technique to characterize treated wood to understand the chemical modifications that have been generated. The classical methods used such as NMR, or FTIR do not allow for a complete picture of the wood, more specifically on elements such as the regioselectivity of the modifications.

The aim of our work is to answer fundamental questions about the natural variability of wood as well as the chemical modifications generated by different methods.

The polymerization of furfuryl alcohol in wood could be demonstrated as well as the formation of a covalent bond with lignin. The wood acylated with different linear anhydrides revealed new structures that allow to identify the reaction sites and to estimate the reactivity of macromolecules. The method is capable of quantifying the extent of modification of the different biopolymers that constitute the wood.

Using principal component analyses (PCA), the natural variations of wood as a function of height, tissue and between different specimens of the same species could be characterized. Py-

GC/MS was also used to show structural differences after heat and fungal treatment to reveal how these degradations affect the wood.

### Résumé publique

La pyrolyse analytique est une méthode innovante qui permet l'analyse en chromatographie en phase gazeuse de polymères complexes en les réduisant en monomères volatils. La méthode ne nécessite que peu de matière, de l'ordre du mg, et s'effectue en quelques secondes

Le bois est un matériau renouvelable abondant qui est valorisé sous de nombreuses formes notamment dans la construction, dans les panneaux de fibres et par les extractibles qu'il contient

De nombreuses techniques de modifications chimiques et thermochimiques permettent d'améliorer les propriétés du bois, notamment l'acétylation, la furfurylation, le traitement thermique. La pyrolyse se place comme technique nouvelle pour caractériser les bois traités pour comprendre les modifications chimiques qui ont été engendrées.

Le but de nos travaux est de répondre à des questions fondamentales sur la variabilité naturelle du bois ainsi que sur les modifications chimiques engendrées par différentes méthodes.

Le bois furfurylé, acylé, traité thermiquement ainsi que dégradé par différents champignons a été étudié par Py-GC/MS.

### Public abstract

Analytical pyrolysis is an innovative method that allows gas chromatographic analysis of complex polymers by reducing them to volatile monomers. The method requires only a few milligrams of material and is performed in a few seconds.

Wood is an abundant renewable material that is used in many forms, notably in construction, in fiberboard and in the extractives it contains

Numerous chemical and thermochemical modification techniques are used to improve the properties of wood, including acetylation, furfurylation and heat treatment. Pyrolysis is a new technique to characterize treated wood to understand the chemical changes that have been generated.

The aim of our work is to answer fundamental questions about the natural variability of wood as well as the chemical modifications generated by different methods.

Furfurylated, acylated, thermally treated wood as well as wood degraded by different fungi has been studied by Py-GC/MS.