

Apport de la spectrométrie de masse à très haute résolution pour la caractérisation des huiles de pyrolyse et autres sources d'énergie.

Charlotte Mase

▶ **To cite this version:**

Charlotte Mase. Apport de la spectrométrie de masse à très haute résolution pour la caractérisation des huiles de pyrolyse et autres sources d'énergie.. Chimie analytique. Normandie Université, 2024. Français. ⟨NNT : 2024NORMR017⟩. ⟨tel-05042728⟩

HAL Id: tel-05042728

https://theses.hal.science/tel-05042728v1

Submitted on 22 Apr 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Normandie Université

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université de Rouen Normandie**

Apport de la spectrométrie de masse à très haute résolution pour la caractérisation des huiles de pyrolyse et autres sources d'énergie.

Présentée et soutenue par

CHARLOTTE MASE

Thèse soutenue le 08/02/2024

devant le jury composé de :

M. CARLOS AFONSO	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. PASCAL CARDINAEL	Professeur des Universités - Université de Rouen Normandie	Président du jury
M. PIERRE GIUSTI	Directeur de Recherche - TOTAL S.A. Pau	Co-directeur de thèse
MME MARIE HUBERT-ROUX	INGENIEUR DE RECHERCHE (RECHERCHE CNRS) - Université de Rouen Normandie	Membre du jury
MME CAROLINE TOKARSKI	Professeur des Universités - Universite de Bordeaux	Membre du jury
MME NADEGE CHARON	INGENIEUR DE RECHERCHE (RECHERCHE CNRS) - IFPEN	Rapporteur du jury
M. PASCAL GERBAUX	Professeur des Universités - Université de Mons-Hainaut (BEL)	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **CARLOS AFONSO** (CHIMIE ORGANIQUE, BIOORGANIQUE, REACTIVITE, ANALYSE) et **PIERRE GIUSTI** (TOTAL S.A. Pau)

ED 508 NC Normande de Chimie

Laboratoire Cobra Chimie organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Apport de la spectrométrie de masse à très haute résolution pour la caractérisation des huiles de pyrolyse et autres sources d'énergie.

Présentée et soutenue par
Charlotte MASE

Thèse soutenue le jeudi 08 février 2024 devant le jury composé de		
M. Pascal GERBAUX	Professeur des Universités, Université de Mons	Rapporteur
Mme Nadège CHARON	Ingénieure de recherche, IFPEN	Rapporteur
Mme Caroline TOKARSKI	Professeure des Universités, Université de Bordeaux	Examinatrice
M. Pascal CARDINAEL	Professeur des universités, Université de Rouen-Normandie	Examinateur
M. Carlos AFONSO	Professeur des Universités, Université de Rouen-Normandie	Directeur de thèse
M. Pierre GIUSTI	Chef de service, TotalEnergies OneTech Directeur de recherche, CNRS	Co-directeur de thèse
Mme Marie HUBERT-ROUX	Ingénieure de recherche, Université de Rouen-Normandie	Co-encadrante

Thèse dirigée par le Pr. Carlos AFONSO, laboratoire COBRA et co-dirigée par le Dr. Pierre GIUSTI, TotalEnergies OneTech

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED 508 NC Normande de Chimie

Laboratoire Cobra

Résumé

La transition énergétique consiste à favoriser les énergies renouvelables comme celles issues de la biomasse. Par ailleurs, la gestion de la fin de vie des plastiques est une autre préoccupation majeure. Différentes méthodes existent aujourd'hui pour transformer la biomasse ou les déchets plastiques. Parmi elles, la pyrolyse, reposant sur la dégradation thermique en l'absence d'oxygène, est une méthode de choix permettant la transformation des matières solides en liquide, pouvant être utilisé comme biocarburants ou comme matière première pour la fabrication de nouveaux plastiques. Cependant, que ce soit à partir du plastique ou de la biomasse, les huiles produites par pyrolyse sont des mélanges organiques très complexes. Ils contiennent de nombreux hétéroéléments et métaux qui compliquent leur caractérisation. Le besoin de connaitre leur composition moléculaire est, pourtant, nécessaire, afin d'adapter les processus de transformation et/ou les traitements ultérieurs que devront subir ces nouvelles charges. La caractérisation à l'échelle moléculaire de mélanges organiques complexes nécessite l'utilisation de spectromètres de masse à ultra-haute résolution tels que le spectromètre de masse à transformée de Fourier par résonance cyclotronique des ions (FTICR). Cet appareil possède les meilleures performances en termes de résolution, gamme dynamique et précision de mesure. Il permet l'attribution sans ambiguïté de formules moléculaires uniques à l'ensemble des composés de l'échantillon. Dans cette optique, ce travail de thèse est basé sur le développement d'outils analytiques utilisant la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation d'huiles de pyrolyse et de nouvelles sources d'énergie. Les techniques analytiques, anciennement mises en place pour les ressources fossiles, ont été adaptées pour appréhender ces nouvelles problématiques. Cela a nécessité l'évaluation de la sélectivité des différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique (ESI, APPI et APCI) et la source à désorption et ionisation laser (LDI), et la mise en place de couplage en ligne avec la chromatographie permettant la séparation en familles moléculaires et l'obtention d'informations supplémentaires. Les représentations graphiques telles que les diagrammes du nombre d'insaturation (DBE) en fonction du nombre d'atomes de carbone et les diagrammes de van Krevelen ont été utilisées afin de mettre en avant les informations d'intérêt obtenues sur la composition moléculaire des huiles. L'ensemble de ce travail de thèse a permis d'augmenter la connaissance moléculaire de ces nouvelles charges, assurant ainsi l'évaluation et l'adaptation des procédés de valorisation.

Mots clés : spectrométrie de masse, FTICR, sources d'ionisation, biomasse, recyclage du plastique, pyrolyse, mélanges organiques complexes, énergie, décarbonation.

Abstract

The energy transition includes the promotion of renewable energies such as those derived from biomass. Another important issue is the end-of-life of plastics management. Several methods are now available to convert biomass or plastic waste. Among them, pyrolysis, based on thermal degradation in the absence of oxygen, is the method of choice for converting solids into liquids that can be used as biofuels or as feedstocks to produce new plastics. However, the oils produced by pyrolysis, whether from plastics or biomass, are highly complex organic mixtures. They contain many heteroelements and metals, which make them difficult to characterize. However, the knowledge of their molecular composition is required to adapt the pyrolysis processes and/or subsequent treatments that these new feedstocks will have to undergo. Molecular-scale characterization of complex organic mixtures requires the use of ultra-high resolution mass spectrometers such as the Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR) mass spectrometers. This instrument offers the best performance in terms of resolution, dynamic range, and mass accuracy. It allows unique molecular formulas to be unambiguously assigned to all compounds in the sample. This work is, therefore, based on the development of analytical tools using FTICR mass spectrometry for the characterization of pyrolysis oils and new energy sources. To address these new issues, analytical techniques previously used for fossil fuels have been adapted. The selectivity of the different atmospheric pressure ionization sources (ESI, APPI, and APCI) and the laser desorption and ionization (LDI) source were evaluated and online coupling with chromatography was established to separate into molecular families and provide additional information. Graphical representations such as double bond equivalent (DBE) versus carbon number and van Krevelen plots were used to highlight interesting information obtained about the molecular composition of the oils. This work has increased our molecular knowledge of these new feedstocks, enabling us to evaluate and adapt recovery processes.

Keywords: mass spectrometry, FTICR, ionization sources, biomass, plastic recycling, pyrolysis, complex organic mixtures, energy, decarbonization.

« Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est la beauté et la noblesse de la science : un désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles. » Marie Curie

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire COBRA sous la direction du professeur Carlos AFONSO et au sein du département analyse du TRTG sous la codirection du docteur Pierre Giusti. Cette thèse s'est effectuée dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche CIFRE, accordée par l'école doctorale normande de chimie (EDNC 508). Merci à Philippe MACON, Carole DUPUIS et Arnaud ALBOUY de m'avoir permis de réaliser cette thèse dans le département Analyse du TRTG et à Hassan OULYADI pour son accueil dans l'équipe analyse et modélisation du laboratoire COBRA.

Pour commencer, je souhaite remercier Pascal GERBAUX, professeur à l'université de Mons et Nadège CHARON, ingénieure de recherche à l'IFPEN, d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse en tant que rapporteurs. Je souhaite également remercier Caroline TOKARSKI, professeure à l'université de Bordeaux et Pascal CARDINAEL, professeur à l'université de Rouen, d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse en tant qu'examinateurs.

Je voudrai remercier toutes les personnes présentes à mes côtés durant ces trois années, ces travaux de thèse n'auraient pu aboutir sans eux.

Dans un premier temps, je tiens à adresser mes sincères remerciements et à exprimer toute ma gratitude à Carlos AFONSO et Pierre GIUSTI, mes deux directeurs de thèse. Merci pour votre grande disponibilité durant ces trois années pendant lesquelles vous m'avez transmis vos connaissances scientifiques et techniques, mais surtout votre passion. Merci pour tous vos précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce projet de thèse. Merci de la confiance que vous avez pu me témoigner et merci d'avoir toujours cru en moi et mes capacités. J'ai énormément appris grâce à vous.

Un énorme merci à Marie HUBERT-ROUX, qui m'a encadré pendant ces trois années de thèse. Merci d'avoir été à mes côtés, merci de tout le temps que tu m'as accordé pour me former sur les instruments et pour corriger ce manuscrit. Merci surtout pour ta bienveillance et pour tous les précieux conseils que tu m'as donné que ce soit sur le plan professionnel ou personnel.

Un chaleureux merci à l'ancienne équipe de spectrométrie de masse et nouvelle équipe de chromatographie liquide et spectrométrie de masse du TRTG, Benoit PAUPY, Sabrina MARCEAU, Carole GARNIER et Laurence LEVACHER qui m'ont accueilli les bras ouverts et qui ont toujours été là pour m'aider. Merci Caroline MANGOTE pour ton accueil, ton oreille attentive et tes conseils durant cette thèse. Cela a toujours été bénéfique.

Mes remerciements chaleureux vont également à l'équipe de spectrométrie de masse du laboratoire COBRA. Merci Corinne LOUTELIER-BOURHIS pour ton dynamisme et ta joie de vivre, tu es un petit rayon de soleil au laboratoire. Merci Isabelle SCHMITZ pour ta bienveillance et de t'être occupé de nous face à tous les dangers du laboratoire. Merci Hélène LAVANANT, notre maman des USA, pour tous ces moments sympas et particulièrement à l'ASMS 2023 à Houston. Merci Mathilde LAUZENT pour ton extrême gentillesse, tu resteras dans l'équipe des jeunes dans nos cœurs c'est promis. Merci Mélanie MIGNOT pour ta gentillesse et ton grand sourire à toute épreuve. Merci Albert MARCUAL pour ta disponibilité et ton aide précieuse sur le JEOL. Merci à Laeticia BAILLY et Emilie PETIT pour votre bonne humeur et votre aide avec les instruments capricieux.

Un très grand merci à l'équipe administrative du laboratoire COBRA : Gérald BELLANGER, Stella HY, Guillaume CARPENTIER, Muriel BEUVRIER et Haifa MILED. Merci de votre disponibilité et votre patience face à tous ces papiers administratifs, ces ordres de mission et les soucis liés.

Merci aux membres de l'équipe analyse du TRTG. C'était toujours un plaisir de venir passer des journées avec vous, merci pour votre accueil, votre gentillesse et votre bienveillance. On se souviendra de tous les bons moments lors des pauses café, sorties, soirées et journées de département. Je pense particulièrement à, Lucille FLAMANT, Marco PIPARO, Ludwig HINAULT, Elodie BLONDEL, Christelle KLEIN, Julie THIBAULT, Didrik HAUDEBOURG Sandra MARIETTE, Anne-Sophie MARSAULT, Valérie SAILLET, Magdoum FAROUQUE, Sophie NOBLESSE, Jérome OLIVIER, et Jamoowantee BALLAH. Merci également aux membres de passage de l'équipe Francesco MILAZZO et Eliane LAZZARI.

Merci également aux équipes analyse du TOTB et du CRES et en particulier à Gaëtan BURNENS, Olivier SERVE et Julien CREPIER pour les bons moments passés en congrès.

Merci à l'équipe Hackathon, Stéphane GREGOIRE, Christine LACOUX, Adbullah AL-AQUAR, Mathieu PERRIN, Tim Jansen, Eva ASTIE et Pierre BURGUN. Merci de m'avoir intégré dans votre équipe et de m'avoir montré que c'était possible de travailler pendant 36 heures sans dormir. Je ne recommencerai plus.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire commun iC2MC. Merci pour tous ces fructueux échanges et bons moments passés en congrès.

Je tiens à remercier l'équipe de Pau et notamment Brice BOUYSSIERE pour sa gentillesse, Carlos CELIS pour son aide avec la programmation (python a encore pleins de secrets pour moi), Wladimir RUIZ avec qui j'ai eu le grand plaisir de collaborer et Germain VALLVERDU avec qui j'ai eu la joie de partager le baptême des Etats-Unis, merci pour ta gentillesse, ton écoute, ton aide et les très bons moments partagés en randonnées ou à la plage.

Thanks to the Rostock's team and especially Christopher RUGER, Silvia VESGA MARTINEZ, Lukas FRIEDERICI, and ANIKA NEUMANN. It has been a real pleasure working with you and sharing good times at conferences. Thank you for your help and invaluable advice.

I would like to thank the MagLab team and especially Martha CHACON and Joseph FRYE-JONES for their kindness and support during the week we spent together in Tallahassee. A big thank you to Ryan RODGERS and his family for their warm welcome and for discovering your region. Thanks to your daughter, I didn't drown in the Gulf of Mexico.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes rencontrées lors des rencontres du club jeune ou des congrès avec qui on a passé de supers moments.

Je tiens évidemment à remercier l'équipe de choc des collègues doctorants, post-doctorants et stagiaires du laboratoire COBRA. Mes premiers remerciements iront aux duos de poussins. Merci Johann LE MAITRE, ou tonton Johann, mon prédécesseur, pour tes précieux conseils et les supers bières partagées en congrès (d'après Oscar, j'ai su être ta digne héritière). Merci Julien MAILLARD, ou bébou 2 (désolée c'est maxime le premier) pour ton humour de beauf et les supers moments partagés ensemble au laboratoire, au cours de soirées ou en congrès. Merci à mes fidèles voisins de bureau Oscar LACROIX et Nathaniel TERRA, merci pour votre (bonne et/ou mauvaise) humeur quotidienne. Vous avez rendu ces trois années beaucoup plus agréables. Merci Jason DEVAUX pour ta confiance et ton écoute et surtout pour ton éternelle bonne foi aux jeux. Merci aux piliers du laboratoire, Clément CASTILLA, Estelle DESCHAMPS et Olivier PERRUCHON (ou la perruche) pour vos précieux conseils et aides pendant ces trois années. Merci surtout pour les bonnes rigolades et les bons moments passés ensemble lors des soirées bar. Merci Valentina d'avoir ramené un peu de soleil au laboratoire. Merci Delphine VERGOZ pour ta gentillesse et ta douceur. Hâte d'aller refaire du cheval avec toi. Merci Anaïs GEORGE, ma coencadrante de flash discussion, pour nos discussions qui nous ont rassurés et aidés à combattre ces trois années. Merci Rémi MOULIAN de nous avoir obligé à faire 9 heures de voiture, tout ça pour boire du Ricard. Merci surtout pour ta gentillesse et ton aide. Merci à l'équipe RMN et modélisation, Aurélien VIRET, Matthieu HEDOUIN, Gautier BOURBON, Sébastien MENANT et Hend BESROURD pour les bons moments passés ensemble et les discussions partagées toujours si profondes. Merci également aux nombreux stagiaires, qui ont partagés bien plus qu'un bureau, je pense à Jason DEVAUX (encore toi), Benjamin CAUX, Anaïs DEMAYE, Estelle AVERTY, Simon MARCUZ, Solweig CHARTIER et Sarah SAHIRI. Merci à Marie van AGTHOVEN et SALOME SAUVAGE, les nouvelles du laboratoire, bon courage pour vos post-doctorats. Merci à vous les enfants du laboratoire Guillaume LIMOUSIN, Théo SOMBRET et Egon KHERCHICHE, les nouveaux soleils du laboratoire. Je vous souhaite que des bonnes choses pour ces trois années qui vous attendent, bon courage.

Enfin, un énorme merci à mon bébou Maxime SUEUR pour tous ces moments inoubliables à travers le monde. Merci surtout pour ton humour de qualité. Ces trois années de thèse n'auraient pas été les mêmes sans toi. Bon courage pour la fin et à bientôt pour de nouvelles aventures.

Je tiens à remercier spécialement mes amis de toujours Ambre LAVAL, Elisabeth LEHMANN, Manon AUVRAY, Camille BEURIOT, Maxence CUVILLIER, Nicolas MAROUSE et aux pièces rapportées Samuel PIERRE, Kevin BENARD et Valentin LEGENDRE. Merci d'avoir été là depuis le début et de m'avoir toujours soutenu dans mes choix. Je sais qu'on pourra toujours compter les uns sur les autres. Je vous aime.

Je ne saurai oublier ma famille pour son soutien sans faille depuis le début. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir permis d'arriver jusque-là, j'espère vous rendre fier encore aujourd'hui. Gros merci à mon tonton Laulau pour la relecture de mon manuscrit, même si tu n'y comprenais rien !

Merci à ma belle-famille de m'avoir si bien accueilli. Merci pour tout l'amour et le soutien que vous m'avez donné. On se revoit très vite.

Enfin, mes remerciements ne sauraient se terminer sans te dire merci à toi, mon amour. Merci pour ton soutien quotidien sans faille, ta bonne humeur (sauf le matin) et ton enthousiasme réel et sincère pour mon travail et pour la vie en général. Hâte de continuer cette belle aventure à tes côtés. Je t'aime.

Table des matières

Résumé 1

Abstract 3

Remerciements 7

Nomenclature 17

Liste des Figures 25

Liste des Tableaux 29

Introduction générale 31

Chapitre I. Présentation générale de la pyrolyse et des différentes charges 37

1. Généralités sur la pyrolyse 39
2. La biomasse, source prometteuse d'énergie renouvelable 43
3. L'économie circulaire à travers le recyclage du plastique 65
4. Références 87

Chapitre II. Fondamentaux des techniques employées 97

1. La spectrométrie de masse 99
2. Couplages avec la chromatographie 135
3. Traitement et visualisation graphique des données 141

Chapitre III. Caractérisation d'huiles de pyrolyse plastique à l'échelle moléculaire 159

1. Introduction 162
2. Identification des familles moléculaires dans une huile de pyrolyse de plastique avec l'utilisation des principales sources d'ionisation à pression atmosphérique 162
3. Développement d'une méthode de quantification par FTICR MS appliquée aux espèces azotées identifiées dans les huiles de pyrolyse de plastique 190
4. Apport du couplage entre la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de plastique 216
5. Conclusion 257

6. Références 258

Chapitre IV. Caractérisation d'huiles de pyrolyse de bois à l'échelle moléculaire 261

1. Introduction 264

2. Investigation sur les sources d'ionisation adaptées pour la caractérisation moléculaire d'huiles de pyrolyse de bois 264

3. L'impact du procédé de pyrolyse sur la composition moléculaire de la bio-huile 325

4. Conclusion 371

Conclusion générale 375

Annexe 1. Productions scientifiques associées aux travaux de thèse 379

Annexe 2. Bilan des formations réalisées 383

Annexe 3. Bilan des encadrements réalisées 385

Un plan détaillé sera donné à chaque début de chapitre.

Nomenclature

$\vec{u}$: le débit du gaz vecteur

µL : microliter

µL h^{-1} : microlitre par heure

1,5-DAN : 1,5-naphthalenediamine

1ω : détection normale

2ω : détection quadratique

A : le terme d'anisotropie d'écoulement

APCI : ionisation chimique à pression atmosphérique (atmospheric pressure chemical ionization)

APLI : ionisation laser à pression atmosphérique (atmospheric pressure laser ionization)

AP-MALDI : ionisation et désorption laser assistée par matrice à pression atmosphérique (atmospheric pressure matrix assisted laser desorption ionization)

APPI : photoionisation à pression atmosphérique (atmospheric pressure photoionization)

APSPLI : ionisation par laser à photon unique à pression atmosphérique (atmospheric pressure single photon laser ionization)

ASAP : sonde d'analyse atmosphérique des solides (atmospheric solid analysis probe)

a_u : paramètre de champ continu dans le temps

B : champ magnétique

B : le terme de diffusion longitudinale

BADCI : ionisation chimique directe assistée par électrons bêta (beta electron-assisted direct chemical ionization)

BIRD : dissociation radiative infrarouge du corps noir

C : le terme de résistance au transfert de masse

CA : acétate de cellulose

CFP : pyrolyse catalytique rapide (catalytic fast pyrolysis)

CH : hydrocarbures

CHCA α-cyano-4-hydroxycinnamic acid

CHN_y : espèces contenant de l'azote

CHN_yO_x : espèces contenant de l'azote et de l'oxygène

CHO_x : espèces contenant de l'oxygène

CHS_z : espèces contenant du soufre

CI : ionisation chimique (chemical ionization)

CID : dissociation induite par collision

CMBT : 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole

Da : dalton

DAPCI : désorption et ionisation chimique à pression atmosphérique (desorption atmospheric pressure chemical ionization)

DAPPI : désorption et photoionisation à pression atmosphérique (desorption atmospheric pressure photoionization)

DART : analyse directe en temps réel (direct analysis in real-time)

DBE : équivalent en double liaison (double bond equivalent)

DBLI : ionisation à décharge à barrière diélectrique (dielectric barrier discharge ionization)

DCBI : désorption ionisation par faisceau corona (desorption corona beam ionization)

DCTB : trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene] malononitrile

DEMI : désorption électrospray ionisation induite par les métastables (desorption electrospray metastable-induced ionization)

DESI : désorption et ionisation électrospray (desorption electrospray ionization)

DHB : 2,5-dihydroxy-benzoic acid

DICE : désorption ionisation par échange de charges (desorption ionization by charge exchange)

DSA : analyse directe d'échantillon (direct sample analysis)

EAS : Spectrométrie d'émission atomique (Atomic Emission Spectrometry)

EASI : ionisation par pulvérisation sonique en milieu ambiant (easy ambient sonic-spray ionization)

EASI : ionization ambiante par spray sonic (easy-ambient sonic spray)

ECD : dissociation par capture d'électrons (electron capture dissociation

EI : ionisation électronique (electron ionization)

ELDI : ionisation par désorption laser assistée par électrospray (electrospray-assisted laser desorption ionization)

ELSD : détecteur de diffusion de lumière par évaporation (evaporative light scattering detector)

$Err_{relative}$: erreur relative

ESI : ionization electrospray (electrospray ionization)

ETD : dissociation par transfert d'électrons (electron transfer dissociation)

eV : électronvolt

EVA : acétate de vinyle

F : force

f : fréquence du champ alternatif

FA : ferulic acid

f_c : fréquence cyclotronique

FD : desorption de champ (field desorption)

FID : décroissance libre de l'induction (free induction decay)

FP : pyrolyse rapide (fast pyrolysis)

FTICR : resonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (Fourier transform ion cyclotron resonance)

FT-MS : spectrométrie de masse à transformée de Fourier (Fourier transform mass spectrometry)

g : gramme

GC : chromatographie gazeuse (gas chromatography)

GC×GC : chromatographie gazeuse comprehensive 2D (comprehensive bidimensional gas chromatography)

GO : graphene oxide

GPA : acide glycérophosphatidique

GPC : chormatographie de perméation sur gel (gel permeation chromatography)

GPC : glycérophosphatidique choline

GPE : glycérophosphatidique éthanolamine

GPG : glycérophosphatidique glyérol

GPI : glycérophosphatidique inositol

GPS : glycérophosphatidique sérine

H : hauteur équivalente aux nombres de plateaux théoriques

H/C : rapport hydrogène sur carbone

HABA : 2-(4-hydroxyphenylazo)-benzoic acid

HPTLC : chromatographie sur couche mince haute performance (high-performance thin-layer chromatography)

Hz : hertz

ICP : Plasma inductif (Inductively Coupled Plasma)

ICR : resonance cyclotronique des ions (ion cyclotron resonance)

IR : infrarouge (infrared)

IRMPD : dissociation multi-photonique infrarouge (infrared multiphoton dissociation

k : constante

keV : kilo électronvolt

L : longueur du libre parcours moyen d'un ion ou distance minimale entre deux chocs

LADESI : désorption assistée par laser ionisation par électrospray (laser-assisted desorption electrospray ionization)

LAESI : spectrométrie de masse par ablation laser et ionisation par électrospray (laser ablation electrospray ionization mass spectrometry)

LC : chromatographie liquide (liquid chromatography)

LDESI : ionisation par désorption laser et électrospray (laser desorption electrospray ionization)

LDI : ionisation et désorption laser (laser desorption ionization)

LIAD : désorption acoustique induite par laser (laser induced acoustic desorption)

LIAD-ESI : désorption acoustique induite par laser-ionisation électrospray (laser-induced acoustic desorption-electrospray ionization)

LTP : sonde à plasma à basse température (low-temperature plasma probe)

m : masse

m/z : masse sur charge

MALDI : ionisation et désorption laser assistée par matrice (matrix assisted laser desorption ionization)

mBar : millibar

MeOH : méthanol

mg mL^{-1} : milligramme par litre

mg : milligramme

MIDAS : source d'analyse par ionisation-désorption moléculaire (molecular ionization-desorption analysis source)

m_{obs} : masse observée

MPa : mégapascal

MS : spectrométrie de masse (mass spectrometry)

MS/MS : spectrométrie de masse en tandem (tandem mass spectrometry)

m_{theo} : masse théorique

Mw : molecular weight

N : nombre de plateaux théorique

N/C : rapports azote/carbone

NC : nitrate de cellulose

ND-EESI : désorption neutre et ionisation électrospray (neutral desorption extractive electrospray ionization)

nm : nanomètre

O/C : rapport oxygène sur carbone

P : pression

PADI : désorption ionisation assistée par plasma (plasma assisted desorption ionization)

PAN : polyacrylonitrile

PBTB : polybutylène téréphtalate

PCTFE : polychlorotrifluoroéthylène

PE : polyéthylène

PEBD : PE basse densité

PEHD : PE haute densité

PESI : sonde d'ionisation électrospray (probe electrospray ionization)

PET : polyéthylène téréphtalate

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

POM : polyoxyméthylène

PP : polypropylène

ppb : parties par billion

ppm : partie par million

PPO : polyoxyphenylenes modifiés

PS : polystyrène

PSD : décomposition d'ions métastables (post-source decay)

PTFE : polytétrafluoréthène

PTV : vaporisateur à température programmée (programmed temperature vaporizer)

PTV : élastomères thermoplastiques crosslinked

PUR : polyuréthane

PVAC : poly acétate de vinyle

PVAL : polyalcool vinylique

PVB : polybutyral vinylique

PVC : polychlorure de vinyle

PVDC : polychlorure de vinylidène

PVDF : polyfluorure de vinylidène

Py-FIMS : spectrométrie de masse à ionisation sur champ de pyrolyse (pyrolysis field ionization mass spectrometry)

q : charge

QLIT : quadripôle- piège à ions linéaire

q-TOF : quadripôle-temps de vol

q_u : paramètre de champ variant dans le temps

R : résolution

r_0 : rayon

rad s^{-1} : radian par seconde

RADIO : désorption et ionisation acoustiques par radiofréquence (radio-frequency acoustic desorption and ionization)

RCFP : pyrolyse catalytique, rapide et réactive (reactive catalytic fast pyrolysis)

REIMS : spectrométrie de masse à évaporation rapide (rapid evaporative ionization mass spectrometry)

RF : radiofréquence

RI : indice de refraction (refractive index)

RI : intensité relative (relative intensity)

s : secondes

S/C : rapport soufre/carbone

SA : sinapinic acid

SFC : chromatographie en fluide supercritique (supercritical fluid chromatography)

SID : dissociation induite par la surface (surface induced dissociation)

SIM : surveillance d'un seul ion (single ion monitoring)

SSL : split/splitless

T : température

T : tesla

THAP : 2,4,6-trihydroxyacetophenon

THF : tetrahydrofurane

TOF : temps de vol (time of flight)

TPC : co-polyesters

TPO : élastomères de polyoléfines

TPU : polyuréthanes thermoplastiques

TQ : triple quadripôle (triple quadripole)

U : potentiel continu

UP : polyesters insaturés

UVPD : photodissociation ultraviolette (ultraviolet photodissociation)

V : tension alternative

v : vitesse

V : volt

V-UV : ultraviolet sous-vide (vacuum ultraviolet)

Φ : potentiel

ω : la fréquence angulaire

ω_c : vitesse angulaire

Liste des Figures

Figure Introduction. Présentation des chapitres.

Figure I-1. Schéma de principe de la pyrolyse et paramètres affectant la proportion des produits obtenus.

Figure I-2. Incorporation du catalyseur dans la pyrolyse catalytique (a) in-situ et (b) ex-situ.

Figure I-3. Principales composantes de l'amidon (l'amylose et l'amylopectine).

Figure I-4. Exemples des huit catégories de lipides.

Figure I-5. Structure générale d'un phospholipide et groupements fonctionnels propres à chaque classe de phospholipide.

Figure I-6. Compositions hiérarchiques et structurelles de la biomasse, de la membrane cellulaire au niveau moléculaire.

Figure I-7. Structure de la cellulose.

Figure I-8. Principaux composants (hexoses et pentoses) de l'hémicellulose.

Figure I-9. Structure d'un galactoglucomannane.

Figure I-10. Unités constitutives de la lignine.

Figure I-11. Structures des principaux noyaux azotés retrouvés dans les alcaloïdes.

Figure I-12. Principales structures des polyphénols.

Figure I-13. Structure de l'isoprène, motif de base des terpènes.

Figure I-14. Technologies de conversion de la biomasse, produits générés et leur utilisation.

Figure I-15. Stabilité thermique des composants de la biomasse.

Figure I-16. Voies de réaction proposées pour la pyrolyse de (a) la cellulose, (b) l'hémicellulose et (c) la lignine.

Figure I-17. Formation des composés aromatiques en présence de catalyseurs zéolithes.

Figure I-18. Voies de valorisation de la bio-huile obtenue après la pyrolyse.

Figure I-19. Schéma de la fabrication du plastique à partir du pétrole.

Figure I-20. Répartition par secteur de la demande en plastique en Europe.

Figure I-21. Répartition du taux de recyclage des matériaux plastiques par pays en 2022.

Figure I-22. Voies de recyclage des matériaux plastiques.

Figure I-23. Schéma de la technique de purification à l'aide de solvant.

Figure I-24. Comparaison entre les procédés de pyrolyse thermique et catalytique et les différents facteurs influant les rendements en produits.

Figure I-25. Propriétés des catalyseurs et leur impact sur le processus de pyrolyse.

Figure II-1. Schéma simplifié d'un spectromètre de masse.

Figure II-2. Frise chronologique des sources d'ionisation répertoriant les dates d'apparition et les principaux développements. Les astérisques correspondent aux sources d'ionisation utilisés lors de ces travaux de thèse.

Figure II-3. Sélectivité des sources utilisées dans ces travaux de thèse (ESI, APPI, APCI, LDI) en fonction de la polarité de l'analyte et de son poids moléculaire.

Figure II-4. Schéma de l'interface orthogonale de type open-source ESI.

Figure II-5. Schéma de l'interface orthogonale de type open-source APCI.

Figure II-6. Lampes à décharge et ses énergies d'ionisation correspondantes.

Figure II-7. Schéma de l'interface orthogonale de type open-source APPI.

Figure II-8. Schéma de principe de la source MALDI.

Figure II-9. Schéma d'un analyseur quadripolaire.

Figure II-10. Diagramme de stabilité d'une particule de masse m suivant les axes x et y avec un zoom sur la zone de stabilité A.

Figure II-11. Diagramme de stabilité simplifié après changement de variable pour 3 masses différentes avec m1 < m2 < m3.

Figure II-12. Schéma des modes (a) SCAN et (b) SIM.

Figure II-13. Représentation des forces s'exerçant sur une particule chargée positivement dans un champ magnétique.

Figure II-14. Corrélation entre le rayon du mouvement circulaire des ions, leur m/z pour différentes valeurs de champs magnétiques B_0.

Figure II-15. Mouvement des ions dans la cellule ICR lors de l'étape de piégeage.

Figure II-16. Formes d'ondes dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel avec une excitation RF.chirp (en haut) et SWIFT (en bas).

Figure II-17. Etapes de (a) piégeage, (b) excitation et (c) détection des ions au sein de la cellule ICR.

Figure II-18. Exemple d'un signal non apodisé (en noir) et apodisé (en bleu).

Figure II-19. Représentation schématique de la cellule Paracell®.

Figure II-20. Schéma structural d'un FTICR commercial.

Figure II-21. Spectromètre de masse SolariX XR 12 T du laboratoire COBRA.

Figure II-22. Schéma des séquences temporelles sur un FTICR pour l'acquisition d'un spectre (a) MS et (b) MS/MS dans la cellule ICR.

Figure II-23. Technologie d'IRMPD mise en place sur un FTICR MS de la société Bruker.

Figure II-24. Montage de détection pour la détection normale (1ω) et pour la détection quadratique (2ω).

Figure II-25. Schéma simplifiée d'un chromatographe en phase gazeuse.

Figure II-26. Hauteur des plateaux théoriques en fonction du débit du gaz vecteur.

Figure II-27. Courbe d'étalonnage quadratique obtenue lors de l'étalonnage d'un spectre de masse d'une huile de pyrolyse plastique.

Figure II-28. Outil SmartFormula de DataAnalysis pour l'attribution de formules moléculaires. Exemple (a) sans restriction et (b) avec restriction pour l'attribution de l'ion à *m/z* 669.26945 observé dans une huile de pyrolyse de bois en APCI-FTICR MS en mode positif.

Figure II-29. Diagrammes d'erreur d'une huile de pyrolyse plastique analysée par APCI-FTICR MS.

Figure II-30. Composition globale d'une huile de pyrolyse de bois par ESI-FTICR-MS en mode d'ionisation négative. Diagrammes en bâton par familles en (a) intensité relative et (b) en nombre d'espèces. Diagrammes en bâtons pour la distribution des classes oxygénées (c) en intensité relative et (d) par nombre d'espèces.

Figure II-31. DBE en fonction du nombre d'atomes de carbones pour la classe O_8 d'une huile de pyrolyse de bois obtenue en ESI-FTICR-MS en mode d'ionisation négatif.

Figure II-32. Diagramme de van Krevelen pour deux huiles de pyrolyse de bois obtenue en ESI-FTICR MS en mode d'ionisation négatif pour la famille O_x avec les aires des familles biochimiques dans les différents encarts.

Liste des tableaux

Tableau I-1. Type de polymères thermoplastiques, leurs propriétés et utilisations principales.

Tableau I-2. Type de polymères thermodurcissables, leurs propriétés et utilisations principales.

Tableau I-3. Terminologies des différents types de recyclage du plastique.

Tableau II-1. Caractéristiques principales en termes de résolution et de précision de mesure de quelques analyseurs.

Tableau II-2. Description générale des principales méthodes d'activation retrouvées dans la littérature pour la spectrométrie de masse en tandem.

Introduction générale

En 1990 sortit le premier rapport du groupe d'expert intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) [1]. Premier rapport dans lequel il est suggéré de mettre en place, au plus tôt, des solutions permettant un changement de cap, dans l'empreinte carbone. Il a été suivi par cinq autres rapports se faisant de plus en plus pressant sur la nécessité de prendre des actions concrètes pour le climat. Actions, tels que les accords de Paris en 2015, visant à réduire drastiquement les émissions des gaz à effet de serre, afin de limiter la hausse des températures de 1,5 °C par rapport aux températures préindustrielles [2]. L'Europe a donc mis en place plusieurs directives concernant le domaine de l'énergie. Notamment le projet *Renewable Energy Directive I* (RED I en 2014) puis RED II (en 2018), et RED III (en 2023) avec, pour but, que d'ici 2030, les énergies renouvelables représentent 42 % de la consommation brute d'énergie dans l'Union Européenne (UE) [3]. Le premier bilan mondial de ces engagements a notamment été présenté lors de la COP28 de Dubaï (en 2023) et sera suivi tous les 5 ans [4].

Les énergies renouvelables, issues du soleil, du vent ou de la matière vivante, sont considérées comme une alternative durable aux énergies fossiles. Parmi ces sources, la biomasse est perçue comme une des solutions majeures de la transition énergétique, représentant aujourd'hui en France plus de 55 % de la production d'énergie renouvelable. Elle permet de produire de l'énergie pour différents usages comme le chauffage, l'électricité, le biogaz ou les biocarburants. Cependant, la biomasse nécessite une consommation adaptée à sa capacité de régénération pour être qualifié de source d'énergie renouvelable. C'est pourquoi, en France, la stratégie nationale de mobilisation de la biomasse (SNMB déployée en 2018) vise à mieux connaitre et mobiliser ces ressources, sans les surexploiter et en respectant ses autres usages, notamment alimentaire [5].

La valorisation de la biomasse en énergie peut être obtenue via différents processus de transformation : les voies thermochimiques incluant la pyrolyse et la gazéification, les voies biologiques incluant la fermentation et la digestion anaérobique et les voies oléo-chimiques incluant l'hydrolyse ou la transestérification. Pour la production de biocarburant en remplacement des énergies fossiles, les voies thermochimiques sont privilégiées. Parmi elles, la pyrolyse est une technique prometteuse, efficace et économiquement attrayante, reposant sur la décomposition de la biomasse par la chaleur. Elle permet de convertir la biomasse en un liquide plus homogène et moins volumineux, pouvant servir de combustible et contenant des composés chimiques d'intérêt.

En complément de cette nécessaire transition énergétique, d'autres impacts notamment environnementaux sont à considérer lors de l'utilisation de ressources fossiles notamment autour des matériaux plastiques et de leur recyclage. Faisant partie intégrante de notre quotidien et de nos habitudes de consommation, le plastique continue d'être produit et utilisé en quantité et devrait atteindre 1 milliard de tonnes en 2050 [6]. Cela conduit à l'augmentation exponentielle des déchets plastiques, représentant, aujourd'hui, environ 400 millions de tonnes par an. La pandémie de COVID-19 a été un facteur supplémentaire dans la production et l'utilisation de matériaux plastiques mais aussi dans la génération de déchets notamment en termes d'équipements de protection individuelle (EPI), de suremballage et d'objets à usage unique qui se sont imposés comme nécessaire pendant la pandémie.

Une situation complexe, en termes de gestion des déchets, qui a provoqué diverses réactions réglementaires à travers le monde. L'organisation des nations unies (ONU) cherche à mettre en place un traité mondial de lutte contre la pollution plastique couvrant la globalité du cycle de vie des plastiques d'ici fin 2024. Lors de la dernière journée de rencontre, organisée en novembre 2023, les organisateurs ont réclamé une transition de « l'économie du jetable » vers une « économie circulaire ».

Le principe d'économie circulaire repose sur trois piliers, la réduction, la réutilisation et le recyclage. La réduction consiste principalement en la recherche du « juste emballage » et donc la réduction des emballages inutiles. La réutilisation passe par diverses actions comme la mise en place d'emballages réemployables, la vente en vrac et les recharges. Enfin, l'effort actuel se place sur le dernier pilier qu'est le recyclage. Diverses méthodes sont en développement pour répondre à la problématique du recyclage des plastiques telles que le recyclage mécanique, l'incinération ou le recyclage chimique. Ce dernier inclue, notamment, la pyrolyse, qui est également une méthode prometteuse pour la transformation des matériaux plastiques. C'est, en particulier, la fraction liquide obtenue *via* ce processus qui peut être valorisée y compris pour la production de nouveaux polymères.

Que ce soit au niveau de la production d'énergie à travers la conversion de la biomasse ou bien la gestion des déchets par le recyclage des plastiques, la connaissance des produits issus des différents processus de transformation est primordiale. L'utilisation de ces nouvelles charges (huiles de pyrolyse obtenues à partir de la biomasse ou des déchets plastiques) impliqueront, en effet, d'adapter l'outil industriel. Cela passe donc par l'identification à l'échelle moléculaire de la composition des huiles produites qui permettront une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques impliqués lors des procédés de conversion.

Au niveau analytique, ces charges apportent de nouvelles contraintes. Elles contiennent de nombreux hétéroéléments comme l'oxygène, l'azote ou le phosphore ainsi que de métaux, beaucoup moins présents dans les ressources fossiles, compliquant ainsi leur caractérisation. C'est pourquoi, au cours de ce travail de thèse, nous avons cherché à développer des outils analytiques pour la caractérisation moléculaire de ces charges et particulièrement pour les huiles de pyrolyse de bois et de plastique. Ces travaux sont basés sur des méthodes de fractionnement/séparation, d'analyse à très haute résolution et de traitement de données afin de mieux comprendre leur composition, générer une empreinte moléculaire et ainsi permettre l'amélioration des différents processus de transformation et/ou de valorisation.

La spectrométrie de masse à transformée de Fourier par résonance cyclotronique des ions (FTICR) a été sélectionnée comme technique analytique de choix pour répondre à ces problématiques. Elle donne accès à une très grande résolution et une grande gamme dynamique, permettant ainsi l'attribution sans ambiguïté des formules moléculaires de différents composés présents se basant aussi sur la structure isotopique fine. Des approches par infusion directe en utilisant les principales sources à pression atmosphérique (*l'electrospray* ESI, la photoionisation à pression atmosphérique APPI et l'ionisation chimique à pression atmosphérique APCI) et la source sous-vide de désorption et d'ionisation laser (LDI), ainsi qu'une approche par couplage avec la chromatographie gazeuse ont été employées pour les différentes études présentées.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier est consacré à la présentation des charges (biomasse et plastique) utilisées lors de ces travaux de thèse et de leurs différents procédés de transformation. Ce chapitre se scinde donc en trois parties. La première définit le procédé de pyrolyse, au cœur du sujet de thèse, et fait un état de l'art des différents types de pyrolyse. La seconde partie présente la biomasse, les techniques de transformation utilisées pour sa conversion et les différentes utilisations liées. La dernière partie est consacrée à l'économie circulaire, présente les matériaux plastiques et définit les différents types de recyclage.

Le second chapitre présente les fondamentaux des techniques analytiques utilisées lors de la thèse. Tout d'abord, le principe de la spectrométrie de masse est présenté. Les modes de fonctionnement des sources d'ionisation et des analyseurs utilisés sont également détaillés. Puis, une partie décrivant le couplage de la spectrométrie de masse avec la chromatographie est présenté avec un focus sur le couplage entre le FTICR et la chromatographie gazeuse. Une dernière partie « traitement de données » est décrite, détaillant premièrement les étapes de traitements post-acquisition, puis les différentes représentations graphiques des cartographies moléculaires.

Les chapitres trois et quatre sont consacrés aux résultats et à la discussion des travaux effectués, respectivement, sur la caractérisation des huiles de pyrolyse de plastiques et des huiles de pyrolyse de bois. L'ensemble de ces résultats ont été présentés sous forme de publications scientifiques en anglais associé à un résumé et une conclusion en français.

Le troisième chapitre, dédié aux résultats et à la discussion des travaux effectués sur la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de plastiques, se sépare en trois parties : l'identification des familles moléculaires dans une huile de pyrolyse de plastique, la quantification des espèces azotées et le couplage entre la chromatographie gazeuse et le FTICR. Dans la première partie, les trois sources d'ionisation ESI, APPI en APCI ont été utilisés en complémentarité afin de décrire de façon exhaustive les différentes familles moléculaires en présence dans l'huile de pyrolyse de plastique. Dans la seconde partie, la source ESI en mode d'ionisation positive a été conservée pour mettre en avant les espèces azotées. Une méthode d'ajout dosés basés sur des résultats de fragmentation a été développée afin de les quantifier. Enfin, pour aller plus loin dans la caractérisation, un couplage entre la chromatographie gazeuse et le FTICR en utilisant une source APCI modifiée en source APPI avec l'université de Rostock en Allemagne est présenté. Plusieurs dopants présentant des énergies d'ionisation différentes ont été utilisés lors de ce couplage afin de mettre en avant une sélectivité d'ionisation des familles moléculaires.

Les résultats et la discussion des travaux concernant la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de biomasse lignocellulosique sont présentés dans le quatrième chapitre. Ce dernier est séparé en deux parties, avec d'une part l'investigation des sources d'ionisation et d'autre part la comparaison de différents procédés de pyrolyse. La première partie de ce chapitre avait pour objectif de trouver un moyen efficace d'ioniser les composants de la bio-huile. Pour cela, les sources APCI, APPI et ESI ont été comparées en mode d'ionisation positive. Par ailleurs, la source LDI en mode d'ionisation positive a été utilisé et un screening de 12 matrices a été réalisé afin d'en évaluer leur sélectivité en MALDI. La seconde partie de ce chapitre utilise les résultats préalablement obtenus pour comparer différents types de pyrolyse. Des méthodes complémentaires telles que la chromatographie sur couche mince, la chromatographie de perméation sur gel et la chromatographie gazeuse ont été utilisés pour donner une description complète des échantillons et ainsi permettre l'évaluation du procédé de pyrolyse.

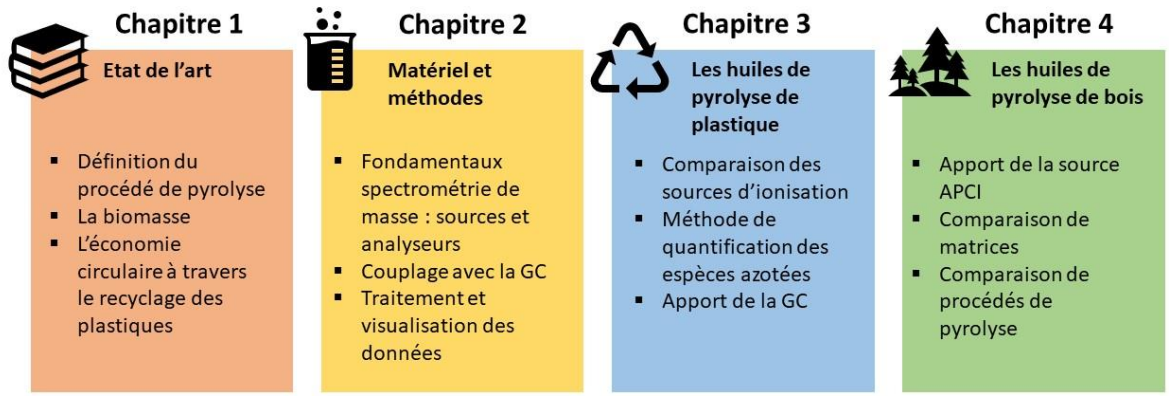


Figure Introduction. Présentation des chapitres

D'autres travaux réalisés en collaboration ont également conduit à des publications scientifiques. Ils sont listés en Annexe 1 de ce manuscrit. Ces travaux incluent notamment la caractérisation moléculaire d'huiles de liquéfaction hydrothermale d'algues par FTICR, la caractérisation moléculaire d'électrodes de batteries par FTICR, l'étude d'effluents hydrotraités de pyrolyse de bois par FTICR et GC bidimensionnelle et la caractérisation moléculaire par FTICR de fractions obtenues par chromatographie flash sur des huiles de pyrolyse de bois.

Cette thèse a été financée par la branche OneTech de TotalEnergies. Les travaux de thèse ont majoritairement été réalisés au sein du laboratoire d'accueil COBRA à l'université de Rouen Normandie dans le groupe de spectrométrie de masse et sciences séparatives de l'équipe analyse et modélisation. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du laboratoire commun iC2MC (*international complex matrices molecular characterization*), regroupant les équipes analytiques des universités de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), de Rouen Normandie, de Florida State University et les départements analytiques de la branche OneTech de TotalEnergies.

Références

[1] Travaux du GIEC | Ministères Écologie Énergie Territoires (ecologie.gouv.fr)

[2] L'Accord de Paris | CCNUCC (unfccc.int)

[3] Renewable energy directive (europa.eu)

[4] COP28: Climate action can't wait | United Nations

[5] Stratégie Nationale de Mobilisation de la Biomasse.pdf (ecologie.gouv.fr)

[6] Global plastic production, accumulation and future trends | GRID-Arendal (grida.no)

Chapitre I. Présentation générale de la pyrolyse et des différentes charges

1. Généralités sur la pyrolyse 39
   1.1. Principe de la pyrolyse 39
   1.2. Les pyrolyses conventionnelles 40
      1.2.1. La pyrolyse lente 40
      1.2.2. La pyrolyse intermédiaire 40
      1.2.3. La pyrolyse rapide 40
      1.2.4. La pyrolyse flash 41
   1.3. Les méthodes de pyrolyses avancées 41
      1.3.1. La pyrolyse catalytique 41
      1.3.2. La co-pyrolyse 42
      1.3.3. L'hydropyrolyse 42

2. La biomasse, source prometteuse d'énergie renouvelable 43
   2.1. Introduction 43
   2.2. Les principaux composants de la biomasse 44
      2.2.1. L'amidon 44
      2.2.2. Les lipides 45
         2.2.2.1. Introduction 45
         2.2.2.2. Les acides gras 46
         2.2.2.3. Les glycérides 47
         2.2.2.4. Les phospholipides 47
         2.2.2.5. Les sphingolipides 48
         2.2.2.6. Les lipides stérols 48
         2.2.2.7. Les lipides phénols 48
         2.2.2.8. Les saccharolipides 48
         2.2.2.9. Les polycétides 49
      2.2.3. Les composés des charges lignocellulosiques 49
         2.2.3.1. Introduction 49
         2.2.3.2. La cellulose 50
         2.2.3.3. L'hémicellulose 51

2.2.3.4. La lignine 53
2.2.4. Les métabolites secondaires 54
2.2.4.1. Introduction 54
2.2.4.2. Les alcaloïdes 54
2.2.4.3. Les polyphénols 55
2.2.4.4. Les terpènes 57
2.3. La conversion de la biomasse 57
2.4. Utilisation de la biomasse convertie 63

3. L'économie circulaire à travers le recyclage du plastique 65
3.1. Introduction 65
3.2. Les types de plastiques 67
3.2.1. Les thermoplastiques 68
3.2.2. Les thermodurcissables 75
3.2.3. Les élastomères 77
3.3. Le recyclage du plastique 78
3.3.1. Le recyclage mécanique 79
3.3.2. Le recyclage chimique 80
3.3.2.1. La purification à l'aide de solvant 80
3.3.2.2. La dépolymérisation 81
3.3.2.3. La conversion thermique 82
3.3.2.3.1. La gazéification 82
3.3.2.3.2. La pyrolyse 83
3.3.3. La récupération d'énergie 86

4. Références 87

1. Généralités sur la pyrolyse

1.1. Principe de la pyrolyse

La pyrolyse est un processus thermochimique consistant au chauffage, à haute température, en l'absence d'oxygène, de matières organiques. Elle conduit à la transformation et/ou la décomposition de la matière organique de façon à produire de nouvelles molécules ayant un caractère différent, souvent supérieur à celui du résidu d'origine [1].

La pyrolyse produit trois phases distinctes : une phase solide (charbon, coke ou char), une phase liquide (l'huile de pyrolyse) et une phase gazeuse combustible (gaz de synthèse). La proportion entre ces trois phases dépend des paramètres opératoires tels que la température, la vitesse de chauffage et le temps de séjour (Figure I-1) [2]. Par exemple, une phase solide sera majoritaire à faible température, faible vitesse de chauffage et long temps de séjour, alors qu'une phase liquide ou gazeuse sera prédominante à haute température, haute vitesse de chauffage et faible temps de séjour. La proportion entre chaque phase dépend également de la composition initiale de la matière à pyrolyser. En effet, chaque composant de la matière à pyrolyser possède des températures de décomposition thermique différentes nécessitant alors des adaptations de processus de pyrolyse. Généralement, des essais pilotes sont réalisés en amont afin de prévoir les performances et se placer dans les meilleures conditions opératoires. En plus de la composition, la structure physique de la matière influence le processus de pyrolyse. Des matériaux à faible granulométrie vont être plus rapidement affectés par la décomposition thermique, ce qui peut entrainer des quantités plus importantes d'huile, contrairement aux matériaux possédant des particules de plus grande taille.

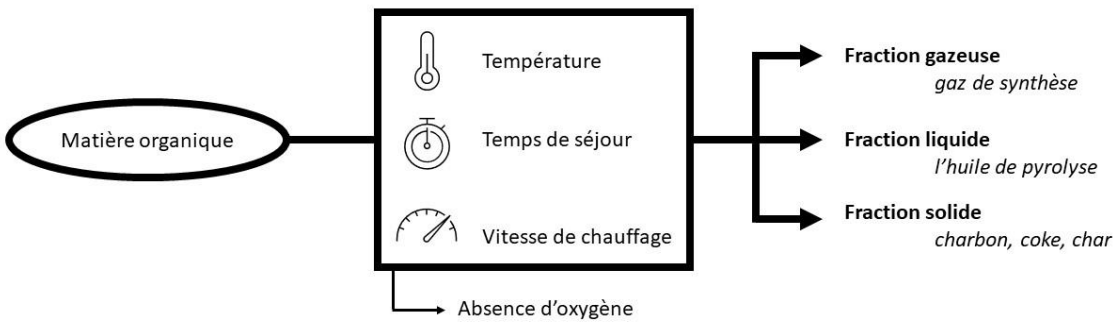


Figure I-1. Schéma de principe de la pyrolyse et paramètres affectant la proportion des produits obtenus.

On distingue quatre grands types de pyrolyse conventionnelle en fonction des paramètres opérationnels utilisés au cours du processus : la pyrolyse lente, la pyrolyse intermédiaire, la pyrolyse rapide et la pyrolyse flash [3]. Des méthodes de pyrolyse avancées issues des procédés conventionnels permettent d'améliorer les propriétés, les caractéristiques et le rendement des produits de pyrolyse. Plusieurs approches sont actuellement utilisées, telles que la pyrolyse catalytique [4, 5], la co-pyrolyse [6, 7] ou l'hydropyrolyse [8-10]. Ces procédés avancés permettent non seulement une meilleure sélectivité des produits pyrolytiques, mais améliorent également les paramètres opérationnels en minimisant le temps et la température de traitement et en augmentant les rendements.

1.2. Les pyrolyses conventionnelles

1.2.1. La pyrolyse lente

La pyrolyse lente est réalisée avec une température modérée entre 300 et 700°C, une faible vitesse de chauffage inférieur à 1°C par seconde et un long temps de séjour supérieur à 5min.

1.2.2. La pyrolyse intermédiaire

La pyrolyse intermédiaire, plus récente, présente des caractéristiques intermédiaires à la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide. Elle est réalisée à une température élevée supérieure à 500°C avec un temps de séjour variant entre 2 et 4 secondes. Typiquement, la fraction liquide est la fraction majoritairement obtenue, suivi de la fraction gazeuse et de la fraction solide.

Concernant le plastique, la pyrolyse lente et intermédiaire ne sont généralement pas distinctes et la fraction liquide y est généralement produite en grande quantité.

1.2.3. La pyrolyse rapide

La pyrolyse rapide fonctionne à une température comprise entre 450 et 800°C, avec une vitesse de chauffage élevée et un temps de séjour très court entre 0,5 et 10 secondes. Ces paramètres empêchent les composés volatiles de participer aux réactions secondaires et inhibent ainsi les produits primaires participant aux réactions de craquage, ce qui améliore les rendements en fraction liquide.

1.2.4. La pyrolyse flash

La pyrolyse flash est un procédé intensifié de la pyrolyse rapide avec des vitesses de chauffage encore plus élevées. Elle fonctionne à des hautes températures entre 800 et 1200°C avec des vitesses de chauffage élevées de l'ordre de 1000°C par seconde et des temps de résidence très faibles inférieurs à 2 secondes. Ce procédé permet la minimisation de la production de fraction solide et la maximisation de la production de gaz [3]. Ce gaz est ensuite refroidi pour que les chaînes carbonées les plus longues soient condensées en huile, les chaines les plus courtes restant à l'état gazeux. Il en résulte donc une proportion en fraction liquide importante.

1.3. Les méthodes de pyrolyses avancées

1.3.1. La pyrolyse catalytique

Durant la pyrolyse catalytique, un catalyseur est ajouté au processus. Cette méthode avancée présente plusieurs avantages par rapport aux voies conventionnelles. Tout d'abord, elle réduit considérablement la température de pyrolyse en abaissant l'énergie d'activation de la réaction. L'utilisation de catalyseurs a également permis d'augmenter la sélectivité des produits liquides de pyrolyse souhaités [11].

Plusieurs paramètres influencent les rendements et les compositions des produits obtenus [12, 13], parmi lesquels on retrouve la composition de la matière première, les paramètres du procédé et les types de catalyseurs. Différents matériaux ont été explorés en tant que catalyseurs pour améliorer la qualité et le rendement des produits de pyrolyse. Dépendamment de leurs propriétés physiques et chimiques, les catalyseurs affectent les réactions de craquage, de désoxygénation, d'aromatisation, d'oligomérisation ou d'isomérisation. L'aromaticité augmente par exemple avec la présence de catalyseurs acides, catalyseurs alcalins ou catalyseurs à base de métaux ou oxydes de métaux.

Les catalyseurs peuvent être incorporés de deux façons dans un système de pyrolyse (Figure I-2) [13]. La première méthode consiste à mélanger la matière première à pyrolyser directement avec le catalyseur. Elle est appelée méthode in-situ. La seconde consiste à ajouter le catalyseur dans un réacteur séparé, dans lequel les vapeurs de pyrolyse passent avant d'être condensées. Cette méthode est appelée ex-situ. Le mode d'ajout du catalyseur va jouer un rôle primordial dans le rendement et la composition des produits [14].

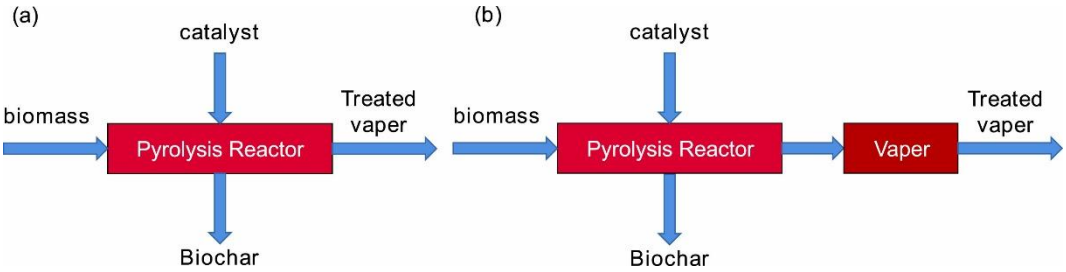


Figure I-2. Incorporation du catalyseur dans la pyrolyse catalytique (a) in-situ et (b) ex-situ [13].

Cependant, la pyrolyse catalytique souffre de certaines limitations [15]. La principale limitation concerne les performances du catalyseur avec le temps. En effet, il a été montré que les catalyseurs se dégradent avec le temps influençant donc le procédé [16-18]. La durée de vie et la régénération du catalyseur dans le processus doivent donc être pris en compte pour maximiser la valeur économique. Cela passe par la caractérisation des charges à pyrolyser qui peuvent contenir des composés qui vont jouer sur l'activité et la stabilité du catalyseur.

1.3.2. La co-pyrolyse

La co-pyrolyse est un processus qui implique deux ou plusieurs matériaux comme matière première. Les mécanismes de co-pyrolyse et de pyrolyse conventionnelle sont similaires. Le processus se déroule dans un système de réacteur fermé en l'absence d'oxygène. Cette méthode va utiliser les interactions synergiques entre les matières à pyrolyser de façon à améliorer les performances du processus de pyrolyse [7]. Les synergies positives vont donc dépendre de différents paramètres tels la nature des matériaux ainsi que les paramètres techniques comme la température ou la durée de pyrolyse [19].

Différentes matières premières peuvent être considérées pour la co-pyrolyse, la principale condition de sélection est la disponibilité. Les plus retrouvées sont donc la biomasse et les plastiques [7, 20, 21].

1.3.3. L'hydropyrolyse

L'hydropyrolyse ou pyrolyse réactive utilise l'hydrogène sous pression (> 10 MPa) pour convertir les matériaux. L'hydrogène est ici ajouté in-situ, c'est-à-dire directement dans le réacteur avec la matière à dégrader [9]. Cette méthode permet d'augmenter la sélectivité des produits obtenus en ciblant une conversion chimique [8].

Cette méthode est principalement retrouvée dans le cas de la pyrolyse de la biomasse car elle présente l'avantage de diminuer la teneur en oxygène dans les produits résultants et de fournir des huiles de meilleure qualité [3, 10, 22].

2. La biomasse, source prometteuse d'énergie renouvelable

2.1. Introduction

La biomasse, par définition, désigne l'ensemble des matières organiques d'origine végétale ou animale, renouvelable à l'échelle de temps humain. La classification des variétés de biomasse en tant que source peut être divisée en plusieurs groupes, en fonction de leur diversité biologique, leur origine, leur source ou leur future utilisation [23]. De manière grossière, deux groupes seront considérés dans notre cas. On parlera de biomasse pour la valorisation en énergie renouvelable (« renewable biofuel ») lorsqu'elle est d'ordinaire destinée au secteur alimentaire (anciennement première génération). Par opposition à la biomasse pour la valorisation en énergies avancées (« advanced biofuel »), regroupant anciennement les biomasses de secondes et troisièmes générations, dont l'usage sort du cadre alimentaire. On y retrouve la biomasse algale et la biomasse lignocellulosique comme les résidus forestiers ou le bois.

Quel que soit le type biomasse considéré, deux groupes de molécules les composent : les métabolites primaires et les métabolites secondaires. Les métabolites primaires sont présents en quantités élevées et s'avèrent essentiels au fonctionnement des cellules par leur implication dans les fonctions vitales comme la croissance ou la reproduction. Certains métabolites primaires sont des sources énergétiques comme l'amidon [24], alors que d'autres participent à l'architecture des parois cellulaires comme la cellulose ou les lipides [25]. Les métabolites secondaires, quant à eux, sont présents en moindres quantités et sont produits par les organismes dans une phase postérieure à la croissance cellulaire [26]. Ils sont généralement spécifiques à chaque espèce et répartis de manière inégale à travers les tissus, notamment à cause de leur rôle de défense. Par exemple, les métabolites secondaires des arbres seront plus élevés au niveau de l'écorce. Ils sont classés en trois catégories distinctes qui seront détaillées dans une partie ultérieure : les polyphénols, les terpènes et les alcaloïdes. Chaque biomasse possède donc des molécules qui lui sont spécifiques et dont la teneur et la structure varient en fonction de plusieurs facteurs comme l'espèce, l'état de croissance ou les conditions climatiques ou de culture [27]. De ce fait, la valorisation de la biomasse n'est pas si évidente. Comprendre de quoi est composée la biomasse est donc un prérequis afin de mieux cibler les opportunités de valorisation.

2.2. Les principaux composants de la biomasse

2.2.1. L'amidon

L'amidon est un abondant glucide des végétaux pouvant représenter jusqu'à 70 % de la matière sèche de ces tissus [28]. Il est trouvé dans les céréales, les graines, les racines, les tubercules et certains fruits sous forme de granules qui sont des entités tridimensionnelles d'un diamètre entre 1 et 150 µm dont les caractéristiques de tailles et de formes sont spécifiques à la matière végétale[29]. On le retrouve également de façon transitoire, au niveau des feuilles, grâce à la photosynthèse réalisée durant la journée. Il a un rôle de réserve énergétique. En effet, il permet de stocker de l'énergie et des nutriments glucidiques dans les cellules permettant aux végétaux de survivre aux mauvaises conditions climatiques.

L'amidon est une molécule biologique complexe, de haut poids moléculaire composés d'unités de D-glucose, de formule brute $C_6H_{10}O_5$ [30]. Plus précisément, l'amidon est composé de deux polymères d'oses qui sont l'amylose et l'amylopectine (Figure I-3). Le ratio de chacun est spécifique à la matière végétale. L'amylose est un polysaccharide constitué d'unités monomériques de D-glucose reliées entre elles par des liaisons α-1,4. Cette entité comporte environ 1000 unités de glucose qui vont s'enrouler sur elles-mêmes dans l'espace sous forme d'hélices. L'amylopectine est également un polysaccharide composé d'unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons α-1,4. Néanmoins, elle diffère de l'amylose par la présence de ramifications latérales d'unités de D-glucose sur la chaine principale par des liaisons α-1,6. Elle s'agence de la même façon sous la forme d'hélice.

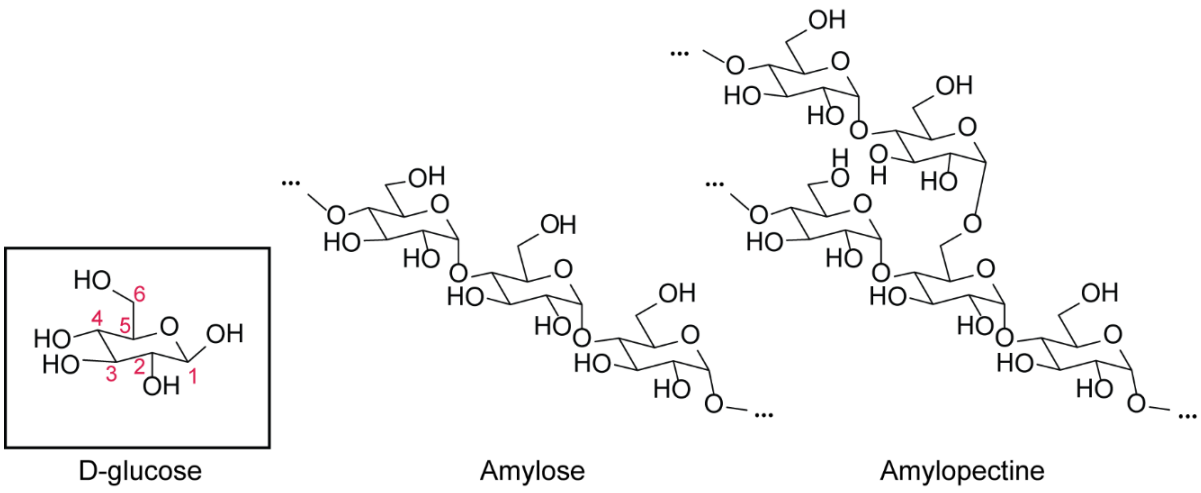


Figure I-3. Principales composantes de l'amidon (l'amylose et l'amylopectine).

L'amidon est une molécule facilement hydrolysable ce qui permet de restituer du glucose qui est une molécule très importante dans le domaine de la valorisation de la biomasse. En effet, ces molécules de glucose peuvent être transformées en bioéthanol, biocarburant conventionnel additionné à notre essence, par un processus de fermentation alcoolique [31, 32]. Ils peuvent aussi générer de nouveaux bioplastiques, par différents traitements qui transformeront le glucose en acide lactique qui pourra être polymérisé entre acide polylactique, bioplastique souvent rencontré dans l'industrie de l'emballage alimentaire [33-35].

2.2.2. Les lipides

2.2.2.1. Introduction

Les lipides sont des molécules biologiques retrouvées à l'état naturel sous forme de graisse dans de nombreux organismes vivants. Comme l'amidon, ils ont un rôle de stockage d'énergie, mais ils interviennent aussi dans des rôles de structure et d'activités biologiques. Ce sont des substances insolubles dans l'eau mais solubles spécifiquement dans certains solvants organiques non polaire par leur structure chimique amphiphile. En effet, ils sont constitués d'un groupe hydrophobe contenant une ou plusieurs chaines aliphatiques et d'un groupe hydrophile contenant un ion ou un groupement possédant un moment dipolaire. On peut différencier les lipides selon leur solubilité, leur structure et leur activité biologique. Néanmoins, la classification des lipides actuellement établie est basée sur la structure chimique du lipide [36, 37]. Huit classes sont donc déterminées et acceptées dans la littérature à savoir les acides gras, les glycérides, les phospholipides, les sphingolipides, les stérols, les prénols, les saccharolipides et les polycétides (Figure I-4). La présence et la composition de chacun est propre à l'être vivant considéré et est aussi dépendant de la génétique, de la culture ou encore de la saison.

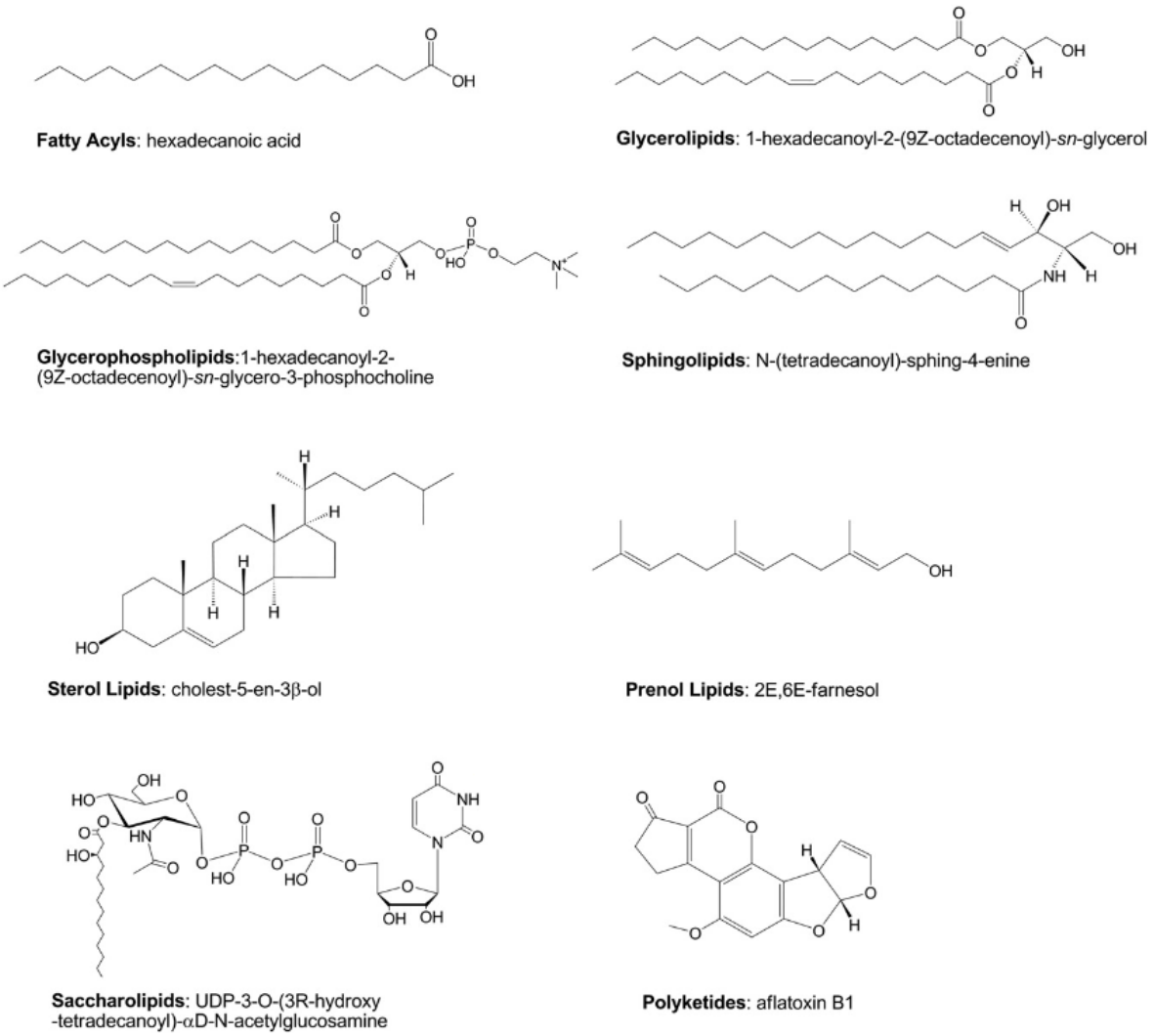


Figure I-4. Exemples des huit catégories de lipides [38].

2.2.2.2. Les acides gras

Les acides gras constituent la famille de lipides la plus simple. Ils sont formés d'une longue chaine alkyle terminée par une fonction acide carboxylique. Cette chaine alkyle linéaire ou ramifiée contient entre 4 et 36 atomes de carbones. Elle peut être saturée et ne présenter que des liaisons carbone-carbone simples, mais aussi insaturée et inclure une ou plusieurs liaison carbone-carbone doubles qui peuvent prendre des conformations *cis* ou *trans*. On parlera, dans ce cas, d'acides gras mono ou polyinsaturés. C'est, cette chaine alkyle qui va conférer aux acides gras ses propriétés physiques comme la solubilité ou le point de fusion et ses propriétés chimiques par son intervention dans certaines réactions comme l'oxydation ou la polymérisation.

2.2.2.3. Les glycérides

Les glycérides ou glycérolipides constituent une famille de lipides de stockage. Ils sont formés de l'estérification d'un, deux ou trois acides gras sur une molécule de glycérol. Selon le nombre d'esters d'acide gras composant la glycéride, on parlera de mono, di ou triglycérides. Concernant les di et triglycérides, la notion d'homogène et d'hétérogène entre en jeu selon la nature des acides gras les constituant. Les propriétés physiques et chimiques sont celles des acides gras et des esters. Toutes les propriétés retrouvées dans l'une des classes sont retrouvées dans les glycérides.

2.2.2.4. Les phospholipides

Les phospholipides sont aussi appelés glycérophospholipides. Ils dérivent de l'acide phosphatidique (GPA) et sont constitués d'une molécule de glycérol estérifiée avec un ou deux acides gras et avec un acide phosphorique lui-même estérifié par différents groupements (Figure I-5). Parmi ces groupements, on retrouve les dérivés d'alcools azotés comme la sérine (GPS), l'éthanolamine (GPE) et la choline (GPC), et les dérivés non azotés comme l'inositol (GPI) ou le glycérol (GPG).

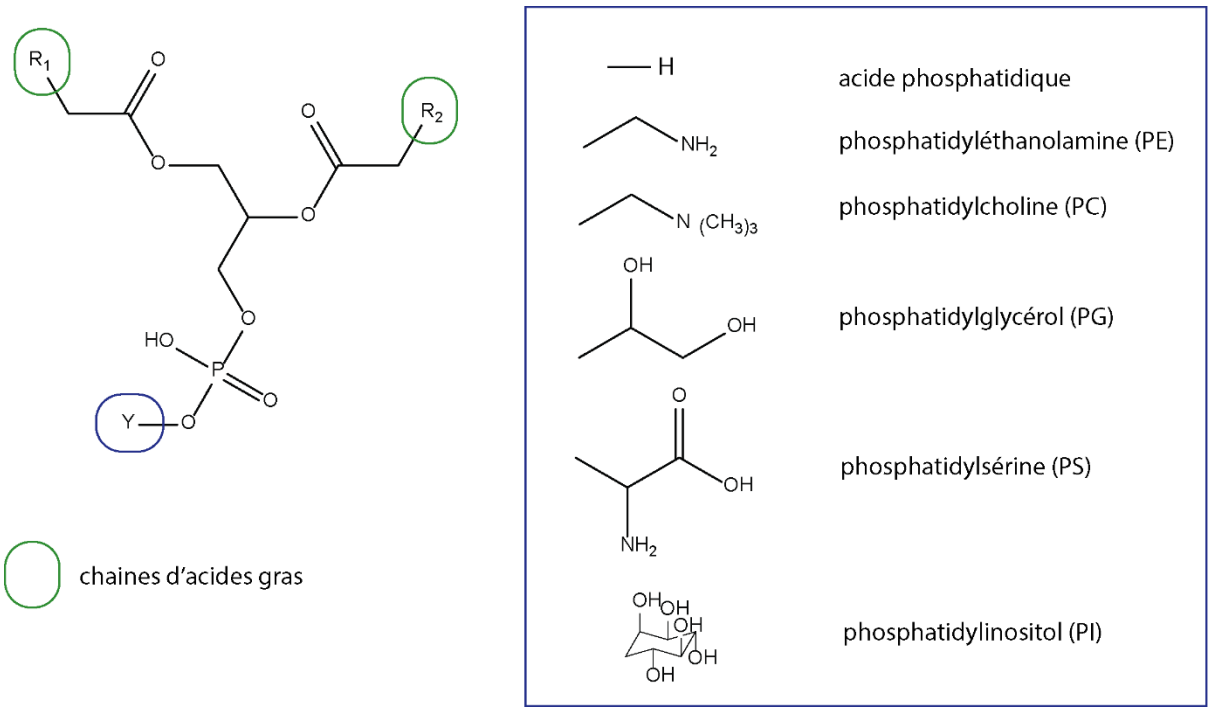


Figure I-5. Structure générale d'un phospholipide et groupements fonctionnels propres à chaque classe de phospholipide.

2.2.2.5. Les sphingolipides

Les sphingolipides sont constitués d'un squelette de type sphingoide composé d'une chaine carbonée, de deux fonctions alcools et d'une fonction amine. Trois squelettes de type sphingoide peuvent être retrouvés : la sphinganine, une combinaison de l'acide palmitique et de la sérine conduisant à un squelette contenant 18 atomes de carbone, la sphingosine présentant une double liaison *trans* en position C_4 et enfin la 4-hydroxysphinganine présentant une fonction hydroxyle en position C_4. La fonction amine va être fonctionnalisée en fonction amide avec une chaine d'acide gras. Concernant la fonction hydroxyle en bout de squelette, différentes substitutions vont être à considérer permettant la séparation en trois sous-classes, les sphingomyélines, les cérébrosides et les gangliosides. Pour les sphingomyélines, la substitution de la fonction hydroxyle va se faire par une phosphocholine ou une phosphoéthanolamine. Dans le cas des cérébrosides, un ose va venir se lier à la fonction hydroxyde via une liaison béta-osidique. Enfin, le substituant présent dans les gangliosides est une céramide liée par une liaison éther à un ou plusieurs oses chargés. Ils contiennent deux résidus osidiques ou plus dont au moins un est estérifié par un acide sialique.

2.2.2.6. Les lipides stérols

Ce sont des esters d'acide gras et de stérol, créés par une estérification entre le groupement hydroxyle du stérol et le groupement ester de l'acide gras. Le stérol possède un noyau de stérane (4 cycles fusionnés) dont le carbone C_3 est porteur d'un groupe hydroxyle.

2.2.2.7. Les lipides prénols

Les lipides prénols sont synthétisés à partir d'unités isoprènes à cinq atomes de carbones qui peuvent être combinées dans une grande variété d'unités polymériques. Lorsqu'il y a plus de quatre unités isoprènes, le polymère est appelé polyprénol. Il peut en contenir en moyenne jusqu'à 100 unités. Ils peuvent alors être scindés en deux sous-classes que sont les isoprénoïdes et les quinones/hydroquinones [39].

2.2.2.8. Les saccharolipides

Les saccharolipides, aussi appelés glycolipides résultent de l'estérification d'oses ou de l'amidification d'osamines par des acides gras.

2.2.2.9. Les polycétides

Ils proviennent de la condensation de groupements acétyl et/ou propionyl. Ils peuvent se répartir en trois sous-classes à savoir les macrolides, les polycétides aromatiques et les hybrides peptide-polycétide.

2.2.3. Les composés des charges lignocellulosiques

2.2.3.1. Introduction

La biomasse lignocellulosique est le constituant principal de la paroi cellulaire des plantes. Elle constitue la source de carbone renouvelable la plus abondante de notre planète et certainement une des moins coûteuses [40]. Les matériaux lignocellulosique sont très diversifiés. Ils peuvent provenir des forêts et résidus forestiers, tel que le bois, les sciures ou les écorces. Ils peuvent aussi provenir des résidus agricoles et de culture comme les pailles ou les tiges de céréales, de cultures spécifiques comme le miscanthus ou le chanvre. Ils incluent aussi les substrats des industries génératrices de déchets lignocellulosique comme les industries agroalimentaires et les papeteries [41].

La matière lignocellulosique est le principal composant de la paroi cellulaire de la biomasse végétale et se compose de trois polymères majeurs à savoir la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La description détaillée de ces trois composantes sera faite dans les paragraphes suivants. Nous verrons que ces trois polymères diffèrent d'une part, par leur structure mais également par leur fonction. En effet, ces différentes molécules sont responsables des propriétés intrinsèques de la paroi végétale et s'organisent en un enchevêtrement complexe propre à chaque espèce, en fonction du type de cellule ou de son environnement [42]. La cellulose forme un squelette, entouré par les deux autres composés (l'hémicellulose et la lignine) permettant son renfort (Figure I-6). De nombreuses liaisons chimiques covalentes et non covalentes sont présentes entre ces trois composantes conférant ainsi à la paroi cellulaire une architecture relativement stable et structurée. De plus, la proportion de chacune des composantes fluctue en fonction de la nature des tissus végétaux mais aussi de leur maturité.

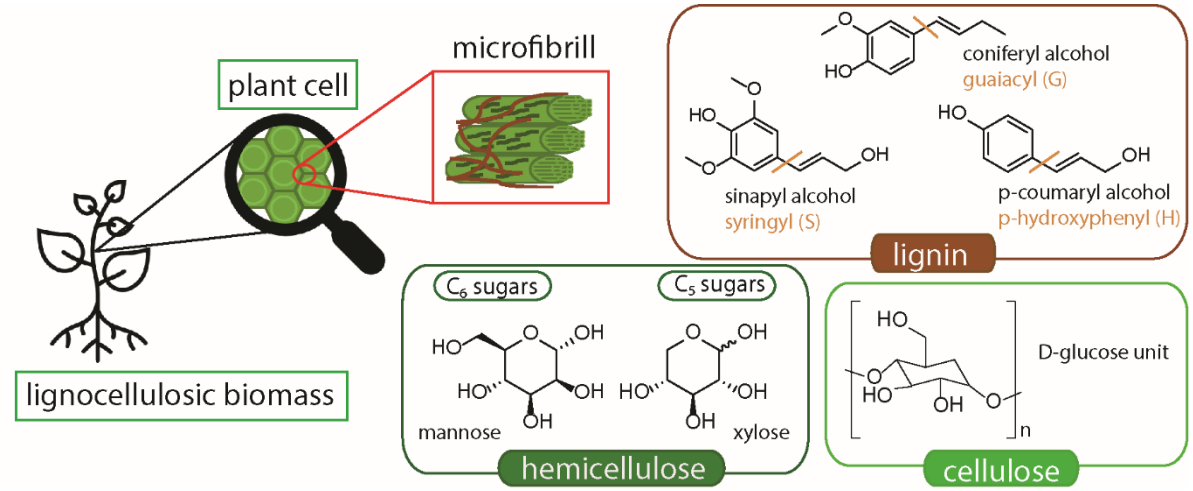


Figure I-6. Compositions hiérarchiques et structurelles de la biomasse, de la membrane cellulaire au niveau moléculaire [43].

2.2.3.2. La cellulose

La cellulose est une des principales matières constitutives des cellules et tissus végétaux. Représentant entre 30 et 60 % de la biomasse, elle forme donc la matière organique la plus abondante sur la Terre. Il s'agit d'un polysaccharide linéaire et homogène constitué d'un enchainement d'unités monomériques de D-glucose, attachées par des liaisons glycosidiques β-1,4. Ce motif de liaisons spécifique donne à la cellulose une conformation en ruban plat maintenu par diverses liaisons hydrogène intramoléculaires, d'une part entre l'oxygène de la liaison glycosidique et l'hydroxyle du carbone C_3 et d'autre part entre l'hydroxyméthyl du carbone C_5 et l'hydroxyle du carbone C_2. Les différentes chaines formées, appelées microfibres, vont ensuite s'organiser dans l'espace et s'empaqueter les unes contre les autres par des liaisons hydrogène intermoléculaires de manière concentrique pour donner naissance à des fibres donc la longueur et le diamètre suivent la croissance de la cellule végétale [44]. Les liaisons hydrogène intermoléculaires prennent place entre l'hydroxyméthyl du carbone C_5 et l'hydroxyle du carbone C_3 (Figure I-7).

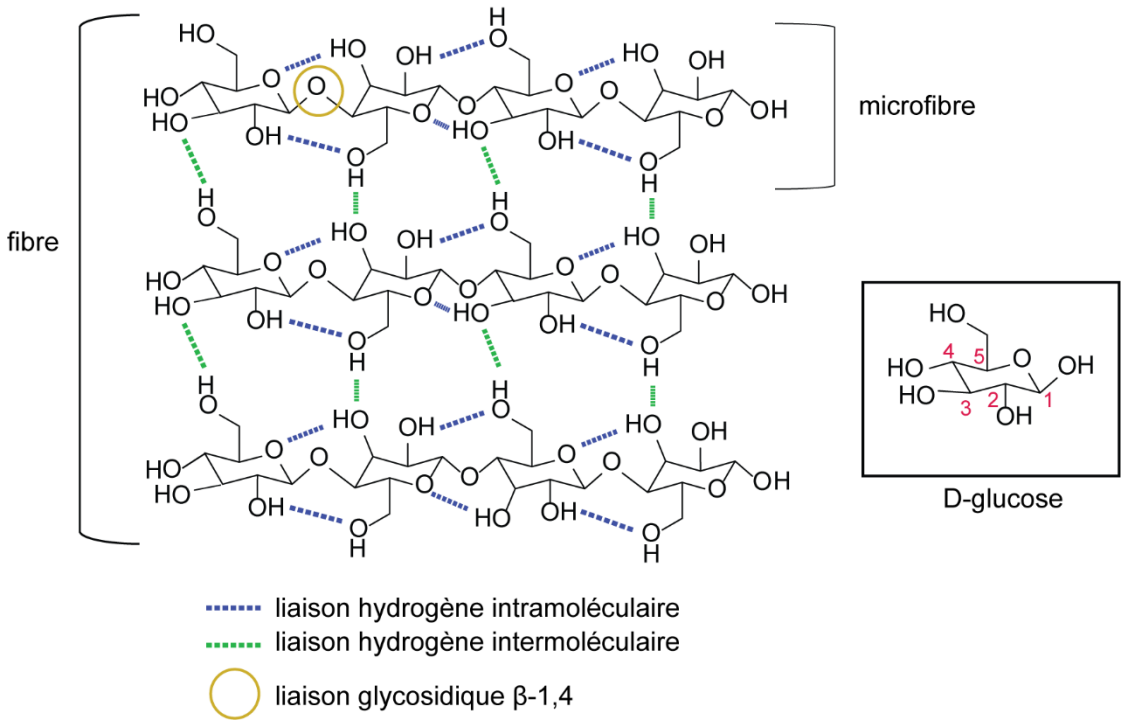


Figure I-7. Structure de la cellulose.

Cet agencement, caractérisé par diffraction X, a mis en évidence la présence de zone cristallines, dans lesquelles les fibres de cellulose sont ordonnées, et des zones amorphes, dans lesquelles l'orientation des chaines y est moins aboutie [45]. La répartition entre ces deux zones fluctue d'une biomasse à une autre et représente un indicateur caractéristique de la biomasse. C'est la partie cristalline qui confère à la cellulose une excellente résistance mécanique à la paroi secondaire de la fibre de bois. Cette propriété la rend, cependant, peu soluble dans de nombreux solvants. La partie amorphe, quant à elle, est plus propice aux attaques par des agents chimiques ou enzymatiques.

2.2.3.3. L'hémicellulose

L'hémicellulose est un autre type de polysaccharide constitutif des parois des végétaux constituant le second polymère en termes d'abondance (15 à 30 %). Sa composition moléculaire est beaucoup plus diversifiée que celle de la cellulose. En effet, contrairement à la cellulose qui est un polymère homogène linéaire, l'hémicellulose consiste en un polymère hétérogène pouvant être linéaire ou ramifié. Il est constitué de divers sucres, pentoses et hexoses dont les unités constitutives varient selon les espèces végétales et la partie de la plante considérée [46].

Parmi eux, on trouve des sucres en C_6 (hexoses) tels que le D-glucose, le D-galactose et le D-mannose et des sucres en C_5 (pentose) comme le D-xylose et le L-arabinose (Figure I-8). D'autres composés peuvent être retrouvés en petites quantités dont le L-rhamnose, L-fucose, l'acide D-glucuronique et l'acide D-galacturonique [47]. Il n'existe pas de réseau de liaisons hydrogène marqué dans ce type de structure. Ce sont donc des polymères amorphes, ce qui leur confère aucune propriété mécanique spécifique.

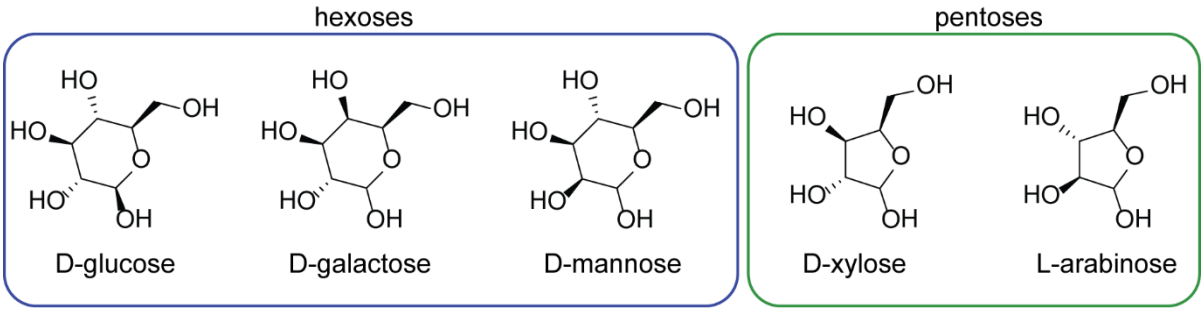


Figure I-8. Principaux composants (hexoses et pentoses) de l'hémicellulose.

En fonction de l'espèce végétale, du stade de développement et du type de tissu végétal, on peut trouver diverses sous-classes d'hémicellulose tels que les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les mannanes linéaires, les glucomannanes, les galactomannanes et les xyloglucanes [48]. Le galactogluco-mannane est la principale hémicellulose retrouvée chez les bois tendres comme le pin [49]. C'est un polymère d'hexose constitué d'unités D-glucopyranosyle et D-mannopyranosyle liées en β-1,4. Les unités mannosyles sont également substituées par des groupes acétylés en position C_2 et C_3 par des unités D-galactopyranosyles liées en α-1,6 (Figure I-9) [50].

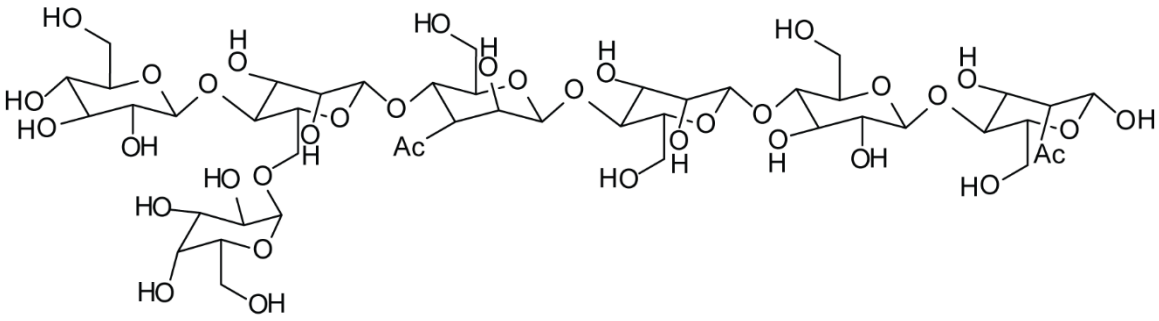


Figure I-9. Structure d'un galactogluco-mannane.

2.2.3.4. La lignine

La lignine est un solide qui peut être extrait de la biomasse. On la retrouve abondamment dans le bois où sa teneur peut atteindre les 35 % en poids sec mais aussi dans les tiges des herbacées où la teneur peut représenter jusqu'à 20 %. C'est pourquoi, la lignine est le second bio-polymère le plus abondant sur Terre après la cellulose. La lignine est un polymère aromatique, réticulé et hydrophobe formé de la répétition de trois unités phénoliques majeures. Sa structure est complexe car la polymérisation des trois unités se fait de façon aléatoire et désordonnée. Ces trois composantes sont appelées monolignols (Figure I-10) [51]. Ils se différencient par leur taux de méthoxylation. On distingue ainsi l'alcool para coumarylique, c'est la sous-unité para-hydrophényle, abréviée par la lettre H ne contenant pas de groupement méthoxyle. L'alcool conifférylique, qui est la sous unité G (pour guaiacyl) avec un groupement méthoxyle, et enfin l'alcool sinapylique, c'est la sous unité S (pour syringyl). Elle possède deux groupements méthoxyles. Les ratios entre les trois principales unités constitutives sont des indicateurs caractéristiques de chaque biomasse mais sont aussi des marqueurs de son environnement [52]. Par ailleurs, la lignine est la composante de la biomasse lignocellulosique contenant le plus de carbone par rapport à la cellulose et l'hémicellulose.

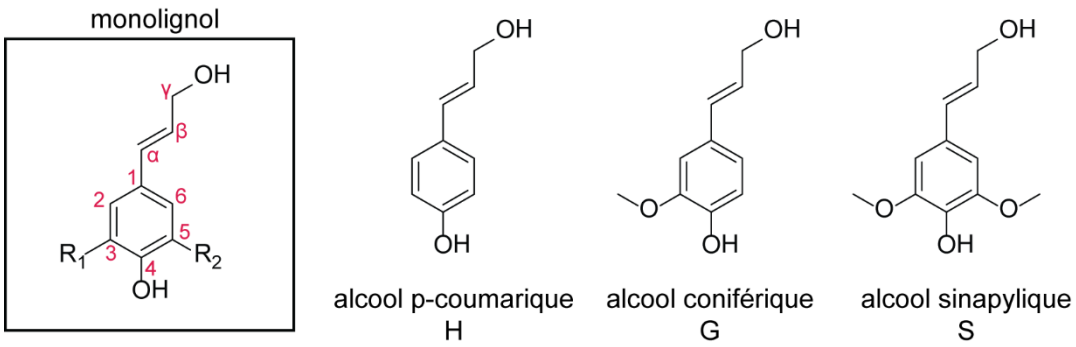


Figure I-10. Unités constitutives de la lignine.

Ces unités se lient les unes aux autres par diverses liaisons chimiques covalentes, principalement des liaisons carbone-carbone et éther dont la nature est spécifique à la biomasse considérée. Les trois liaisons majeures participant à la structure tridimensionnelle de la lignine sont la liaison β aryl-éther (β-O-4) caractérisé comme liaison labile, et les liaisons résinol (β-β) et phénylcoumarane (β-5) caractérisées comme résistantes [53, 54]. La proportion de ces liaisons varie également en fonction de l'espèce végétale.

Sa fonction dans le végétal est de maintenir la structure et de garantir une certaine rigidité à la paroi des cellules par fixation des fibres de cellulose et d'hémicellulose [55]. Elle permet également d'imperméabiliser les parois du système vasculaire des plantes permettant ainsi un transport efficace de l'eau et des nutriments. Elle protège aussi la cellulose contre les agressions extérieures qui peuvent être dues aux bactéries, aux champignons, aux virus ou même aux insectes.

2.2.4. Les métabolites secondaires

2.2.4.1. Introduction

On appelle métabolites secondaires les composés non directement impliqués dans les processus vitaux de base de la biomasse contrairement aux métabolites primaires [26]. Ces composés sont donc mineurs et présents en très faibles quantités. Ils vont avoir des fonctions spécifiques en réponse à une adaptation à un environnement. Ils peuvent par exemple être sécrétés pour la protection de la biomasse envers diverses agressions ou stress extérieur comme une blessure, un changement de température ou une attaque de ravageurs et pathogènes. Ils peuvent aussi être sécrétés en tant qu'attracteurs notamment pour les pollinisateurs et donc assurer la reproduction. Les métabolites secondaires sont donc très diversifiés et spécifiques [56]. Ils peuvent être répartis en trois grandes catégories basées sur leur structure moléculaire : les alcaloïdes, les polyphénols et les terpènes. Ces composés sont considérés comme extractibles car ils peuvent être extraits dans un solvant organique ou de l'eau [57].

2.2.4.2. Les alcaloïdes

Les alcaloïdes sont principalement retrouvés dans les plantes à fleurs (les angiospermes). Leur rôle dans les plantes est essentiellement d'assurer la défense contre les prédateurs ou les maladies. C'est pourquoi ces composés extractibles sont utilisés en médecine en tant qu'ingrédients dans les médicaments [58]. Ils forment un groupe hétérogène autant d'un point de vue structural que fonctionnel. Ils constituent un groupe de substances organiques contenant un squelette hétérocyclique azoté principalement basique de faible masse moléculaire (< 1000 Da). Cette catégorie inclue néanmoins des composés ayant des propriétés neutres et faiblement acides [59, 60]. Ils ont la propriété de former des sels avec les acides et lorsqu'ils sont solubles donnent des solutions alcalines.

A partir du XXIème siècle, ils sont catégorisés en fonction de leurs structures chimiques et plus particulièrement en fonction de leur noyau azoté : groupe des pyrrolidines, azines, tropanes, quinoléines, phényléthylamines, indoles, purines, bétaïnes et pyrazoles (Figure I-11) [58]. Mais d'autres classifications existent, par exemple en fonction de leurs activités biologiques, ou leurs voies de biosynthèse [61]. C'est Maurice-Marie Jannot, pharmacien, chimiste, biologiste et pharmacologue français qui a été l'un des premiers à utiliser des méthodes analytiques telles que la résonnance magnétique nucléaire [62] et la spectrométrie de masse [63] pour établir ces structures.

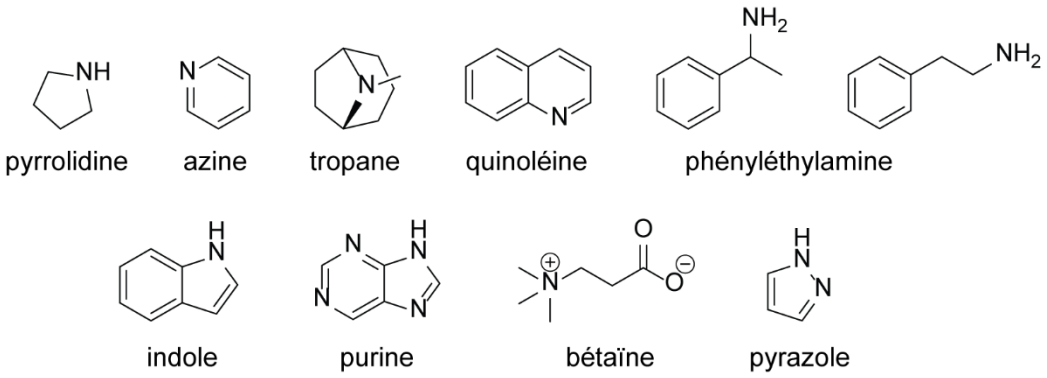


Figure I-11. Structures des principaux noyaux azotés retrouvés dans les alcaloïdes.

2.2.4.3. Les polyphénols

Les polyphénols sont des composés omniprésents dans le règne végétal. Ils sont sécrétés par la biomasse en réponse à des stress abiotiques ou biotiques tels que des attaques de pathogènes ou d'insectes, des modifications de climats ou des changements d'environnement. Les concentrations en composés phénoliques d'une plante sont donc variables [64]. Contrairement aux alcaloïdes, ces molécules ne possèdent pas d'atomes d'azote. Ils constituent un large panel de molécules aromatiques substituées par un ou plusieurs groupements hydroxyles ou d'autres substituants. La diversité des composés phénoliques va des molécules simples, avec un seul noyau aromatique, à des molécules plus complexes et élaborées, générant des composés de très haut poids moléculaire comme le tanin retrouvé dans l'écorce de bois ou la mélanine. Ces motifs phénoliques ont la capacité de piéger et de stabiliser des radicaux [65], ce qui confère à ces métabolites secondaires des activités antioxydantes bénéfiques pour la santé humaine [66, 67].

En raison de la diversité des polyphénols rencontrés dans la biomasse, les polyphénols peuvent être scindés en diverses familles sur la base de leur complexité structurale. On retrouve ainsi les phénols simples, les stilbénoïdes, les flavonoïdes et les structures polymérisées (Figure I-12) [68]. La catégorie des phénols simples inclue les phénols, les acides phénoliques, les coumarines et les naphtoquinones. Les stilbénoïdes sont des polyphénols comportant deux noyaux benzéniques liés par un pont de deux carbones. Ils peuvent être séparés en trois sous-classes : les bibenzyls, les stilbènes et les phénanthrènes selon que les cycles soient reliés par un pont éthane, éthène ou cyclisé respectivement. Les flavonoïdes sont eux constitués de deux noyaux benzéniques mais liés par un pont composé de trois atomes de carbones se combinant généralement avec l'oxygène pour former un troisième cycle pyrone. De la même façon que les stilbénoïdes, ils peuvent être séparés en dix sous-classes en fonction de la conformation de la structure centrale. On retrouve les flavones, les flavonols, les flavanonols, les flavanone, les aurones, les chalcones, les dihydrochalcones, les flavanols, les flavanediols et enfin les anthocyanidols.

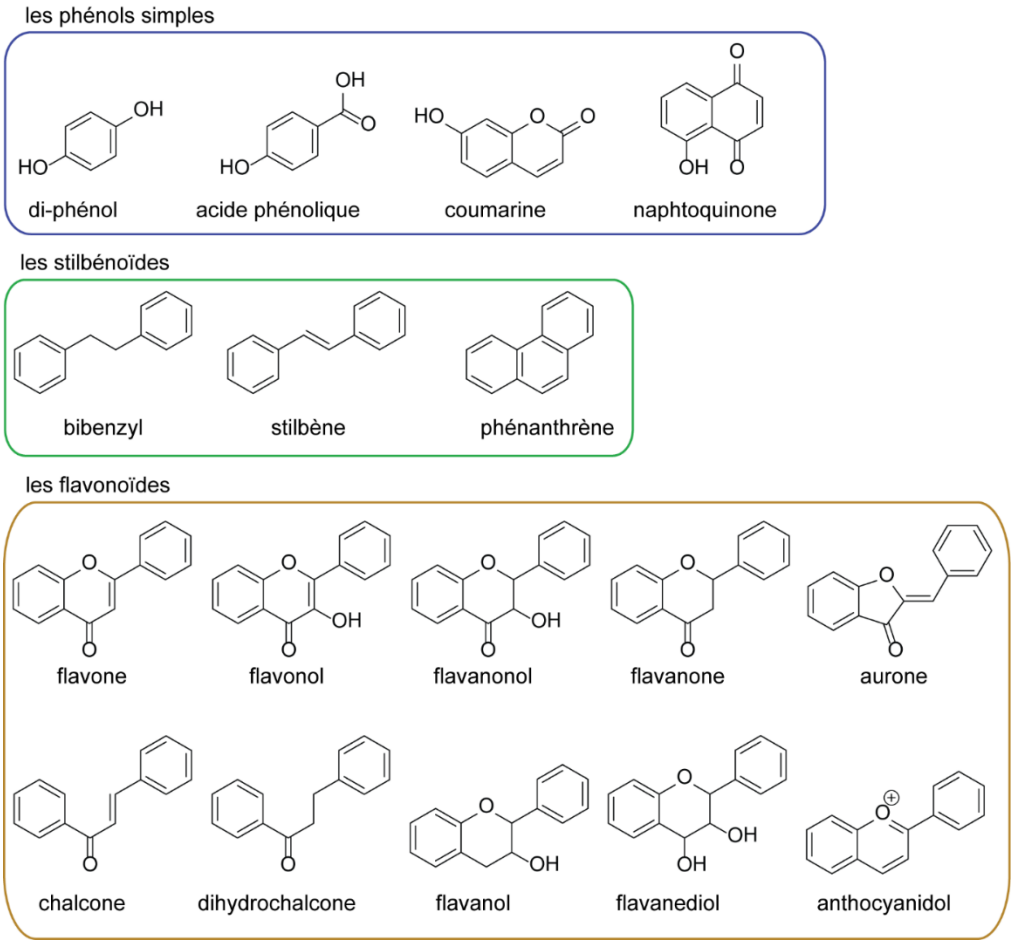


Figure I-12. Principales structures des polyphénols.

2.2.4.4. Les terpènes

Les terpènes sont la classe la plus importante de métabolites secondaires [69]. Ils sont naturellement produits par les plantes et présentent différentes fonctions principales [70, 71]. Ils vont donner aux fleurs les parfums qui les caractérisent, c'est pourquoi ces composés sont beaucoup utilisés pour leurs qualités aromatiques. Ils entrent en jeu au niveau de la photosynthèse notamment grâce à leur structure conjuguée particulière, de la protection et de la pigmentation. Ils présentent aussi des propriétés antioxydantes permettant leur utilisation dans le domaine médicinal [72].

Les terpènes sont une classe d'hydrocarbures dont la structure chimique est basée sur la répétition d'un motif isoprène (Figure I-13). Ces motifs peuvent s'arranger de façon linéaire ou cyclique avec des combinaisons tête-à-tête ou tête-à-queue. Le nom de stéroïde est donné aux terpènes basés sur le modèle cyclique. Des terpénoïdes peuvent également être considérés et résultent de différents réarrangements comme l'ajout ou la suppression de groupements méthyles et/ou l'ajout d'atomes d'oxygène [73]. En fonction du nombre d'unités isoprénique reliées les unes aux autres, différentes classes peuvent se distinguer : les hémiterpènes, monoterpènes, sesquiterpènes, diterpènes, sesteterpènes, triterpènes et tétraterpènes sont composés de respectivement d'une, deux, trois, quatres cinq, six et huit unités isoprènes. Ces composés conduisent à des poids moléculaires relativement faibles et présentent une odeur caractéristique. Le terme de polyterpène est employé pour les structures présentant un nombre de motifs isoprène supérieur à 8. C'est dans cette sous-catégorie que l'on retrouve par exemple le caoutchouc naturel sécrété par certaines plantes. Les poids moléculaires y sont donc plus importants et l'odeur moins caractéristique.

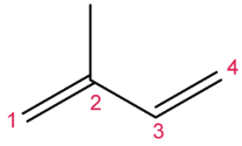


Figure I-13. Structure de l'isoprène, motif de base des terpènes.

2.3. La conversion de la biomasse

Des méthodes de conversions biochimique, chimique, physique et thermochimique ont largement été appliquées pour décomposer la biomasse et les déchets issus de la biomasse [74]. Chacune de ces approches permet la production de produits variés ayant des utilisations diverses (Figure I-14).

En particulier, l'approche thermochimique s'est montrée être une technique efficace et économiquement viable pour la production de biocarburants à haut rendement énergétique via la biomasse lignocellulosique [75]. C'est une méthode rapide (de l'ordre de quelques secondes à quelques heures) qui permet la transformation de la biomasse en produits liquides pouvant se transformer en biocarburants par l'utilisation de la chaleur et/ou de catalyseurs. Cette approche peut également être adaptée à la conversion de mélange de matières premières [76].

L'approche thermochimique inclue différentes technologies telles que la combustion, la gazéification, la liquéfaction et la pyrolyse. La gazéification et la pyrolyse sont les deux processus les plus étudiés pour la conversion de la biomasse lignocellulosique. Cependant, bien que la combustion soit la méthode la plus simple pour la conversion de la biomasse lignocellulosique, elle reste coûteuse et n'est pas respectueuse de l'environnement, principalement en raison des émissions de carbone [76]. De plus, elle est associée à des difficultés techniques telles que la manipulation des cendres. La pyrolyse, quant à elle, est une technique en plein essor qui s'est montrée être une technique efficace produisant des produits de haute qualité pouvant être facilement transformés en carburants et transportés [75].

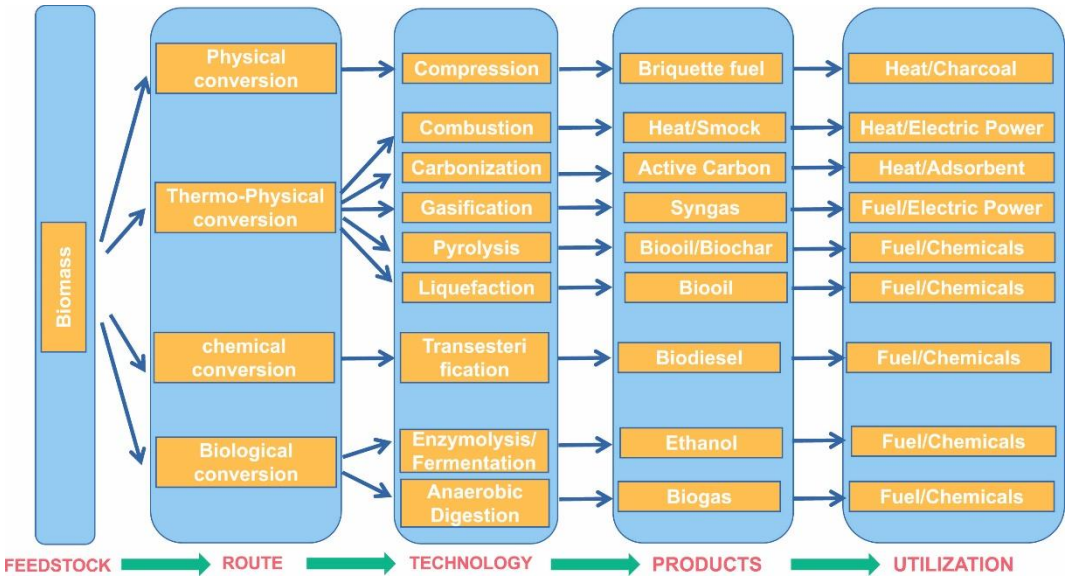


Figure I-14. Technologies de conversion de la biomasse, produits générés et leur utilisation [13].

Comme introduit, la pyrolyse consiste en la dégradation à haute température en l'absence d'oxygène de matière organique. La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique intervient à une température modérée, typiquement entre 350 et 700°C, pendant un temps court souvent inférieur à 2 secondes correspondant à des paramètres de pyrolyse rapide [13]. Elle produit des produits solides, liquides et gazeux. Un grand nombre de réactions en parallèle et en série prennent place lors de ce processus comme la déshydratation, la dépolymérisation, l'isomérisation, la décarboxylation, l'aromatisation et la carbonisation [13, 76-78]. La pyrolyse comprend trois étapes principales, basées sur les composants de la biomasse lignocellulosique : (i) l'évaporation de l'humidité libre, (ii) la décomposition primaire et (iii) les réactions secondaires, telles que le craquage et la repolymérisation [79]. Il a été établi que les trois principaux composants de la biomasse, à savoir l'hémicellulose, la cellulose et la lignine, se dégradaient indépendamment à des températures différentes [80] (figure I-15).

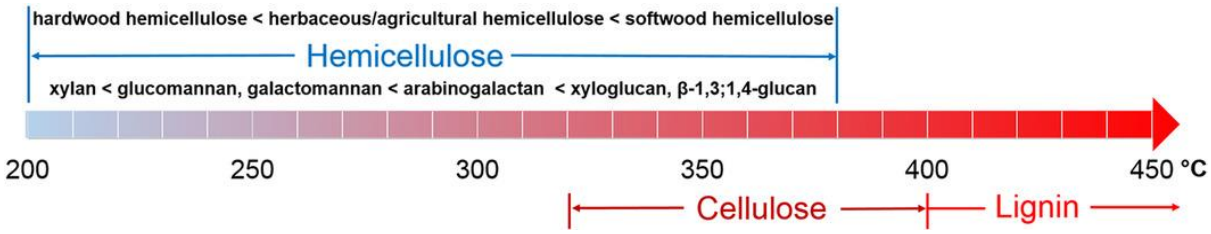


Figure I-15. Stabilité thermique des composants de la biomasse [81]

L'hémicellulose se dégrade majoritairement entre 220 et 315°C [82, 83], et se caractérise par la formation de composés de faibles poids moléculaires comme le glycoaldéhyde ou le furane et des sucres comme l'arabinose et le xylose (Figure I-16b) [84]. La dégradation de la cellulose se produit entre 315 et 400°C [82, 83] et se caractérise par la production de lévoglucosan et de furane, qui sont les principaux produits de la pyrolyse (Figure I-16a) [84]. Une augmentation supplémentaire de la température induit la conversion du lévoglucosan et du furane en composés oxygénés légers et en espèces furaniques [85]. La fraction volatile provient donc principalement de la pyrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose. La lignine, quant à elle, est plus difficile à décomposer et sa dégradation tient place sur une large gamme de températures entre 160 et 900°C. Les températures plus basses pendant la pyrolyse de la lignine conduisent à la formation de monolignols, tandis que les températures plus élevées favorisent une réaction supplémentaire pour former des phénols et des composés oxygénés légers (Figure I-16c) [86]. Elle génère les composés principaux de la fraction solide [87].

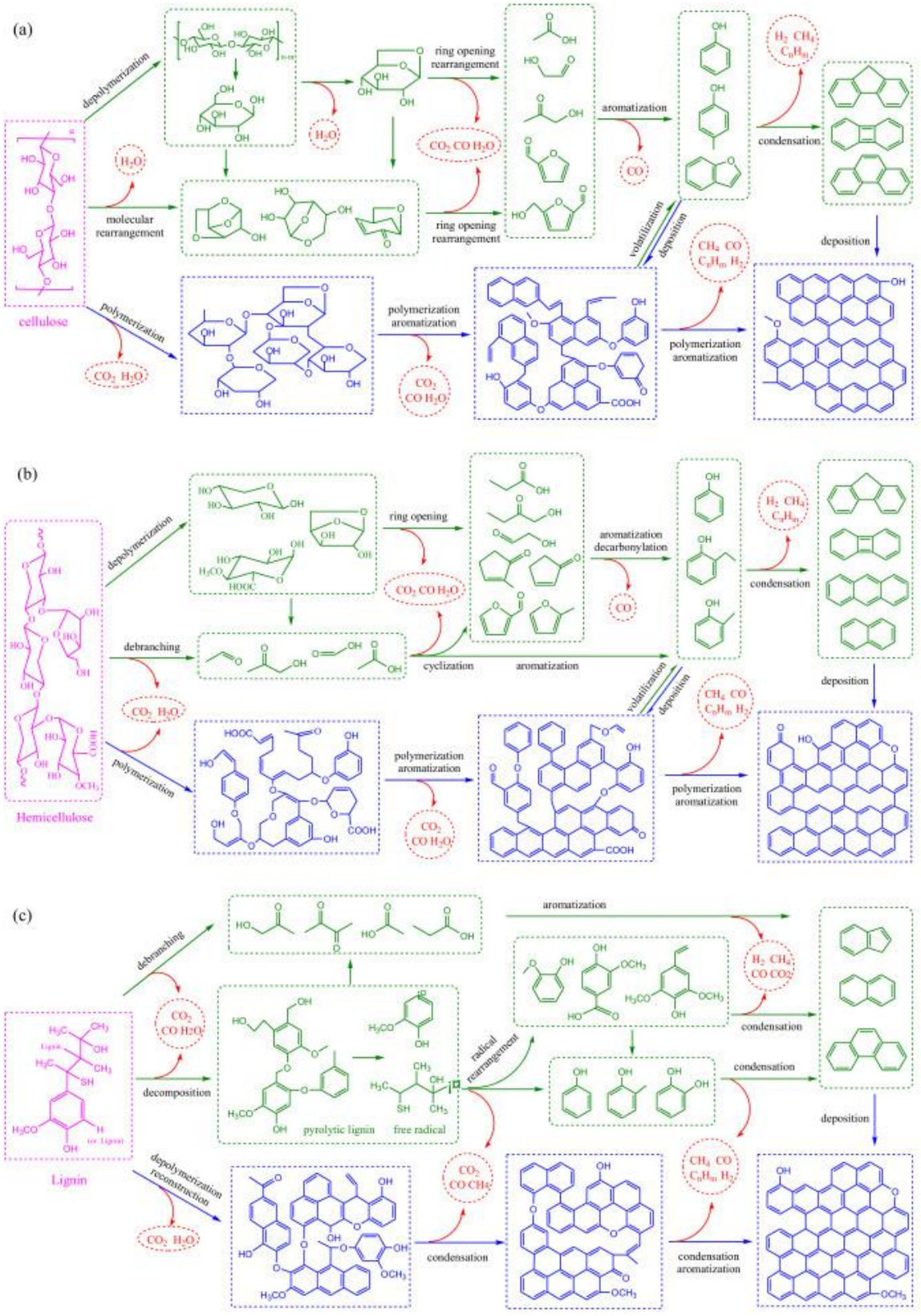


Figure I-16. Voies de réaction proposées pour la pyrolyse de (a) la cellulose, (b) l'hémicellulose et (c) la lignine [88].

Cependant, ce n'est pas seulement la composition quantitative de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine dans la biomasse qui détermine la distribution des produits dans la bio-huile, mais aussi l'interaction entre ces composants [89]. En effet, il a été montré que les liaisons hydrogène et esters présentes entre les trois composants de la biomasse lignocellulosique influencent le comportement pyrolytique de la biomasse et génèrent des différences dans la distribution des fractions en modifiant la sélectivité pour certains produits [90].

La répartition entre les différentes fractions varie également en fonction de différents facteurs techniques, comme la vitesse de chauffage, la température et/ou la présence de catalyseurs [3, 91, 92]. Dans le cas de la biomasse lignocellulosique, la pyrolyse rapide est la plus utilisée car elle permet de maximiser la production de bio-huiles et présente un haut niveau de maturité [93]. De plus, il a été montré que la présence de catalyseur jouait un rôle crucial dans la composition des vapeurs et de la fraction de bio-huile [11]. Au cours de la pyrolyse catalytique ex-situ en présence d'un catalyseur à base de zéolite emballée, le rendement en liquide organique a diminué et les rendements en eau, en gaz et en coke ont augmenté avec des niveaux de désoxygénation élevés [94]. Mais l'utilisation du catalyseur, comme le ZSM-5, H-Y et zéolithe naturelle N-Z, a permis de réduire les espèces oxygénées des composants de l'huile biologique et maximiser la formation d'espèces aromatiques de la gamme essence [95-97].

Les principaux initiateurs de la formation de ces espèces aromatiques sont les anydrosucres et les composés furaniques résultant de la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose [13]. La formation des anydrosucres se fait par la déshydratation de la cellulose catalysée par l'acide. Les espèces furaniques sont ensuite formées par la déshydratation, le clivage des liaisons et le réarrangement des liaisons dans la phase gazeuse. L'étape suivante implique la formation d'un pool d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone, à partir de réactions d'oligomérisation, de décarboxylation, de décarbonylation et de déshydratation entre les composés furaniques et le catalyseur zéolithique. Les hydrocarbures aromatiques de la lignine subissent une dépolymérisation et une conversion des liaisons aliphatiques pour former des oléfines en présence de catalyseurs zéolithiques. La réaction de craquage et de transfert de H du pool phénolique, qui se produit à l'état acide de la zéolithe, entraîne la production d'espèces mono-aromatiques telles que le benzène, le toluène et le xylène ainsi que des espèces poly-aromatiques, pendant la pyrolyse. Les mécanismes sont présentés dans la Figure I-17.

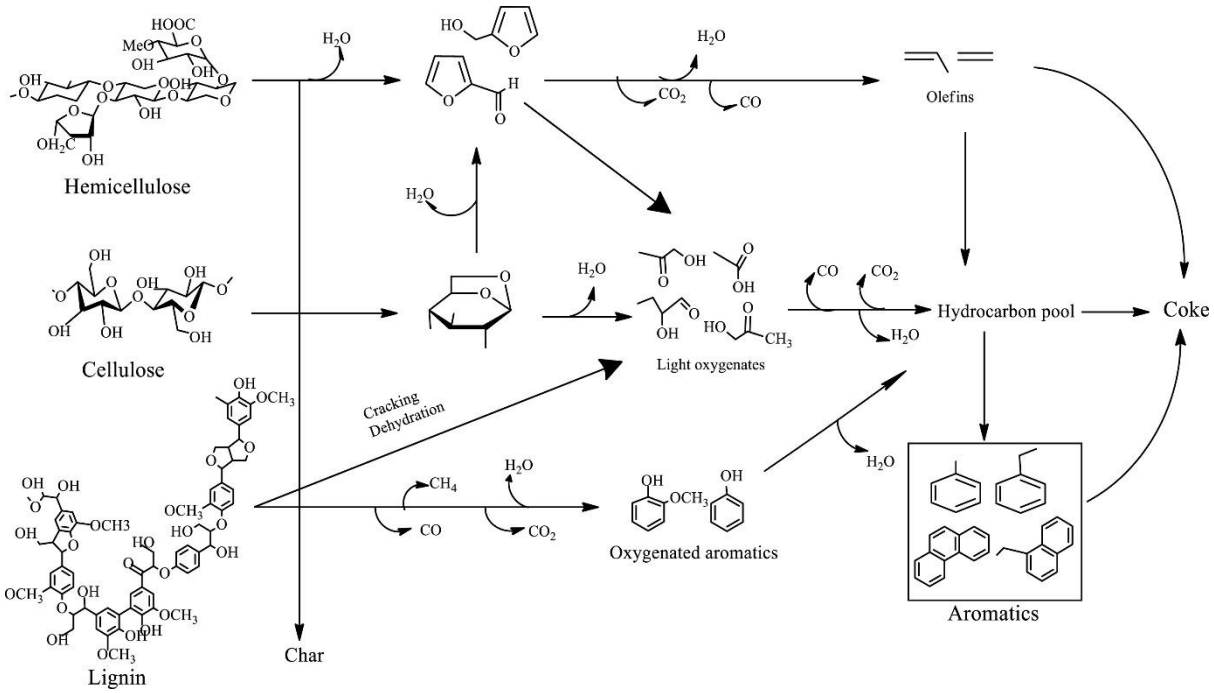


Figure I-17. Formation des composés aromatiques en présence de catalyseurs zéolithes [13].

Cependant, la fraction aromatique formée est principalement contrôlée par la taille des pores de zéolithes [13]. La fraction aromatique est influencée par la désactivation rapide du blocage des pores avec un dépôt accru de coke à la surface [98]. Les zéolithes microporeuses, par exemple, limitent la diffusion, entrainant la formation moindre d'espèces aromatiques. D'autre part, les zéolithes à grands pores favorisent la formation de polyaromatiques au lieu de monoaromatiques dans les pores. Ces espèces polyaromatiques sont décrites comme précurseurs de la formation de coke [96]. Enfin, les zéolithes à pores de taille moyenne telle que HZSM-5 est sélective en termes de forme et permet d'obtenir des rendements élevés en aromatiques en empêchant la formation de coke [97].

En plus du catalyseur, des gaz réactifs, notamment de l'hydrogène, peuvent être ajoutés au processus de pyrolyse afin d'améliorer le rendement en bio-huile et d'en améliorer la qualité par la diminution en composés oxygénées et donc l'augmentation en composés hydrocarbonés [8-10]. Cette voie a montré qu'elle pouvait produire des produits contenant très peu d'oxygène (moins de 5 % en poids) avec des rendements en carbone supérieur à 30 %. La qualité améliorée de la bio-huile permettrait une meilleure compatibilité avec les infrastructures existantes de raffinage du pétrole [9]. Ce procédé, appelée la pyrolyse rapide réactive et catalytique présente également l'avantage d'une grande efficacité d'utilisation de l'hydrogène avec la robustesse d'un procédé de pyrolyse rapide et catalytique plus classique.

2.4. Utilisation de la biomasse convertie

La pyrolyse est donc la technique de choix pour la conversion de la biomasse lignocellulosique. Elle conduit à trois fractions : une fraction liquide, une fraction gazeuse et une fraction solide, dont leur composition moléculaire varie selon le type de biomasse initial et les paramètres opératoires de la pyrolyse.

Initialement, la pyrolyse de la biomasse visait à produire un combustible renouvelable pour remplacer les combustibles fossiles en particulier pour les carburants pour l'aviation [99]. Cependant, l'application directe de la bio-huile en tant que biocarburant est limitée par plusieurs propriétés complexes héritées de la matière première, telles que des quantités élevées de teneur en humidité, une instabilité chimique et thermique avec un certain nombre de composés actifs, notamment oxygénés, un pH et un pouvoir calorifique inférieurs et une viscosité élevée [100]. C'est pourquoi, des traitements ultérieurs de valorisation sont nécessaires afin d'améliorer la qualité de la bio-huile obtenue. L'hydrodésoxygénation permet de résoudre en grande partie les problèmes liés à la teneur élevée en oxygène et se rapprocher de la composition d'un carburant [101-103]. C'est un processus catalytique qui est conduit sous haute pression et haute température. Cependant, jusqu'à présent, le processus reste coûteux, en raison de la nécessité d'ajouter de l'hydrogène en externe, de l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes métalliques et/ou de métaux nobles pour l'hydrogénation et de leur désactivation rapide due à la cokéfaction et à la présence d'inorganiques [104, 105]. Ce processus reste néanmoins prometteur pour l'application à grande échelle de la bio-huile, le carburant liquide étant un produit de base sur le marché de l'énergie.

Il existe également de nombreuses autres caractéristiques uniques de la bio-huile qui lui confèrent de nombreuses autres applications potentielles en replacement des énergies fossiles (Figure I-18) [106].

Les bio-huiles issues de la pyrolyse peuvent par exemple produire de l'hydrogène par un processus de reformage à la vapeur, comme existant actuellement avec les combustibles fossiles [107-109]. C'est une technologie prometteuse et économiquement viable utilisant de la vapeur à haute température en présence de catalyseur. La réaction entre la bio-huile, la vapeur et le catalyseur va générer du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Cependant, au cours du processus, les catalyseurs sont rapidement désactivés en raison de la formation de coke [110]. Le maintien de l'activité et de la stabilité des catalyseurs est donc la question clé de ce processus.

Les bio-huiles peuvent également intervenir dans la production de chaleur et d'électricité à grande échelle par le biais de la combustion [111, 112]. Les essais à échelle industrielle ont montré que la bio-huile était techniquement adaptée en remplacement des fossiles dans les applications de chauffage urbain. La combustion des bio-huiles présente, par ailleurs, l'avantage de ne pas générer d'émission d'oxyde de soufre [113]. Cependant, cela nécessite certaines modifications d'unités. En particulier, les pièces en contact avec la bio-huile doivent être remplacées par des pièces en acier inoxydable car ces charges sont très corrosives vu leur aciditié élevée.

Enfin, il est possible d'obtenir des produits chimiques et dérivés de matériaux à partir de la bio-huile par extraction, distillation ou réaction [114-116]. En effet, la bio-huile étant un mélange organique complexe, elle est constituée de composés organiques d'intérêt dont certains présentent des valeurs ajoutées. Ainsi, la production de produits chimiques tels que les acides aromatiques et les esters a attiré l'attention [117-119]. Parmi eux, les polyols, les acides carboxyliques, les composés phénoliques et les lévulinates ont été les plus étudiés. Les composés phénoliques, par exemple, peuvent être utilisés comme matière première pour la production de liants par le biais d'une réaction de réticulation [120-122]. De la même façon, l'acide pyroligneux est un composé de valeur pouvant être extrait des bio-huiles pour la production de biocide [123]. Les polyols, quant à eux, peuvent être extrais de la bio-huile pour production de polyuréthanes [124].

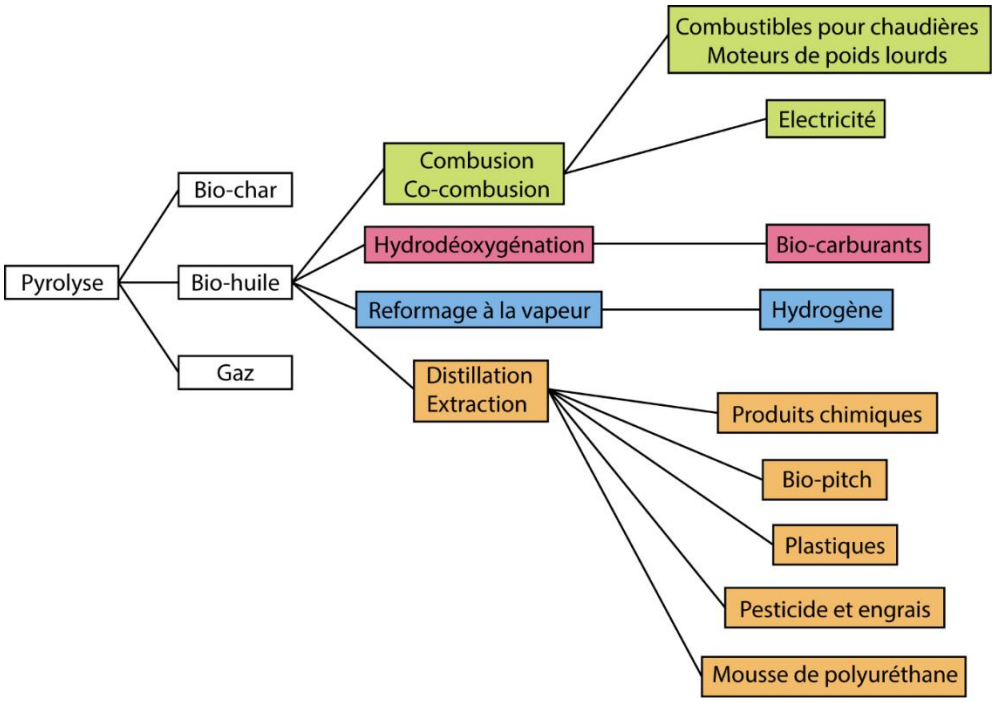


Figure I-18. Voies de valorisation de la bio-huile obtenue après la pyrolyse.

3. L'économie circulaire à travers le recyclage du plastique

3.1. Introduction

Le terme plastique provient du mot grec « plastikos » qui signifie être moulé. Il fait référence à la malléabilité du matériau, à sa plasticité durant sa fabrication, qui lui permet d'être moulé, pressé ou extrudé pour prendre des formes diverses.

Initialement d'origine naturelle, les matériaux plastiques sont aujourd'hui essentiellement fabriqués par la pétrochimie. Ils représentent environ 90 % des matériaux plastiques en 2021 [125]. Plus particulièrement, les thermoplastiques sont fabriqués à partir du naphta qui est un produit de distillation du pétrole. Ce naphta, caractérisé comme une essence légère, est ensuite craqué par vapocraquage pour former les fragments moléculaires. Cette étape consiste à injecter dans le naphta une grande quantité de vapeur d'eau dont le mélange va être chauffé à 800°C. Les fragments moléculaires, ou monomères, seront ensuite polymérisés pour former les polymères sous forme de granules, de liquide ou de poudre. A cette étape, des adjuvants et additifs y sont ajoutés afin d'ajuster les propriétés des matériaux polymères. Ces polymères seront enfin mis en forme pour former les matériaux plastiques (Figure I-19).

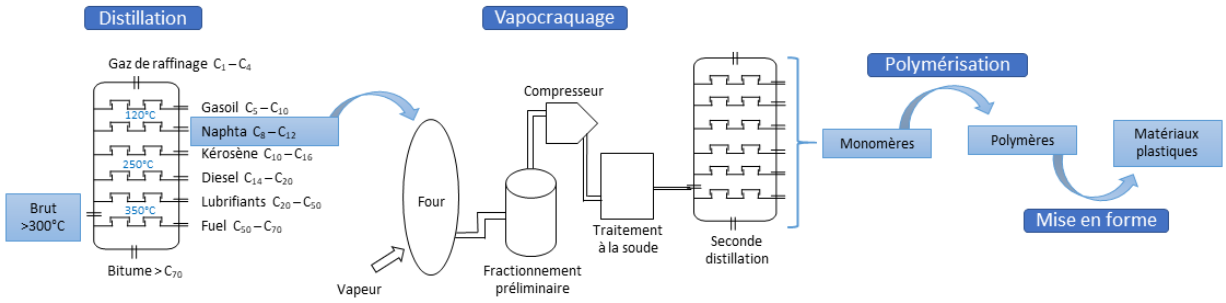


Figure I-19. Schéma de la fabrication du plastique à partir du pétrole.

Les plastiques sont des matériaux incontournables dans la vie quotidienne. On les retrouve dans tous les domaines comme dans la construction pour isoler les bâtiments, dans l'automobile pour la réduction du poids, dans l'alimentaire pour la conservation des aliments, dans le médical pour des raisons sanitaires mais aussi dans les cosmétiques, les produits d'entretien, l'agriculture, l'électroménager ou le textile.

C'est le troisième matériau le plus fabriqué dans le monde après le ciment et l'acier. Plus de 390 millions de tonnes de plastique sont produites chaque année. Entre 1950 et 2021, la production mondiale de plastique a augmenté de 195 % passant de 2 millions de tonnes à 390 millions de tonnes [125]. Cette quantité concerne pour une grande part les emballages (environ 40 %) qui se caractérisent par une durée de vie particulièrement courte (Figure I-20). Selon les prévisions, cette production devrait augmenter de 40 % d'ici à 2030 et doubler ou tripler d'ici à 2050.

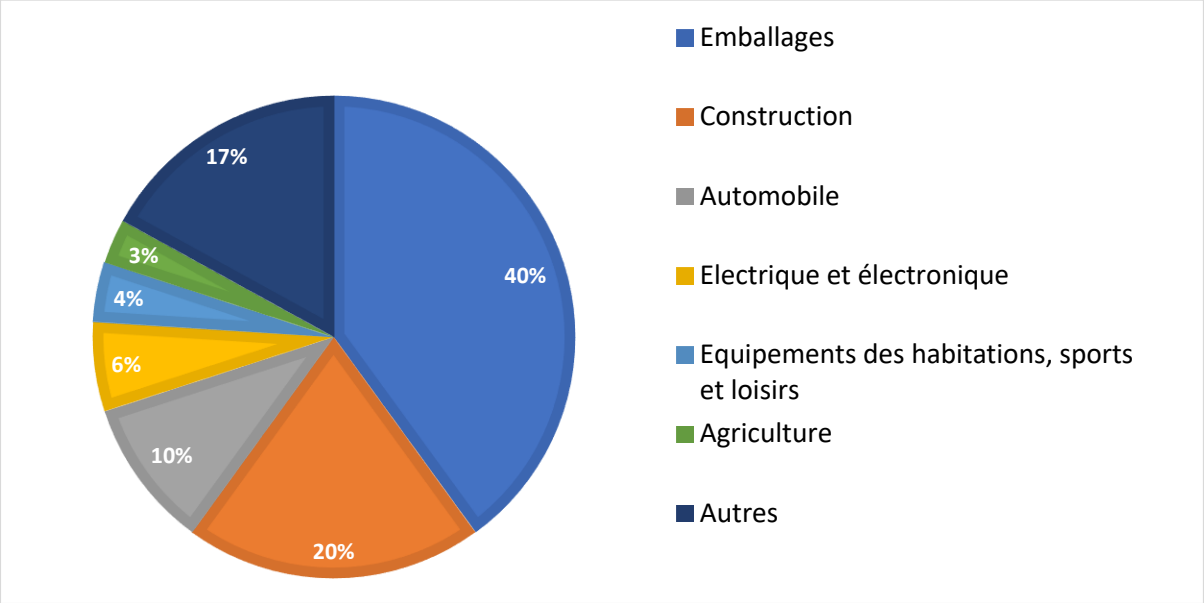


Figure I-20. Répartition par secteur de la demande en plastique en Europe.

Les plastiques sont très controversés car, trop souvent, ils sont retrouvés sous forme de déchets dans la nature. L'enjeu majeur aujourd'hui est donc de continuer à bénéficier des atouts des plastiques, tout en réduisant leur empreinte environnementale. Pour cela, la collecte et le recyclage ou la progression vers les polymères biosourcées et biodégradables sont des bonnes alternatives. Par ailleurs, le recyclage permet de réduire la dépendance aux énergies fossile et de limiter les émissions de dioxyde de carbone.

Les chiffres sur le recyclage des plastiques varient selon les secteurs d'activité, les pays et les méthodologies utilisées (Figure I-21). En France, sur les 3700 millions de tonnes de déchets plastiques en 2022, 929 millions ont été recyclées (représentant environ 25 %). On peut voir que le niveau de recyclage est faible comparé à d'autres pays comme l'Espagne ou les Pays-Bas.

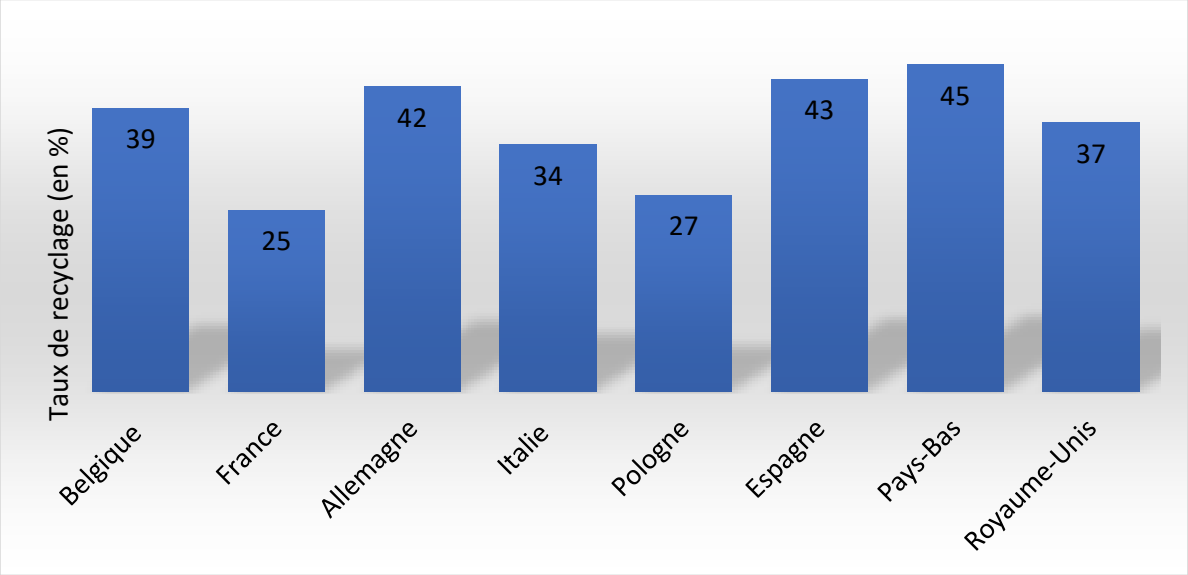


Figure I-21. Répartition du taux de recyclage des matériaux plastiques par pays en 2022.

Pour améliorer ces taux de recyclage, l'Europe a commencé à formuler des objectifs chiffrés en 2018. Par exemple, la directive 2018/852 sur les emballages et déchets d'emballages a préconisé de recycler 50 % des emballages plastiques d'ici 2025 et 55 % d'ici 2030 [126]. En 2019, la directive SUP a été adopté pour l'interdiction des plastiques à usage unique [127]. Une collection de 90 % des bouteilles en plastique d'ici 2019 est objecté. Enfin, la loi AGEC du 10 février 2020, vise à transformer l'économie linéaire « produire, consommer, jeter » en économie circulaire « produire, consommer, recycler » [128]. Cette loi inclue 5 axes comme l'élimination des plastiques à usage unique, la meilleure information des consommateurs, la lutte contre le gaspillage, l'agissement contre l'obsolescence programmée et la meilleure production. Cette loi retranscrit en droit français des réglementations européennes dont la directive SUP, mais avec des délais beaucoup plus courts. Par exemple, un objectif de tendre vers un taux de 100 % de recyclage des emballages en plastique à usage unique d'ici le 1er janvier 2025 est annoncé.

3.2. Les types de plastiques

Le monde des polymères est divisé en trois catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères, chacun doté de caractéristiques très spécifiques.

Sous l'effet de la chaleur, les résines thermoplastiques ramollissent et forment un ensemble malléable qui peut être mis en forme par des procédés tels que l'injection, l'extrusion ou le formage. La forme recherchée est obtenue par refroidissement. L'avantage des thermoplastiques est que le processus est réversible. Cela signifie que le processus peut être répété. La structure et la viscosité peuvent être modifiés par chauffage et refroidissements successifs. C'est une des raisons qui fait que ces types de polymères sont donc les plus utilisées.

Les résines thermodurcissables présentent un processus irréversible. Une fois durcies, elles ne peuvent plus être transformées et deviennent donc infusibles. Ces plastiques ont la particularité de pouvoir résister à de très hautes températures supérieures à 200°C.

Les élastomères sont caractérisés par leur grande élasticité. Ce sont essentiellement des matériaux constitués de polymères amorphes. Ils ont la capacité de subir de fortes déformations sous contrainte, puis revenir à leur forme initiale lorsque la contrainte est relâchée.

3.2.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques représentent une catégorie de plastique très répandue. Ils peuvent se séparer en différentes classes. Chacune d'entre elles est reportée dans le Tableau I-1 présentant leurs propriétés et utilisations.

- Les **polyoléfines** regroupent le polyéthylène (PE), les copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et le polypropylène (PP). Le PE peut lui-même se scinder en deux catégories : le PE haute densité (PEHD) présentant une structure linéaire et le PE basse densité (PEBD) présentant une structure ramifiée.
- Les **polyvinyliques** regroupent le polychlorure de vinyle (PVC), le polyalcool vinylique (PVAL), le poly acétate de vinyle (PVAC), le polychlorure de vinylidène (PVDC) et le polybutyral vinylique (PVB).
- Les **polystyrèniques** incluent le polystyrène (PS) et les copolymères styrèniques. Ces derniers sont des dérivés du polystyrène dont les propriétés physiques et chimiques ont été améliorées. On différencie plusieurs groupes de polystyrène : le standard, le choc, le chaleur et l'expansé différant par leurs propriétés.
- Les **polyacryliques et polyméthacryliques** incluent les polyméthacrylates de méthyle (PMMA) et les polyacrylonitriles (PAN).

- Les **polyamides** se différencient par leur nombre de carbones dans leurs monomères. On trouve ainsi différentes abréviations. Contrairement aux autres thermoplastiques, ils ne se ramollissent pas sous l'effet de la chaleur mais passent très rapidement de l'état solide à l'état liquide.
- Les **polycarbonates**.
- Les **cellulosiques** incluent l'acétate de cellulose (CA) et le nitrate de cellulose (CN).
- Les **polyesters linéaires** présentent deux principaux polymères : le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polybutylène téréphtalate (PBTB).
- Les **polyfluorethenes** présentent également trois principaux polymères : le polytétrafluoréthène (PTFE), le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF).
- Les **polyacétals** incluent le polyoxyméthylène (POM) et ses copolymères associés.
- Les **polysulfones** sont des polymères contenant du soufre.
- Les **polysulfures de phenylene**.
- Les **polyoxyphenylenes modifiés** (PPO)

Tableau I-1. Type de polymères thermoplastiques, leurs propriétés et utilisations principales.

	Polymère	**Monomère**	**Propriétés**	**Utilisation**
Les polyoléfines	Polyéthylène basse densité (PEBD)	Ethylène	Souple et étirable	Emballages alimentaires Chauffage par le sol
	Polyéthylène haute densité (PEHD)	Ethylène	Rigide et résistant	Réservoirs de carburants Transports
	Polypropylène (PP)	Propylène	Résistant à la chaleur	Emballages alimentaires Pare-chocs Sièges-autos Filtres, pompes
	Acétate de vinyle (EVA)	Acétylène	Résistant à la chaleur	Colles industrielles Mélange avec d'autres thermoplastiques
Les polyvinyliques	Polychlorure de vinyle (PVC)	Chlorure de vinyle produit à partir d'éthylène et de chlore	Lisse Souple ou rigide	Ameublement Jouets Encadrements de fenêtres Canalisations Revêtements de sols Câbles électriques

				Tissus enduits pour l'habillement et la maroquinerie
	Polyalcool vinylique (PVAL)	Hydrolyse du poly(acétate de vinyle)	Résine transparente	Peintures Vernis à séchage rapide
	Polybutyral vinylique (PVB)	Hydrolyse de l'acétate de vinyle	Forte adhérence aux métaux	Vernis pour câbles
	Polychlorure de vinylidène (PVDC)	Styrène	Bonne résistance chimique Haute imperméabilité	Matières complexes à base de papier Divers films plastiques
Les polystyrèniques	Polystyrène (PS) standard ou cristal	Styrène	Sécable et imperméable Transparent	Emballages alimentaires Isolation thermique
	Polystyrène (PS) choc	Styrène + polybutadiène	Résistant aux chocs Plus souple et plus difficile à souder	Emballages alimentaires Isolation thermique
	Polystyrène (PS) chaleur	Styrène + alpha-methylstyrène	Résistant aux hautes températures	Emballages alimentaires Isolation thermique
	Polystyrène (PS) expansé	Styrène + pentane	Isolant	Emballages alimentaires Isolation thermique
	Copolymères styrèniques	Styrène + d'autres monomères	Dépendant de la copolymérisation	Dépendant de la copolymérisation

Les polyacryliques et polyméthacryliques	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Méthacrylate de méthyle	Transparent Résistance au vieillissement	Fibres synthétiques Verres de lunettes, lentilles Vitrage
	Polyacrylonitrile (PAN)	Styrène + acrylonitrile + polybutadiène	Solubilité dans certains solvants	Fibre synthétique Films alimentaires Flaconnages
Les polyamides	Polyamide (PA)	Aminoacides ou lactames	Fusion rapide	Fibres textiles Interrupteurs, prises électriques Appareils électroménagers Pièces automobiles
Les polycarbonates	Polycarbonate (PC)	Diphénylolpropane ou de bisphénol A	Rigides et peu combustibles	Disques Casques Vitrages de sécurité
Les cellulosiques	Acétate de cellulose (CA)	Cellulose	Transparent, souple et stable	Fibres Vernis Films photographiques
	Nitrate de cellulose (CN)	Cellulose		Laques, peintures, encres Colles Revêtements artificiels

Les polyesters linéaires	Polyéthylène téréphtalate (PET)	Ethylène-glycol	Résistant	Rubans Composants électroniques Bouteilles
	Polybutylène téréphtalate (PBTB)	Butylène-glycol	Résistant à la température	Pièces mécaniques ou isolantes
Les polyfluorethenes	Polytétrafluoréthène (PTFE)	Tétrafluoréthène	Résistant à la chaleur Absorption d'eau nulle Propriétés antiadhésives Flexibilité élevée Résistant à la lumière	Revêtements antiadhésifs Tuyaux Joints Fibres textiles techniques
	Polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE)	Chlorotrifluoroéthylène	Résistant à la traction Résistant à la chaleur	Emballages Joints Revêtements
	Polyfluorure de vinylidène (PVDF)	Fluorure de vinylidène	Plus stable thermiquement et chimiquement que le PTFE	Revêtements artificiels
Les polyacétals	Polyoxyméthylène (POM)	Oxyméthylène	Rigide, résistant Bon conducteur thermique Bon conducteur électrique	Engrenages Vis Pièces de frottement Eléments de robinetterie

Les polysulfones	Polysulfone	Sulfone	Bonne résistance aux bases et acides	Peintures Vernis
Les polysulfures de phenylene	Polysulfure de phénylène	Sulfure de phénylène	Sombre et rigide Résistant à la chaleur et aux produits chimiques	Pièces anticorrosion Ustensiles culinaires Revêtements anti-adhérents
Les polyoxyphenylènes	Polyoxyphenylène (PPO)	Oxyphenylène	Délicate	Mélangé au PS

3.2.2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont la deuxième grande catégorie de plastique. Parmi cette famille, on retrouve différentes classes de polymères. Le tableau I-2 reprend les principales propriétés de ces différentes classes de polymères et présente leurs utilisations principales.

- Les **polyuréthanes** (PUR) sont composés de polyols, de catalyseurs chimiques, de polyisocyanates ou d'agents d'expansion.
- Les **polyesters insaturés** (UP) sont des polymères réticulés fabriqués à partir de diacides insaturés. Il existe différentes classes de polyesters insaturés en fonction de leur structure : les résines orthophtaliques (synthétisées à partir d'anhydrides orthophtaliques et maléiques), les résines isophtaliques (synthétisées à partir d'acide isophtalique), les résines DCPS (résines polyesters modifiés par incorporation de dicyclopentadiène), les résines bisphénol A-fumarate (synthétisées à partir de bisphénol A et d'acide fumarique) et les résines halogénés (introduction de monomères halogénés). Chacun présentera des propriétés physico-chimiques différentes.
- Les **phénoplastes** sont issus de la polycondensation des phénols et des aldéhydes.
- Les **aminoplastes** sont issus de la polycondensation de l'urée et du formaldéhyde formant les résines urée-formaldéhyde ou du formaldéhyde et de la mélamine formant les résines mélamine-formaldéhyde.
- Les **poly-époxydes** sont obtenus par polycondensation de l'épichlorhydrine avec un polyalcool ou un phénol.
- Les **polyimides** sont formés de dianhydrides aromatiques et de diamines.
- Les **polyoranol siloxanes** sont obtenus par polycondensation de silanols et d'adjuvants chimiques.

Tableau I-2. Type de polymères thermodurcissables, leurs propriétés et utilisations principales.

Polymère	Propriétés	Utilisation
Polyuréthane (PUR)	Grande variété de textures et de duretés selon les monomères utilisés	Mousses Fibres textiles
Polyester insaturé (UP) 1) Résines orthophtaliques	1) Peu chères possédant des résistances	Revêtements Matériaux composites

2) Résines isophtaliques 3) Résines DCPS 4) Résines bisphénol A-fumarate 5) Résines halogénés	thermiques et chimiques limitées 2) Plus visqueuses possédant des meilleures résistances chimiques 3) Propriétés de séchage et bonnes résistances chimiques 4) Résistance thermique et chimique 5) Résistance à la flamme	
Phénoplaste	Bonne résistance à la chaleur	Encres d'imprimerie, peintures diverses Mousses Garnitures de freins et d'embrayage
Aminoplaste	Dur et rigide Résistant à l'abrasion Résistant à la lumière	Industrie du bois Moulage Revêtements
Poly-époxyde	Adhérent au métal Barrière étanche Rigide	Revêtements Adhésifs Diverses peintures
Polyimide	Résistant aux hautes températures, aux radiations et aux produits chimiques	Circuits imprimés Câbles
Polyoranol siloxane	Résistant à la chaleur	Huiles, graisses Cosmétiques Tuyaux et pièces moulées

3.2.3. Les élastomères

Les élastomères sont la troisième famille de matériaux plastiques. Le terme « élastomère » est dérivé du mot grec « elastikos » qui signifie être capable de se déformer et de revenir à sa forme d'origine. De cette façon, la famille d'élastomères englobe tous les polymères présentant des propriétés élastiques.

D'origine naturelle, ces matériaux sont maintenant produits de façon synthétiques. Ils sont appréciés pour leur flexibilité et leur élasticité. Ils sont également reconnus pour leur résistance à la rupture et leur capacité à se déformer et se comprimer. Ils peuvent supporter des déformations importantes sans subir de dégradation irréversible. Ils présentent également l'avantage d'absorber les chocs et les vibrations. En plus de ces propriétés, les élastomères présentent de nombreuses autres caractéristiques. Parmi elles, on retrouve la résistance à la température. En effet, les élastomères peuvent tenir des températures jusqu'à 250°C. Par ailleurs, les élastomères peuvent être produits dans une grande variété de couleurs et de forme selon les besoins. Enfin, due à leurs caractéristiques, ils possèdent une grande durée de vie.

Différentes familles d'élastomères sont reportées dont les propriétés physico-chimiques et les applications sont différentes.

- Le **caoutchouc naturel** est extrait de la sève de l'hévéa. Il est produit dans de nombreuses régions du monde dont les principales sont les régions tropicales telles que l'Asie du Sud-Est, l'Afrique de l'Ouest et l'Amérique du Sud. Il est largement utilisé dans la fabrication de pneus ou de joints d'étanchéité.
- Le **caoutchouc synthétique** est fabriqué à partir de monomère pétrochimique. Leurs applications sont similaires au caoutchouc naturel, c'est-à-dire les pneus ou les pièces automobiles.
- Le **silicone** est très résistant à la température. Il est souvent utilisé dans les applications médicales et électroniques.
- Le **nitrile** est résistant aux huiles et aux hydrocarbures. C'est pourquoi, on le retrouve dans les joints pour moteurs.
- Les **élastomères fluorés** offrent une grande résistance à la température et aux produits chimiques agressifs. Ils sont présents dans l'industrie chimique et pétrolière.
- Le polyuréthane présente une grande résistance à l'abrasion. On le retrouve dans les revêtements des sols industriels et les applications d'isolation.

Notons également que des élastomères thermoplastiques existent [129]. Ils ont la caractéristique de regrouper les propriétés élastiques des élastomères et le caractère thermoplastique des thermoplastiques. On retrouve dans cette classe, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les élastomères de polyoléfines (TPO), les co-polyesters (TPC) ou les élastomères thermoplastiques crosslinked (TPV).

3.3. Le recyclage du plastique

Le recyclage est défini comme « toute opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins » par le code de l'environnement. Dans le cas des matériaux plastiques, cette définition fait référence à quatre types de recyclage défini en tant que recyclage primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire selon la norme D5033 de l'ASTM. Cependant, différentes terminologies peuvent être retrouvées comme indiquées dans le tableau I-3 suivant [130].

Tableau I-3. Terminologies des différents types de recyclage du plastique.

Définition selon ASTM D533	**Définition selon ISO 15270**	**Autres définitions**
Recyclage primaire	Recyclage mécanique	Recyclage en boucle fermée
Recyclage secondaire	Recyclage mécanique	Dévalorisation
Recyclage tertiaire	Recyclage chimique	Recyclage des matières premières
Recyclage quaternaire	Récupération de l'énergie	Valorisation des déchets plastiques

Comme le montre la Figure I-22, les types de recyclage se différencient par le matériau de départ à recycler et le niveau de dégradation ou de réutilisation du déchet plastique. Le recyclage primaire, par exemple, partira d'un produit final et remontera jusqu'aux polymères *via* le recyclage. Le recyclage secondaire partira des matériaux plastiques usagés pour remonter aux polymères qui seront ensuite utilisés pour produire de nouveaux matériaux, généralement moins nobles. Le recyclage tertiaire, quant à lui, dégradera les matériaux plastiques usagés jusqu'aux monomères. Enfin, le recyclage quaternaire permettra la production d'énergie en incinération à partir des matériaux plastiques usagés.

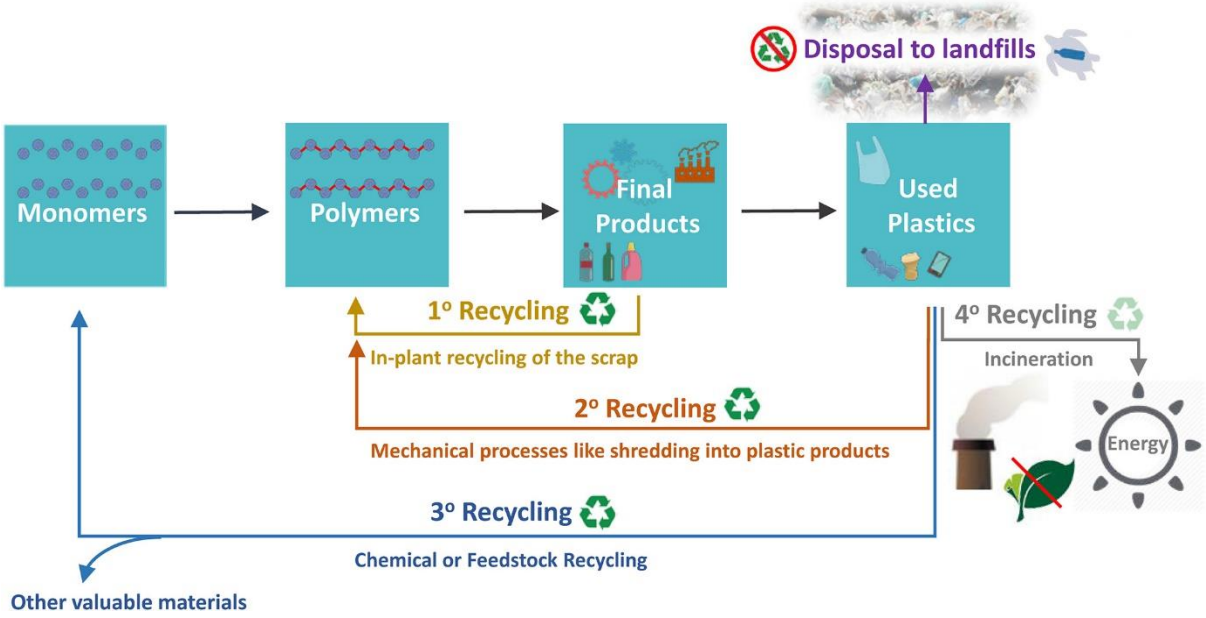


Figure I-22. Voies de recyclage des matériaux plastiques [131].

3.3.1. Le recyclage mécanique

Le recyclage mécanique, bien en place aujourd'hui, inclut le recyclage primaire et le recyclage secondaire [132]. De manière générale, le recyclage mécanique désigne un procédé traditionnel qui permet de broyer le plastique usagé afin de créer de nouveaux produits. Il consiste en une succession d'étapes : (i) la récolte, (ii) le tri, (iii) le traitement par le biais de différentes étapes telles que le broyage, le lavage ou le séchage, et (iv) l'extrusion. La principale limitation de ce type de recyclage est que les matériaux plastiques doivent être triés par type de matière polymérique.

Le recyclage primaire, aussi connu sous le nom de ré-extrusion ou circuit en boucle fermée, se limite au recyclage d'un seul type de polymère non contaminé dont les propriétés sont proches de celles du matériau vierge [133]. Due aux exigences de pureté des déchets requises, ce type de recyclage est principalement utilisé pour la gestion de déchets plastiques post-industriels. Il consiste à réintroduire dans le cycle d'extrusion des déchets, des bords de plastiques industriels ou de simples polymères et pièces, pour fabriquer des produits similaires au matériau d'origine. Cette méthode permet la réintroduction de plus de 90 % des restes industriels dans la production [134].

De son côté, le recyclage secondaire fait plutôt référence au retraitement des déchets plastiques post-consommation. Il demande une exigence moindre sur la pureté des matériaux plastiques. Cependant, des étapes de traitements plus importantes sont nécessaires, notamment pour l'élimination des contaminants et des potentielles particules.

Généralement, les plastiques issues du recyclage secondaire sont utilisés principalement dans de nouveaux produits de qualité inférieure [131]. En effet, chaque fois que le plastique est recyclé mécaniquement, il se dégrade et perd certaines de ces qualités, ce qui limite l'application mais également le nombre de fois où il peut être recyclé de cette façon. Par ailleurs, ce type de recyclage n'est pas adapté à toutes les applications. Il est, par exemple, inadapté pour la production de plastiques pour l'emballage alimentaire due aux différentes réglementations garantissant l'absence de risque et de toxicité.

3.3.2. Le recyclage chimique

Développé dans les années 1990, le recyclage chimique consiste à modifier la structure moléculaire des déchets plastiques pour revenir à une matière première de base, les monomères ou en d'autres fragments de faible poids moléculaire [135]. Les produits obtenus peuvent être repolymérisés pour synthétiser le polymère d'origine ou bien être utilisés comme matière première ou comme intrant pour la production de nouveaux plastiques ou produits pétrochimiques. Contrairement au recyclage mécanique, le recyclage chimique présente l'avantage de s'appliquer à tous les types de plastique et de produire un produit de recyclage de haute qualité [117]. Par conséquent, cette approche permet d'utiliser les matériaux recyclés dans des applications soumises à des exigences élevées, comme la médecine.

Ce type de recyclage englobe toute technologie de retraitement utilisant des agents ou des procédés thermiques [132]. Trois types principaux de recyclage chimique sont reportés : (i) la purification à l'aide de solvant, (ii) la dépolymérisation et (iii) la conversion thermique. Ils diffèrent dans leur mode de fonctionnement et les résultats qu'ils produisent.

3.3.2.1. La purification à l'aide de solvant

La purification à l'aide de solvant, aussi appelée solvolyse, permet la séparation de façon sélective des matrices de polymères des autres matériaux et substances chimiques. Les déchets sont plongés dans un bain de solvant qui dissout le polymère ciblé, le séparant des autres composants. Ces derniers sont ensuite éliminés par filtration ou extraction [132]. Le polymère solubilisé est enfin précipité via l'utilisation d'un anti-solvant dans lequel le polymère est insoluble pour être cristallisé et récupéré (Figure I-23).

La clé du processus est donc le choix du solvant mais d'autres paramètres tels que le type de polymère, la nature des autres composants, la température et le temps de dissolution ou la concentration entrent également en jeu [136]. La pureté du polymère final en dépendra. En effet, la présence de solvants et d'impuretés résiduels dans les produits récupérés entraine une dégradation des propriétés des matériaux par rapport à celles des matériaux vierges.

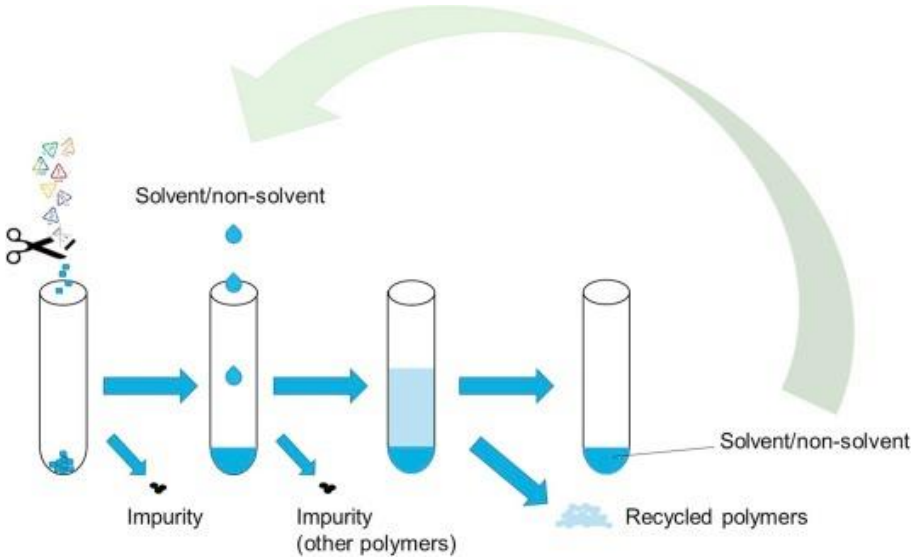


Figure I-23. Schéma de la technique de purification à l'aide de solvant [136].

Cette méthode présente néanmoins certaines limitations due à l'utilisation majeure de solvants notamment en termes de coût et de toxicité. En effet, certains solvants organiques utilisés sont dangereux ce qui peut limiter leur utilisation [137]. L'utilisation de solvants d'extraction moins toxiques et moins chers serait une orientation future pour le recyclage des matériaux plastiques par cette voie [138, 139].

3.3.2.2. La dépolymérisation

La chimie des polymères pour inverser les réactions de polymérisation est utilisé dans la dépolymérisation. Son objectif est la récupération des monomères initiaux ou de bloc de monomères qui peuvent ensuite être repolymérisés en polymères de haute qualité ou en petites molécules de haute valeur [140]. Cependant, en raison de la grande stabilité des matériaux polymères, des conditions forcées sont nécessaire pour parvenir à cet objectif [141].

L'utilisation de catalyseurs, de liquide ionique, l'assistance par micro-ondes, ou le travail sous conditions supercritiques sont, par exemple, des technologies mises en place [142-146]. Il existe de nombreuses méthodes de polymérisation dont les paramètres de processus et l'applicabilité à différents types de polymères varient considérablement d'une méthode à l'autre. Ces réactions sont, par conséquent, uniquement appliquées à des matières premières à flux unique.

3.3.2.3. La conversion thermique

Ce type de conversion permet le traitement de déchets non triés et contaminés. Il fait référence à des processus qui consistent en une dégradation thermique des polymères qui peut être effectuée en l'absence d'oxygène, comme la pyrolyse, ou en présence d'un minimum d'oxygène comme la gazéification, ou en présence d'eau subcritique ou supercritique comme la liquéfaction hydrothermale [147]. Il transforme les plastiques et la plupart de leurs additifs et contaminants en produits chimiques de base. Les déchets plastiques ne sont pas convertis directement en polymères mais doivent être utilisés comme matière première dans un processus de raffinage-conversion-polymérisation.

3.3.2.3.1. La gazéification

La gazéification est un processus thermochimique dans lequel une matière première solide ou liquide à base de carbone est convertie en gaz de synthèse, à des températures élevées et en présence d'une quantité sous-stœchiométrique d'agent oxydant [148]. La gazéification produit un gaz de synthèse défini comme un mélange de gaz composé principalement de dihydrogène et de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, de diazote et de quelques hydrocarbures de faible poids moléculaires [149]. Le gaz de synthèse produit peut être utilisé pour la production d'électricité ou pour la fabrication de produits chimiques, d'hydrogène ou de carburants [150].

La gazéification est généralement réalisée en présence d'oxygène pur ou d'air et de vapeur à des températures élevées comprises entre 700 et 1500°C à pression atmosphérique [151]. Elle implique plusieurs étapes exothermiques et endothermiques dont (i) une étape de séchage de la matière première se produisant dans une première phase de chauffage, (ii) une étape de décomposition thermique impliquant des réactions de craquage et formant les premiers gaz condensables et non-condensables, et (iii) une étape d'oxydation intervenant dans des conditions réductrices générant les produits de gazéification [152].

La distribution des produits obtenus va dépendre des paramètres techniques comme la température, la stœchiométrie et le temps de séjour mais aussi de la composition de la matrice de déchets plastiques [151, 153, 154].

3.3.2.3.2. La pyrolyse

De toutes les techniques de recyclage thermique, la pyrolyse est aujourd'hui la plus utilisée et la plus prometteuse du fait de sa large tolérance en termes de matières premières et de sa polyvalence. La pyrolyse est définie comme la dégradation des matériaux organiques sous l'effet de la chaleur dans un environnement inerte en l'absence d'oxygène. Selon si un catalyseur est utilisé ou non au cours du processus de traitement, la pyrolyse peut être divisée en pyrolyse catalytique et en pyrolyse thermique, respectivement [155].

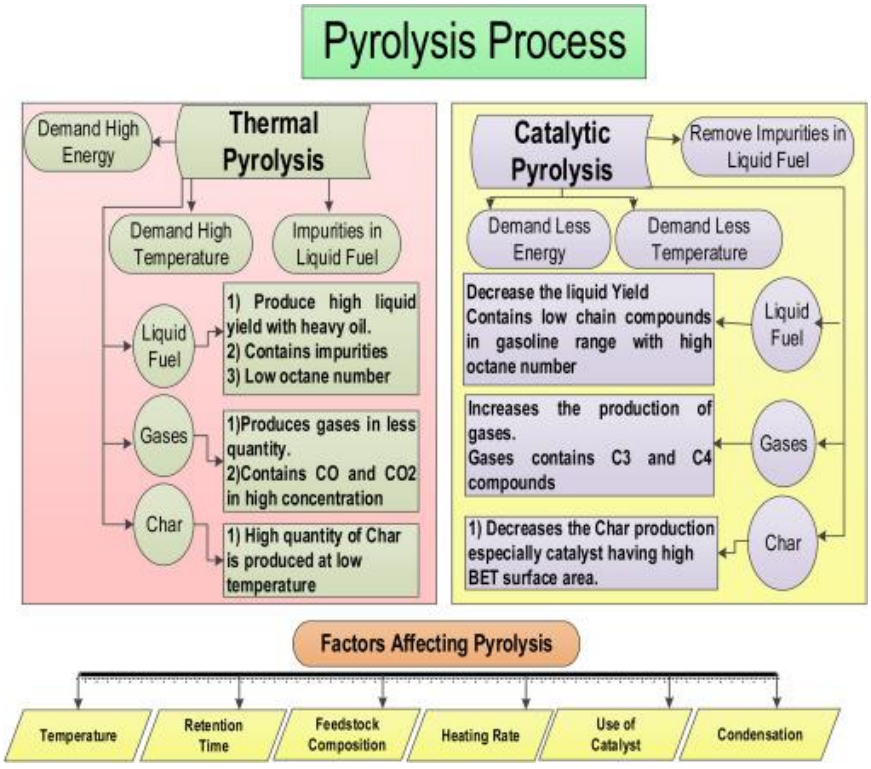


Figure I-24. Comparaison entre les procédés de pyrolyse thermique et catalytique et les différents facteurs influant les rendements en produits [4].

- La pyrolyse thermique

Dans le cas de la pyrolyse thermique, le choix du type de réacteur et de la température sont les deux principaux facteurs influençant la composition et le rendement du produit.

Bien que la pyrolyse thermique prenne place entre 300 et 900°C, la distribution entre les fractions solide, liquide et gazeuse varie selon la température. Typiquement, à une température supérieure à 500°C, les produits gazeux sont majoritairement obtenus alors que les produits liquides sont principalement obtenus à des températures plus faibles entre 300 et 500°C. De plus, les compositions chimiques vont varier. Par exemple, dans le cas du polyéthylène et du polypropylène, une concentration en paraffine plus importante et une concentration en hydrocarbures oléfiniques plus faible ont été obtenues à des températures élevées [156].

Par ailleurs, le choix du réacteur est capital. En effet, contrairement à d'autres matières organiques, les déchets plastiques présentent certaines propriétés indésirables pour la pyrolyse, telles qu'une faible conductivité thermique, une nature collante ainsi que des températures de fusion basses. Les réacteurs utilisés doivent donc présenter, idéalement, d'excellentes caractéristiques de transfert de masse et de chaleur [157]. De nombreux réacteurs ont été décrits dans la littérature incluant des réacteurs à lit fixe, des réacteurs à lit fluidisé, des réacteurs tubulaires, des réacteurs batch ou semi-batch, des réacteurs à fours rotatifs et des réacteurs assistés par micro-ondes, chacun présentant ses avantages et ses inconvénients [158-161]. Les réacteurs à lit fixe, par exemple, sont faciles à concevoir et sont considérés comme très économique en raison de leur gestion et de leur maintenance. Cependant, ils sont décrits comme non recommandés pour une application industrielle due à leur faible coefficient de transfert thermique engendrant des uniformités dans le chauffage des charges plastiques. Les réacteurs à four rotatif, quant à eux, sont les plus communs et présentent de nombreux avantages tels que la capacité d'ajustement des temps de séjour et la possibilité d'alimentation de matériaux hétérogènes. La pyrolyse lente l'utilise beaucoup. D'autre part, les réacteurs à lit fluidisé sont plus retrouvés dans le cas des pyrolyses rapides et flash. Ils se caractérisent par un bon transfert de chaleur. Cependant, ils présentent des désavantages importants notamment dans la séparation de la fraction solide du lit. Cela reste également une technologie coûteuse. Enfin, les réacteurs tubulaires présentent des avantages en termes de procédés. Ils permettent, par exemple, une élimination des fractions solides et gazeuse sans fuite. Ils nécessitent, cependant, un traitement préalable des déchets.

- La pyrolyse catalytique

L'ajout de catalyseur in-situ dans la pyrolyse catalytique permet d'améliorer la faisabilité économique et également de modifier la sélectivité des produits. D'une part, l'utilisation de catalyseur permet de travailler à une température plus basse et à des temps de réaction plus courts que la pyrolyse thermique. En effet, le catalyseur va agir sur la température de décomposition du plastique diminuant ainsi la demande en énergie du procédé [4, 162]. D'autre part, le catalyseur permet de modifier la sélectivité des produits obtenus en jouant sur l'acidité et la structure des pores des catalyseurs. De manière générale, la présence de catalyseur permet d'augmenter la fraction gazeuse. Cependant, elle améliore grandement la qualité de l'huile obtenue assurant l'élimination des espèces hétéroatomiques et divers contaminants [4].

Les catalyseurs peuvent être classés en deux catégories : les catalyseurs homogènes impliquant une seule phase et les catalyseurs hétérogènes solides [160]. Ces derniers sont les plus utilisés dans le cas des déchets plastiques car le produit final peut être facilement séparé du catalyseur qui pourra ensuite être régénéré et réutilisé. Les catalyseurs les plus retrouvés dans la conversion des déchets plastiques sont les catalyseurs de craquage catalytique fluide (FCC), les zéolites et les aluminosilicates [163]. Ils présentent différentes caractéristiques notamment en termes d'acidité, de taille de pores et de surface dont chacune de ces propriétés impactera les produits obtenus [164].

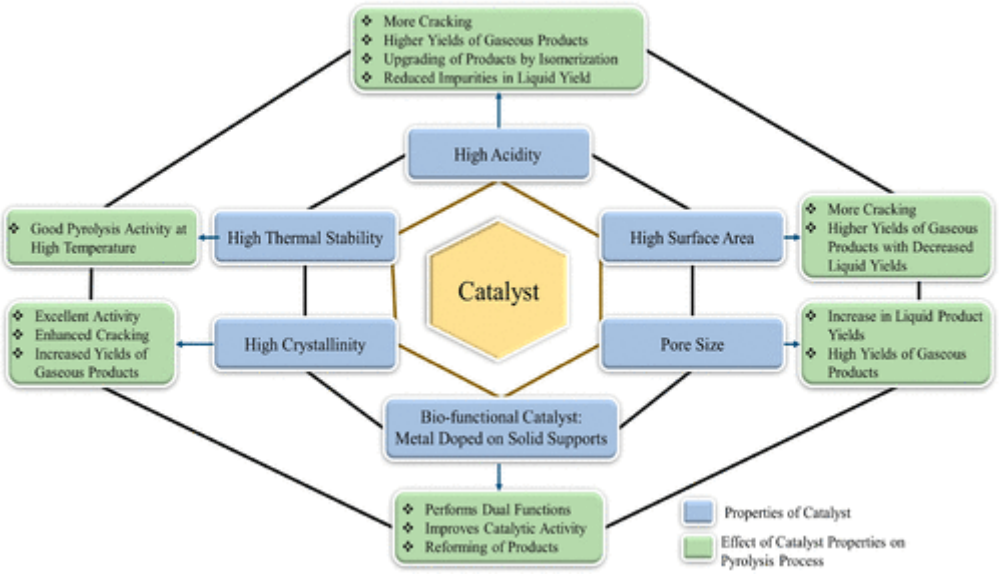


Figure I-25. Propriétés des catalyseurs et leur impact sur le processus de pyrolyse [164].

Les catalyseurs aluminosilicates sont des catalyseurs amorphes présentant des sites d'acide de Lewis et des sites d'acide de Bronsted. C'est donc l'acidité de ces catalyseurs qui va jouer un rôle important dans la conversion des plastiques. L'acidité des catalyseurs affecte directement la production d'huile. Plus l'acidité est élevée, plus la production d'huile est faible due à une augmentation des réactions de craquage produisant des composés plus légers [165]. Cependant, ce rendement peut être inversé en travaillant à haute température [166]. Dans ce cas, la production d'huile liquide sera augmentée.

Les catalyseurs zéolitiques sont des tamis aluminosilicates cristallins ayant une structure tridimensionnelle avec des cavités et des canaux. Les catalyseurs zéolitiques présentent différents rapports SiO_2/Al_2O_3 qui déterminent leur réactivité et affectent également les produits finaux du processus de pyrolyse. L'utilisation du catalyseur zéolite ZSM-5, par exemple, permet de réduire les impuretés telles que les résidus solides et les hétéroéléments comme le soufre, l'azote et le phosphore [167]. De la même façon que les catalyseurs aluminosilicates, les réactions de craquage seront importantes engendrant un rendement élevé de fraction gazeuse.

Les catalyseurs FCC sont, quant à eux, des catalyseurs aluminosilicates dont le liant est constitué d'une matrice non zéolitique et de cristaux zéolitiques [168]. Contrairement aux deux types de catalyseurs présentés préalablement, ces catalyseurs présentent des surfaces microporeuses permettant un rendement en huile plus élevé.

3.3.3. La récupération d'énergie

La récupération d'énergie fait référence au recyclage quaternaire qui permet de récupérer le contenu énergétique des déchets plastiques par incinération [132]. Cette méthode consiste à brûler les déchets pour produire de l'énergie sous forme de chaleur, de vapeur et d'électricité. Actuellement, ce type de recyclage est le moyen le plus efficace de réduire le volume de déchets plastiques. En effet, l'incinération permet de réduire le volume jusqu'à 99 %. Cependant, cette méthode produit beaucoup de dioxydes causant des impacts environnementaux [169, 170].

4. Références

1. Bridgwater, A. and S.J.B.p.l.u. Bridge, *A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies.* Biomass pyrolysis liquids upgrading utilization, 1991: p. 11-92.
2. Anuar Sharuddin, S.D., et al., *A review on pyrolysis of plastic wastes.* Energy Conversion and Management, 2016. **115**: p. 308-326.
3. Vuppaladadiyam, A.K., et al., *Biomass pyrolysis: A review on recent advancements and green hydrogen production.* Bioresour Technol, 2022. **364**: p. 128087.
4. Miandad, R., et al., *Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review.* Process Safety and Environmental Protection, 2016. **102**: p. 822-838.
5. Venderbosch, R.H., *A critical view on catalytic pyrolysis of biomass.* ChemSusChem, 2015. **8**(8): p. 1306-16.
6. Vo, T.A., et al., *Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics: A comprehensive study on pyrolysis kinetics and characteristics.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022. **163**.
7. Abnisa, F. and W.M.A. Wan Daud, *A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil.* Energy Conversion and Management, 2014. **87**: p. 71-85.
8. Cross, P., et al., *Reactive Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Over Molybdenum Oxide Catalysts: A Parametric Study.* Energy & Fuels, 2020. **34**(4): p. 4678-4684.
9. Dayton, D.C., et al., *Integrated Reactive Catalytic Fast Pyrolysis: Biocrude Production, Upgrading, and Coprocessing.* Energy & Fuels, 2022. **36**(16): p. 9147-9157.
10. Wang, K., et al., *Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass to produce high-quality bio-crude.* Green Chemistry, 2017. **19**(14): p. 3243-3251.
11. Dai, L., et al., *A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass.* Sci Total Environ, 2020. **749**: p. 142386.
12. Rosendahl, L., *Direct thermochemical liquefaction for energy applications*. 2017: Woodhead Publishing.
13. Wang, Y., et al., *Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review.* Chemosphere, 2022. **297**: p. 134181.
14. Wang, K., P.A. Johnston, and R.C. Brown, *Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system.* Bioresour Technol, 2014. **173**: p. 124-131.
15. S.M., A.-S., *Plastics to Energy.* 2019.
16. Argyle, M. and C. Bartholomew, *Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review.* Catalysts, 2015. **5**(1): p. 145-269.
17. Satyanarayana, C., D. Srikant, and H. Gurav, *Catalyst deactivation and regeneration*, in *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. 2016, Elsevier. p. 187-219.
18. Bartholomew, C. and M. Argyle, *Advances in Catalyst Deactivation and Regeneration.* Catalysts, 2015. **5**(2): p. 949-954.
19. Zhong, S., et al., *Mechanism of synergistic effects and kinetics analysis in catalytic co-pyrolysis of water hyacinth and HDPE.* Energy Conversion and Management, 2021. **228**.
20. Zhang, X., et al., *Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review.* Green Chemistry, 2016. **18**(15): p. 4145-4169.
21. Wang, Z., et al., *Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review.* Progress in Energy and Combustion Science, 2021. **84**.
22. Dayton, D.C., et al., *Biomass hydropyrolysis in a pressurized fluidized bed reactor.* 2013. **27**(7): p. 3778-3785.
23. Vassilev, S.V., et al., *An overview of the chemical composition of biomass.* 2010. **89**(5): p. 913-933.
24. Lima, R.B.S., et al., *Primary metabolite mobilization during germination in rosewood (Aniba rosaeodora Ducke) seeds.* 2008. **32**: p. 19-25.

25. Davison, B.H., et al., *Plant cell walls: basics of structure, chemistry, accessibility and the influence on conversion.* 2013: p. 23-38.
26. Verpoorte, R. and J. Memelink, *Engineering secondary metabolite production in plants.* Current opinion in biotechnology, 2002. **13**(2): p. 181-187.
27. Vassilev, S.V., et al., *An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass.* 2012. **94**: p. 1-33.
28. Whistler, R.L. and J.R.J.K.o.e.o.c.t. Daniel, *Starch.* 2000.
29. Kerr, R.W. *Chemistry and industry of starch*. 1944.
30. Copeland, L., et al., *Form and functionality of starch.* 2009. **23**(6): p. 1527-1534.
31. Mojović, L., et al., *Progress in the production of bioethanol on starch-based feedstocks.* 2009. **15**(4): p. 211-226.
32. da Maia, J.L., et al., *Microalgae starch: A promising raw material for the bioethanol production.* 2020. **165**: p. 2739-2749.
33. Shafqat, A., et al., *A review on environmental significance carbon foot prints of starch based bio-plastic: A substitute of conventional plastics.* 2020. **27**: p. 101540.
34. Sagnelli, D., et al., *Plant-crafted starches for bioplastics production.* 2016. **152**: p. 398-408.
35. Mose, B.R., S.M.J.J.o.M.S. Maranga, and E. B, *A review on starch based nanocomposites for bioplastic materials.* 2011. **1**(2B): p. 239.
36. Fahy, E., et al., *A comprehensive classification system for lipids1.* 2005. **46**(5): p. 839-861.
37. Fahy, E., et al., *Update of the LIPID MAPS comprehensive classification system for lipids1.* 2009. **50**: p. S9-S14.
38. Fahy, E., et al., *Lipid classification, structures and tools.* 2011. **1811**(11): p. 637-647.
39. B.M. Kenwood, A.H.M.J., *Lipidomics.* 2016. **1**: p. 147-159.
40. Ogier, J.C., et al., *Production d'éthanol a partir de biomasse lignocellulosique.* Oil & Gas Science and Technology, 2006. **54**(1): p. 67-94.
41. YOUSUF, *Fundamentals of lignocellulosic biomass.* 2020.
42. Sorek, N., et al., *The Implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition for the Production of Advanced Biofuels.* BioScience, 2014. **64**(3): p. 192-201.
43. Hertzog, J., et al., *Characterization of Heavy Products from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis by Chromatography and Fourier Transform Mass Spectrometry: A Review.* Energy & Fuels, 2021.
44. Nishiyama, Y., *Structure and properties of the cellulose microfibril.* Journal of Wood Science, 2009. **55**(4): p. 241-249.
45. Hermans, P.H. and A. Weidinger, *Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis.* Journal of Applied Physics, 1948. **19**(5): p. 491-506.
46. Puls, J., *Chemistry and biochemistry of hemicelluloses: Relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis.* Macromolecular Symposia, 1997. **120**(1): p. 183-196.
47. Timell, T.E., *Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses.* Wood Science and Technology, 1967. **1**(1): p. 45-70.
48. C. Wyman, S.D., M. Himmel, J. Brady, C. Skopec, L. Viikari *Hydrolysis of cellulose and hemicellulose.* 2004.
49. Sella Kapu, N. and H.L. Trajano, *Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo.* Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2014. **8**(6): p. 857-870.
50. Capek, P., et al., *Galactoglucomannan from the secondary cell wall of Picea abies L. Karst.* Carbohydrate Research, 2000. **329**(3): p. 635-645.
51. Brandt, A., et al., *Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids.* Green Chemistry, 2013. **15**(3).
52. Campbell, M.M. and R.R. Sederoff, *Variation in Lignin Content and Composition (Mechanisms of Control and Implications for the Genetic Improvement of Plants).* Plant Physiol, 1996. **110**(1): p. 3-13.

53. Lapierre, C., B. Pollet, and C. Rolando, *New insights into the molecular architecture of hardwood lignins by chemical degradative methods.* Research on Chemical Intermediates, 1995. **21**(3-5): p. 397-412.
54. Higuchi, T., *Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation.* Wood Science and Technology, 1990. **24**(1).
55. Hatakeyama, H. and T. Hatakeyama, *Lignin Structure, Properties, and Applications*, in *Biopolymers: Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites*, A. Abe, K. Dusek, and S. Kobayashi, Editors. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-63.
56. Figueiredo, A.C., et al., *Factors affecting secondary metabolite production in plants: volatile components and essential oils.* 2008. **23**(4): p. 213-226.
57. Jones, W.P. and A.D. Kinghorn, *Extraction of plant secondary metabolites*, in *Natural products isolation*. 2006, Springer. p. 323-351.
58. Kaur, R. and S.J.J.C.R. Arora, *Alkaloids-important therapeutic secondary metabolites of plant origin.* 2015. **2**(3): p. 1-8.
59. McNaught, A.D. and A. Wilkinson, *Compendium of chemical terminology*. Vol. 1669. 1997: Blackwell Science Oxford.
60. Clarke, E., *The forensic chemistry of alkaloids*, in *The Alkaloids: Chemistry and Physiology*. 1970, Elsevier. p. 513-589.
61. Eagleson, M., *Concise encyclopedia chemistry*. 1994: Walter de Gruyter.
62. Ahond, A., et al., *Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of naturally occurring substances. XXIII. Structure of vindolinine.* 1974. **96**(2): p. 633-634.
63. Djerassi, C., et al., *Mass Spectrometry in Structural and Stereochemical Problems, Iv. Vindolinine.* Proc Natl Acad Sci U S A, 1962. **48**(2): p. 113-20.
64. Bravo, L., *Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance.* Nutrition reviews, 1998. **56**(11): p. 317-333.
65. Di Meo, F., et al., *Understanding antioxidant properties of natural compounds at the atomic scale.* 2013. **7**: p. 58-70.
66. Güllüce, M., et al., *In vitro antibacterial, antifungal, and antioxidant activities of the essential oil and methanol extracts of herbal parts and callus cultures of Satureja hortensis L.* 2003. **51**(14): p. 3958-3965.
67. Nakayama, M., et al., *Inhibition of the infectivity of influenza virus by tea polyphenols.* 1993. **21**(4): p. 289-299.
68. Papuc, C., et al., *Plant Polyphenols as Antioxidant and Antibacterial Agents for Shelf-Life Extension of Meat and Meat Products: Classification, Structures, Sources, and Action Mechanisms.* Compr Rev Food Sci Food Saf, 2017. **16**(6): p. 1243-1268.
69. Trapp, S.C. and R.B.J.G. Croteau, *Genomic organization of plant terpene synthases and molecular evolutionary implications.* 2001. **158**(2): p. 811-832.
70. Gershenzon, J. and N.J.N.c.b. Dudareva, *The function of terpene natural products in the natural world.* 2007. **3**(7): p. 408-414.
71. Tholl, D., *Terpene synthases and the regulation, diversity and biological roles of terpene metabolism.* Curr Opin Plant Biol, 2006. **9**(3): p. 297-304.
72. Gonzalez-Burgos, E. and M.P. Gomez-Serranillos, *Terpene compounds in nature: a review of their potential antioxidant activity.* Curr Med Chem, 2012. **19**(31): p. 5319-41.
73. McGarvey, D.J. and R. Croteau, *Terpenoid metabolism.* Plant Cell, 1995. **7**(7): p. 1015-26.
74. Adams, P., et al., *Biomass conversion technologies*, in *Greenhouse gas balances of bioenergy systems*. 2018, Elsevier. p. 107-139.
75. Goyal, H.B., D. Seal, and R.C. Saxena, *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(2): p. 504-517.
76. Dhyani, V. and T. Bhaskar, *A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass.* Renewable Energy, 2018. **129**: p. 695-716.

77. Ravindran, B., et al., *Cleaner production of agriculturally valuable benignant materials from industry generated bio-wastes: A review.* Bioresour Technol, 2021. **320**(Pt A): p. 124281.
78. Liu, R., et al., *Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – A review.* Progress in Energy and Combustion Science, 2020. **80**.
79. Sahoo, A., et al., *A detailed assessment of pyrolysis kinetics of invasive lignocellulosic biomasses (Prosopis juliflora and Lantana camara) by thermogravimetric analysis.* Bioresour Technol, 2021. **319**: p. 124060.
80. Liu, C., et al., *Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass.* Chem Soc Rev, 2014. **43**(22): p. 7594-623.
81. Zhou, X., et al., *A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis.* Energy Technology, 2016. **5**(1): p. 52-79.
82. Yang, H., et al., *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis.* Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1781-1788.
83. Várhegyi, G., et al., *Kinetic modeling of biomass pyrolysis.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997. **42**(1): p. 73-87.
84. Zheng, M., et al., *Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics.* Fuel, 2016. **177**: p. 130-141.
85. K, N.Y., et al., *Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review.* Chemosphere, 2022. **286**(Pt 2): p. 131824.
86. Zhao, C., et al., *Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes.* Angew Chem Int Ed Engl, 2009. **48**(22): p. 3987-90.
87. Zhao, C., E. Jiang, and A. Chen, *Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin.* Journal of the Energy Institute, 2017. **90**(6): p. 902-913.
88. Chen, D., et al., *Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil.* Combustion and Flame, 2022. **242**.
89. Zhang, J., et al., *Cellulose–Hemicellulose and Cellulose–Lignin Interactions during Fast Pyrolysis.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015. **3**(2): p. 293-301.
90. Fushimi, C., S. Katayama, and A. Tsutsumi, *Elucidation of interaction among cellulose, lignin and xylan during tar and gas evolution in steam gasification.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **86**(1): p. 82-89.
91. Wang, S., et al., *Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review.* Progress in Energy and Combustion Science, 2017. **62**: p. 33-86.
92. Devi, M., S. Rawat, and S. Sharma, *A comprehensive review of the pyrolysis process: from carbon nanomaterial synthesis to waste treatment.* Oxford Open Materials Science, 2021. **1**(1).
93. Meier, D. and O. Faix, *State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials — a review.* Bioresource Technology, 1999. **68**(1): p. 71-77.
94. Wang, J., et al., *Catalytic fast pyrolysis of bamboo sawdust via a two-step bench scale bubbling fluidized bed/fixed bed reactor: Study on synergistic effect of alkali metal oxides and HZSM-5.* Energy Conversion and Management, 2018. **176**: p. 287-298.
95. Du, J., et al., *Study on thermochemical characteristics properties and pyrolysis kinetics of the mixtures of waste corn stalk and pyrolusite.* Bioresour Technol, 2021. **324**: p. 124660.
96. Qin, S., et al., *Resource recovery and biorefinery potential of apple orchard waste in the circular bioeconomy.* Bioresour Technol, 2021. **321**: p. 124496.
97. Lin, X., Z. Zhang, and Q. Wang, *Evaluation of zeolite catalysts on product distribution and synergy during wood-plastic composite catalytic pyrolysis.* Energy, 2019. **189**.
98. Wan, Z., et al., *Relating coke formation and characteristics to deactivation of ZSM-5 zeolite in methanol to gasoline conversion.* Applied Catalysis A: General, 2018. **549**: p. 141-151.
99. Hu, X. and M. Gholizadeh, *Progress of the applications of bio-oil.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020. **134**.

100. Khosravanipour Mostafazadeh, A., et al., *A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading.* Biomass Conversion and Biorefinery, 2018. **8**(3): p. 739-773.
101. Lødeng, R., et al., *Catalytic hydrotreatment of bio-oils for high-quality fuel production*, in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. 2013, Elsevier. p. 351-396.
102. He, Z. and X. Wang, *Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading.* Catalysis for Sustainable Energy, 2012. **1**.
103. Rogers, K.A. and Y. Zheng, *Selective Deoxygenation of Biomass-Derived Bio-oils within Hydrogen-Modest Environments: A Review and New Insights.* ChemSusChem, 2016. **9**(14): p. 1750-72.
104. Zacher, A.H., et al., *A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research.* 2014. **16**(2): p. 491-515.
105. Gholizadeh, M., et al., *Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor.* 2016. **148**: p. 175-183.
106. Wang, Y., et al., *Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review.* 2022. **297**: p. 134181.
107. Lemonidou, A., et al., *Steam reforming of bio-oils to hydrogen*, in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. 2013, Elsevier. p. 467-493.
108. Zhao, Z., et al., *Hydrogen Production from Catalytic Steam Reforming of Bio-Oils: A Critical Review.* 2020. **43**(4): p. 625-640.
109. Soria, M.A., D. Barros, and L.M.J.F. Madeira, *Hydrogen production through steam reforming of bio-oils derived from biomass pyrolysis: Thermodynamic analysis including in situ CO2 and/or H2 separation.* 2019. **244**: p. 184-195.
110. Zhao, Z., et al., *Hydrogen Production from Catalytic Steam Reforming of Bio-Oils: A Critical Review.* Chemical Engineering & Technology, 2020. **43**(4): p. 625-640.
111. No, S.-Y., *Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation—A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **40**: p. 1108-1125.
112. Lehto, J., et al., *Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass.* Applied Energy, 2014. **116**: p. 178-190.
113. Oasmaa, A., M. Kytö, and K. Sipilä, *Pyrolysis oil combustion tests in an industrial boiler*, in *Progress in thermochemical biomass conversion*. 2008, Wiley-Blackwell. p. 1468-1481.
114. Hernández, B.S., et al., *Sustainable products from bio-oils.* 2017. **42**(5): p. 365-370.
115. Hu, X., M.J.R. Gholizadeh, and S.E. Reviews, *Progress of the applications of bio-oil.* 2020. **134**: p. 110124.
116. Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil.* Energy & Fuels, 2004. **18**(2): p. 590-598.
117. Wang, S., et al., *Stepwise Enrichment of Sugars from the Heavy Fraction of Bio-oil.* Energy & Fuels, 2016. **30**(3): p. 2233-2239.
118. Hu, X., et al., *Production of value-added chemicals from bio-oil via acid catalysis coupled with liquid–liquid extraction.* RSC Advances, 2012. **2**(25).
119. Hu, X., et al., *One-pot conversion of biomass-derived xylose and furfural into levulinate esters via acid catalysis.* Chem Commun (Camb), 2017. **53**(20): p. 2938-2941.
120. Vélez, D.C.P., W.L.E. Magalhães, and G. Capobianco, *Carbon fiber from fast pyrolysis bio-oil.* Science and Technology of Materials, 2018. **30**: p. 16-22.
121. Mirkouei, A., et al., *A review and future directions in techno-economic modeling and optimization of upstream forest biomass to bio-oil supply chains.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **67**: p. 15-35.
122. Maneffa, A., P. Priecel, and J.A. Lopez-Sanchez, *Biomass-Derived Renewable Aromatics: Selective Routes and Outlook for p-Xylene Commercialisation.* ChemSusChem, 2016. **9**(19): p. 2736-2748.

123. Tiilikkala, K., L. Fagernäs, and J. Tiilikkala, *History and Use of Wood Pyrolysis Liquids as Biocide and Plant Protection Product.* The Open Agriculture Journal, 2010. **4**(1): p. 111-118.
124. Li, H., et al., *Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw.* Industrial Crops and Products, 2017. **103**: p. 64-72.
125. Europe, P., *Plastics - the Facts 2022.* Plastics Europe, 2022.
126. européenne, L.p.e.e.l.c.d.l.u., *DIRECTIVE (UE) 2018/852 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 30 mai 2018 modifiant la directive 94/62/CE relative aux emballages et aux déchets d'emballages.* 2018.
127. européenne, L.p.e.e.l.c.d.l.u., *DIRECTIVE (UE) 2019/904 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 5 juin 2019 relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).* Journal officiel de l'Union Européenne, 2019.
128. écologique, M.d.l.t., *La loi anti-gaspillage dans le quotidien des français.* Plan gouvernemental économie circulaire, 2021.
129. Spontak, R.J. and N.P. Patel, *Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2000. **5**(5-6): p. 333-340.
130. Hopewell, J., R. Dvorak, and E. Kosior, *Plastics recycling: challenges and opportunities.* Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci, 2009. **364**(1526): p. 2115-26.
131. Okan, M., H.M. Aydin, and M. Barsbay, *Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review.* Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018. **94**(1): p. 8-21.
132. Munoz Meneses, R.A., et al., *Plastic recycling and their use as raw material for the synthesis of carbonaceous materials.* Heliyon, 2022. **8**(3): p. e09028.
133. Al-Salem, S.M., *Establishing an integrated databank for plastic manufacturers and converters in Kuwait.* Waste Manag, 2009. **29**(1): p. 479-84.
134. Al-Salem, S.M., P. Lettieri, and J. Baeyens, *The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals.* Progress in Energy and Combustion Science, 2010. **36**(1): p. 103-129.
135. Shamsuyeva, M. and H.-J. Endres, *Plastics in the context of the circular economy and sustainable plastics recycling: Comprehensive review on research development, standardization and market.* Composites Part C: Open Access, 2021. **6**.
136. Zhao, Y.B., X.D. Lv, and H.G. Ni, *Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review.* Chemosphere, 2018. **209**: p. 707-720.
137. Prat, D., et al., *CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents.* Green Chemistry, 2016. **18**(1): p. 288-296.
138. Knez, Ž., et al., *Industrial applications of supercritical fluids: A review.* Energy, 2014. **77**: p. 235-243.
139. Noguchi, T., et al., *A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique.* Packaging Technology Science: An International Journal, 1998. **11**(1): p. 19-27.
140. Davidson, M.G., R.A. Furlong, and M.C. McManus, *Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review.* Journal of Cleaner Production, 2021. **293**.
141. Miao, Y., A. von Jouanne, and A. Yokochi, *Current Technologies in Depolymerization Process and the Road Ahead.* Polymers (Basel), 2021. **13**(3).
142. Kamber, N.E., et al., *The Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) (PET) Using N-Heterocyclic Carbenes from Ionic Liquids.* Journal of Chemical Education, 2010. **87**(5): p. 519-521.
143. Nunes, C.S., et al., *PET depolymerisation in supercritical ethanol catalysed by [Bmim][BF4].* RSC Adv., 2014. **4**(39): p. 20308-20316.

144. Fukushima, K., et al., *Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate).* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011. **49**(5): p. 1273-1281.
145. Sakata, Y., et al., *Catalytic Degradation of Polypropylene into Liquid Hydrocarbons Using Silica-Alumina Catalyst.* Chemistry Letters, 1996. **25**(3): p. 245-246.
146. Wang, Y. and F.S. Zhang, *Degradation of brominated flame retardant in computer housing plastic by supercritical fluids.* J Hazard Mater, 2012. **205-206**: p. 156-63.
147. Dogu, O., et al., *The chemistry of chemical recycling of solid plastic waste via pyrolysis and gasification: State-of-the-art, challenges, and future directions.* Progress in Energy and Combustion Science, 2021. **84**.
148. Kumar, A., D. Jones, and M. Hanna, *Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology.* Energies, 2009. **2**(3): p. 556-581.
149. Ciuffi, B., et al., *A Critical Review of SCWG in the Context of Available Gasification Technologies for Plastic Waste.* Applied Sciences, 2020. **10**(18).
150. Xiao, R., et al., *Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier.* Energy Conversion and Management, 2007. **48**(3): p. 778-786.
151. Arena, U., *Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review.* Waste Manag, 2012. **32**(4): p. 625-39.
152. Mahinpey, N. and A. Gomez, *Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies.* Chemical Engineering Science, 2016. **148**: p. 14-31.
153. Singh, B. and N. Sharma, *Mechanistic implications of plastic degradation.* Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(3): p. 561-584.
154. Horton, S.R., et al., *Molecular-Level Kinetic Modeling of the Gasification of Common Plastics.* Energy & Fuels, 2015. **30**(3): p. 1662-1674.
155. Jiang, J., et al., *From plastic waste to wealth using chemical recycling: A review.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(1).
156. Das, P. and P. Tiwari, *The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel.* Waste Manag, 2018. **79**: p. 615-624.
157. Sasse, F. and G. Emig, *Chemical recycling of polymer materials.* Chemical Engineering Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 1998. **21**(10): p. 777-789.158. Chen, D., et al., *Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review.* Waste Manag, 2014. **34**(12): p. 2466-86.
159. Qureshi, M.S., et al., *Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020. **152**.
160. Al-Salem, S.M., et al., *A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW).* J Environ Manage, 2017. **197**: p. 177-198.
161. Dai, L., et al., *Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review.* Progress in Energy and Combustion Science, 2022. **93**.
162. Thiounn, T. and R.C. Smith, *Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste.* Journal of Polymer Science, 2020. **58**(10): p. 1347-1364.
163. Mark, L.O., M.C. Cendejas, and I. Hermans, *The Use of Heterogeneous Catalysis in the Chemical Valorization of Plastic Waste.* ChemSusChem, 2020. **13**(22): p. 5808-5836.
164. Mishra, R., et al., *Recent Research Advancements in Catalytic Pyrolysis of Plastic Waste.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023. **11**(6): p. 2033-2049.
165. Sakata, Y., et al., *Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethyleneterephthalate).* Polymer Degradation and Stability, 1996. **53**(1): p. 111-117.
166. Luo, G., et al., *Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed.* Polymer Degradation and Stability, 2000. **70**(1): p. 97-102.
167. Miskolczi, N., et al., *Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor.* Fuel Processing Technology, 2009. **90**(7-8): p. 1032-1040.

168. Degnan, J.T.F., Topics in Catalysis, 2000. **13**(4): p. 349-356.
169. Al-Salem, S.M., P. Lettieri, and J. Baeyens, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review.* Waste Manag, 2009. **29**(10): p. 2625-43.
170. Sharma, R., et al., *The impact of incinerators on human health and environment.* Rev Environ Health, 2013. **28**(1): p. 67-72.

Chapitre II. Fondamentaux des techniques employées

1. La spectrométrie de masse 99
   1.1. Principe de la spectrométrie de masse 99
   1.2. Les sources d'ionisation 100
      1.2.1. Introduction 101
      1.2.2. La source *electrospray* 103
      1.2.3. La source d'ionisation chimique à pression atmosphérique 106
      1.2.4. La source de photoionisation à pression atmosphérique 108
      1.2.5. La source de désorption et ionisation laser 110
   1.3. Les analyseurs 112
      1.3.1. Introduction 112
      1.3.2. Analyseur quadripolaire 114
      1.3.3. Analyseur à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier 118
         1.3.3.1. Introduction 118
         1.3.3.2. Notions de physique 119
         1.3.3.3. Principe 122
            1.3.3.3.1. Piégeage 122
            1.3.3.3.2. Excitation 123
            1.3.3.3.3. Détection 124
            1.3.3.3.4. Traitement et conversion du signal 125
         1.3.3.4. Instrumentation 126
            1.3.3.4.1. Type de cellule ICR 126
            1.3.3.4.2. Structure générale du FTICR 127
   1.4. La spectrométrie de masse en tandem 129
      1.4.1. Introduction 129
      1.4.2. Méthode d'activation 131
      1.4.3. La dissociation multi photonique infrarouge 133

2. Couplages avec la chromatographie 135
   2.1. Introduction 135
   2.2. La chromatographie gazeuse 137

3. Traitement et visualisation graphique des données 141
3.1. Traitement des données post-acquisition 141
3.1.1. Introduction 141
3.1.2. Etalonnage en masse 141
3.1.3. Attribution des formules moléculaires 142
3.2. Visualisation graphique 144
3.2.1. Introduction 144
3.2.2. Représentations graphiques 145
3.2.2.1. Diagrammes d'erreur 145
3.2.2.2. Distributions de familles et classes d'hétéroatomes 146
3.2.3. Cartographies moléculaires 147
3.2.3.1. Diagramme DBE versus nombre de carbone 147
3.2.3.2. Diagramme de van Krevelen 149
4. Références 151

1. La spectrométrie de masse – MS

1.1. Principe de la spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est née des travaux de recherche cherchant à expliquer la structure fondamentale de la matière. Ces travaux ont regroupé un très grand nombre de chercheurs, notamment des physiciens et des chimistes à la fin du XIXème siècle. L'appareil à parabole à rayons positifs de Sir Joseph Thomson a été le premier instrument à présenter des lignes spectrales de masse identifiables [1]. Ce sont quelques années plus tard, en 1920, que le premier spectromètre de masse moderne fait son apparition suite aux travaux de Francis William Aston [2]. Cet instrument utilise des tubes à décharges pour générer des ions, qui passent ensuite dans des champs électriques et magnétiques parallèles, avant d'être déviés dans des trajectoires paraboliques et détectés sur une plaque photographique. Francis William Aston reçoit notamment le prix Nobel de chimie en 1922 pour sa découverte des isotopes d'éléments radioactifs.

La spectrométrie de masse est une technique analytique destructrice basée sur la séparation de molécules ionisées en phase gazeuse en fonction de leur rapport *m/z*. Ces ions sont directement issus de la molécule ou du mélange à analyser par addition d'un ion (H^+, Na^+, K^+…) ou d'un électron ou soustraction d'un électron ou d'un hydrogène ionisé (hydrure ou proton) [3]. Grâce à ses nombreux avantages, notamment sa sélectivité, sa forte sensibilité et sa capacité à réaliser des analyses qualitatives et quantitatives, elle est utilisée aujourd'hui dans de très nombreux domaines et est une des techniques analytiques les plus répandues [4-10]. En effet, elle permet la détermination des masses moléculaires des composés ainsi que leur identification et leur quantification. Elle peut également permettre dans certains cas l'apport d'informations structurales, notamment avec l'utilisation de sources d'ionisation particulières ou d'une chambre de collisions.

Un spectromètre de masse peut être décrit en trois partie, une source d'ions qui permet l'ionisation des analytes, un ou plusieurs analyseurs en série qui vont trier les ions en fonction de leur rapport *m/z* et un détecteur qui va fournir un signal électrique proportionnel au nombre d'ions détectés. Ces trois parties sont complétées d'un système informatique permettant l'acquisition des données et le traitement du signal. L'échantillon peut être introduit directement dans la source d'ionisation sous forme gazeuse, liquide ou solide ce qu'on appellera infusion ou introduction directe, ou par couplage avec une méthode séparative comme la chromatographie. Un vide poussé est essentiel pour éviter que les ions n'entrent en collision avec d'autres particules gazeuses comme l'azote.

Cela entrainerait une perte importante d'ions par changement de trajectoire ou transfert de charge mais aussi conduirait à une perte d'énergie cinétique en fonction de la section efficace de collision des ions. (Figure II-1). Il existe une grande variété de sources d'ionisation et d'analyseurs adaptés à différentes problématiques. Les sources d'ionisation et les analyseurs utilisés au cours de ces travaux de thèse seront présentés dans les parties 1.2 et 1.3 respectivement.

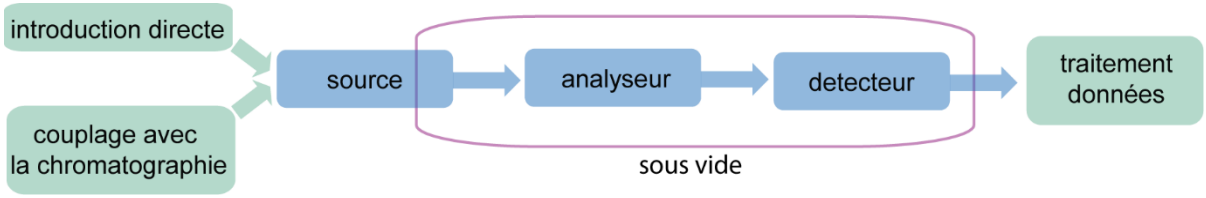


Figure II-1. Schéma simplifié d'un spectromètre de masse.

1.2. Sources d'ionisation

1.2.1. Introduction

L'analyse des molécules par spectrométrie de masse passe par une première étape qui est leur ionisation. De nombreuses techniques d'ionisation existent et leur choix d'utilisation est régit en fonction des propriétés physico-chimiques de l'échantillon (état de la matière, volatilité, polarité, masse moléculaire, stabilité chimique et thermique) et de l'approche analytique souhaitée (introduction directe ou couplage avec la chromatographie). La technique d'ionisation déployée détermine les espèces ionisées et influe donc fortement les spectres de masse générés. Il n'existe pas de technique universelle capable d'ioniser simultanément tous les composés d'un mélange organique complexe. Chaque technique d'ionisation a montré ses avantages pour des structures chimiques ou des fonctionnalités spécifiques. La sélectivité d'une technique d'ionisation peut être importante lorsqu'un certain groupe de composés est ciblé. Cependant, lorsqu'une vue d'ensemble des composés existants est nécessaire, cette sélectivité peut également être problématique. Il est donc très important de comprendre le principe des différentes techniques d'ionisation et d'être en mesure d'appliquer chacune d'entre elles de manière appropriée pour étudier des mélanges organiques complexes et hétérogènes tels que les huiles de pyrolyse. La combinaison de différents principes et de modifications techniques visant à améliorer la sensibilité, la sélectivité, la robustesse ou d'autres paramètres a donné naissance à une large gamme de sources d'ionisation qui est largement répertoriée dans la littérature (Figure II-2).

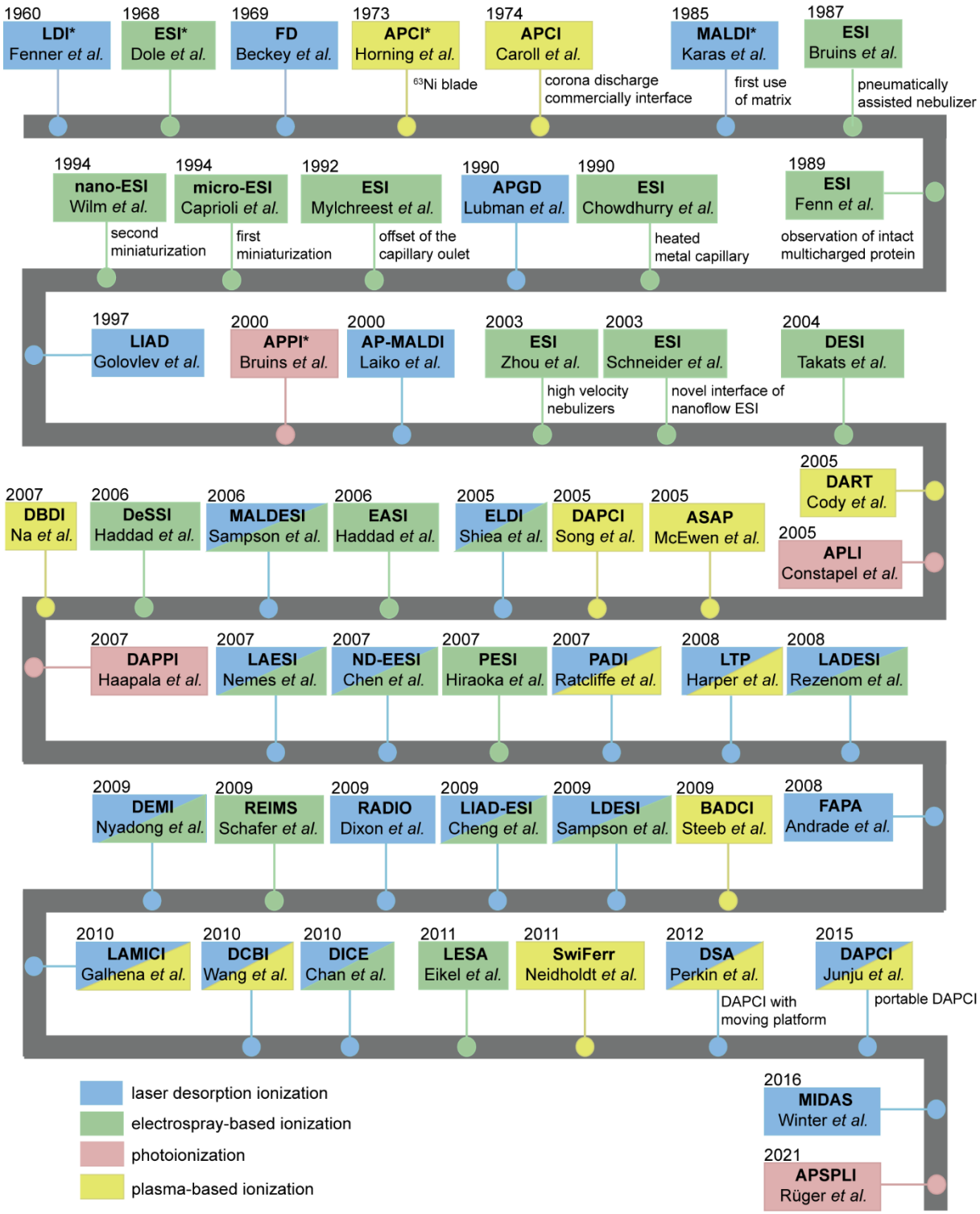


Figure II-2. Frise chronologique des sources d'ionisation répertoriant les dates d'apparition et les principaux développements. Les astérisques correspondent aux sources d'ionisation utilisés lors de ces travaux de thèse.

Ces sources d'ionisation peuvent être classées en différentes catégories. La classification la plus courante est liée à leur mode de fonctionnement, en particulier au fait que l'ionisation a lieu sous vide ou à pression atmosphérique. Historiquement, les premières méthodes d'ionisation développées étaient des sources d'ionisation sous vide telles que l'ionisation électronique (EI) [11] et l'ionisation chimique (CI) [12]. Cependant, ces sources d'ions sont limitées aux molécules volatiles et l'EI est considérée comme une source d'ionisation dure qui induit une fragmentation importante. Une telle source d'ionisation dure ne convient que pour la caractérisation de mélanges organiques complexes lorsqu'elle est utilisée après une séparation chromatographique pour associer des ions moléculaires et des fragments sur la base de l'alignement des temps de rétention. L'ionisation par désorption laser (LDI) est généralement effectuée dans des conditions de pression réduite et peut produire peu de fragments pour les petites molécules, alors qu'elle peut produire de grands ions intacts avec l'utilisation d'une matrice organique avec le MALDI (pour *matrix assisted* LDI) et est par conséquent considérée comme une source d'ionisation douce. Les sources d'ionisation à pression atmosphérique sont pratiquement toutes considérées comme des méthodes d'ionisation douce, principalement en raison du refroidissement par collision, et conviennent donc aux mélanges organiques complexes, même en l'absence de séparation chromatographique. Les sources d'ionisation peuvent également être classées en fonction de l'état physique des échantillons qu'elles peuvent analyser, par exemple les échantillons solides ou en solution. L'introduction d'échantillons solides peut se faire par des approches telles que la sonde d'analyse de solides à pression atmosphérique (ASAP), la sonde d'introduction directe (DIP) ou la désorption laser. L'échantillon en solution peut être introduit directement dans les sources d'ionisation. Enfin, les sources d'ionisation peuvent être classées selon leurs spécificités en termes d'efficacité d'ionisation en fonction de la polarité et de la gamme de masse couverte, ce qui permet leur complémentarité dans la description d'un échantillon complexe. Le graphique, qui représente la sélectivité des sources d'ionisation en fonction de la polarité de l'analyte et de son poids moléculaire, est communément utilisé [13-15]. Cette représentation est donc utilisée dans la Figure II-3 pour représenter les sources d'ionisation utilisées pendant ces travaux de thèse à savoir l'ESI, l'APPI, l'APCI et le LDI. Comme l'illustre la Figure II.3, chacune de ces méthodes d'ionisation couvre un espace chimique différent. Outre l'ESI, qui est la source à pression atmosphérique la plus utilisée, les sources APCI et APPI restent largement utilisées en raison de leur accès à un espace chimique plus large en termes de polarité et de poids moléculaire. Généralement, la zone couverte par l'APCI proposée dans la littérature s'arrête à la ligne pointillée. Cependant, nous verrons dans sa description en partie 1.2.3 que, sous certaines conditions, l'APCI peut couvrir une gamme plus large que l'APPI en termes de polarité, en particulier pour les composés apolaires (indiqués par l'astérisque).

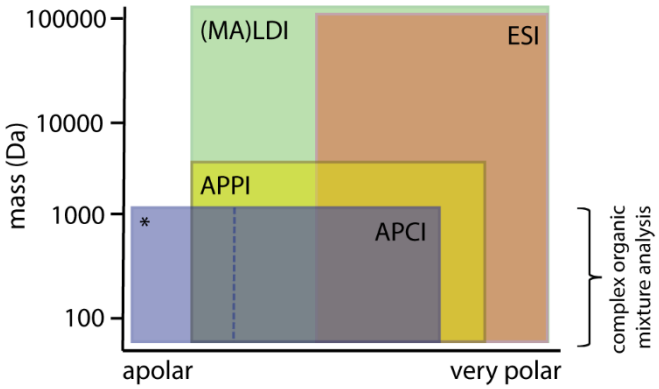


Figure II-3. Sélectivité des sources utilisées dans ces travaux de thèse (ESI, APPI, APCI, LDI) en fonction de la polarité de l'analyte et de sa masse moléculaire [16]. L'astérisque correspond à la gamme de polarité plus large que peut donner l'APCI dans certaines conditions.

1.2.2. La source *electrospray*

Le concept d'*electrospray* (ESI) est pour la première fois utilisé en 1917 par John Zeleny. Dans ses travaux, il montre qu'un *spray* composé de petites gouttelettes peut être obtenu en appliquant un champ électrique entre une contre-électrode et un capillaire dans lequel une solution est infusée [17]. L'intérêt du couplage avec la spectrométrie de masse a été démontré quelques décennies plus tard par les travaux de Dole *et al.* (en 1968) [18] et de Fenn *et al.* (dans les années 1980) [19, 20] notamment pour la détermination de masse de macromolécules biologiques. En effet, l'ESI offre l'avantage d'éviter les phénomènes de dissociation des analytes lors de l'ionisation et permet de produire des ions multichargés permettant l'analyse de composés ayant des masses moléculaires élevées tels que les peptides ou les protéines. Grâce à ces recherches, un quart du prix Nobel de chimie en 2002 a été attribué à John Fenn pour sa contribution dans « le développement de méthodes de désorption-ionisation douces pour l'analyse par spectrométrie de masse des macromolécules biologiques ». La source ESI permet également l'ionisation de petites molécules polaires.

Lors de l'ionisation *electrospray* (Figure II-4), les analytes sont introduits en phase liquide *via* une aiguille de nébulisation (tube capillaire en acier) avec un faible débit puis transférés en phase gazeuse selon un processus d'ionisation/désorption. Dans un premier temps, un *spray* de microgouttelettes hautement chargées est formé par rupture du cône de Taylor, au bout de l'aiguille de nébulisation, sous l'action d'un champ électrique et d'un gaz de nébulisation (généralement N_2).

Puis un gaz de séchage (N_2), chaud, arrivant à contre-courant, conduit à l'évaporation partielle du solvant des microgouttelettes dont la taille diminue jusqu'à atteindre la limite de Rayleigh (Equation II-1) où les répulsions coulombiennes sont telles qu'il y a explosion des microgouttelettes. Plusieurs cycles d'évaporation-fission sont nécessaires pour pouvoir désolvater les ions des dernières gouttelettes produites (nano gouttelettes).

Equation II-1. $q_{Rayleigh} = 8\pi\sqrt{(\gamma\varepsilon_0 r^3)}$

Avec q : charge à la limite de Rayleigh ; r : rayon ; γ : tension de surface ; ε_0 : constante de permittivité du vide

Comme il a été précédemment détaillé, le principe de l'ESI est notamment basé sur la capacité des analytes à s'ioniser en solution. Les ions sont formés en solution par des processus électrochimiques ou par la formation de liaisons ioniques. En solution, la formation d'espèces protonées ou déprotonées est régi- par l'équilibre acide-base entre l'analyte (par son pKa) et le solvant (en particulier le pH). Ainsi, un solvant protique est préférablement utilisé, tel que l'eau, le méthanol ou l'acétonitrile, afin de mieux ioniser les analytes et augmenter la sensibilité [21]. L'utilisation d'un dopant tel que l'acide formique, l'acétate de sodium ou l'hydroxyde d'ammonium permet également de déplacer l'équilibre et ainsi favoriser l'ionisation [22]. Des ions à nombre pair d'électrons tels que des espèces protonées $[M+H]^+$ ou multi-protonées $[M+nH]^{n+}$ dans le cas d'une ionisation en mode positive et déprotonées $[M-H]^-$ dans le cas d'une ionisation en mode négative sont donc principalement générés. La fixation d'un cation ou d'un anion peut également intervenir pour produire des ions adduits tels que $[M+Na]^+$ ou $[M+Cl]^-$. La formation d'adduits peut être favorisée par l'ajout de sels.

Cette source, décrite comme une source d'ionisation douce, permet donc une ionisation large en termes de gamme de masse, permettant l'ionisation de petites molécules comme de macromolécules intactes. Elle reste néanmoins dédiée uniquement à l'analyse de molécules solubles et plus particulièrement les composés polaires à ioniques ce qui en fait une source très sélective. Dans le cas de mélanges organiques complexes, l'utilisation d'une source sélective peut s'avérer essentielle pour la mise en avant de composés polaires présents en faible proportion [23, 24]. Cependant, des sources d'ionisation alternatives doivent être employées afin d'obtenir une description plus complète. Plus spécifiquement, les sources d'ionisation APPI, APCI et LDI sont connues pour être moins sélectives.

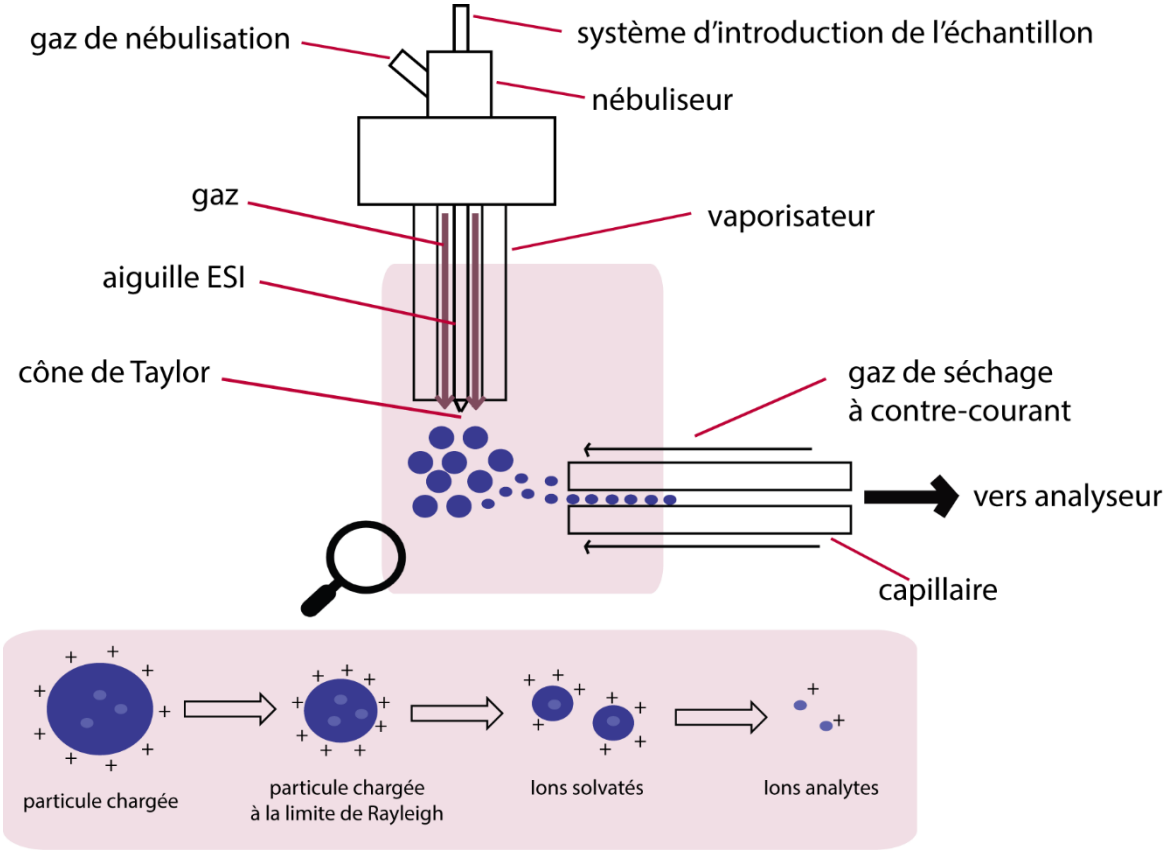


Figure II-4. Schéma de l'interface orthogonale de type open-source ESI.

1.2.3. La source d'ionisation chimique à pression atmosphérique

La source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) a été décrite pour la première fois par Horning *et al.* dans les années 1970 [25]. Elle utilisait une lame de ^{63}Ni comme source d'électrons. Une électrode à décharge corona a été préférée par la suite. Depuis, la source APCI est devenue une source populaire, complémentaire à la source ESI. Elle est décrite comme une source robuste, fiable et très sensible grâce à une ionisation efficace moins sensible aux effets de matrice, y compris la suppression d'ionisation. C'est pourquoi elle peut être envisagée pour une large gamme d'applications. Elle est communément utilisée pour l'analyse de petits composés polaires et non polaires présentant une réponse faible en ESI. Néanmoins, fonctionnant à des températures élevées, elle implique des composés thermiquement stables, induisant une certaine dégradation thermique des espèces labiles.

Contrairement à la source ESI précédemment présentée dont l'ionisation se faisait principalement en solution, la source APCI implique une ionisation en phase gaz (Figure II-5). Les analytes sont introduits à travers un tube chauffé à haute température (400-550 °C) pour être volatilisés. L'utilisation d'un gaz de nébulisation facilite la formation de l'aérosol à pression atmosphérique.

Les ions sont ensuite formés dans la phase gaz par l'utilisation d'une décharge corona qui va ioniser les molécules de solvants et les analytes dans l'aérosol par le biais d'ions primaires et ainsi créer un plasma [26]. En mode d'ionisation positive, les ions libérés dans la phase gazeuse sous la forme protoné $[M+H]^+$, déprotoné $[M-H]^+$, ou radicalaire $M^{+\bullet}$, sont ensuite analysés par l'analyseur du spectromètre de masse.

Le principe de l'ionisation chimique à pression atmosphérique est le suivant : les ions primaires $N_2^{+\bullet}$ sont produits par ionisation électronique des molécules de diazote (Equation II-2). Ces ions peuvent réagir d'une part directement avec l'analyte (Equation II-3) ou d'autre part réagir de nouveau avec une molécule de diazote pour donner un ion $N_4^{+\bullet}$ (Equation II-4). La présence de vapeur d'eau entraine une réaction supplémentaire de transfert de charge formant des ions $H_2O^{+\bullet}$ (Equation II-5) qui va de la même façon réagir avec une autre molécule d'eau pour former un ion H_3O^+ (Equation II-6). En fonction de la concentration des molécules d'eau et de la température dans la chambre de réaction, l'association de ce dernier ion formé avec une molécule d'eau supplémentaire peut entrainer la formation de clusters d'eau suivant des processus en cascade (Equations II-7 et II-8). Les analytes sont ionisés par un processus d'échange de charge ou de transfert de proton à partir de l'ion H_3O^+ formé (Equation II-9).

Equation II-2. $N_2 + e^- \rightarrow N_2^{+\bullet} + 2e^-$

Equation II-3. $N_2^{+\bullet} + M \rightarrow N_2 + M^{+\bullet}$

Equation II-4. $N_2^{+\bullet} + 2N_2 \rightarrow N_4^{+\bullet} + N_2$

Equation II-5. $N_4^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O^{+\bullet} + 2N_2$

Equation II-6. $H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet$

Equation II-7. $H_3O^+ + H_2O + N_2 \rightarrow H_3O^+(H_2O) + N_2$

Equation II-8. $H_3O^+(H_2O)_{n-1} + H_2O + N_2 \rightarrow H_3O^+(H_2O)^n + N_2$

Equation II-9. $H_3O^+ + M \rightarrow H_2O + [M+H]^+$ si $AP(M) > AP(H_2O)$

Dans certaines conditions, l'utilisation d'un solvant particulier est nécessaire [27, 28]. Notamment, il a été montré que l'ionisation des espèces hydrocarbonées qu'elles soient saturées, insaturées, linéaires, branchées ou cycliques est favorisée par l'utilisation de petits hydrocarbures en tant que solvant. Le mécanisme proposé pendant des années reposait sur l'abstraction d'hydrure (Equations II-10 à II-14).

Equation II-10. $N_2 + e^- \rightarrow N_2^{+\bullet} + 2e^-$

Equation II-11. $N_2^{+\bullet} + C_nH_{2n+2} \rightarrow [C_nH_{2n+2}]^{+\bullet} + N_2$

Equation II-12. $[C_nH_{2n+2}]^{+\bullet} \rightarrow R1^+ + R2^\bullet$

Equation II-13. $R1^+ + C_nH_{2n+2} \rightarrow [(C_nH_{2n+2})-H]^+ + R1H$

Equation II-14. $[(C_nH_{2n+2})-H]^+ + M \rightarrow [M-H]^+ + C_nH_{2n+2}$

Cependant, Manheim *et al.* ont récemment prouvé que le mécanisme réel était basé sur des réactions de transfert de protons impliquant des molécules atmosphériques très acides et prononcées, telles que l'azote et l'eau protonée (Equation II-15 à II-18) [29].

Equation II-15. $N_2 + e^- \rightarrow N_2^{+\bullet} + 2e^-$

Equation II-16. $N_2^{+\bullet} + H_2O \rightarrow N_2 + H_2O^{+\bullet}$

Equation II-17. $H_2O^{+\bullet} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet$

Equation II-18. $H_3O^+ + C_nH_{2n+2} \rightarrow [(C_nH_{2n+2})\text{-}H]^+ + H_2 + H_2O$

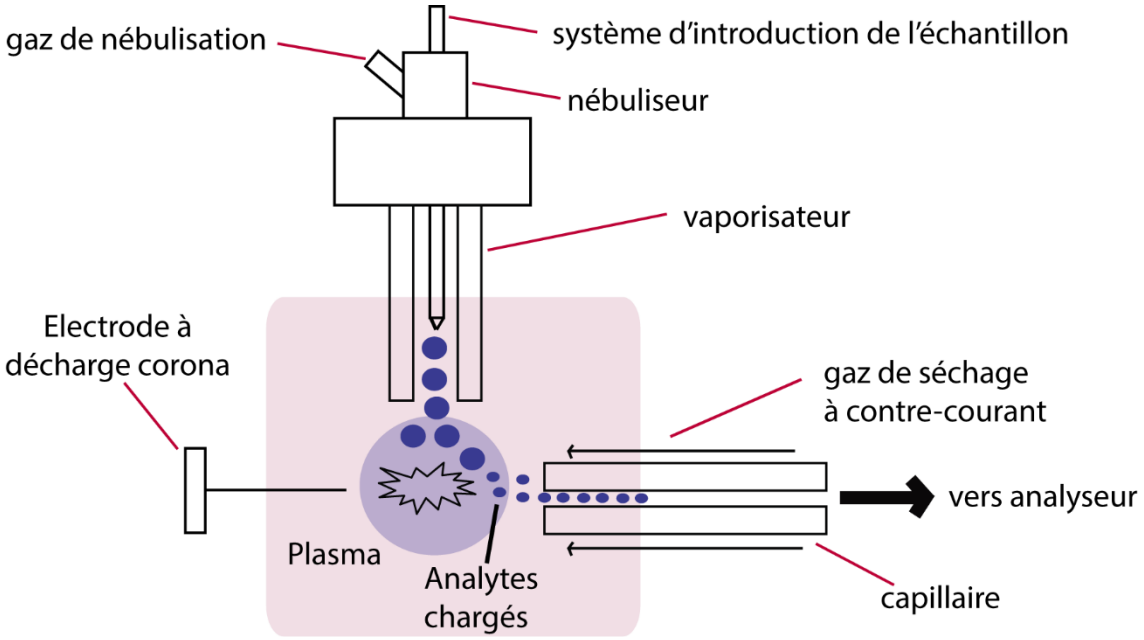
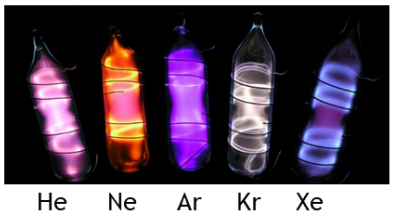


Figure II-5. Schéma de l'interface orthogonale de type open-source APCI.

1.2.4. La source de photoionisation à pression atmosphérique

La source à photoionisation à pression atmosphérique (APPI) a été introduite en 2000 par Bruins en complément des sources à pression atmosphérique déjà existantes, et présentées précédemment, en vue d'élargir la gamme de composés à analyser [30]. En effet, cette source permet l'analyse de composés non polaires et polaires de faible masse.

De la même façon que la source APCI, l'ionisation se fait en phase gazeuse. Son principe repose sur l'ionisation de molécules sous forme $M^{+\bullet}$ grâce à une lumière émettant des photons V-UV (de l'anglais, *vacuum ultraviolet*) [31] (Figure II-7). Les photons V-UV peuvent être générés par une lampe à décharge de krypton (émettant à 10,6 eV), d'argon (11,7 eV) ou de xénon (9,6 eV). La plus communément retrouvée est la lampe à décharge de Krypton. En effet, elle permet d'assurer la photoionisation d'une grande partie des composés organiques tout en évitant la photoionisation des principaux composants de l'air (N_2, O_2 et H_2O) et de certains solvants ayant des énergies de première ionisation supérieure à l'énergie des photons émis (Figure II-6).



Lamp	Compound	IE (eV)
	Nitrogen	15.58
	Water	12.62
	Acetonitrile	12.20
	Oxygen	12.07
Ar: 11.2 eV		
	Methanol	10.84
	Isopropanol	10.17
	Hexane	10.13
Kr: 10.0 eV		
	Heptane	9.93
	Isooctane	9.80
	Acetone	9.70
	Pyridine	9.26
	Benzene	9.24
	Furan	8.88
	Toluene	8.83
Xe: 8.4 eV		
	Naphtalene	8.14
	Triethylamine	7.53

Figure II-6. Lampes à décharge et ses énergies d'ionisation correspondantes [31].

Le mécanisme de photoionisation avec la source APPI implique aussi que les molécules soient en phase gazeuse par une étape de nébulisation. Dans la phase gazeuse, l'ionisation se produit selon l'équation II-19 où la molécule, présentant un chromophore UV, va absorber un photon et former un ion $M^{+\bullet}$ à nombre impair d'électrons.

Equation II-19. $M + h\nu \rightarrow M^{+\bullet} + e^{-}$ si $EI(M) > h\nu$

Pour améliorer le rendement d'ionisation, un dopant peut être ajouté à l'échantillon [32, 33]. Un dopant approprié doit être un bon absorbant à la longueur d'onde utilisée et présenter une énergie d'ionisation inférieure à l'énergie du photon utilisé. De plus, le cation radicalaire associé doit présenter une énergie de recombinaison élevée et une faible affinité protonique. Le dopant le plus utilisé est le toluène ayant une énergie d'ionisation de 8.82 eV. Le dopant présent en majorité dans l'échantillon va donc absorber le photon, s'ioniser sous la forme d'un cation radicalaire $D^{+\bullet}$ (Equation II-20) puis transférer sa charge aux analytes de l'échantillon (Equation II-21).

Equation II-20. $D + h\nu \rightarrow D^{+\bullet} + e^{-}$ si $EI(D) < h\nu$

Equation II-21. $D^{+\bullet} + M \rightarrow M^{+\bullet} + D$ si $EI(M) < EI(D)$

Les expériences montrent néanmoins la présence d'ions à nombre pair d'électron $[M+H]^{+}$. Ces ions sont formés par la capture d'un proton à partir d'un solvant protique par exemple selon le processus suivant (Equation II-22) [34].

Equation II-22. $M^{+\bullet} + S \rightarrow [M+H]^{+} + (S-H)^{\bullet}$

De la même façon que précédemment, le dopant peut jouer le rôle d'intermédiaire dans la formation d'ions à nombre pair d'électrons. Le cation radicalaire dopant $D^{+\bullet}$ transfère un proton au solvant de façon à former un ion solvant protoné $[S+H]^{+}$ (Equation II-23) qui va ensuite transférer son proton à un analyte du mélange par une seconde réaction de transfert de proton (Equation II-24).

Equation II-23. $D^{+\bullet} + S \rightarrow [S+H]^{+} + (D-H)^{\bullet}$

Equation II-24. $[S+H]^{+} + M \rightarrow [M+H]^{+} + S$

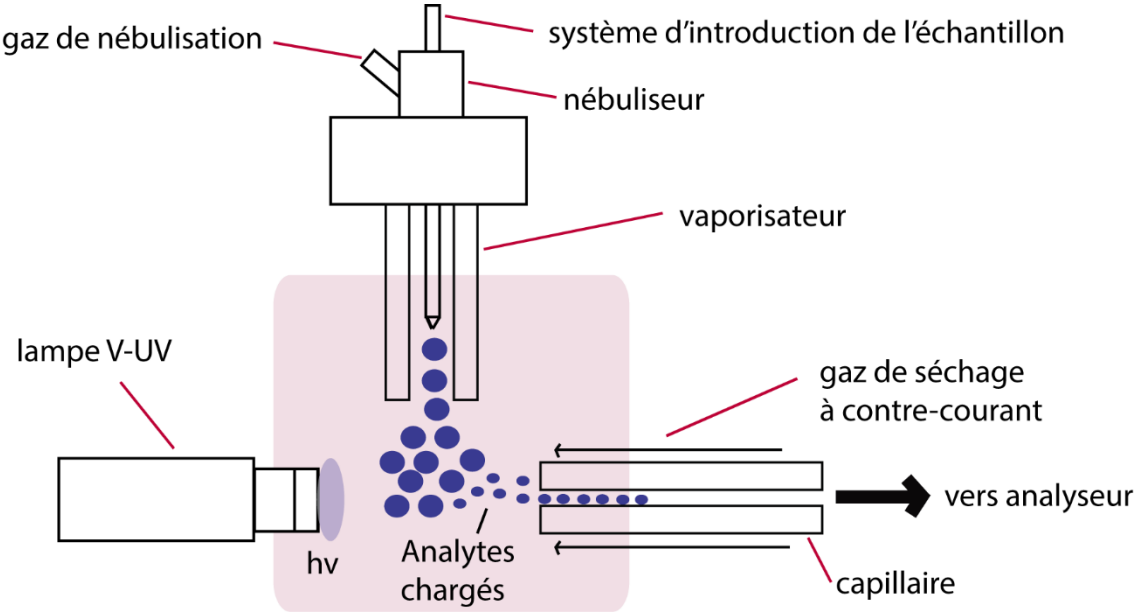


Figure II-7. Schéma de l'interface orthogonale de type open-source APPI.

1.2.5. La source à désorption ionisation laser

La source à désorption ionisation laser (LDI) couplée à la spectrométrie de masse a été décrite pour la première fois dans les années 1960 dans les travaux de Fenner *et al.* [35] et Vastola *et al.* [36]. Elle repose sur l'ionisation par irradiation laser pulsée ultraviolet (UV) ou infrarouge (IR) des molécules d'analytes. Elle implique donc des composés organiques et inorganiques pouvant absorber de manière significative à la longueur d'onde du laser, possédant donc des groupements chromophores. Elle permet principalement l'étude de molécules de faible masse (généralement < 2000 Dalton).

Cette méthode permet de produire des ions gazeux à partir d'un échantillon solide ou liquide (Figure II-8). Pour cela, l'échantillon, en solution ou sous forme de poudre, est déposé sur une plaque métallique conductrice. Une fois le solvant évaporé (pour le dépôt en solution), la plaque est introduite dans la source généralement sous vide *via* un sas. Par irradiation laser, les photons vont venir arracher les molécules de la surface de la plaque sous forme d'agrégats qui conduiront, dans le cas d'une ionisation en mode positive, à des ions radicalaires $M^{+\bullet}$, ou protonés $[M+H]^+$. Des ions adduits tels que $[M+Na]^+$ peuvent également être observés. Cette technique conduit généralement à très peu de décomposition des ions obtenus, c'est pourquoi, de la même façon que la source ESI, elle est considérée comme une source d'ionisation douce.

Dans certains cas, l'utilisation d'une matrice est indispensable. En effet, il existe des situations où le laser est incapable de désorber directement les substances comme pour les molécules de haute masse comme les protéines. On parlera de désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Le concept de MALDI a été introduit par Karas *et al.* en 1985 qui ont montré que l'ionisation de l'alanine était renforcée en présence de tryptophane pour une même longueur d'onde [37]. Cette découverte a été très vite suivie d'une percée pour l'ionisation de grosses molécules en 1988 lorsque Tanaka *et al.* sont parvenus à ioniser les protéines d'une masse moléculaire allant jusqu'à 34000 Da en utilisant une matrice de poudre métallique dispersée dans du glycérol [38, 39]. Le MALDI est un processus qui implique la photo volatilisation d'un échantillon co-cristallisé avec une matrice en excès [40]. La matrice est, dans la plupart des cas, une petite molécule organique avec un fort coefficient d'absorption à la longueur d'onde du laser.

Dans ce cas, l'analyte est incorporé à la matrice solide ou liquide en excès. Différentes méthodes sont reportées dans la littérature. Typiquement, la matrice et l'analyte peuvent être solubilisés dans un solvant et déposés sur la plaque par la méthode de la goutte séchée. La matrice et l'analyte peuvent également être déposé de manière successive par la méthode dite « sandwich ». Dans le cas d'un échantillon solide, la matrice peut être broyée avec l'analyte puis déposé sur la plaque.

En MALDI, l'ionisation est séparée en deux processus : le processus primaire impliquant la matrice et la séparation des charges et le processus secondaire impliquant l'analyte et correspondant à la cascade de réactions ion-molécule conduisant aux ions observés au niveau du détecteur du spectromètre de masse [41]. La formation d'ions primaires se définit par l'absorption de photons UV pour créer des molécules excitées (Equation II-25 et II-26) qui vont ensuite mettre en commun leurs énergies et former les ions primaires de matrice à transfert d'électrons, $m^{+\bullet}$ et $m^{-\bullet}$ (Equation II-27), ou bien les ions primaires de matrice à transfert de protons, $[m+H]^+$ et $[m-H]^-$ (Equation II-28).

Equation II-25. $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$

Equation II-26. $S_1 + S_1 \rightarrow S_0 + S_n$

Equation II-27. $S_1 + S_n \rightarrow m^{+\bullet} + m^{-\bullet}$

Equation II-28. $S_1 + S_n \rightarrow [m+H]^+ + [m-H]^-$

Avec S_0 : l'état fondamental ; S_1 : le premier état excité ; S_n : un plus haut état excité

Les réactions secondaires impliquent le transfert de charge (Equation II-29 et II-30) ou de protons (Equations II-31 et II-32) des molécules de matrices (m) vers les molécules de l'analyte (M).

Equation II-29. $m^{+\bullet} + M \rightarrow m + M^{+\bullet}$

Equation II-30. $m^{-\bullet} + M \rightarrow M^{-\bullet} + m$

Equation II-31. $[m + H]^{+} + M \rightarrow m + [M + H]^{+}$

Equation II-32. $[m - H]^{-} + M \rightarrow [M - H]^{-} + m$

Ainsi, cette source permet l'étude de molécules couvrant une grande gamme de masse et de polarité [42]. De plus, et par rapport à d'autres techniques, elle offre la facilité d'utilisation n'impliquant pas ou peu de préparation d'échantillon, une grande robustesse et une grande sensibilité. Elle permet également l'analyse d'échantillons solides et liquides.

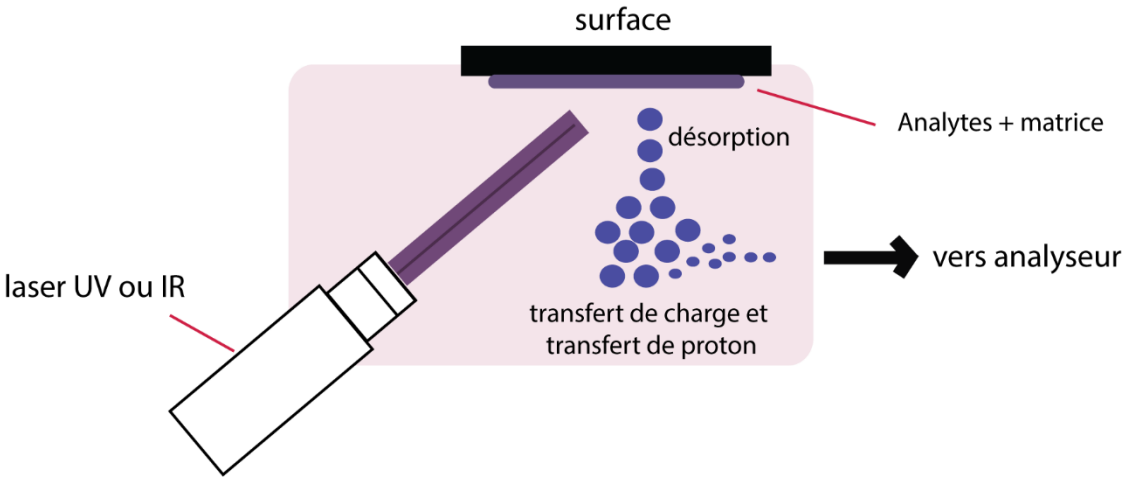


Figure II-8. Schéma de principe de la source MALDI.

1.3. Les analyseurs

1.3.1. Introduction

Les ions formés dans la source sont ensuite dirigés par des champs électrostatiques vers le ou les analyseurs qui va les séparer en fonction de leur rapport *m/z*. Comme précisé dans l'introduction, cette partie du spectromètre de masse est placé dans un vide poussé de façon à limiter les collisions entre les ions à analyser et les molécules de gaz résiduels. En effet, d'après la théorique cinétique des gaz, il a été montré qu'une relation inversement proportionnelle existait entre le libre parcours moyen d'un ion (L), c'est-à-dire la distance minimale entre deux chocs, et la pression (P) (Equation II-33). De ce fait, l'ion conservera une trajectoire stable sans réactions non désirées telles que des fragmentations.

Chaque analyseur possède ses avantages et ses inconvénients. Ils se différencient notamment par leur principe physique de mesure du rapport *m/z* en particulier l'utilisation d'un champ électrique ou magnétique ou combinaison des deux. De plus, certaines associations d'analyseurs notamment pour la spectrométrie de masse en tandem (présentée dans la partie 1.4) permettent d'étendre le champ d'investigation.

Equation II-33. $L = \frac{k\,T}{\sqrt{2}P\sigma}$

Avec L : la longueur du libre parcours moyen des ions (distance minimale entre deux collisions) ; k : la constante de Boltzmann ; T : la température ; P : la pression ; et σ : la section efficace de collision.

Les performances de chacun peuvent se caractériser par différentes caractéristiques (Tableau II-1) parmi lesquelles :

- La précision de mesure déterminant l'écart entre la masse observée (m_{obs}) et la masse théorique (masse exacte, m_{theo}). Elle est calculée selon la formule de l'Equation II-34 et souvent exprimée sous forme d'erreur relative en partie par million (ppm).
- La gamme de masse correspondant à la gamme de rapport *m/z* qu'un spectromètre de masse est capable d'analyser.
- La sensibilité correspondant à la quantité de matière détectable par l'analyseur.
- La résolution correspondant à la valeur *m/z* observée divisée par la plus petite différence *Δ(m/z)* pour deux ions qui peuvent être séparés. Le plus souvent *Δ(m/z)* correspond à la largeur du pic à mi-hauteur (Equation II-35). La résolution dépend le plus souvent de la masse et doit donc être donnée pour une valeur de *m/z* donnée. Généralement on parle de haute résolution quand R > 10 000 et ultra haute résolution quand R > 200 000.
- La gamme dynamique correspondant au rapport de l'intensité du signal le plus abondant sur celle du signal le moins abondant détectée. Elle permet de représenter la faculté d'un analyseur à détecter des molécules sur une large gamme de concentration. Elle dépend donc également de la nature et la complexité de l'échantillon.

Equation II-34. $\mathrm{Err}_{\mathrm{relative}} = \frac{\mathrm{m_{exp}} - \mathrm{m_{theo}}}{\mathrm{m_{theo}}} \times 10^6$

Equation II-35. $\mathrm{R} = \frac{\mathrm{m}}{\Delta \mathrm{m}_{1/2}}$

Tableau II-1. Caractéristiques principales en termes de résolution et de précision de mesure de quelques analyseurs

Analyseur	Résolution	Précision mesure
Quadripôle	500 – 2 000	*m/z* 0.1
Piège à ion quadripolaire	500 – 4 000	*m/z* 0.1
Temps de vol	8 000 – 30 000	< 3 ppm
Orbitrap	50 000 – 1 000 000	< 3 ppm
FTICR	200 000 – 2 000 000	< 1 ppm

Dans le cas des matrices complexes, les analyseurs à haute résolution, dits HRMS incluant le temps de vol (TOF) et les analyseurs à ultra-haute résolution basée sur la transformée de Fourier (FTMS) incluant l'Orbitrap et le FTICR sont majoritairement utilisés. Une attention particulière sera accordée à la technique de spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICR), étant l'analyseur de choix lors de ce sujet de thèse.

1.3.2. Analyseur quadripolaire

L'analyseur quadripolaire a été décrit pour la première fois en 1953 par Wolfgang Paul et son étudiant Helmut Steinwedel [43]. Leurs travaux sur la focalisation des ions dans un champ électrique radiofréquence, principe même de l'analyseur quadripolaire, auront valu à Wolfgang Paul et Hans Dehmelt l'obtention de la moitié du prix Nobel de 1989 pour le développement de la technique du piège à ions [44].

Le quadripôle se compose de quatre électrodes parallèles de sections cylindriques ou hyperboliques disposées symétriquement autour d'un axe (Figure II-9). Elles sont associées électriquement deux à deux et séparées d'une distance de $2r_0$. Un potentiel Φ, combinant un potentiel continu U et une tension alternative V de haute fréquence ω, est appliqué sur la première paire d'électrodes (Equation II-36) et un potentiel opposé - Φ est appliqué sur l'autre paire (Equation II-37). Les potentiels appliqués sur chaque paire d'électrodes vont s'inverser alternativement de façon à passer d'une polarité négative à positive périodiquement. Cela résulte en la formation d'un champ électrostatique quadripolaire constant dans la région formée entre ces quatre électrodes.

Equation II-36. $\Phi = U - V \times \cos(\omega t)$

Equation II-37. - $\Phi = -U + V \times \cos(\omega t)$

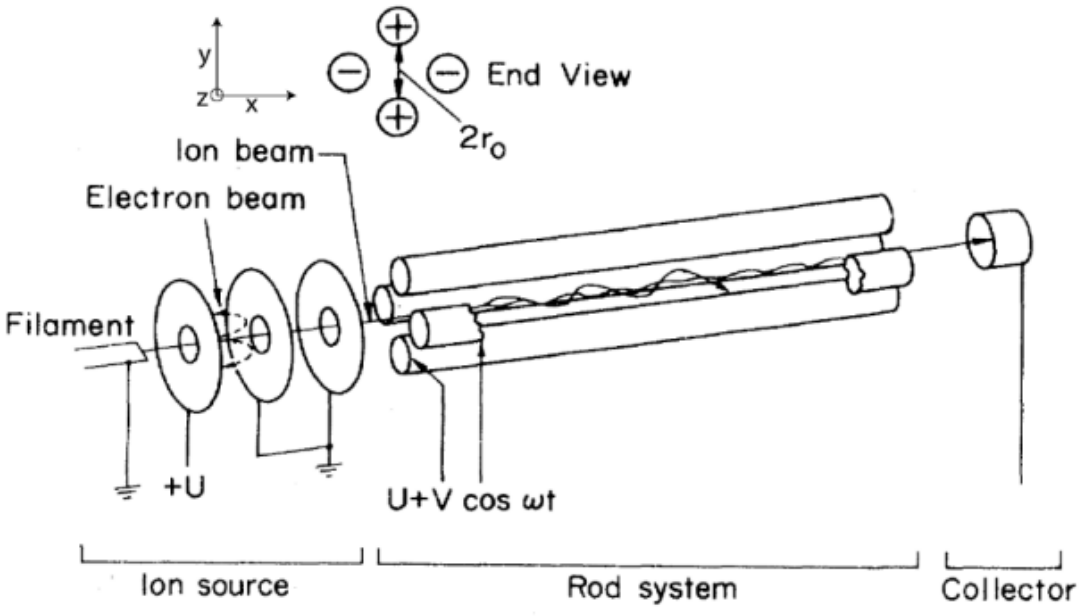


Figure II-9. Schéma d'un analyseur quadripolaire [44].

Un ion possèdera donc un mouvement oscillant entre les électrodes. En effet, un ion entrant dans le quadripôle va se déplacer dans la direction z grâce à la différence de potentiel entre l'entrée et la sortie du quadripôle. Son mouvement selon les axes x et y est régit par l'inversion périodique des potentiels entre les différentes paires d'électrodes. L'ion va être attiré vers une paire d'électrode et repoussé par l'autre paire dépendamment de sa polarité. Ces différents mouvements selon les axes x et y sont régis par l'équation de Mathieu (Equation II-38). Cette équation, cas particulier de l'équation hypergéométrique de Hill pour une fonction périodique, a été mise en évidence par le mathématicien Emile Léonard Mathieu au XIX^{ème} siècle. Les solutions de cette équation, appelées fonctions de Mathieu sont utilisées dans de nombreux domaines.

Equation II-38. $\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2\,q_u \cos 2\xi)u = 0$

Avec $\xi = \omega t/2$, $a_u = 8zeU/mr_0$, $q_u = 4zeV/mr_0^2\omega^2$, r_0 le rayon du cercle entre les 4 électrodes et ω la fréquence angulaire en rad s^{-1} telle que $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du champ alternatif.

De cette équation, peut être tiré le diagramme de stabilité d'une particule de masse m en représentant en abscisse le paramètre q_u (lié au champ alternatif dans le temps) et en ordonnée le paramètre a_u (lié au champ continu dans le temps) pour chacune des deux composantes x et y comme explicité dans la Figure II-10. Les intersections entre les différentes composantes, comme par exemple celles représentées par les lettres A, B, C et D, vont définir différentes régions dans lesquelles la particule de masse m aura une trajectoire stable et restera donc piégée dans le quadripôle. Cependant, pour des raisons de valeurs de potentiels trop élevées, uniquement la région A est considérée en spectrométrie de masse.

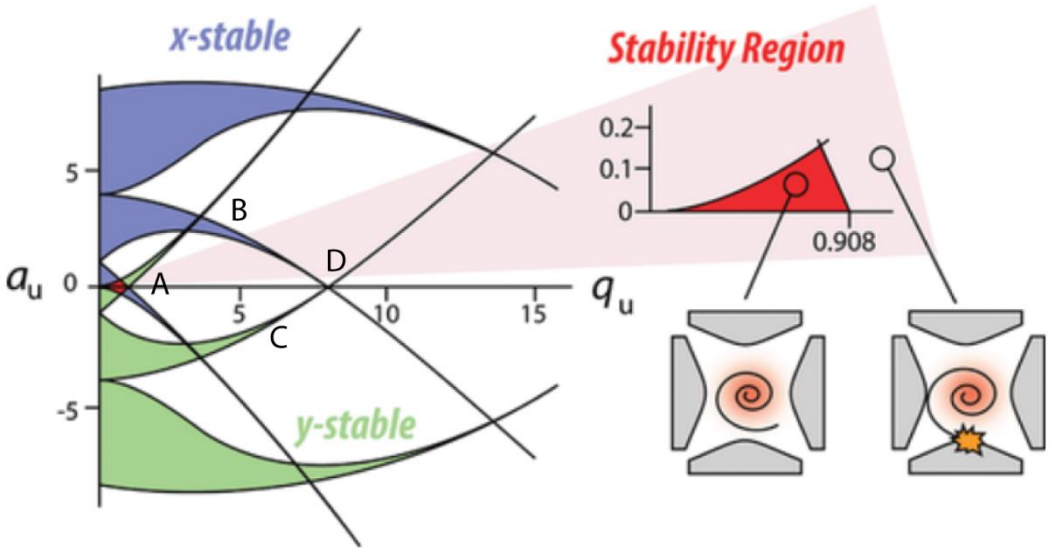


Figure II-10. Diagramme de stabilité d'une particule de masse m suivant les axes x et y avec un agrandissement sur la zone de stabilité A [45].

Un changement de variable permet de représenter le diagramme avec les valeurs des composantes U et V respectivement pour les valeurs des paramètres a_u et q_u. Comme présenté dans la Figure II-11, la région de stabilité varie en fonction de la masse de l'ion à analyser, avec une zone qui s'étend proportionnellement à la masse. Chaque particule de masse donnée sera stable si elle se trouve dans sa région de stabilité. En faisant varier les composantes U et V de manière linéaire, il est possible de tracer une droite de coefficient directeur a/q = 2U/V passant par chaque région. Cette droite permet donc de balayer consécutivement tous les ions de *m/z* croissant. Plus la pente de la droite de fonctionnement est élevée, plus la résolution est élevée mais cela se fait au dépend de la sensibilité. A l'inverse, plus la pente est faible, moins la résolution est bonne mais plus d'ions sont observés.

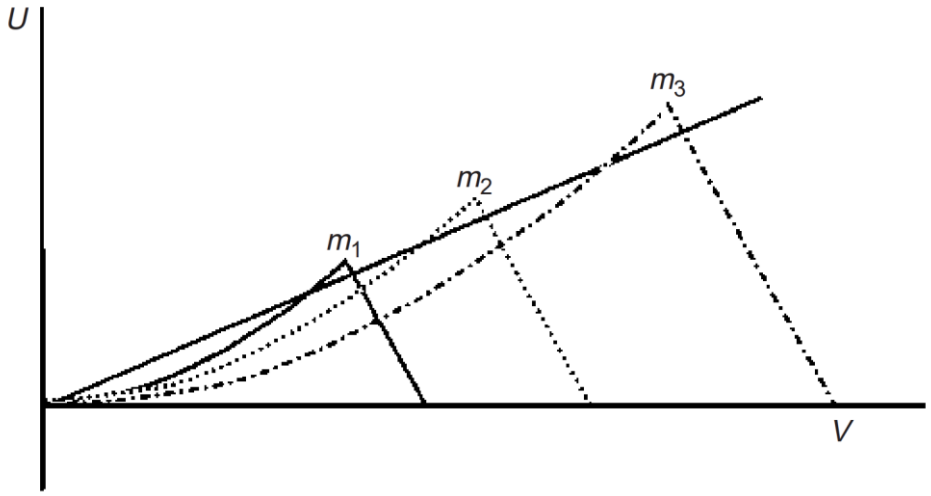


Figure II-11. Diagramme de stabilité simplifié après changement de variable pour 3 masses différentes avec $m_1 < m_2 < m_3$ [46].

Deux modes peuvent être utilisés afin de générer un spectre de masse (Figure II-12). Dans le premier cas, les composantes U et V vont être balayées en maintenant leur rapport constant suivant une droite de fonctionnement. Ainsi, chaque unité de masse est isolée une à une avant d'être détectée par un couple dynode de conversion/multiplicateur d'électrons. Il s'agit alors du mode dit « balayage » ou « scan ». Un spectre de masse complet de toute la gamme de masse est ainsi obtenu impliquant cependant un faible rapport cyclique (ou *duty cycle)*, typiquement < 0.1 % et donc une faible sensibilité. Dans le second cas, les composantes U et V vont être fixées permettant la transmission d'une plage de *m/z* limitée. Il s'agit du mode *single ion monitoring* (SIM). Contrairement au premier mode, il permet d'obtenir un rapport cyclique (ou *duty cycle*) de 100 % pour un ion suivi, ce qui se traduit par une très bonne sensibilité.

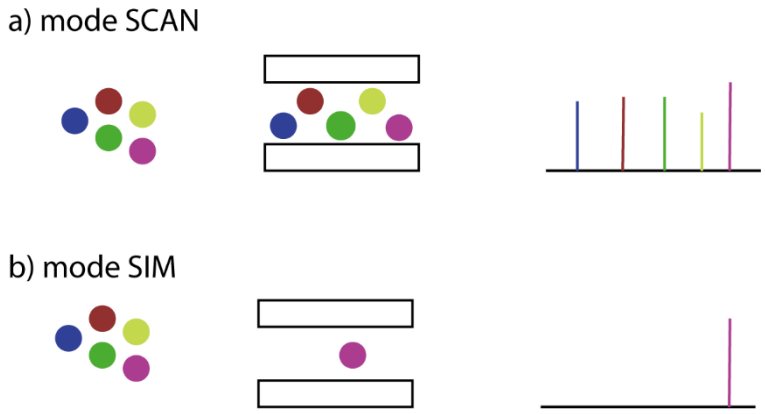


Figure II-12. Schéma des modes (a) SCAN et (b) SIM.

Le quadripôle est l'analyseur le plus commun de nos jours car sa fabrication est très peu coûteuse et son entretien très simple. Il est souvent associé à d'autres analyseurs dans le cas d'instruments en tandem ou hybride [47]. Il est notamment couplé en amont d'analyseurs à haute résolution comme le temps de vol (de l'anglais : *time of flight*, TOF), l'Orbitrap ou le FTICR afin de réaliser des étapes de sélection d'ions.

1.3.3. Analyseur à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier

1.3.3.1. Introduction

La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICR) est une technique pouvant offrir les meilleures performances en termes de résolution, de précision de mesure et de gamme dynamique [48, 49]. Elle apporte des informations importantes pour l'identification d'espèces moléculaires en permettant de déterminer de façon non-ambiguë leur formule moléculaire. Couplée avec des sources d'ions variées et des techniques séparatives, elle permet d'analyser presque tout type d'échantillon, liquide, solide ou gazeux.

Dans les années 1930, Ernest O. Lawrence, physicien américain, utilise pour la première fois le principe de résonance cyclotronique en mettant au point un appareil qui utilise des champs électriques et magnétiques pour accélérer les protons à des vitesses très élevées dans le but de mieux caractériser le noyau [50]. Il est le lauréat du prix Nobel de physique en 1939 pour cette invention, son développement et pour les résultats obtenus en ce qui concerne la production d'éléments radioactifs artificiels. Ce sont dix années plus tard, que ce principe est incorporé dans un spectromètre de masse par Hipple *et al.* [51].

Dans ce premier instrument, nommé Omegatron, les ions sont déviés en fonction de leur mouvement cyclotronique dans un champ magnétique, et détectés sur un collecteur fixe. Quelques années plus tard, Wobschall, en collaboration avec la société VARIAN, s'est intéressé à l'amélioration de l'appareil qui reste très limité au niveau de sa résolution et de sa gamme de masse [52]. Baldeschwieler a tout de même montré l'intérêt de cette nouvelle technique pour l'étude d'ions moléculaires [53]. C'est en 1974, grâce aux progrès de l'informatique, notamment par la numérisation du signal analogique et l'utilisation de la transformée de Fourier, que Marshall et Comisarow développent la spectrométrie à résonance cyclotronique par transformée de Fourier (FTICR) et que l'intérêt de la technique prend un autre tournant [54]. En effet, grâce à cette méthode, les auteurs ont pu montrer les grandes possibilités de ce nouvel analyseur en termes de résolution et de précision de mesure. Depuis, la spectrométrie de masse FTICR n'a cessé son développement, dans un premier temps par le couplage de sources par modes d'ionisation externe (ESI, MALDI, APCI, APPI etc.) [55, 56], puis par l'accès à différentes méthodes d'excitation, de détection et de traitement de signal [57-59], en passant par l'optimisation de la géométrie du piège ionique (la cellule) [60], et enfin par l'introduction de champs magnétiques plus élevés et de techniques de dissociation [61-65]. Ces avancées en font un outil analytique de choix pour l'analyse de mélanges moléculaires très complexes.

1.3.3.2. Notions de physique

Un objet en mouvement peut être défini par la seconde loi de Newton. Cette dernière mentionne que la somme des forces exercées sur un objet est égale au produit de la masse de cet objet, m, par son accélération, a (Equation II-39). Dans le cas d'une particule chargée dans un champ magnétique, ce sont les forces centrifuge et magnétique qui vont s'appliquer (Equation II-40) comme indiqué dans la Figure 13. De plus, la particule ayant un mouvement constant et uniforme, son accélération est nulle (Equation II-41).

Equation II-39. $\mathrm{m} \times \mathrm{a} = \sum \overrightarrow{\mathrm{Fi}}$

Equation II-40. $\mathrm{m} \times \mathrm{a} = \overrightarrow{\mathrm{F\,centrifuge}} + \overrightarrow{\mathrm{F\,magnétique}}$

Equation II-41. $0 = \frac{\overrightarrow{\mathrm{Fc}} + \overrightarrow{\mathrm{Fm}}}{\mathrm{m}}$

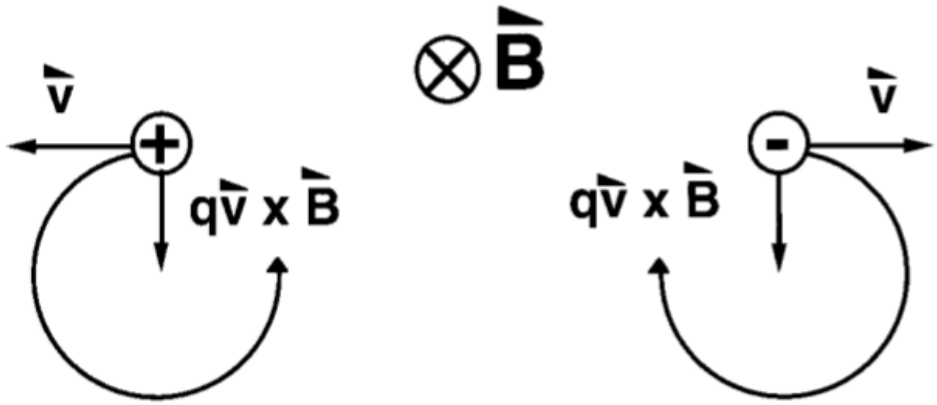


Figure II-13. Représentation des forces s'exerçant sur une particule chargée positivement et négativement dans un champ magnétique B (avec q : la charge de la particule et v : la vitesse de la particule) [66].

La force magnétique ($\overrightarrow{Fm}$), définie par Hendrik Lorentz (colauréat du prix Nobel en 1902), est représentée par le produit vectoriel entre la particule de charge q et de vitesse v et le champ magnétique B_0 (Equation II-42). Force centripète, elle induit un mouvement circulaire des ions, perpendiculairement à la direction du champ magnétique B_0. La force centrifuge, terme inventé par Christian Huygens dans les années 1650, est, quant à elle, décrite par le produit de la masse de l'objet (m) et du carré de sa vitesse (v) divisée par le rayon du mouvement circulaire induit (r) (Equation II-43). Ainsi, il en ressort qu'une particule de masse et de charge différente dans un même champ magnétique n'aura pas la même trajectoire.

Equation II-42. $\overrightarrow{Fm} = q\,\vec{v} \wedge \overrightarrow{B_0}$

Equation II-43. $\overrightarrow{Fc} = \frac{m\,v^2}{r}$

Pour définir la fréquence cyclotronique f_c, indispensable pour la compréhension du principe du FTICR, il est nécessaire de définir la vitesse angulaire ω_c, exprimée en radian par seconde, liée à la vitesse de la particule (v) et au rayon du mouvement circulaire induit (r) (Equation II-44). Il en résulte que la fréquence cyclotronique d'un ion dans un champ magnétique constant, dépend uniquement du champ magnétique et du rapport *m/z* (Equation II-45). Ainsi, un ion de haut rapport *m/z* aura une fréquence cyclotronique plus faible qu'un ion de faible rapport *m/z*. C'est donc une mesure de la fréquence de rotation qui va permettre une détermination du rapport *m/z* de l'espèce considérée.

Equation II-44. $\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{q\,\overrightarrow{Bo}}{m}$

Equation II-45. $f_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r} = \frac{q\overrightarrow{Bo}}{2\pi m}$

De ces équations, l'expression du rayon du mouvement circulaire de la particule peut être déduit (Equation II-46). Le champ magnétique a donc une influence sur le rayon du mouvement circulaire. Comme le montre la Figure II-14, pour des champs magnétiques élevés, de petits rayons sont obtenus quelle que soit la nature de l'ion.

Equation II-46. $r = \frac{v\,m}{q\,B_0}$

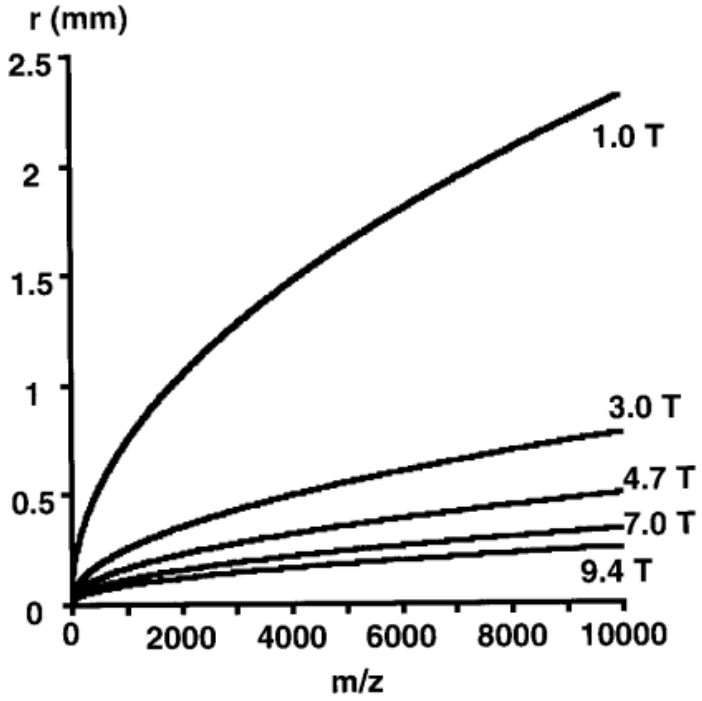


Figure II-14. Corrélation entre le rayon du mouvement circulaire des ions et, leur m/z pour différentes valeurs de champs magnétiques B_0 [48].

Cependant, le champ magnétique n'est pas la seule force exerçant dans un FTICR, qui inclut également un champ électrique, E. La dernière notion importante à définir est donc la force radiale qui est issue de la combinaison du champ magnétique B_0 et de la composante r du potentiel électrostatique (Equation II-47). En effet, le champ électrique radial qui agit sur l'ion produit une force électrique dirigée vers l'extérieur qui s'oppose à la force magnétique de Lorentz dirigée vers l'intérieur et provenant du champ magnétique appliquée.

Equation II-47. $\mathrm{qE(r)} = \frac{\mathrm{qV_{trap}}\alpha}{\mathrm{a^2}}r$

Cette équation peut donc être combinée avec l'équation de la Force de Lorentz. Il en résulte alors une équation quadratique (Equation II-48) présentant deux solutions (Equations II-49 et II-50). La première correspondant à la fréquence cyclotronique réduite ω_+ qui est mesurée et assure l'obtention du spectre de masse et la seconde correspondant à la fréquence du magnétron ω_-.

Equation II-48. $\omega^2 - \omega_c\omega + \frac{(\omega_{trap})^2}{2} = 0$

Equation II-49. $\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{(\omega_{trap})^2}{2}}$

Equation II-50. $\omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{(\omega_{trap})^2}{2}}$

1.3.3.3. Principe

Le FTICR est un analyseur basé sur le piégeage d'ions sous l'effet d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Un piège à ions cylindrique, communément appelé piège de Penning, sous ultra-vide et situé au centre de l'aimant est utilisé pour l'excitation et la détection des ions. Cette cellule a été mise en œuvre par Hans Dehmelt et lui a valu le prix Nobel de physique en 1989. Le premier modèle de cellule, de forme cubique fermée, était composé de six plaques symétriques deux à deux : deux plaques de piégeage, deux plaques d'excitation et deux plaques de détection.

1.3.3.3.1. Piégeage

La cellule est située à l'intérieur d'un aimant supraconducteur statique. Comme montré dans la partie physique précédente, la présence du champ magnétique va donner aux ions une trajectoire circulaire dans le plan z perpendiculaire à ce champ. Le mouvement des ions est alors restreint selon l'axe xy. Le piégeage selon l'axe z se fait par le champ électrique, généré par les plaques de piégeage. La combinaison des deux champs va ainsi générer un mouvement global des ions dans la cellule ICR complexe issu de trois modes et fréquences de mouvements naturels : le mouvement du cyclotron réduit ω_+, le mouvement magnétron ω_- et le mouvement de piégeage ω_{trap} (Figure II-15), les fréquences des mouvements magnétron et de piégeage étant beaucoup plus faible que la fréquence cyclotronique. Par ailleurs, un mouvement issu de la combinaison entre un champ magnétique et électrique, appelé mouvement magnétron va venir se superposer au mouvement cyclotronique [68].

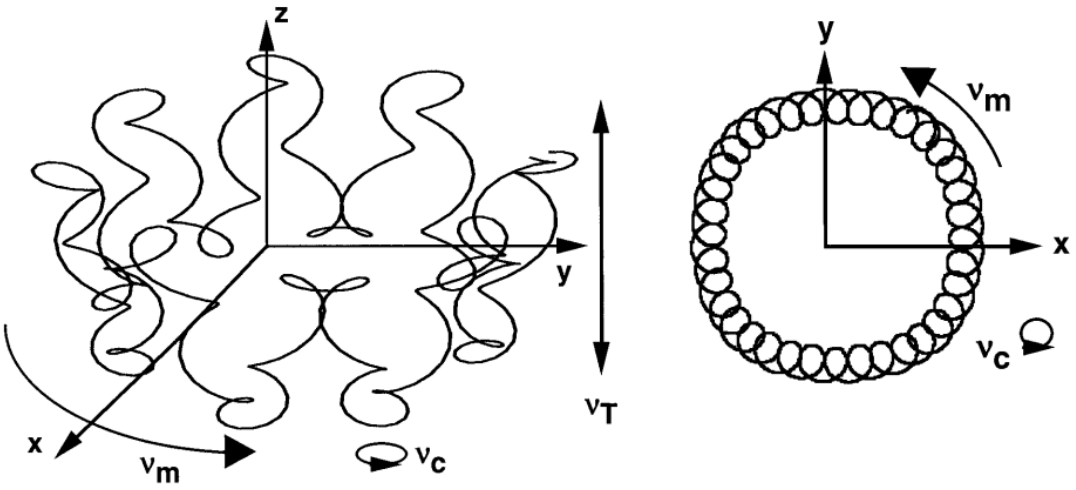


Figure II-15. Mouvements des ions dans la cellule ICR lors de l'étape de piégeage [48].

L'étape de piégeage réalisée, les ions peuvent être stockés pendant des périodes de quelques millisecondes à plusieurs minutes, suivant le vide régnant dans la cellule (généralement 10^{-10} – 10^{-11} mbar) [67] (Figure II-17a).

1.3.3.3.2. Excitation

Une fois piégés dans la cellule, les ions en phase gazeuse décrivent un mouvement incohérent avec un rayon cyclotronique faible au centre de la cellule. Pour obtenir un signal détectable il est nécessaire d'obtenir un mouvement cohérent avec un plus grand rayon. Pour cela, les plaques d'excitations vont délivrer un champ électrique radiofréquence (RF) perpendiculaire au champ magnétique qui va faire entrer les ions en résonnance et, augmenter leur rayon cyclotronique. En effet, si la fréquence de l'oscillateur est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion en particulier, alors, cet ion absorbera l'énergie de la RF et, par augmentation de son énergie cinétique, sera propulsé sur une orbite de rayon plus élevé avec un mouvement cohérent (Figure II-17b). C'est ce que l'on appelle la résonnance cyclotronique ionique. Cette excitation est généralement réalisée en faisant varier la fréquence du champ RF afin de venir exciter chaque masse de la plage d'étude.

Les ions peuvent être excités selon différents modes d'excitation tels que l'impulsion rectangulaire qui consiste en l'application d'une fréquence d'excitation correspondant aux ions de même rapport m/z, la méthode RF.chirp qui utilise une seule impulsion d'excitation balayant toute la gamme de fréquence d'intérêt, et la méthode SWIFT dont le domaine de fréquence d'excitation est défini au préalable.

Cette dernière méthode est la plus utilisée car elle permet d'obtenir une cohérence correcte entre l'excitation et la réponse dans la cellule, améliorant de ce fait la résolution (Figure II-16).

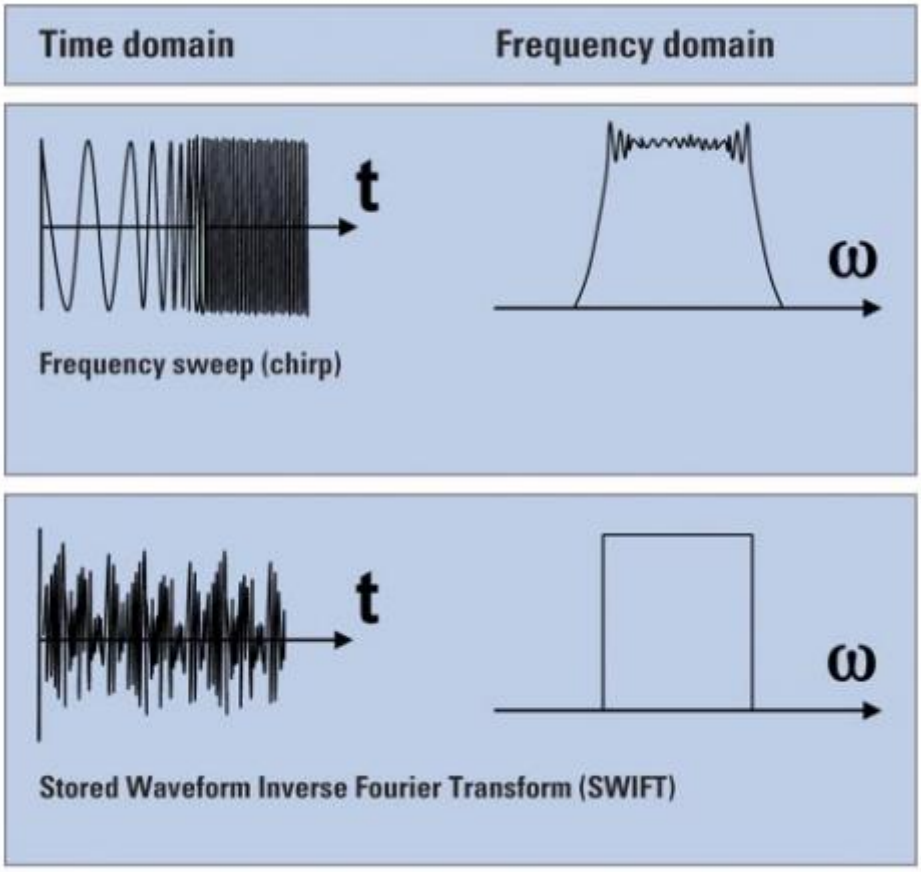


Figure II-16. Formes d'ondes dans le domaine temporel et dans le domaine fréquentiel avec une excitation RF.chirp (en haut) et SWIFT (en bas) [69].

1.3.3.3.3. Détection

Lorsque les paquets d'ions de même *m/z* passent devant les plaques de détection, leur mouvement cohérent induit un courant alternatif de quelques nanoampères entre les plaques de détection (Equation II-51), permettant l'enregistrement d'un courant périodique qui s'atténue avec le temps suivant une loi exponentielle, appelé *free induced decay* (FID) (Figure II-17c). La forme sinusoïde du FID est expliquée par le mouvement des ions qui s'approchent et s'éloignent périodiquement des plaques de détection. La décroissance, quant à elle, est la conséquence de la perturbation de la trajectoire des ions dans les cellules par des collisions successives avec le gaz résiduel. Le signal recueilli est communément appelé transient.

Sa durée peut être de plusieurs secondes lorsque tous les paramètres expérimentaux sont optimisés, ce qui permet d'obtenir un spectre de masse à très haute résolution. En effet, le pouvoir de résolution est directement proportionnel au temps d'acquisition (Equation II-52).

Equation II-51. $\Delta Q = -\frac{2\,q\,v}{d}$

Avec ΔQ : le courant induit ; q : la charge ; v : la vitesse ; d : la distance entre les plaques de détection.

Equation II-52. $R = \frac{\omega}{\Delta\omega} = \frac{\omega T}{2\pi}$

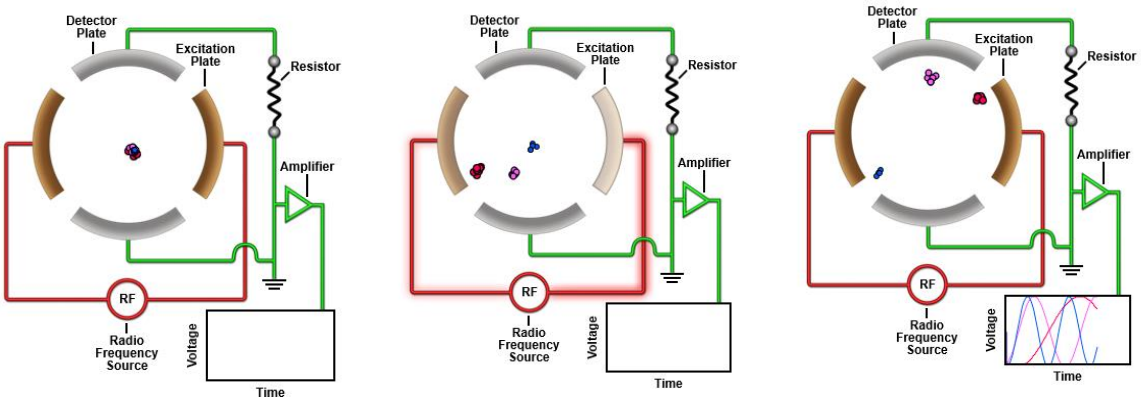


Figure II-17. Etapes de (a) piégeage, (b) excitation et (c) détection des ions au sein de la cellule ICR [Source : NationalMagLab].

1.3.3.3.4. Traitement et conversion du signal

La transformée de Fourier permet enfin la conversion du signal temporel en signal fréquentiel par lequel le spectre de masse sera déduit. Cependant, avant d'appliquer cette transformée de Fourier, un ou plusieurs traitements du signal sont nécessaires afin d'en améliorer la qualité [70].

Un traitement d'apodisation peut être réalisé. Il consiste en la transformation des transients visant à lisser les discontinuités obtenues au début et à la fin du signal. Elle est utilisée pour supprimer les pics ondulatoires adjacents au signal qui pourrait cacher des signaux moins intenses (Figure II-18). Ce traitement permet donc d'améliorer la gamme dynamique.

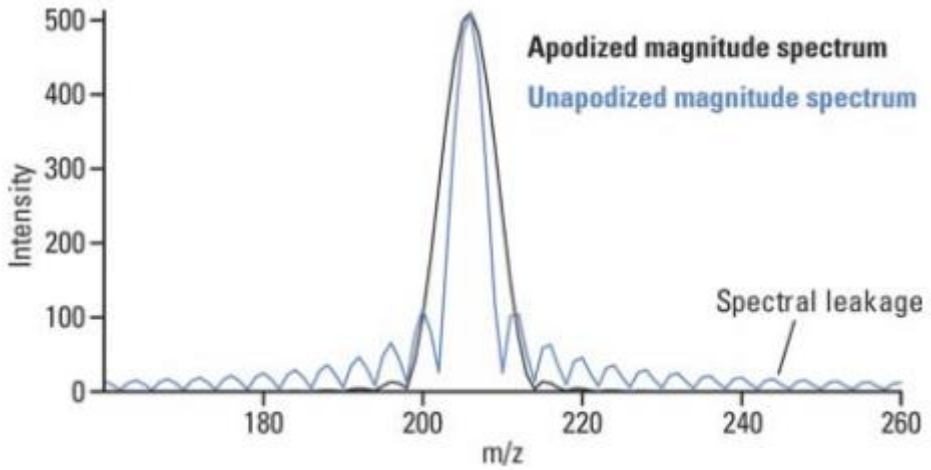


Figure II-18. Exemple d'un signal non apodisé (en noir) et apodisé (en bleu) [69].

Un autre traitement appelé *zero-filling* peut également être appliqué. Il correspond à l'ajout d'un ou plusieurs intervalles remplis de zéros à la fin du transient, ce qui augmente le nombre de points de données par intervalle m/z. Ce traitement permet d'améliorer la forme des pics, ce qui diminue l'erreur dans la détermination de l'abondance des pics.

1.3.3.4. Instrumentation

1.3.3.4.1. Type de cellule ICR

Les cellules peuvent être triées en deux catégories, les cellules fermées et les cellules ouvertes. Comme indiqué dans l'introduction et le principe, la première cellule mise au point par Comisarow et Marshall était une cellule cubique fermée [71]. Le problème principal de cette cellule résidait dans la stabilité du champ électrique quadripolaire ayant un impact direct sur la qualité du piégeage des ions et leur détection. C'est pourquoi, un grand nombre d'étude s'est porté sur l'amélioration de la conception des pièges ICR durant les vingt années suivantes [72-76]. Une comparaison théorique a été faite en 1997 par Kuhnen entre ces deux types de cellules (fermée et ouverte) montrant des applications analytiques étendues pour les cellules ouvertes par leur capacité d'adaptation du potentiel de piégeage en relation avec la taille de l'anneau de piégeage. C'est la cellule de Caravatti, développée en 1991 et caractérisée comme cellule infinie, qui a montré les meilleures performances analytiques notamment en termes de gamme dynamique et, pour ces raisons, a équipé tous les FTICR de Bruker jusqu'en 2012 [77].

Puis, c'est en 2011 qu'une équipe russe, animée par Nikolaev, a mis au point une nouvelle cellule ICR désormais installée sur les instruments FTICR Bruker de dernières générations, sous le nom de commercial de Paracell® (Figure II-19). Issue de calculs théoriques approfondis, cette cellule dynamiquement harmonisée suit un nouveau principe de distribution du champ électrique basée sur la subdivision de la surface cylindrique en segments distincts. Plus précisément, dans chacun des 4 segments, 3 types d'électrodes sont présentes. Les électrodes en feuille et demi-feuille permettent consécutivement l'excitation et la détection tandis que les électrodes de formes opposées permettent le piégeage des ions [78].

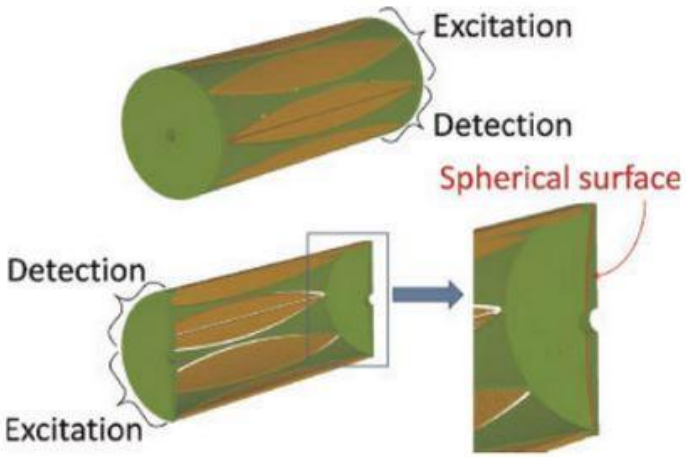


Figure II-19. Représentation schématique de la cellule Paracell® [78].

1.3.3.4.2. Structure générale du FTICR

Le spectromètre FTICR se décompose en trois grandes parties respectivement pour l'ionisation, la transmission et la détection (Figure II-20).

La première partie contient, d'une part, les sources d'ionisation à pression atmosphérique telles que les sources ESI, APCI, APPI et d'autre part la source LDI dans une enceinte sous un vide estimé à environ 10^{-3} mBar.

Un système de pompage et d'optiques ioniques sont présents dans la seconde partie de l'instrument afin d'assurer le transport des ions vers la cellule ICR. On y retrouve, deux *ion funnels*, deux *skimmers,* un quadripôle, deux guides d'ions multipolaires et une cellule de collision. Les deux *ion funnels* et les deux *skimmers* permettent la focalisation des ions dans un guide d'ions de type hexapole. Le quadripôle peut être utilisé en tant que guide d'ions ou en tant que dispositif de sélection d'ions.

Enfin, la cellule de collision permet le stockage des ions issus des sources à pression atmosphérique afin de pouvoir les injecter par parquets dans la cellule ICR. En plus de ce rôle, la cellule de collision est utile pour les expériences de spectrométrie de masse en tandem, qui seront décrites partie 1.4.

La troisième partie de l'instrument est la cellule ICR présente au centre d'un aimant supraconducteur. Comme indiqué lors du principe, la pression dans cette cellule est de l'ordre de 10^{-10} 10^{-11} mBar ce qui correspond au domaine de l'ultravide.

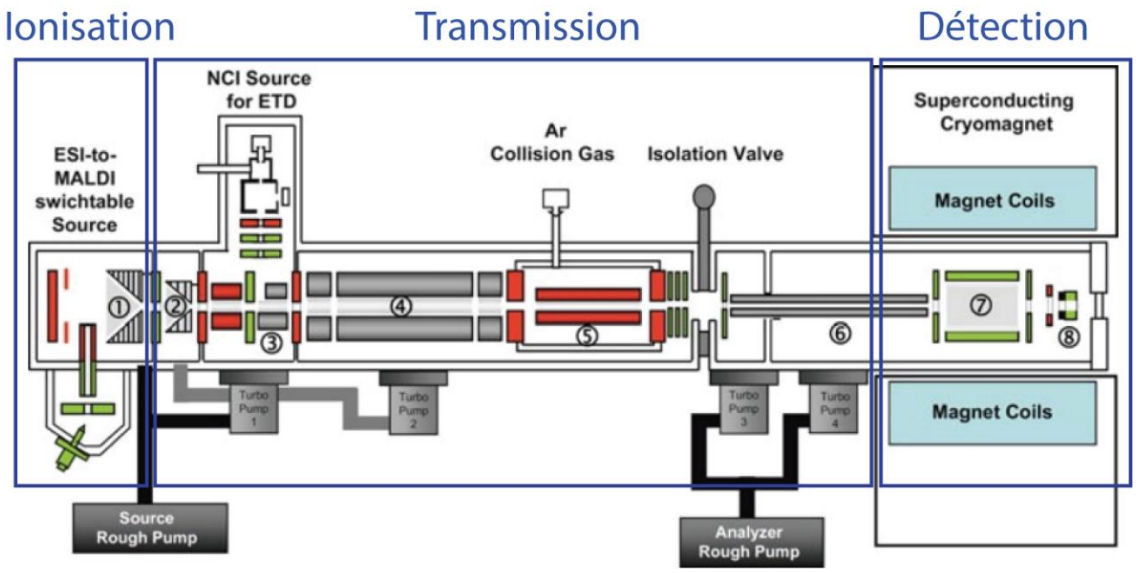


Figure II-20. Schéma structural d'un FTICR commercial (Bruker Daltonics).

Dans le cadre de ces travaux de recherche, un spectromètre de masse solariX XR, Bruker Daltonics équipé d'un aimant supraconducteur de 12 T présent au laboratoire COBRA a été utilisé (Figure II-21). Celui-ci a été modifié en décembre 2021 pour incorporer le mode de détection quadripolaire.



Figure II-21. Spectromètre de masse solariX XR 12 T du laboratoire COBRA.

1.4. Spectrométrie de masse en tandem

1.4.1. Introduction

La mesure de masse seule ne donne accès au mieux qu'à la formule moléculaire. Un moyen d'obtenir des informations structurales supplémentaires est la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS). Les premiers travaux dans le domaine de la spectrométrie de masse en tandem ont été conduits par Jennings et ses collaborateurs sur le développement de la dissociation activée par collision à l'aide d'un spectromètre de masse à double focalisation [79], par McLafferty et ses collaborateurs sur l'activation collisionnelle des ions organiques [80, 81], ainsi que par Cooks *et al.* sur les instruments à secteurs électrique et magnétiques de géométrie inversée (BE) [82]. Par la suite, Yost et Enke ont développé la fragmentation d'ions à l'aide d'un spectromètre de masse triple quadripôle (TQ) [83].

La spectrométrie de masse en tandem implique deux étapes supplémentaires par rapport aux expériences de spectrométrie de masse classique, la sélection d'un ion précurseur formé dans la source d'ionisation et l'activation de cet ion conduisant à la production d'ions fragments (Figure II-22). L'activation des ions est le plus souvent faite par collisions avec un gaz inerte correspondant alors à des expériences de dissociation induits par collisions (CID). Deux catégories d'instrument permettent les expériences MS/MS. La première catégorie correspond à des instruments dans lesquels deux ou plusieurs analyseurs de masse sont assemblés en série. Le TQ ou les instruments hybrides quadripôle-temps de vol (q-TOF) ou quadripôle-Orbitrap sont des cas représentatifs.

Typiquement, le premier analyseur permet la sélection et le dernier la détection. Une cellule de collision intermédiaire permet l'activation de l'ion sélectionné afin de générer les fragments. La seconde catégorie correspond à des analyseurs capables de stocker des ions tels que le piège à ion ou le FTICR. Ces dispositifs permettent la sélection d'ions par l'éjection de tous les autres. L'ion sélectionné peut alors être excité et fragmenté pendant une durée déterminée par le biais de différentes méthodes d'activation au sein du piège à ions selon des séquences temporelles. Ce processus peut être répété pour observer des fragments de fragments, sur plusieurs générations pour faire des expériences de MS^n.

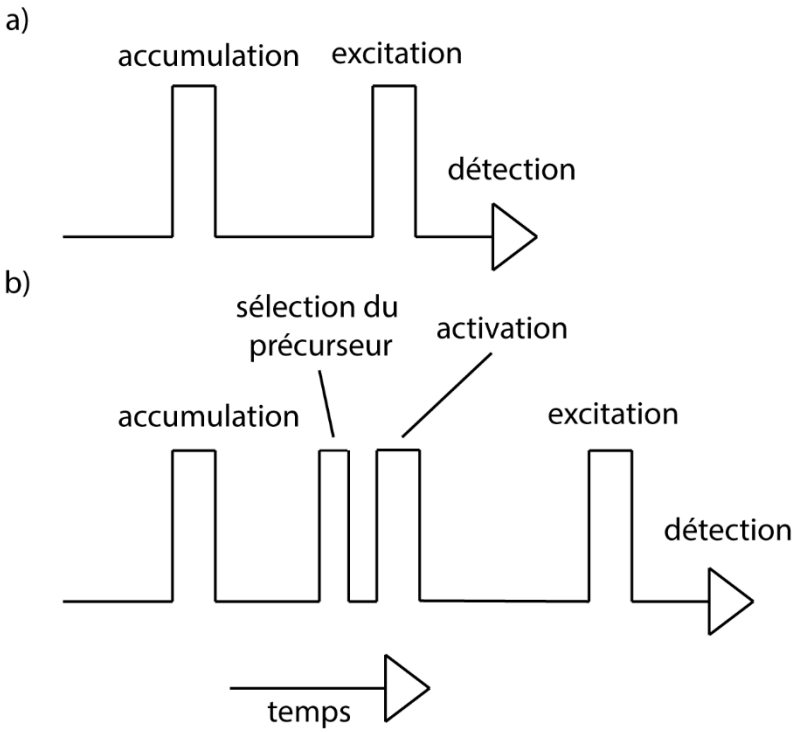


Figure II-22. Schéma des séquences temporelles sur un FTICR pour l'acquisition d'un spectre (a) MS et (b) MS/MS dans la cellule ICR.

Le type de données obtenu peut varier considérablement en fonction du mode d'activation choisi. C'est pourquoi les principales méthodes d'activation répertoriées dans la littérature seront brièvement décrites ci-après.

1.4.2. Méthodes d'activation

L'étape d'activation des ions est cruciale pour l'expérience de spectrométrie de masse en tandem. Les ions précurseurs peuvent être activés (pour augmenter leur énergie interne) de nombreuses façons. Les modèles de fragmentation dépendent de la manière dont l'énergie est transférée à l'ion précurseur, de la quantité d'énergie transférée et de la manière dont l'énergie transférée est distribuée. Les premières expériences ont principalement étudié les décompositions d'ions métastables après les étapes d'ionisation (PSD) [84]. Ensuite, la dissociation induite par collision (CID) a été introduite en 1968 par Jennings [79] suivi de Haddon [85] et McLafferty [86]. Le CID est aujourd'hui la méthode d'activation la plus courante et est retrouvée dans la plupart des instruments actuels. L'activation des ions sélectionnés se produit par collision avec des molécules ou atomes de gaz inertes dans une cellule de collision. Cette expérience peut être réalisée à un régime dit de haute énergie de collision (keV), à l'aide d'instruments à secteur et à temps de vol, ou à de basses énergies (gamme eV), dans des instruments quadripolaires et à piégeage d'ions. Plus récemment, plusieurs techniques innovantes ont été développées, chacune ayant ses propres avantages et applications spécifiques. La dissociation induite par la surface (SID), par exemple, présente un principe analogue à la CID sauf qu'une surface solide est utilisée en tant que cible de collision au lieu d'une molécule de gaz inerte. Elle permet ainsi un contrôle accru du dépôt d'énergie. La SID a été développée dans les années 1970 et la plupart des études pionnières ont été réalisées dans le laboratoire de Cooks à l'Université de Purdue [82, 87]. Les techniques de dissociation par capture d'électrons (ECD) et de dissociation par transfert d'électrons (ETD) ont été reconnues comme moyen efficace dans l'étude de molécules de haut poids moléculaires multichargées telles que les peptides et les protéines. Ces méthodes ont été développées par le groupe de McLafferty en 1988 pour l'ECD [88] et par le groupe Hunt en 2004 pour l'ETD [89]. Enfin, les méthodes de photodissociation incluant la photodissociation ultraviolette (UVPD), la dissociation radiative infrarouge du corps noir (BIRD), et la dissociation multi-photonique infrarouge (IRMPD) sont particulièrement retrouvées dans les instruments de piégeage, tels que les pièges à ions quadripolaires et les FTICR. Ce sont des méthodes non sélectives qui produisent généralement des spectres de fragmentation riches [90, 91]. Le tableau II-2 décrit ces différentes méthodes d'activation, leur énergie de collision et les instruments dans lesquels ces expériences sont le plus souvent réalisées.

Tableau II-2. Description générale des principales méthodes d'activation retrouvées dans la littérature pour la spectrométrie de masse en tandem [92, 93].

Méthode	Energie	Instruments	Description
PSD	Faible	TOF avec réflectron	Dissociations métastables ou induites par collision dans le tube de vol d'un instrument à temps de vol muni d'un réflectron.
CID	Faible	TQ, Piège à ion, QTOF, quadripôle-piège à ions linéaire (QLIT), FTICR	Dissociation induite par collision d'ions précurseurs avec des molécules de gaz cible inerte dans la cellule de collision
CID	Haute	TOF/TOF, instruments à secteurs	Dissociation induite par collision d'ions précurseurs avec des molécules de gaz cible inerte dans la cellule de collision
SID	Faible	TQ, Piège à ion, FTICR	Collisions entre les ions précurseurs et la surface d'une cible solide avec ou sans monocouche auto-assemblée provoquant des fragmentations ainsi que d'autres réactions secondaires
SID	Haute	Tandem TOF	Collisions entre les ions précurseurs et la surface d'une cible solide avec ou sans monocouche auto-assemblée provoquant des fragmentations ainsi que d'autres réactions secondaires
ECD	Faible	FTICR	Faisceau d'électrons de faible énergie cinétique entraînant la capture d'un électron au niveau du site de protonation (ou cationique) avec fragmentation ultérieure suivant la chimie des ions radicaux
ETD	Faible	Pièges à ions	Faisceau d'électrons de faible énergie entraînant le transfert d'électrons au niveau du site de protonation (ou cationique) avec fragmentation ultérieure suivant la chimie des ions radicaux

BIRD	Faible	Piège à ions, FTICR	Méthode d'activation thermique à faible énergie, idéale pour le calcul des seuils d'énergie et des propriétés thermodynamiques
UVPD	Haute	Piège à ions, FTICR, TOF	Irradiation des ions par des photons de haute énergie
IRMPD	Faible	Piège à ions, FTICR	Laser infrarouge continu de faible énergie qui active les ions précurseurs par absorption multi-photonique qui favorise les fragmentations consécutives

Cette dernière méthode d'activation basée sur l'irradiation par un laser infrarouge de faible énergie s'est avérée utile dans ce projet de thèse, c'est pourquoi son principe est détaillé dans la partie qui suit.

1.4.3. La dissociation multi-photonique infrarouge

L'IRMPD est une technique de fragmentation très proche d'un point de vue mécanistique de la CID à basse énergie [94]. En effet, c'est un processus d'excitation vibrationnelle qui va former des ions fragments du même type que ceux observés en CID à basse énergie et le processus de fragmentation va perdre en efficacité lorsque la taille de la molécule augmente.

La méthode IRMPD consiste en l'irradiation des ions avec un laser infrarouge, principalement un laser à CO_2 émettant à environ 10 µm soit 0,1 eV. Les photons infrarouges générés vont ensuite être absorbés par les ions. Afin de pouvoir observer de la fragmentation, l'énergie absorbée par les ions doit être supérieure à l'énergie de dissociation de l'édifice moléculaire qui est de 1 à 2 eV selon la voie la plus basse. Cependant, l'énergie des photons infrarouges étant approximativement de 0,1 eV, l'ion moléculaire doit ainsi absorber de multiples photons infrarouges pour pouvoir se dissocier. C'est pourquoi cette méthode est considérée comme une méthode de chauffage lent. Lors de la dissociation, une compétition entre les phénomènes radiatifs et collisionnels est possible pouvant diminuer partiellement l'excès d'énergie interne de l'ion et ainsi diminuer son efficacité de fragmentation. C'est pourquoi les expériences d'activation IRMPD sont principalement réalisées dans une cellule ICR sous vide poussé, diminuant ainsi fortement la probabilité de phénomènes collisionnels. Dans les instruments de piégeage des ions, il est également possible d'augmenter à la fois le temps d'irradiation et le temps de dissociation.

L'allongement de l'un ou l'autre de ces paramètres entraîne une amélioration de l'efficacité de l'IRMPD, ce qui fait des spectromètres de masse à piégeage ionique des outils pratiques pour réaliser des expériences d'IRMPD [95]. De plus, dans le cas de l'utilisation d'un FTICR, il n'est pas nécessaire d'ajouter du gaz dans la cellule, permettant ainsi la préservation du niveau d'ultravide, d'éviter de longues étapes de pompage et conserver une très haute résolution.

En raison de la présence de lasers à CO_2 compacts et puissants, la technique IRMPD a été implémentée sur des instruments commerciaux et plus particulièrement sur des spectromètres de masse FTICR (Figure II-23) [96, 97]. Il a aussi été mis en œuvre sur d'autres types de spectromètres de masse, notamment un spectromètre de masse LTQ/Orbitrap modifié où l'IRMPD a été réalisé dans la cellule de dissociation collisionnelle à haute énergie [98].

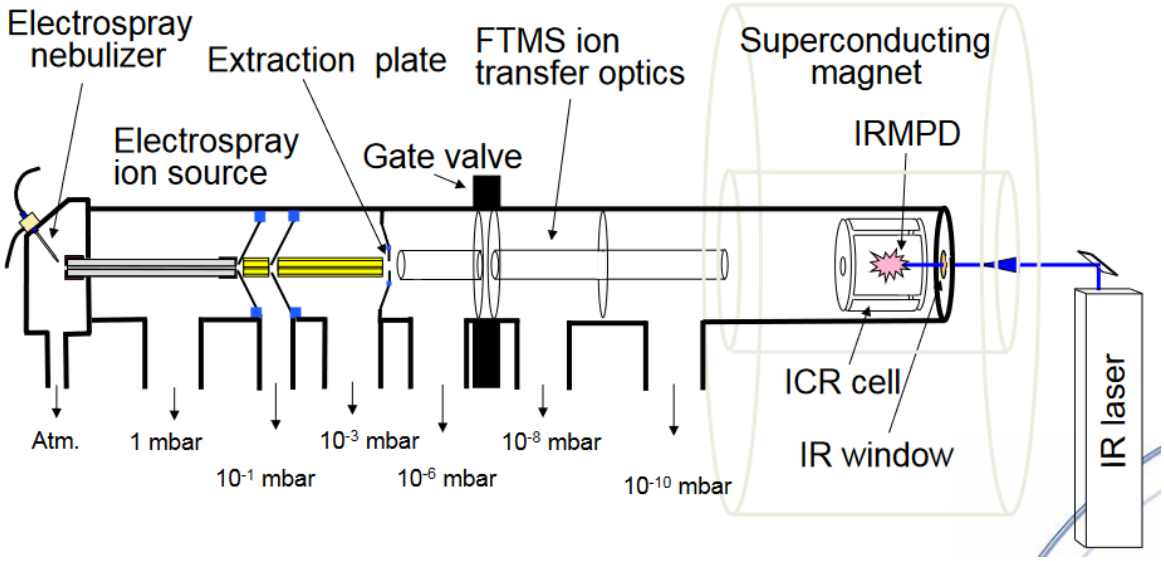


Figure II-23. Technologie d'IRMPD mise en place sur un spectromètre de masse FTICR de la société Bruker (Bruker Daltonics).

2. Couplages avec la chromatographie

2.1. Introduction

Comme décrit dans les parties précédentes, la spectrométrie de masse FTICR offre des avantages indiscutables pour la détermination de l'empreinte moléculaire de mélanges organiques complexes. Néanmoins, le couplage entre la chromatographie et la spectrométrie de masse FTICR permet d'aller encore plus loin dans la caractérisation, permettant une description moléculaire complète tant au niveau isobarique, qu'isomérique tout en réduisant les effets matrice et de suppression d'ions, ce qui permet d'étendre la gamme dynamique [99]. Diverses méthodes chromatographiques ont été couplées à la FTICR MS telles que la chromatographie gazeuse (GC), la chromatographie liquide (LC) ou la chromatographie en fluide supercritique (SFC).

La GC et la LC sont les deux principales méthodes chromatographiques retrouvées en couplage avec la FTICR. La CG a été couplée pour la première fois à un instrument FTICR en 1980 [100]. Dans leurs travaux, Ledford *et al*. utilisaient une source EI/CI. Le problème principal résidait dans le maintien d'un vide suffisant à l'interface entre la GC et la FTICR. Le couplage avec la LC et la FTICR n'a pas été étudié avant 1974, principalement en raison de difficultés techniques liées aux sources d'ionisation [101-104]. Dans les années qui ont suivi, de nombreux développements techniques ont permis de contourner ces problèmes avec la mise en place de pompages différentiels et l'arrivée des sources externes à pression atmosphérique. Ces sources à pression atmosphériques ont été développées principalement pour le couplage LC-MS [105] mais l'arrivée d'interfaces GC-APCI permet aujourd'hui le couplage avec la GC. Aujourd'hui, les couplages GC-FTICR MS et LC-FTICR MS sont utilisés pour la caractérisation moléculaire d'échantillons organiques complexes [106-114].

De la même façon, la chromatographie en fluide supercritique a été retrouvée en combinaison avec la FTICR MS pour la caractérisation de mélanges organiques complexes [115, 116]. Elle présente l'avantage de permettre des analyses à plus haut débit que la LC grâce à la plus grande diffusivité et à la plus faible viscosité du fluide supercritique. De plus, le dioxyde de carbone supercritique a presque la même polarité que l'hexane et sa polarité peut être ajustée par l'ajout d'un modificateur. Il a donc permis l'analyse de diverses molécules couvrant une large gamme de polarité.

Cependant, quelle que soit la technique chromatographique utilisée, le couplage demande des compromis importants. Le majeur étant temporel. En effet, la FTICR MS nécessite des temps de détection relativement longs pour atteindre ses meilleures performances, la résolution étant directement proportionnelle au temps d'acquisition (Equation II.53).

En revanche, la technique de séparation exige des analyses rapides, inférieures à la seconde. Pour obtenir un chromatogramme bien défini, il faut généralement 10 à 15 points par pic, en dessous desquels le pic chromatographique est souvent déformé et tronqué au sommet.

Equation II.53. $R = \frac{k\, z\, B_o\, t}{m}$

Avec k : la constante de largeur de pics ; z: la charge ; B_o: le champ magnétique ; t : le temps ; et m: la masse.

Le second compromis concerne la précision de mesure de masse qui est liée au nombre d'ions. En effet, en introduction directe, le nombre d'ions dans la cellule ICR est constant et peut être facilement contrôlé par l'utilisateur. Dans le cas du couplage avec la chromatographie, le nombre d'ions dans la cellule va varier en fonction de la séparation. Le nombre d'ions ne peut alors être contrôlé, ce qui peut jouer sur la précision de mesure de masse.

C'est pourquoi, des développements techniques et instrumentaux n'ont cessé d'être fait durant ces dernières années afin de trouver le meilleur compromis pour le couplage des deux instruments.

Des développements techniques tels que le traitement du signal en « mode absorption » peut permettre de doubler la résolution, d'augmenter la résolution d'un facteur 2, le rapport signal sur bruit de l'analyse d'un rapport 1,4 et celui de la précision de mesure d'un facteur 1,3. [117]. La seule contrainte réside sur la phase du signal entre le signal extrait en mode « absorption » et le signal obtenu en « mode magnitude » pour éviter la distorsion des pics.

Concernant les développements instrumentaux, trois principaux sont décrits ci-dessous.

1) L'augmentation du champ magnétique est l'un des premiers développements. En effet, la résolution est directement proportionnelle au temps, mais elle est aussi directement proportionnelle au champ magnétique. La mise en œuvre d'aimants supraconducteurs plus puissants est donc bénéfique pour le couplage. Le champ magnétique plus intense va donc permettre une meilleure résolution, une plus grande précision de la mesure de masse tout en ayant une vitesse d'acquisition plus rapide.
2) Un autre développement est la conception géométrique de la cellule ICR en elle-même. La cellule ParaCell®, actuellement présente dans les instruments Bruker, et présentée dans la Figure II.16, a permis d'offrir une meilleure stabilité des ions dans la cellule moyennant une meilleure résolution.

3) La détection quadripolaire constitue un troisième développement. Elle permet soit de diminuer par deux la vitesse d'acquisition tout en conservant la même résolution, soit de doubler la résolution en conservant le même temps d'acquisition. La détection quadripolaire est basée sur une cellule ICR qui utilise deux paires de plaques de détection opposées au lieu d'une seule paire (Figure II-24).

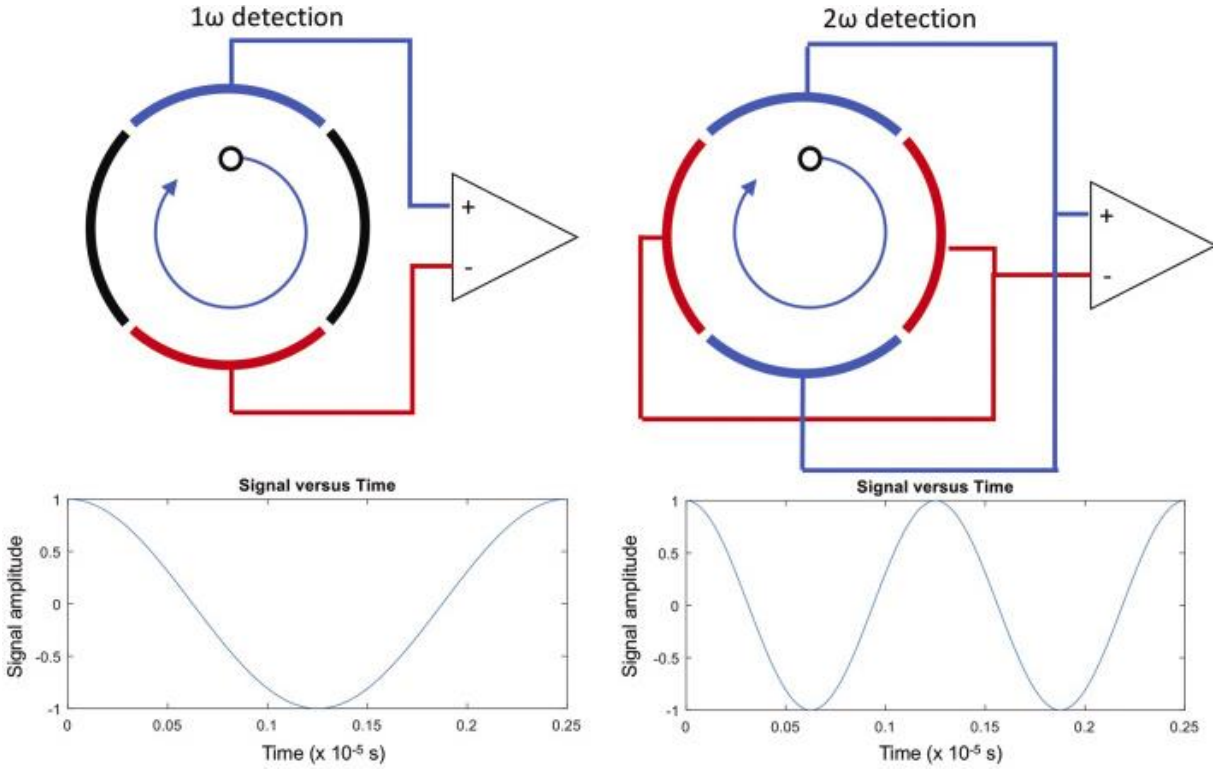


Figure II-24. Montage de détection pour la détection normale (1ω)
et pour la détection quadratique (2ω) [99].

Durant cette thèse, le couplage GC-FTICR MS a été utilisé. Une description de la technique chromatographie est faite dans la partie 2.2. qui suit.

2.2. La chromatographie gazeuse

La chromatographie gazeuse (GC) est une technique de séparation dont le champ d'application est vaste et n'est limité que par la volatilité des échantillons.

Cette technique a été développée par Martin Archer John Porter et Richard Laurence Millington Synge, qui qui ont remporté conjointement le prix Nobel de chimie en 1952 pour l'invention de la chromatographie de partage [118].

La GC repose sur l'équilibre de partage entre une phase stationnaire (recouvrant l'intérieur d'une colonne) et une phase mobile gazeuse (Equation II-54). Le partage correspondant à un équilibre dynamique entre l'analyte dans la phase stationnaire et l'analyte dans la phase mobile. Les analytes vont alors se séparer selon leur affinité avec ces deux phases. Ainsi, plus l'analyte aura d'affinité pour la phase stationnaire, moins il sera entrainé par le gaz vecteur et donc plus il sera retenu sur la colonne. A l'inverse, moins un analyte aura d'affinité pour la phase stationnaire, plus il sera entrainé par le gaz vecteur et moins il sera retenu par la colonne. Par ailleurs, plus la température est haute, plus on déplace l'équilibre vers l'analyte dans la phase mobile, et donc plus l'analyte est entrainé par le gaz vecteur. C'est ici la température d'ébullition des composés qui va être le paramètre important de séparation.

Equation II-54. $Analyte_{(phase\ stationnaire)} \overset{K}{\Leftrightarrow} Analyte_{(phase\ mobile)}$

Avec K : le coefficient de partage correspondant à la constante d'équilibre

Le chromatographe en phase gazeuse est constitué d'une source de gaz vecteur, d'un injecteur, d'une colonne dans un four et d'un détecteur (Figure II-25).

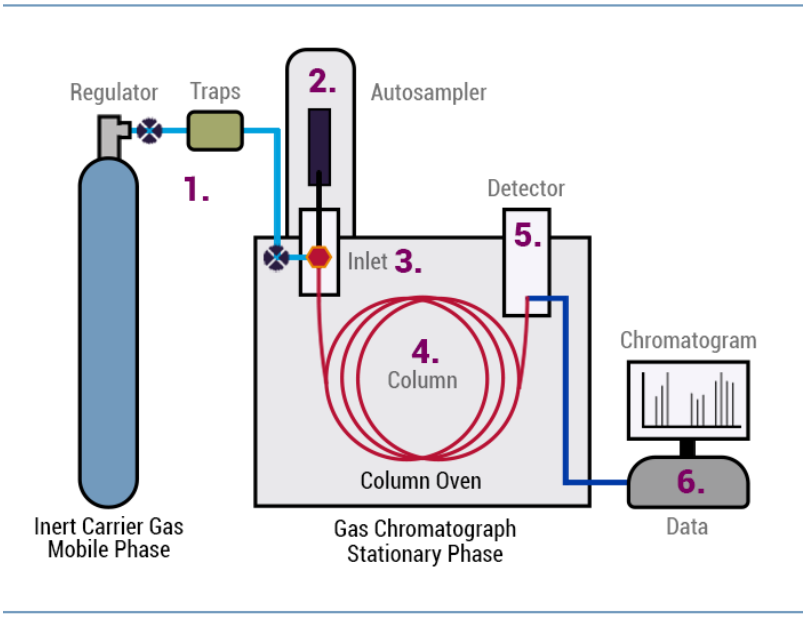


Figure II-25. Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse (Perkinelmer).

L'injecteur permet d'introduire l'échantillon dans le chromatographe qui va ensuite être vaporisé et mélangé au gaz vecteur. Il existe trois types d'injecteurs : les injecteurs split/splitless, les injecteurs à froid dans la colonne et les injecteurs à température programmable. L'injecteur split/splitless est le plus répandu [119]. L'échantillon est introduit au moyen d'une seringue à travers un septum dans un liner. En mode split, il permet de diviser la quantité d'échantillon qui pénètre dans la colonne. Un volume d'échantillon moins important peut ainsi être injecté. Ce mode d'utilisation est donc principalement utilisé pour les échantillons concentrés. Au contraire, le mode splitless permet d'envoyer l'entièreté de l'échantillon vers la colonne. Il est donc plus adapté aux échantillons dilués ou pour les analytes présents à l'état de trace. L'injecteur à froid dans la colonne permet une introduction de l'échantillon complète directement dans la colonne ou dans une pré-colonne pour préserver la tête de la colonne. Ce type d'injection élimine la plupart discrimination de l'échantillon et dégradation potentielle de l'échantillon. Enfin, l'injecteur à température programmable permet de réaliser les méthodes précédemment présentées, seulement, l'échantillon est injecté dans un insert froid.

Le gaz vecteur, inerte, constitue la phase dite « mobile ». Son rôle consiste à véhiculer les analytes depuis l'injecteur jusqu'au détecteur *via* la colonne analytique. L'hélium est classiquement utilisé mais on peut également retrouver l'azote ou l'hydrogène. Le choix du gaz vecteur et de son débit dépend de l'efficacité du système recherchée. En effet, une relation parabolique existe entre le nombre de plateaux théorique et le débit du gaz vecteur comme proposée par Van Deemter, Zuderweg et Kinkenberg (Figure II-26) [120]. Ce nombre de plateaux théorique est dépendant du type de la colonne mais aussi de tous les autres facteurs qui influent les équilibres tels que l'anisotropie d'écoulement, la diffusion longitudinale et la résistance au transfert de masse (Equation II-55 et II-56).

Equation II-55. $N = \frac{L}{H}$

Equation II-56. $H = A + \frac{B}{\vec{u}} + c.\vec{u}$

Avec N : le nombre de plateaux théoriques ; L : la longueur de la colonne ; H : hauteur des plateaux théoriques ; A : le terme d'anisotropie d'écoulement (égal à 0 dans le cas de colonnes capillaires) ; B : le terme de diffusion longitudinale ; C : le terme de résistance au transfert de masse ; $\vec{u}$: le débit du gaz vecteur

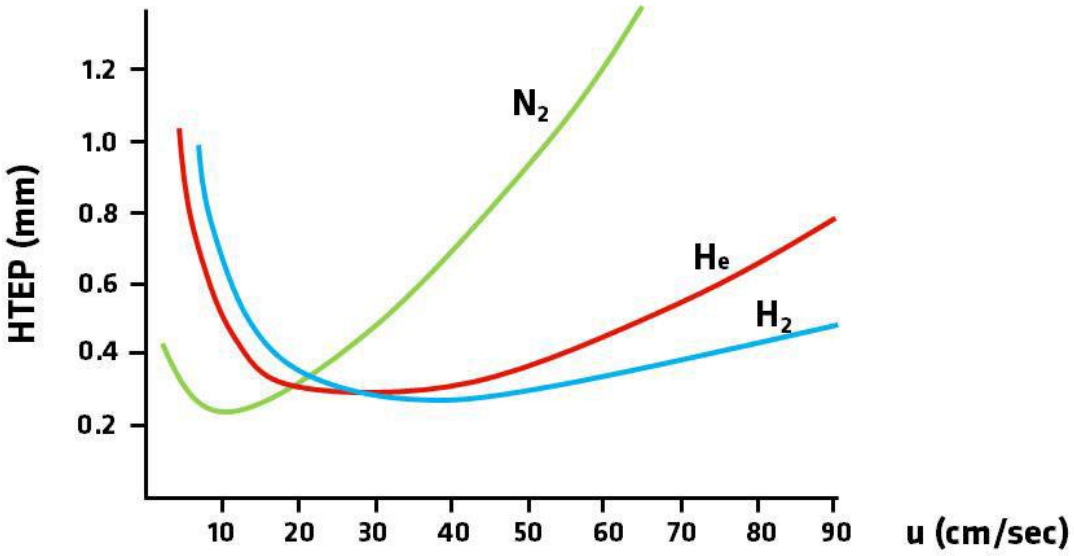


Figure II-26. Hauteur des plateaux théoriques en fonction du débit du gaz vecteur (PeakScientific).

Il existe deux types de colonnes : les colonnes remplies et les colonnes capillaires. Les colonnes remplies ont un diamètre de quelques millimètres et une longueur de l'ordre du mètre. Elles sont remplies de granules de support inerte, généralement de la silice, dont la surface est imprégnée ou greffée avec la phase stationnaire. Elles sont aujourd'hui dépassées par les colonnes capillaires, dont le pouvoir de résolution est bien supérieur. Les colonnes capillaires sont constituées d'un tube de silice fondue dont la paroi interne est recouverte d'un film constituant la phase stationnaire. La paroi externe est gainée d'un revêtement en polyimide qui confère souplesse et robustesse. Elles possèdent un diamètre inférieur au millimètre et une longueur de l'ordre de la dizaine de mètres. Le choix de la polarité de la phase dépend des analytes à analyser. Une phase stationnaire non polaire conviendra plus pour la séparation des substances non polaires alors qu'une phase stationnaire polaire sera plus adapté pour les composés polaires contenant des hétéroéléments. Les interactions entre les composés non polaires et les phases non polaires sont dites « dispersives » et la séparation sera basée principalement sur la température d'ébullition. Dans le cas des composés polaires et des phases polaires, des interactions du type dipôle-dipôle s'ajoutent aux interactions dispersives et font donc varier la rétention.

La colonne est contenue dans un four dont la température est précisément ajustable et programmable. Le choix de la température est un compromis entre la durée de l'analyse et le type de séparation désirée.

En sortie de colonne, les analytes peuvent rejoindre directement un détecteur ou une source d'ionisation dans le cas d'un couplage avec la spectrométrie de masse.

3. Traitement et visualisation graphique des données

3.1. Traitement des données post-acquisition

3.1.1. Introduction

Que ce soit par infusion directe ou par couplage avec la chromatographie, les échantillons analysés lors de ces travaux ont généré des spectres de masse très complexes contenant des milliers de signaux couvrant une large gamme de masse et de polarité. Par conséquent, le traitement des données post-acquisition est très important. Dans cette partie, l'étalonnage et l'attribution de formules moléculaires seront présentés. L'ensemble de ces traitements est réalisé par le logiciel DataAnalysis (version 5.1, Bruker Daltonics, Bremen, Germany).

3.1.2. Etalonnage en masse

L'étape d'étalonnage est la première étape indispensable au traitement de données post-acquisition. Elle permet de corriger les erreurs systématiques sur la mesure de masse comme la déviation liée à la mesure instrumentale et au traitement du signal. En effet, même si généralement le spectromètre de masse est étalonné en externe, des légères variations d'aimantation peuvent décaler les résultats de masse rapportés de quelques parties par million (ppm). C'est pourquoi, un étalonnage interne post-acquisition est nécessaire. Pour cela, deux méthodes sont possibles :

- Une faible quantité d'un ou plusieurs composés connus a été directement incorporé dans l'échantillon à analyser. Dans le cadre de mélanges organiques très complexes qui couvrent une large gamme moléculaire, l'étalon interne ajouté peut être un mélange de molécules non naturelles telles que des molécules perfluorées qui vont être détectées à un défaut de masse très faible et qui ne vont pas se superposer à des signaux du mélange.

- Des signaux naturellement présents dans l'échantillon ou dans le bruit de fond et attribués de manière univoque peuvent également être utilisés directement pour l'étalonnage interne.

Pour chacun des deux cas, un facteur correctif va être appliqué à l'ensemble des rapports *m/z* mesurés selon l'erreur obtenue par rapport aux rapports *m/z* théoriques des composés à étalonner. Cela peut être fait en prenant en compte un ou plusieurs points de façon à appliquer une fonction de correction point unique, linéaire ou quadratique. Sur un FTICR, l'étalonnage interne permet de descendre à des erreurs de mesure sur la globalité du spectre égales à quelques parties par milliard (ppb). La Figure II-27 présente la courbe d'étalonnage quadratique obtenue lors de l'étalonnage d'un spectre de masse d'huile de plastique à l'aide d'une soixantaine de composés présents dans l'échantillon sur la gamme de masse *m/z* 100 – 700. La déviation standard des espèces observées par rapport à la courbe imposée est égale 23 ppb.

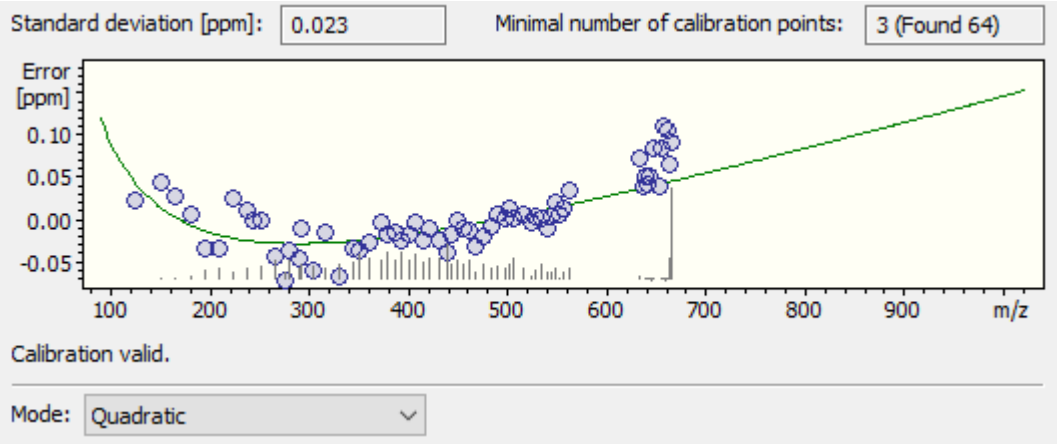


Figure II-27. Courbe d'étalonnage quadratique obtenue lors de l'étalonnage d'un spectre de masse d'une huile de pyrolyse plastique.

3.1.3. Attribution des formules moléculaires

Après l'étalonnage, une liste de pics de signaux est générée. Grâce à la précision de mesure, il est possible d'attribuer à chaque pic une formule moléculaire unique. Cependant, la détermination des compositions élémentaires probables et chimiquement correctes nécessite certaines restrictions. Ces restrictions sont basées sur les sept règles d'or établies par Tobias Kind et Olivier Fehn permettant de filtrer les formules moléculaires des produits naturels les plus répandus pouvant être déterminés en spectrométrie de masse [121].

Elles incluent notamment la restriction sur la nature des éléments considérés et leurs nombres, les règles chimiques de Lewis, les distributions isotopiques et les rapports du nombre d'atomes d'hydrogène (ou autres éléments) sur le nombre d'atomes de carbone (H/C). Dans le cadre de l'analyse de mélanges complexes, ces restrictions et en particulier le choix des éléments considérés et leurs nombres sont à évaluer au cas par cas en fonction de l'origine de l'échantillon. Par exemple, pour une bio-huile issue de la pyrolyse de bois, les limites suivantes ont été utilisées : $C_{0-100}H_{0-300}O_{0-20}N_{0-3}$ alors que pour un bitume elles étaient $C_{0-100}H_{0-300}O_{0-5}N_{0-2}S_{0-2}$. Dans le cas d'un échantillon inconnu, la recherche de ces limites peut être une tâche complexe.

L'outil SmartFormula de DataAnalysis permet l'attribution des formules moléculaires. Les caractéristiques chimiques d'attribution dépendent de l'échantillon analysé et du type de source utilisé.

- Application d'une restriction sur le type et le nombre d'éléments. Cette restriction peut être inférieure et supérieure. A savoir que par défaut, uniquement les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote sont considérés par le logiciel.
- Application d'une tolérance d'erreur en accord avec l'étalonnage établi. Elle est généralement inférieure à 0.5 ppm avec un FTICR.
- Information sur le type d'adduit, la charge et la configuration électronique. Ces trois paramètres dépendent du type de source et du mode d'ionisation utilisé. Par exemple, seules les configurations électroniques paires seront considérées avec les sources ESI alors que les configurations électroniques paires et impaires seront considérées avec les sources LDI, APPI ou APCI.
- Application d'une limitation sur le degré d'insaturation.
- Application d'une limitation sur le rapport H/C. Pour une structure chimiquement correcte pour les masses considérées, ce rapport ne dépassera pas 3.

Un exemple d'attribution avec aucune restriction et avec les limitations utilisées pour un signal observé en APCI en mode positif pour une huile de pyrolyse de bois est donné Figures II-28a et II-28b respectivement. On peut voir que grâce aux différentes restrictions indiquées, une unique formule moléculaire est possible pour l'ion à *m/z* 669.26945 alors que 10 formules moléculaires étaient possibles pour le cas sans restriction. De plus, un score de 100 % est obtenu et correspond au degré de superposition des massifs isotopiques théorique et expérimental. Ce paramètre permet de vérifier les attributions des compositions élémentaires de façon certaine.

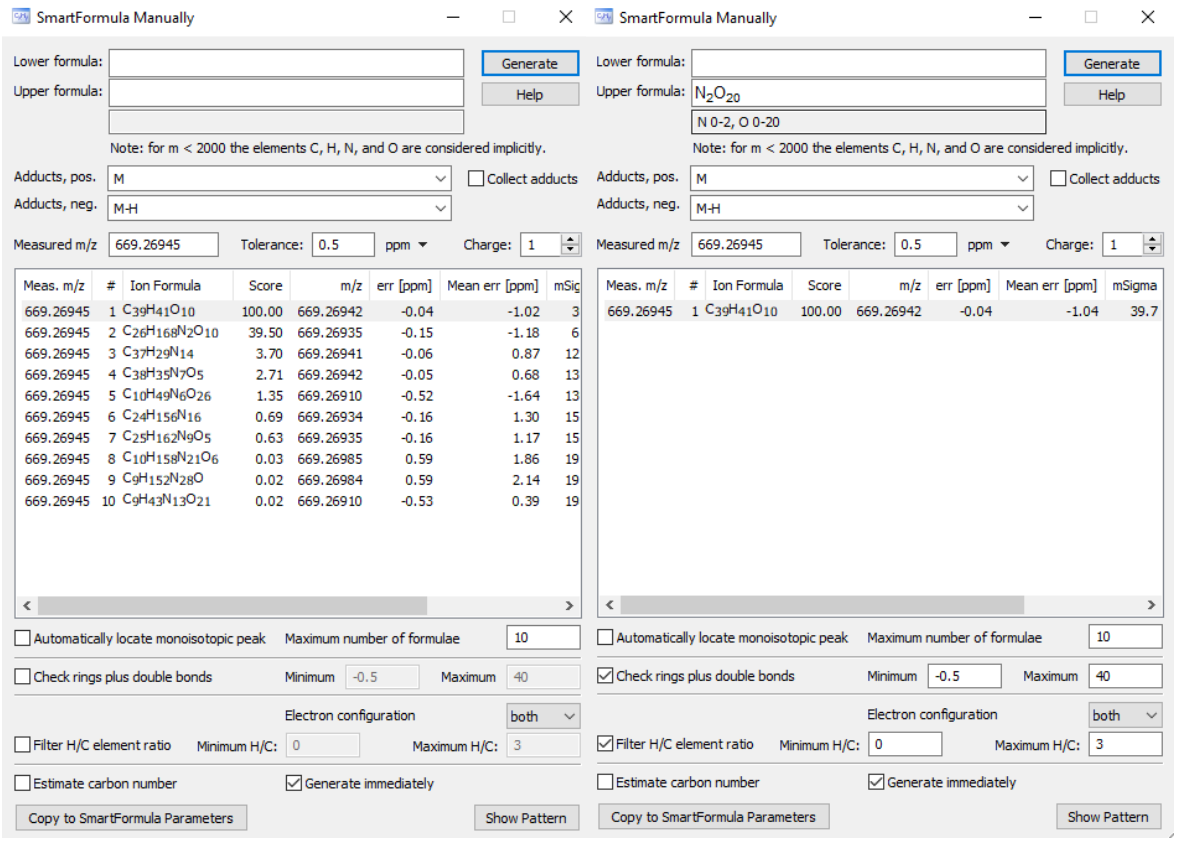


Figure II-28. Outil SmartFormula de DataAnalysis pour l'attribution de formules moléculaires. Exemple (a) sans restriction et (b) avec restriction pour l'attribution de l'ion à *m/z* 669.26945 observé dans une huile de pyrolyse de bois en APCI-FTICR MS en mode positif.

Le logiciel de traitement génère ensuite un fichier .csv contenant la liste de tous les rapports *m/z* assignés. Chaque pic est caractérisé par son rapport *m/z* expérimental, sa formule moléculaire attribuée, son rapport *m/z* théorique et son erreur. L'ensemble de ces données générées peut ensuite être visualisé par des représentations graphiques.

3.2. Visualisation graphique

3.2.1. Introduction

En raison de la quantité importante d'informations générées, l'interprétation et la comparaison sont très difficiles à réaliser. C'est pourquoi différentes représentations graphiques sont utilisées pour visualiser les données.

Elles ont pour but de représenter les données à une dimension issue du spectre de masse en graphiques multidimensionnels à partir des rapports *m/z* mesurés précisément et/ou des formules moléculaires des espèces attribuées.

Les représentations graphiques comme les distributions d'erreurs et les distributions des familles et/ou classes d'hétéroatomes sont des représentations simples permettant d'avoir une vue générale, rapide et globale de la qualité des attributions d'un spectre de masse et de la composition chimique d'un échantillon. Elles sont donc souvent utilisées en première approche pour la caractérisation d'un échantillon. Les cartographies moléculaires quant à elles permettent de représenter les données à l'échelle de la molécule. Elles sont donc bien plus informatives que les représentations graphiques introduites ci-dessus. Les cartographies moléculaires utilisées lors de cette thèse sont les diagrammes du nombre d'insaturations (DBE) en fonction du nombre d'atomes de carbone et les diagrammes de van Krevelen. Dans ces représentations, les compositions élémentaires détectées sont présentées sous forme de points, c'est-à-dire que chaque point présente une seule composition élémentaire détectée.

Un logiciel libre accès, PyC2MC, développé au sein du laboratoire commun iC2MC a été utilisé pour la visualisation des données obtenues en FTICR [122]. Le principe de construction de chacune de ces représentations est présenté dans le paragraphe suivant.

3.2.2. Représentations graphiques

3.2.2.1. Diagrammes d'erreur

La qualité de l'étalonnage peut être vérifiée visuellement par différentes représentations graphiques. Le plus classique est la représentation de l'erreur en fonction du rapport *m/z* pour chaque espèce attribuée par un nuage de points (Figure II-29a). Des histogrammes peuvent également être utilisés. Ils représentent la distribution d'erreur pour toutes les espèces en intensité (Figure II-29b) ou en nombre (Figure II-29c). La dernière représentation décrite ici est le diagramme en boîte ou plus communément boîte à moustache. Elle permet d'identifier de façon rapide les valeurs extrêmes (inférieures et supérieures) de la distribution d'erreur ainsi que la médiane de la distribution.

L'exemple présenté ici correspond à une huile de pyrolyse plastique analysée par APCI-FTICR MS en mode d'ionisation positif. Les erreurs sont toutes inférieures à 0,5 ppm et centrées aux alentours de 0 ppm avec des valeurs oscillant entre − 0.18 et 0.18, ppm traduisant un étalonnage juste et précis.

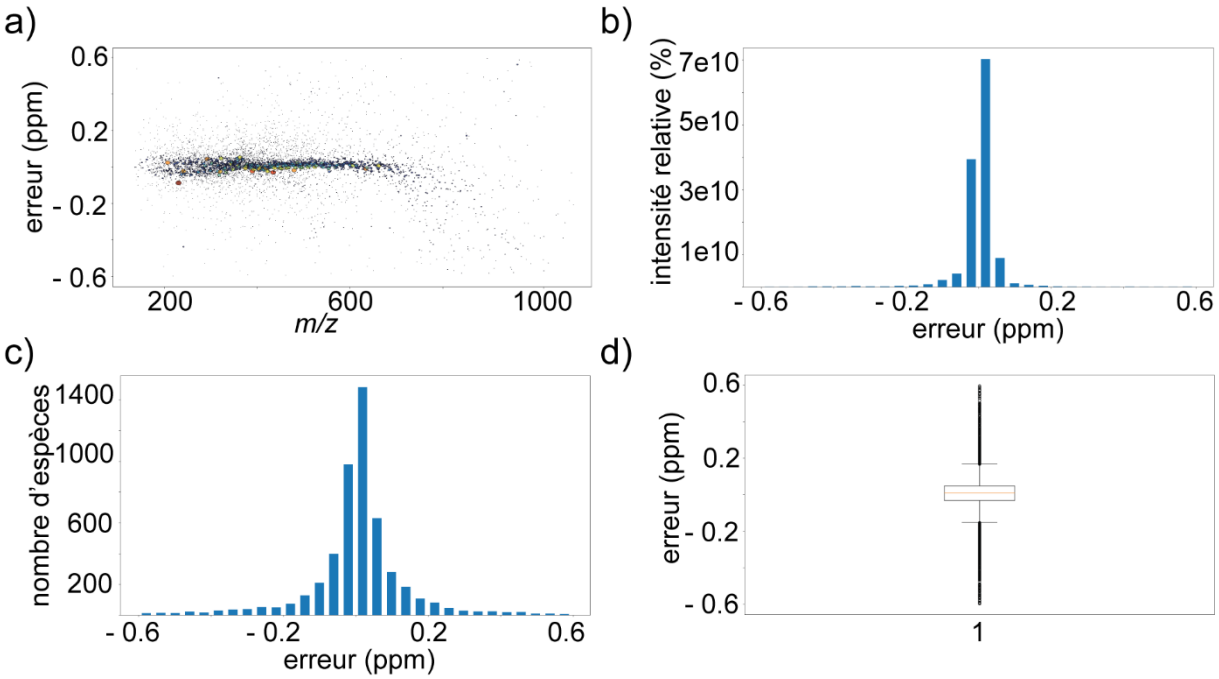


Figure II-29. Diagrammes d'erreur d'une huile de pyrolyse plastique analysée par APCI-FTICR MS.

3.2.2.2. Distribution de familles et classes d'hétéroatomes

La composition globale d'un échantillon, pour une condition analytique donnée, peut être décrite par les différentes familles de composés observés. La distribution des familles d'hétéroatomes est la représentation permettant la réduction de données la plus simple. Elle permet une empreinte moléculaire efficace de l'échantillon étudié et permet de mettre facilement en avant des différences importantes. Cette distribution est classiquement représentée en diagrammes en barres, mais des diagrammes circulaires peuvent également être retrouvés. Elle représente l'abondance relative (Figure II-30a) ou le nombre d'espèces (Figure II-30b) des familles moléculaires observées telles que les hydrocarbures (CH), les espèces contenant de l'oxygène (CHO_x), les espèces contenant de l'azote (CHN_y) et les espèces contenant de l'oxygène et de l'azote (CHO_xN_y). Les familles moléculaires en présence varient selon l'échantillon étudié mais aussi selon les bornes appliquées lors de l'attribution des formules moléculaires.

Un examen plus approfondi d'une famille donnée permet d'obtenir la distribution des classes d'hétéroatomes. En particulier dans le cas des huiles de pyrolyse de bois, les distributions en classes de composés contenant de l'oxygène sont très utilisées car la teneur en oxygène dans les bio-huiles est particulièrement élevée. De la même façon, ces distributions peuvent être décrites en intensité relative (Figure II-30c) ou en nombre d'espèces (Figure II-30d).

L'exemple présenté ici correspond à une huile de pyrolyse de bois analysé par ESI-FTICR MS en mode d'ionisation négatif. Les représentations en intensité relative et en nombre d'espèces s'avèrent complémentaires pour la compréhension de l'échantillon. En effet, on peut conclure sur le fait que les espèces CHN_yO_x sont nombreuses mais ne représentent qu'une faible proportion en termes d'intensité. Le choix de la représentation graphique est donc important lors de l'interprétation des données.

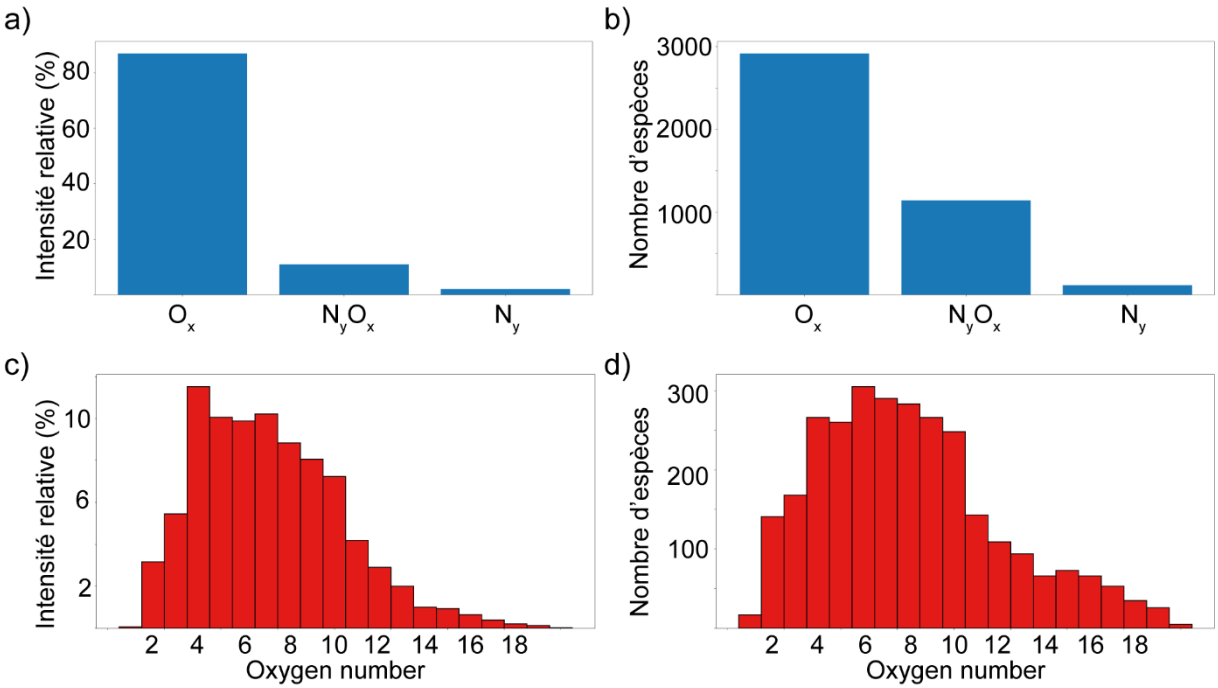


Figure II-30. Composition globale d'une huile de pyrolyse de bois par ESI-FTICR-MS en mode d'ionisation négative. Diagrammes en barres par familles en (a) intensité relative et (b) en nombre d'espèces. Diagrammes en barres pour la distribution des classes oxygénées (c) en intensité relative et (d) par nombre d'espèces.

3.2.3. Cartographies moléculaires

3.2.3.1. Diagrammes DBE versus nombre de carbone

Pour obtenir plus de détails sur le degré d'insaturation des espèces détectées, leur équivalent en double liaison (DBE) peut être calculé. Le DBE décrit le nombre de cycles et de liaisons insaturées dans une molécule et donc son caractère aromatique ou aliphatique.

Le DBE peut être défini selon l'Equation II-57 pour une molécule de formule $C_cH_hN_nO_oS_s$ avec n_c le nombre d'atomes de carbone, n_h le nombre d'atomes d'hydrogène et n_n le nombre d'atomes d'azote.

Equation II-57. $$DBE = n_c - \frac{n_h}{2} + \frac{n_n}{2} + 1$$

Si d'autres éléments sont présents, ils sont comptés en tant qu'atomes supplémentaires aux éléments C, H, N, O et S auxquels ils correspondent en termes de valence. Par exemple, un atome de fluor, de chlore ou de brome présente la même valence que l'atome d'hydrogène. Il en est de même pour le phosphore présentant la même valence que l'azote. Ce calcul est cependant basé sur l'état de valence le plus bas des éléments et ne compte pas les doubles liaisons formées avec des éléments dans des états de valence plus élevés.

La valeur DBE est très importante car elle permet de prédire les structures chimiques à partir des formules élémentaires. Par exemple, un composé avec une structure aromatique de type benzène a une valeur DBE de 4. Les composés ayant chacun une structure aromatique de type naphtalène et anthracène auront une valeur de DBE de 7 et 10 respectivement. Cela signifie que l'ajout d'un cycle aromatique augmenterait la valeur de DBE de 3. Par conséquent, s'il existe des séries de formules moléculaires qui diffèrent les unes des autres par une valeur de DBE de 3, on peut prédire que les séries de composés peuvent avoir des structures aromatiques.

Les valeurs DBE calculées à partir des formules moléculaires peuvent être tracées en fonction du nombre d'atomes de carbone. Elles peuvent être représentées pour l'ensemble des données mais elles sont plus informatives lorsqu'elles sont présentées pour chaque classe d'hétéroatomes séparément. Dans ce graphique, l'abondance relative de chaque pic peut être codée par couleur (Figure II-31a), par taille (Figure II-31b) ou bien les deux (Figure II-31c). L'exemple présenté ici correspond à la classe O_8 d'une huile de pyrolyse de bois obtenue en ESI-FTICR MS en mode d'ionisation négatif.

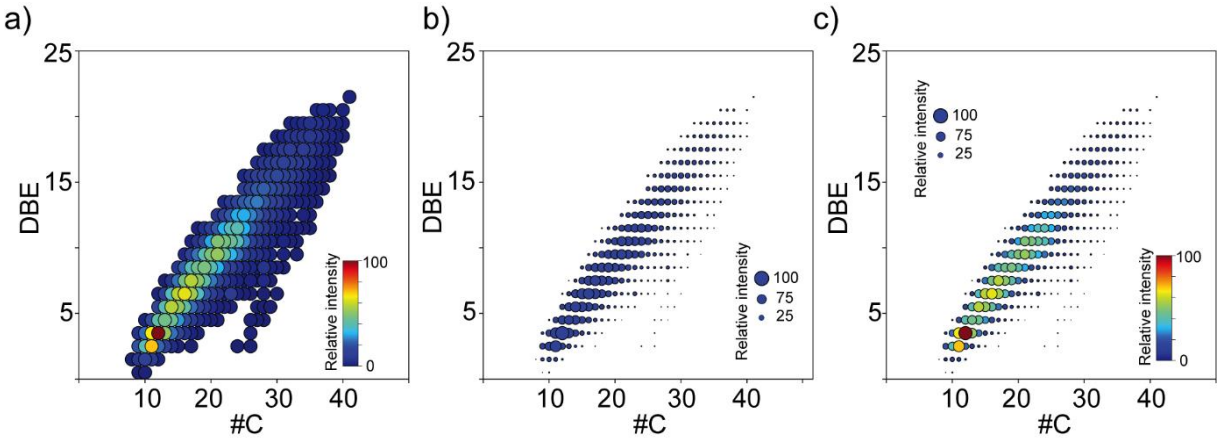


Figure II-31. DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe O_8 d'une huile de pyrolyse de bois obtenue en ESI-FTICR-MS en mode d'ionisation négatif.

3.2.3.2. Diagrammes de van Krevelen

Le diagramme de van Krevelen a été initialement introduit par Diek Willem van Krevelen dans des études géochimiques pour l'étude de la transformation du bois en charbon [123]. Il consistait au suivi des ratios d'hydrogène sur carbone (H/C) et oxygène sur carbone (O/C) sur des données obtenues en analyse élémentaire. Ce diagramme a ensuite été adapté par Kim *et al*. pour la visualisation de données de spectrométrie de masse à haute résolution obtenues dans l'analyse de mélanges organiques complexes [124].

Le diagramme de van Krevelen est construit en utilisant les rapports atomiques H/C en fonction des rapports O/C. Cette représentation initiale a ensuite été étendue à d'autres hétéroatomes tels que les rapports azote/carbone (N/C) ou les rapports soufre/carbone (S/C). Elle peut ainsi être facilement appliquée à des séries de familles moléculaires telles que les espèces contenant de l'oxygène (CHO_x), les espèces contenant de l'azote (CHN_y), les espèces contenant de l'oxygène et de l'azote (CHO_xN_y), ou les espèces contenant du soufre (CHS_z).

Le diagramme de van Krevelen obtenu permet de séparer les attributions moléculaires par familles biochimiques de composés. En effet, chaque famille de composés correspond à un emplacement spécifique sur le diagramme. Ainsi un rapport H/C élevé > 2 et un faible rapport O/C est typique des lipides alors que des dérivés de la lignine qui sont aromatiques et très oxygénés ont un rapport H/C un plus faible et un rapport O/C plus élevé. Les lipides, les protéines, les dérivés de la lignine, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les glucides et la cellulose peuvent être mis en évidence. Ces diagrammes sont donc souvent utilisés et retrouvés en métabolomique.

Mais ils s'avèrent particulièrement utiles dans la caractérisation d'échantillons tels que les bio-huiles pour mettre en évidence certains de ces composants qui appartiennent à la pyrolyse de la biomasse.

Des informations supplémentaires peuvent être ajoutées comme l'intensité relative des ions observés et le nombre de certains hétéroatomes (Figure II-32). L'exemple présenté ici correspond au diagramme de van Krevelen obtenue par analyse ESI-FTICR MS en mode d'ionisation négatif pour deux huiles de pyrolyse de pin. La classe O_x y est représentée avec les délimitations des différentes familles biochimiques d'intérêt. Une échelle de taille est utilisée pour l'intensité relative des ions observés et une échelle de couleur est utilisée pour représenter la distribution en nombre d'atomes d'oxygène. On peut voir que la bio-huile présentée dans la Figure II-32b présente une distribution beaucoup plus aliphatique avec une distribution concentrée dans la zone des hydrocarbures insaturés alors que la bio-huile présentée dans la Figure II-32a présente une distribution concentrée dans la zone des polyphénols et donc des dérivés de la lignine. De plus, l'échelle de couleur choisie permet de montrer que la bio-huile présentée dans la Figure II-32a présente des espèces avec un nombre d'atomes d'oxygène beaucoup plus important.

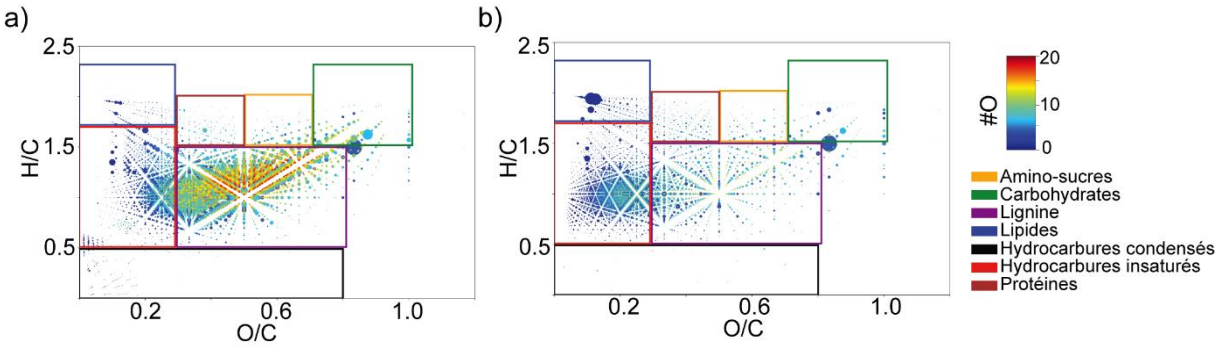


Figure II-32. Diagramme de van Krevelen pour deux huiles de pyrolyse de bois obtenue en ESI-FTICR MS en mode d'ionisation négatif pour la famille O_x avec les zones des familles biochimiques dans les différents encarts.

4. Références

1. Thomson, J.J., *XL. Cathode Rays.* The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 2009. **44**(269): p. 293-316.
2. Aston, F.W., *LXXII. The mass-spectra of chemical elements. (Part 2).* The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 2009. **40**(239): p. 628-634.
3. Menet, M.-C., *Principes de la spectrométrie de masse.* Revue Francophone des Laboratoires, 2011. **2011**(437): p. 41-53.
4. Brown, S.C., G. Kruppa, and J.L. Dasseux, *Metabolomics applications of FT-ICR mass spectrometry.* Mass Spectrom Rev, 2005. **24**(2): p. 223-31.
5. Marshall, A.G. and R.P. Rodgers, *Petroleomics: chemistry of the underworld.* Proc Natl Acad Sci U S A, 2008. **105**(47): p. 18090-5.
6. Ghaste, M., R. Mistrik, and V. Shulaev, *Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) and Orbitrap Based High Resolution Mass Spectrometry in Metabolomics and Lipidomics.* Int J Mol Sci, 2016. **17**(6).
7. Ruan, M., et al., *Molecular-level exploration of properties of dissolved organic matter in natural and engineered water systems: A critical review of FTICR-MS application.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2023. **53**(16): p. 1534-1562.
8. Bahureksa, W., et al., *Soil Organic Matter Characterization by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FTICR MS): A Critical Review of Sample Preparation, Analysis, and Data Interpretation.* Environ Sci Technol, 2021. **55**(14): p. 9637-9656.
9. Deschamps, E., et al., *Advances in Ultra-High-Resolution Mass Spectrometry for Pharmaceutical Analysis.* Molecules, 2023. **28**(5).
10. Staš, M., et al., *Petroleomic Characterization of Pyrolysis Bio-oils: A Review.* Energy & Fuels, 2017. **31**(10): p. 10283-10299.
11. Dempster, A.J., *A new Method of Positive Ray Analysis.* Physical Review, 1918. **11**(4): p. 316-325.
12. Munson, M.S. and F.-H. Field, *Chemical ionization mass spectrometry. I. General introduction.* Journal of the American Chemical Society, 1966. **88**(12): p. 2621-2630.
13. Wang, Y., et al., *Current state of the art of mass spectrometry-based metabolomics studies – a review focusing on wide coverage, high throughput and easy identification.* RSC Advances, 2015. **5**(96): p. 78728-78737.
14. Halket, J.M., et al., *Chemical derivatization and mass spectral libraries in metabolic profiling by GC/MS and LC/MS/MS.* J Exp Bot, 2005. **56**(410): p. 219-43.
15. Li, D.X., et al., *Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): review.* Anal Chim Acta, 2015. **891**: p. 43-61.
16. Mase, C.M., Julien; Marcuz, Simon; Hubert-Roux, Marie; Afonso, Carlos; Giusti, Pierre, *Contribution of LDI and MALDI for the characterization of a lignocellulosic-based pyrolysis bio-oil.* Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2023.
17. Zeleny, J., *Instability of Electrified Liquid Surfaces.* Physical Review, 1917. **10**(1): p. 1-6.
18. Dole, M., et al., *Molecular Beams of Macroions.* The Journal of Chemical Physics, 1968. **49**(5): p. 2240-2249.
19. Yamashita, M. and J.B. Fenn, *Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme.* The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(20): p. 4451-4459.
20. Fenn, J.B., et al., *Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules.* Science, 1989. **246**(4926): p. 64-71.
21. Loo, J.A., et al., *Solvent-induced conformational changes of polypeptides probed by electrospray-ionization mass spectrometry.* Rapid Commun Mass Spectrom, 1991. **5**(3): p. 101-5.

22. Wilm, M., *Principles of electrospray ionization.* Mol Cell Proteomics, 2011. **10**(7): p. M111 009407.
23. Shi, Q., et al., *Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude Oil and Its Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) and Non-basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.* Energy & Fuels, 2010. **24**(4): p. 2545-2553.
24. Johann Le Maître, B.P., Marie Hubert-Roux, Sabrina Marceau, Christopher Rüger, Carlos Afonso, and Pierre Giusti, *Structural Analysis of Neutral Nitrogen Compounds Refractory to the Hydrodenitrogenation Process of Heavy Oil Fractions by HighResolution Tandem Mass Spectrometry and Ion Mobility–Mass Spectrometry,* Energy and fuel, 2020. **34**.
25. Horning, E.C., et al., *New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure.* Analytical Chemistry, 1973. **45**(6): p. 936-943.
26. Andrade, F.J., et al., *Atmospheric pressure chemical ionization source. 1. Ionization of compounds in the gas phase.* Anal Chem, 2008. **80**(8): p. 2646-53.
27. Tose, L.V., et al., *Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent.* Fuel, 2015. **153**: p. 346-354.
28. Gao, J., et al., *HPLC/APCI mass spectrometry of saturated and unsaturated hydrocarbons by using hydrocarbon solvents as the APCI reagent and HPLC mobile phase.* J Am Soc Mass Spectrom, 2012. **23**(5): p. 816-22.
29. Manheim, J.M., et al., *Fragmentation of Saturated Hydrocarbons upon Atmospheric Pressure Chemical Ionization Is Caused by Proton-Transfer Reactions.* Anal Chem, 2020. **92**(13): p. 8883-8892.
30. Robb, D.B., T.R. Covey, and A.P. Bruins, *Atmospheric pressure photoionization: an ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry.* Anal Chem, 2000. **72**(15): p. 3653-9.
31. Raffaelli, A. and A. Saba, *Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry.* Mass Spectrom Rev, 2003. **22**(5): p. 318-31.
32. Marotta, E., et al., *Atmospheric pressure photoionization mechanisms.* International Journal of Mass Spectrometry, 2003. **228**(2-3): p. 841-849.
33. Kauppila, T.J., J.A. Syage, and T. Benter, *Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry.* Mass Spectrom Rev, 2017. **36**(3): p. 423-449.
34. Syage, J.A., *Mechanism of [M + H]+ formation in photoionization mass spectrometry.* J Am Soc Mass Spectrom, 2004. **15**(11): p. 1521-33.
35. Fenner, N.C. and N.R. Daly, *Laser Used for Mass Analysis.* Review of Scientific Instruments, 1966. **37**(8): p. 1068-1070.
36. Vastola, F.J., R.O. Mumma, and A.J. Pirone, *Analysis of organic salts by laser ionization.* Organic Mass Spectrometry, 1970. **3**(1): p. 101-104.
37. Karas, M., D. Bachmann, and F. Hillenkamp, *Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules.* Analytical Chemistry, 1985. **57**(14): p. 2935-2939.
38. Tanaka, K., et al., *Protein and polymer analyses up tom/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1988. **2**(8): p. 151-153.
39. Yoshida, T., et al., *Detection of high mass molecular ions by laser desorption time-of-flight mass spectrometry.* Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, 1988. **36**(2): p. 59-69.
40. Dreisewerd, K., *The desorption process in MALDI.* Chem Rev, 2003. **103**(2): p. 395-426.
41. Knochenmuss, R., *The coupled chemical and physical dynamics model of MALDI.* Annual Review of Analytical Chemistry, 2016. **9**: p. 365-385.

42. Aubriet, F., *Laser-induced Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of organic and inorganic compounds: methodologies and applications.* Anal Bioanal Chem, 2007. **389**(5): p. 1381-96.
43. Paul, W. and H.J.Z.f.N.A. Steinwedel, *Ein neues massenspektrometer ohne magnetfeld.* 1953. **8**(7): p. 448-450.
44. Paul, W., *Electromagnetic traps for charged and neutral particles.* Reviews of modern physics, 1990. **62**(3): p. 531.
45. Savaryn, J.P., T.K. Toby, and N.L. Kelleher, *A researcher's guide to mass spectrometry-based proteomics.* Proteomics, 2016. **16**(18): p. 2435-43.
46. De Hoffmann, E. and V. Stroobant, *Mass spectrometry: principles and applications*. 2007: John Wiley & Sons.
47. Dawson, P.H., *Quadrupole mass analyzers: Performance, design and some recent applications.* Mass Spectrometry Reviews, 1986. **5**(1): p. 1-37.
48. Marshall, A.G., C.L. Hendrickson, and G.S. Jackson, *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer.* Mass Spectrom Rev, 1998. **17**(1).
49. Amster, I.J., *Fourier transform mass spectrometry.* J Am Soc Mass Spectrom, 1996. **31**(1325).
50. Lawrence, E.O. and M.S. Livingston, *The Production of High Speed Light Ions Without the Use of High Voltages.* Physical Review, 1932. **40**(1): p. 19-35.
51. Hipple, J.A., H. Sommer, and H.A. Thomas, *A Precise Method of Determining the Faraday by Magnetic Resonance.* Physical Review, 1949. **76**(12): p. 1877-1878.
52. Wobschall, D., *Ion Cyclotron Resonance Spectrometer.* Review of Scientific Instruments, 1965. **36**(4): p. 466-475.
53. Baldeschwieler, J.D., *Ion cyclotron resonance spectroscopy. Cyclotron double resonance provides a new technique for the study of ion-molecule reaction mechanisms.* Science, 1968. **159**(3812): p. 263-73.
54. Comisarow Melvin B., M.A.G., *Selective-phase ion cyclotron resonance spectroscopy* canadian journal of chemistry, 1974. **52**(10).
55. Henry, K.D., et al., *Fourier-transform mass spectrometry of large molecules by electrospray ionization.* Proc Natl Acad Sci U S A, 1989. **86**(23): p. 9075-8.
56. Castro, J.A., C. Koster, and C. Wilkins, *Matrix-assisted laser desorption/ionization of high-mass molecules by Fourier-transform mass spectrometry.* Rapid Commun Mass Spectrom, 1992. **6**(4): p. 239-41.
57. Comisarow, M.B. and J.D. Melka, *Error estimates for finite zero-filling in Fourier transform spectrometry.* Analytical Chemistry, 1979. **51**(13): p. 2198-2203.
58. Aarstol, M. and M.B. Comisarow, *Apodization of FT-ICR spectra.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1987. **76**(3): p. 287-297.
59. Marshall, A.G., T.C.L. Wang, and T.L. Ricca, *Tailored excitation for Fourier transform ion cyclotron mass spectrometry.* Journal of the American Chemical Society, 1985. **107**(26): p. 7893-7897.
60. Guan, S. and A.G. Marshall, *Ion traps for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: principles and design of geometric and electric configurations.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1995. **146-147**: p. 261-296.
61. Senko, M.W., J.P. Speir, and F.W. McLafferty, *Collisional activation of large multiply charged ions using Fourier transform mass spectrometry.* Anal Chem, 1994. **66**(18): p. 2801-8.
62. Marshall, A.G. and S. Guan, *Advantages of High Magnetic Field for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.* Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1996. **10**(14).
63. Little, D.P., et al., *Infrared multiphoton dissociation of large multiply charged ions for biomolecule sequencing.* Anal Chem, 1994. **66**(18): p. 2809-15.
64. Cooper, H.J., K. Hakansson, and A.G. Marshall, *The role of electron capture dissociation in biomolecular analysis.* Mass Spectrom Rev, 2003. **24**(2): p. 201-22.

65. Yang, J. and K. Hakansson, *Fragmentation of oligoribonucleotides from gas-phase ion-electron reactions.* J Am Soc Mass Spectrom, 2006. **17**(10): p. 1369-1375.
66. Marshall, A.G., C.L. Hendrickson, and G.S. Jackson, *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer.* Mass spectrometry reviews, 1998. **17**(1): p. 1-35.
67. Nikolaev, E.N., et al., *Initial Experimental Characterization of a New Ultra-High Resolution FTICR Cell with Dynamic Harmonization.* J Am Soc Mass Spectrom, 2011. **22**(1125).
68. Dunbar, R.C., J.H. Chen, and J.D. Hays, *Magnetron motion of ions in the cubical ICR cell.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1984. **57**(1): p. 39-56.
69. Scigelova, M., et al., *Fourier transform mass spectrometry.* Molecular Cellular Proteomics, 2011. **10**(7).
70. Ebel, A., W. Dreher, and D. Leibfritz, *Effects of zero-filling and apodization on spectral integrals in discrete Fourier-transform spectroscopy of noisy data.* J Magn Reson, 2006. **182**(2): p. 330-8.
71. Comisarow, M.B., *Cubic trapped-ion cell for ion cyclotron resonance.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1981. **37**(2): p. 251-257.
72. Beu, S.C. and D.A. Laude, *Open trapped ion cell geometries for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992. **112**(2-3): p. 215-230.
73. Naito, Y., M. Fujiwara, and M. Inoue, *Improvement of the electric field in the cylindrical trapped-ion cell.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1992. **120**(3): p. 179-192.
74. Gabrielse, G., L. Haarsma, and S.L. Rolston, *Open-endcap Penning traps for high precision experiments.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1989. **88**(2-3): p. 319-332.
75. Kofel, P., et al., *Coupling of axial and radial motions in ICR cells during excitation.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1986. **74**(1): p. 1-12.
76. Kuhnen, F., I. Spieβ, and K.P. Wanczek, *Theoretical comparison of closed and open ICR cells.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1997. **167-168**: p. 761-769.
77. Caravatti, P. and M. Allemann, *The 'infinity cell': A new trapped-ion cell with radiofrequency covered trapping electrodes for fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.* Organic Mass Spectrometry, 1991. **26**(5): p. 514-518.
78. Boldin, I.A. and E.N. Nikolaev, *Fourier transform ion cyclotron resonance cell with dynamic harmonization of the electric field in the whole volume by shaping of the excitation and detection electrode assembly.* Rapid Commun Mass Spectrom, 2011. **25**(1): p. 122-6.
79. Jennings, K.R., *Collision-induced decompositions of aromatic molecular ions.* International Journal of Mass Spectrometry, 1968. **1**(3): p. 227-235.
80. McLafferty, F.W. and I. Sakai, *Collisional activation spectra. Behavior of [C3H7O]+ and other [CnH2n+1O]+ ions.* Organic Mass Spectrometry, 1973. **7**(8): p. 971-983.
81. McLafferty, F.W., et al., *Metastable ion characteristics. XXII. Collisional activation spectra of organic ions.* Journal of the American Chemical Society, 2002. **95**(7): p. 2120-2129.
82. Cooks, R., T. Ast, and J. Beynon, *Anomalous metastable peaks.* International Journal of Mass Spectrometry, 1975. **16**(3): p. 348-352.
83. Yost, R. and C. Enke, *Selected ion fragmentation with a tandem quadrupole mass spectrometer.* Journal of the American Chemical Society, 1978. **100**(7): p. 2274-2275.
84. Hipple, J. and E.J.P.R. Condon, *Detection of metastable ions with the mass spectrometer.* 1945. **68**(1-2): p. 54.
85. Haddon, R.C. and H.D. Roth, *Homoconjugation in radical cations.* Croatica Chemica Acta, 1984. **57**(5): p. 1165-1176.
86. Senko, M.W., J.P. Speir, and F.W. McLafferty, *Collisional activation of large multiply charged ions using Fourier transform mass spectrometry.* Analytical Chemistry, 1994. **66**(18): p. 2801-2808.

87. Cooks, R.G., et al., *Collisions of polyatomic ions with surfaces.* 1990. **100**: p. 209-265.
88. Zubarev, R.A., *Electron-capture dissociation tandem mass spectrometry.* Curr Opin Biotechnol, 2004. **15**(1): p. 12-6.
89. Syka, J.E., et al., *Peptide and protein sequence analysis by electron transfer dissociation mass spectrometry.* Proc Natl Acad Sci U S A, 2004. **101**(26): p. 9528-33.
90. Price, W.D., P.D. Schnier, and E.R.J.A.C. Williams, *Tandem mass spectrometry of large biomolecule ions by blackbody infrared radiative dissociation.* 1996. **68**(5): p. 859-866.
91. Van der Hart, W.J.I.J.o.M.S., *Studies of ion structures by photodissociation.* International Journal of Mass Spectrometry, 1992. **118**: p. 617-633.
92. Sleno, L. and D.A. Volmer, *Ion activation methods for tandem mass spectrometry.* J Mass Spectrom, 2004. **39**(10): p. 1091-112.
93. Bayat, P., D. Lesage, and R.B. Cole, *Tutorial: Ion Activation in Tandem Mass Spectrometry Using Ultra-High Resolution Instrumentation.* Mass Spectrom Rev, 2020. **39**(5-6): p. 680-702.
94. Madsen, J.A. and J.S.J.J.o.t.A.S.f.M.S. Brodbelt, *Comparison of infrared multiphoton dissociation and collision-induced dissociation of supercharged peptides in ion traps.* 2009. **20**(3): p. 349-358.
95. Polfer, N.C., *Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of trapped ions.* Chemical Society Reviews, 2011. **40**(5): p. 2211-2221.
96. Tsybin, Y.O., et al., *Combined infrared multiphoton dissociation and electron capture dissociation with a hollow electron beam in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.* 2003. **17**(15): p. 1759-1768.
97. Hakansson, K., et al., *Combined electron capture and infrared multiphoton dissociation for multistage MS/MS in a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer.* Anal Chem, 2003. **75**(13): p. 3256-62.
98. Vasicek, L.A., et al., *Implementing photodissociation in an Orbitrap mass spectrometer.* 2011. **22**(6): p. 1105-1108.
99. Gosset-Erard, C., et al., *Hyphenation of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) with separation methods: The art of compromises and the possible - A review.* Talanta, 2023. **257**: p. 124324.
100. Ledford, E.B., et al., *Coupling of capillary gas chromatograph and Fourier transform mass spectrometer.* Analytical Chemistry, 1980. **52**(14): p. 2450-2451.
101. Horning, E.C., et al., *Liquid chromatograph—mass spectrometer—computer analytical systems.* Journal of Chromatography A, 1974. **99**: p. 13-21.
102. Baldwin, M.A. and F.W. McLafferty, *Liquid chromatography-mass spectrometry interface-I: The direct introduction of liquid solutions into a chemical ionization mass spectrometer.* Organic Mass Spectrometry, 1973. **7**(9): p. 1111-1112.
103. Arpino, P., M.A. Baldwin, and F.W. McLafferty, *Liquid chromatography-mass spectrometry. II. Continuous monitoring.* Biomed Mass Spectrom, 1974. **1**(1): p. 80-2.
104. Scott, R.P.W., et al., *Interface for on-line liquid chromatography—mass spectroscopy analysis.* Journal of Chromatography A, 1974. **99**: p. 395-405.
105. Covey, T.R., B.A. Thomson, and B.B. Schneider, *Atmospheric pressure ion sources.* Mass Spectrom Rev, 2009. **28**(6): p. 870-97.
106. Barrow, M.P., K.M. Peru, and J.V.J.A.C. Headley, *An added dimension: GC atmospheric pressure chemical ionization FTICR MS and the Athabasca oil sands.* 2014. **86**(16): p. 8281-8288.
107. Lozano, D.C.P., et al., *Revealing the Reactivity of Individual Chemical Entities in Complex Mixtures: the Chemistry Behind Bio-Oil Upgrading.* 2022.
108. Luo, Z., C. Heffner, and T.J.J.o.c.s. Solouki, *Multidimensional GC-fourier transform ion cyclotron resonance MS analyses: Utilizing gas-phase basicities to characterize multicomponent gasoline samples.* 2009. **47**(1): p. 75-82.
109. Ortiz, X., et al., *Characterization of naphthenic acids by gas chromatography-Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.* 2014. **86**(15): p. 7666-7673.

110. Schwemer, T., et al., *Gas chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry for improvement of data reliability.* 2015. **87**(24): p. 11957-11961.
111. Szulejko, J. and T.J.A.c. Solouki, *Potential analytical applications of interfacing a GC to an FT-ICR MS: Fingerprinting complex sample matrixes.* 2002. **74**(14): p. 3434-3442.
112. Schrader, W., H.-W.J.A. Klein, and b. chemistry, *Liquid chromatography/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (LC-FTICR MS): an early overview.* 2004. **379**(7): p. 1013-1024.
113. Hertzog, J., et al., *Characterization of Heavy Products from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis by Chromatography and Fourier Transform Mass Spectrometry: A Review.* Energy & Fuels, 2021.
114. Liu, S., et al., *Different carboxyl-rich alicyclic molecules proxy compounds select distinct bacterioplankton for oxidation of dissolved organic matter in the mesopelagic Sargasso Sea.* Limnology and Oceanography, 2020. **65**(7): p. 1532-1553.
115. Devaux, J., et al. *Complementarity of RPLC x SFC-HRMS and SFC-FTICR for the characterization of third generation bio-oils*. in *Analytics*. 2022.
116. Reymond, C., et al., *Input of an Off-Line, Comprehensive, Three-Dimensional Method (CPCxSFC/HRMS) to Quantify Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vacuum Gas Oils.* Anal Chem, 2020. **92**(9): p. 6684-6692.
117. Rowland, S.M., et al., *Online Coupling of Liquid Chromatography with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry at 21 T Provides Fast and Unique Insight into Crude Oil Composition.* Anal Chem, 2021. **93**(41): p. 13749-13754.
118. Martin, A.J.P., *The development of partition chromatography*. 1953: Norstedt.
119. Grob, K., *Split and splitless injection for quantitative gas chromatography: concepts, processes, practical guidelines, sources of error*. 2008: John Wiley & Sons.
120. van Deemter, J.J., F.J. Zuiderweg, and A. Klinkenberg, *Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography.* Chemical Engineering Science, 1995. **50**(24): p. 3869-3882.
121. Kind, T. and O. Fiehn, *Seven Golden Rules for heuristic filtering of molecular formulas obtained by accurate mass spectrometry.* BMC Bioinformatics, 2007. **8**: p. 105.
122. Sueur, M., et al., *PyC2MC: an open-source software solution for visualization and treatment of high-resolution mass spectrometry data.* Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2022.
123. Van Krevelen, D., *Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal.* Fuel, 1950. **29**: p. 269-284.
124. Kim, S., R.W. Kramer, and P.G. Hatcher, *Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram.* Anal Chem, 2003. **75**(20): p. 5336-44.

Chapitre III. Caractérisation d'huiles de pyrolyse de plastique à l'échelle moléculaire

1. Introduction 162

2. Identification des familles moléculaires dans une huile de pyrolyse de plastique avec l'utilisation des principales sources d'ionisation à pression atmosphérique 162

2.1. Introduction 162

2.2. Résumé de la publication « Molecular characterization of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry » 163

2.3. Publication complète 166

2.3.1. Abstract 166

2.3.2. Introduction 167

2.3.3. Experimental section 169

2.3.3.1. Sample and reagent 169

2.3.3.2. Sample preparation 170

2.3.3.3. Mass spectrometry analyses 170

2.3.4. Results and discussion 171

2.3.4.1. Hydrocarbon compounds 173

2.3.4.2. Basic nitrogen containing compounds 175

2.3.4.3. Neutral nitrogen containing compounds 177

2.3.4.4. Oxygen containing compounds 178

2.3.4.5. NxOy containing compounds 181

2.3.5. Conclusion 182

2.3.6. Acknowledgments 182

2.3.7. Supplementary information 183

2.3.8. References 186

3. Développement d'une méthode de quantification par FTICR MS appliquée aux espèces azotées identifiées dans les huiles de pyrolyse de plastique 190

3.1. Introduction 190
3.2. Résumé de la publication « Speciation and Semi-quantification of Nitrogen-Containing Species in Complex Mixtures: Application to Plastic Pyrolysis Oil » 191
3.3. Publication complète 193
3.3.1. Abstract 193
3.3.2. Introduction 194
3.3.3. Material and method 196
3.3.3.1. Sample and reagent 196
3.3.3.2. Sample preparation 196
3.3.3.3. Mass spectrometry analyses 196
3.3.3.4. Data processing 197
3.3.4. Results and discussion 197
3.3.4.1. Identification of core structures 198
3.3.4.2. Semi-quantification by standard addition method 201
3.3.5. Conclusion 206
3.3.6. Acknowledgments 207
3.3.7. Supplementary information 207
3.3.8. References 212

4. Apport du couplage entre la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de plastique 216
4.1. Introduction 216
4.2. Résumé de la publication « GC-FTICR mass spectrometry with dopant assisted atmospheric pressure photoionization: application to the characterization of plastic pyrolysis oil » 217
4.3. Publication complete 220
4.3.1. Abstract 220
4.3.2. Introduction 221
4.3.3. Material and method 224
4.3.3.1. Sample and reagent 224
4.3.3.2. Direct infusion APPI-FTICR MS 224
4.3.3.3. Gas chromatography APPI-FTICR MS 225

4.3.3.4. Data processing 225
4.3.4. Results and discussion 226
4.3.4.1. Comparison between DI-APPI-FTICR MS and GC-APPI-FTICR MS 226
4.3.4.2. GC-APPI-FTICR MS with different dopants 229
4.3.4.2.1. Overall description 229
4.3.4.2.2. In-depth study on hydrocarbon species 234
4.3.4.2.2.1. GC retention times for the visualization of the DBE versus carbon number plots 234
4.3.4.2.2.2. Effect of the dopant on the DBE 2 species 237
4.3.5. Conclusion 239
4.3.6. Acknowledgments 239
4.3.7. Supporting information 239
4.3.8. Reference 253

5. Conclusion 257
6. Références 258

1. Introduction

Les différentes études liées à la caractérisation moléculaire d'huiles de pyrolyse de plastiques sont présentées dans ce chapitre. A cause de leur complexité, ces nouveaux mélanges organiques demandent la mise en place de méthodes innovantes pour, d'une part, comprendre les procédés de pyrolyse et, d'autre part, adapter les procédés de raffinage pour une utilisation future des huiles. L'échantillon utilisé dans ces études est une huile de pyrolyse obtenue par pyrolyse rapide de déchets plastiques issue d'une décharge municipale. Trois études successives ont été conduites permettant l'identification des familles moléculaires et leur quantification. Pour les raisons de complexité moléculaire évoquées précédemment, ces études ont nécessité l'utilisation de la spectrométrie de masse ultra-haute résolution FTICR. Dans une première étude, la complémentarité des principales sources d'ionisation à pression atmosphérique a été mise en avant dans le but d'obtenir une identification exhaustive des familles moléculaires de l'huile de pyrolyse. Ces familles moléculaires identifiées, il a été question dans une seconde étude de trouver un moyen de les quantifier. Pour cela, la méthode des ajouts dosés a été mise en œuvre sur des expériences en analyse directe sans séparation chromatographique. Cette méthode a été appliquée aux espèces azotées identifiées dans l'huile de pyrolyse. Enfin, le couplage de la chromatographie gazeuse avec la spectrométrie de masse FTICR a été développé dans une dernière étude. L'utilisation de dopants avec la source APPI a permis une caractérisation plus profonde de l'huile de pyrolyse de plastique. Ce chapitre est donc divisé en trois parties correspondant aux trois études qui sont présentées sous forme de publication.

2. Identification des familles moléculaires dans une huile de pyrolyse de plastique avec l'utilisation des principales sources d'ionisation à pression atmosphérique

2.1. Introduction

Un des défis analytiques en spectrométrie de masse, et non des moindres, est le choix de la méthode d'ionisation, car seules les molécules ionisées sont détectées et aucune méthode d'ionisation à pression atmosphérique n'est exhaustive. Il existe une grande variété de techniques d'ionisation. Chaque source d'ionisation possède ses propres mécanismes de désolvatation/désorption et d'ionisation, la rendant plus ou moins sélective, soit en termes de gamme de masse, soit en termes de polarité.

Cette sélectivité, qui peut être considérée comme un inconvénient à première vue, peut être un atout, car la combinaison des données recueillies avec différentes sources d'ionisation peut être utilisée pour obtenir une caractérisation approfondie des échantillons. Par conséquent, des sources d'ionisation complémentaires peuvent être utilisées pour une couverture plus large des espèces chimiques et, ainsi, une analyse des mélanges organiques complexes.

Les sources d'ionisation principalement utilisées pour la caractérisation moléculaire de mélanges organiques complexes, tels que les huiles de pyrolyse de plastique, sont les sources d'ionisation à pression atmosphérique telles que l'ESI, l'APCI et l'APPI, considérées comme des sources d'ionisation douces générant peu de fragmentations. Ces sources sont, par ailleurs, disponibles chez les principaux fournisseurs d'instruments. Comme indiqué dans le Chapitre 2, les sources d'ionisation diffèrent par leur mode de fonctionnement. L'ESI est une source d'ionisation très sélective des espèces polaires. L'ionisation est régie par les propriétés des molécules en solution, en particulier leur acidité et leur basicité via leur pKa et le pH de la solution. Ainsi, l'ESI en mode négatif favorisera l'ionisation des molécules acides tandis que le mode positif favorisera l'ionisation des molécules basiques. Les sources APCI et APPI sont des sources d'ionisation moins sélectives. L'ionisation a lieu en phase gazeuse et est régie par les propriétés de la phase gazeuse telles que l'affinité protonique et l'énergie d'ionisation.

Dans cette optique de complémentarité, les sources d'ionisation ESI, APPI et APCI ont été utilisés pour caractériser une huile de pyrolyse de plastique par spectrométrie de masse FTICR. Une identification exhaustive des familles moléculaires présentes a pu être réalisée entrainant ainsi une meilleure connaissance de l'huile de pyrolyse de plastique et des produits créés lors de ce traitement thermique. Cette étude a fait l'objet d'une publication intitulée « Molecular characterization of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry » publiée dans le journal Energy & Fuels en 2021.

2.2. Résumé de la publication « Molecular characterization of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry »

Une huile de pyrolyse de matièreplastique issue d'une décharge municipale a été analysée par spectrométrie de masse FTICR. La composition globale de l'échantillon de déchets utilisé pour l'essai de pyrolyse était de 99 % en poids de plastiques et de 1 % en poids de métaux et de fibres.

La fraction plastique était principalement composée de polyéthylène (PE) (84 % en masse) et de polypropylène (PP) (11 % en masse). En moindre quantité, le polystyrène (PS) (1 % en masse), le polyvinyle chlorure (PVC) (1 % en masse) et le polyéthylène téréphtalate (PET) (2 % en masse) étaient présents. Aucun additif n'a été ajouté au cours du processus de pyrolyse durant lequel la température était fixée à 410°C. Cette information n'est pas à négliger car elle signifie que toutes les espèces résultantes proviennent uniquement de la charge de déchets initiale et des produits de réaction lors de la pyrolyse.

Les sources d'ionisation ESI, APPI et APCI ont été utilisées avec la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation moléculaire de cette huile de pyrolyse. Le mode d'ionisation positif a été utilisé pour les sources ESI, APPI et APCI et le mode d'ionisation négatif a été utilisé pour la source ESI permettant ainsi une cartographie complète des espèces acides et basiques polaires *via* l'ESI et des espèces moins polaires telles que les espèces hydrocarbonées *via* l'APPI et l'APCI. Afin de maximiser les rendements d'ionisation des sources, l'huile de pyrolyse a été spécifiquement préparée dans des solvants adaptés. Le toluène a été utilisé en tant que solvant en APPI pour promouvoir la photoionisation. L'heptane a été utilisé comme solvant en APCI pour faciliter l'ionisation des alcanes. Enfin, l'acide formique et l'hydroxyde d'ammonium ont été utilisés en tant que dopants pour les expériences en ESI en mode positif et négatif respectivement.

La première partie de l'article présente un aperçu général des résultats obtenus pour chaque condition d'ionisation. Les spectres de masse ainsi que les répartitions en classes moléculaires des espèces ionisées sont présentés dans une première Figure. Il en ressort directement que, selon les sources d'ionisation utilisées, les composés ionisés diffèrent, traduisant la sélectivité d'ionisation des sources sélectionnées. Ainsi, différentes familles moléculaires ont été identifiées : les composés hydrocarbonés, les composés azotés basiques et neutres, les composés oxygénés et les composés contenant de l'oxygène et de l'azote. Chaque famille étant sélectivement mise en avant par une source d'ionisation. Les composés hydrocarbonés ont été majoritairement observés avec les sources APPI et APCI avec une intensité relative de plus de 70 %. Les composés azotés ont été principalement ionisés en ESI en mode positif avec deux classes majoritairement observés, N_1 et N_2, représentant plus de 40 % des espèces ionisées en intensité relative. Enfin, les composés oxygénés se regroupent en quatre classes principales, O_1, O_2, O_3, O_4, représentant 60 % des espèces ionisées en ESI en mode négatif.

La suite de l'article se concentre sur chaque famille moléculaire identifiée afin de donner une description plus détaillée. Pour cela, les cartographies DBE *versus* nombre d'atomes de carbone ont été utilisées permettant de communiquer une information sur le degré d'insaturation des espèces.

La famille hydrocarbonée (HC) dont les espèces ont principalement été ionisées en APPI et APCI a été décrite dans un premier temps. Comme ces sources d'ionisation génèrent, à la fois des ions à nombre pair d'électrons et des ions à nombre impair d'électrons, les cartographies DBE *versus* nombre d'atomes de carbone, présentées dans une seconde figure, ont été dédoublées en tenant compte du type de configuration électronique. Grâce à ce dédoublement, différentes familles de molécules hydrocarbonées ont pu être mises en évidence telles que les alcanes, les molécules présentant deux insaturations comme les dioléfines, les triènes ou les cycles naphténiques, et les molécules présentant trois insaturations comme les trioléfines ou les cyclopentadiènes. Des espèces aromatiques en moindre abondance ont également été reportées pouvant résulter de la dégradation du PET ou du PS.

Concernant la famille azotée, sa description a été scindée en deux parties : les composés basiques ionisés sélectivement en ESI en mode positif, et les composés neutres ionisés sélectivement en ESI en mode négatif. Les cartographies sont néanmoins présentées dans une figure commune (la troisième de l'article). Des continuums d'espèces sont observés dans chaque cas présentant des distributions d'atomes de carbone allant jusqu'à 40 et des valeurs de DBE allant jusqu'à 30. En accord avec ces valeurs, des structures putatives aromatiques peuvent alors être proposées, basées sur des corps structuraux de quinoléine, d'acridine ou de naphtyridine dans le cas des composés azotés basiques, et de carbazole, de benzocarbazole ou d'indole dans le cas des composés azotés neutres. Due à la composition initiale de la charge plastique, ces composés n'étaient pas attendus. Ils peuvent, néanmoins, provenir de différents additifs présents dans les plastiques tels que les stabiliseurs de lumière, les colorants, ou les colles, mais aussi d'une pollution de polyamides.

La famille oxygénée, comprenant les classes O_1 à O_4, a été mis en évidence avec la source ESI en mode d'ionisation négative et de façon moins importante avec les sources APPI et APCI en mode d'ionisation positive. La quatrième figure de l'article reprend l'ensemble des cartographies pour ces quatre classes et ces trois conditions d'ionisation. De la même façon que pour les espèces azotées, des continuums d'espèces ont été observés présentant, pour la classe O_1 par exemple, des distributions en atomes de carbones allant jusqu'à 50 et des valeurs de DBE allant jusqu'à 15. Ces espèces ont pu être attribuées à des espèces phénoliques pouvant dériver des colles ou bien des déchets plastique PET. Pour cette classe, une double distribution aliphatique et aromatique a été observé, surtout dans le cas des sources APPI et APCI. Ces espèces aliphatiques n'étaient pas attendues, considérant que le processus de pyrolyse favorise l'élimination d'eau et la formation d'espèces aromatiques. La sélectivité de ces sources a néanmoins permis de mettre en évidence leur présence malgré leur potentielle faible proportion.

Enfin, dans une dernière sous-partie, la description de la famille contenant de l'azote et de l'oxygène a été réalisée. Ces espèces ont été observées en ESI en mode positif et en mode négatif. Les résultats sont rassemblés dans la cinquième et dernière figure de l'article. Il a été intéressant de noter que les distributions obtenues avec les deux modes d'ionisation étaient très similaires à ceux obtenus pour les classes azotées, traduisant la présence de cores structuraux similaires. Ces espèces peuvent provenir de différents pigments contenant ces deux atomes tels que des quinacridones ou des isoindolinones.

Les sources d'ionisation ESI, APPI et APCI, utilisées en complémentarité ont permis la caractérisation moléculaire d'une huile de pyrolyse de plastique. L'identification des différentes familles moléculaires et en particulier sur les composés contenant des hétéroatomes permettront d'adapter le processus de recyclage/raffinage des plastiques.

2.3. Publication complète

Molecular Characterization of a Mixed Plastic Pyrolysis Oil from Municipal Wastes by Direct Infusion Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry

Charlotte Mase [abc], Julien Maillard [ac], Benoit Paupy [bc], Mathilde Farenc [bc], Cindy Adam [cd], Marie Hubert-Roux [ac], Carlos Afonso [ac], Pierre Giusti [abc]

[a] Normandie Université, COBRA, UMR 6014 et FR 3038, Université de Rouen, INSA de Rouen, CNRS, IRCOF, Mont Saint Aignan Cedex, France

[b] TOTAL Refining & Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France

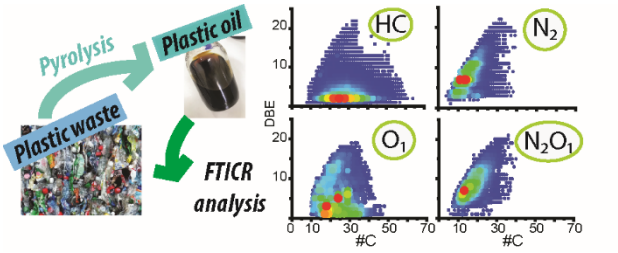
[c] International Joint Laboratory – iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

[d] TOTAL Refining & Chemicals, Total Research & Technology Feluy, Zone industrielle C, B 7181 Seneffe-Feluy, Belgium

2.3.1. Abstract

Plastic wastes cause well-known harmful effects for the environment and contribute to the depletion of landfill sites. Pyrolysis oil produced from plastic waste materials is considered as an important source to produce monomers, fuel, and chemicals that both circumvent some of the environmental concerns associated with nonrenewable fossil resources and alleviate waste disposal concerns.

In order to improve conversion and valorization processes, an advanced molecular description is essential. Such as petroleum crude oils, plastic pyrolysis oils are complex mixtures composed of thousands of chemical species covering a wide range of masses and polarities. Molecular characterizations require the use of high-resolution instruments such as Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometers. In this study, we report the characterization of plastic pyrolysis oil by the main atmospheric pressure ionization: electrospray ionization (ESI) in positive and negative modes (+/−), atmospheric pressure photoionization (APPI) in positive mode (+), and atmospheric pressure chemical ionization (APCI) in positive mode (+). A large predominance of hydrocarbon compounds was observed in APPI (+) and APCI (+). Moreover, the use of both sources highlighted different types of molecules such as paraffins, diolefins, and more particularly triolefins, which have not yet been reported. Basic and neutral nitrogen-containing species (N_1 and N_2 classes) were highlighted by ESI (+) and ESI (−), respectively. Oxygen-containing species O_1-O_4 were identified principally by ESI (−) but also in APPI (+) and APCI (+) and attributed as carboxylic acid and alcohol functional species. The same functionality of oxygen is founded in N_xO_y compounds observed in ESI (+) and ESI (−).



2.3.2. Introduction

Plastics play a vital role in everyday life, but their massive use results in well-known adverse impacts from an environmental point of view. They represent 7% of the municipal solid waste in the European Union. The main plastic types, greater than 60%, are polyolefin such as polypropylene (PP) and polyethylene (PE). Polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS), and polyethylene terephthalate (PET) are present in considerable lower concentrations.[1] Sustainable waste management remains a major challenge nowadays. Several alternatives exist to recycle plastic wastes such as mechanical and/or thermal or chemical recycling.[2, 3] Primary and secondary recycling are two mechanical and/or thermal ways. The difference between both recycling is in the quality of the recycled products. In the first case, plastics are reintroduced in the extrusion step to generate new plastics.

In the secondary recycling, the plastics are melted and molten in a new form frequently with other polymers and other materials to make composites. However, both request a prior separation of each type of plastics, leading to a low recycling volume. Thus, to pass over this cost implication and in order to process mixed plastic waste, a tertiary way is defined. This (thermo)chemical recycling can be divided in three branches: pyrolysis, gasification, or hydrocracking. Pyrolysis has gained importance due to having better advantages toward environmental pollution and the minimization of carbon monoxide and carbon dioxide emissions compared to other thermochemical ones.[1, 4-6] This pyrolysis process produces gas, oil and a char product.[7] The oil fraction can be then valorized as fuels or reused as monomers after steamcracking. Studies have shown that the proportions of each fraction are directly related to the reactor type and operating conditions set as temperature, pressure, fluidized gas flow rate or residence time.[8-13] It has also been shown that the use of catalysts impacts the fraction ratio.[14] Moreover, the composition of raw plastic material is also a determining factor.[15] For this purpose, numerous characterization approaches have been developed.

Çit *et al*. have used gaseous chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) to show that pyrolysis of PE and PP leads to the formation of mainly paraffinic structures, while aromatic structures were produced by the pyrolysis of PET.[14, 16] Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was previously used to identify chemical functional groups.[17] For example, ex-PE (i.e., PE waste) pyrolysis oils result in mostly alkane and alkene structures. It was also shown that PVC produced aromatic groups during pyrolysis.[18] Ultra high-resolution mass spectrometry was also used to characterize PET degradation. Dhahak *et al*. highlighted the presence of monomers, dimers, and the degradation products of trimers of PET.[19, 20] The quantification of the hydrocarbon species were recently developed by gas chromatography-vacuum ultraviolet spectroscopy (GC-VUV).[21] In addition, Zhou *et al*. have described the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by GC-MS in PS, PVC, PET, and PE pyrolysis oil.[22] However, these studies are focused on individual plastic to get information about the kinetic decomposition but are far from real municipal waste. Other studies have shown the interaction of the mixed plastics when they are pyrolyzed as a mixture.[23] In particular, the presence of PS leads to a higher gas formation and a change of concentration of aromatic compounds.[24, 25] PVC tends to increase the concentration of hydrogen chloride gas and thus decreases the oil fraction.[15, 26] Moreover, metals present in the plastic mixture act as catalysts and yield to the formation of more aromatic liquid. Several studies were performed by GC-MS for the characterization of real municipal plastic wastes pyrolysis oil.[27, 28] Overall, mainly hydrocarbon species such as alkanes or alkenes were identified and a part of oxygenated species such as alcohols.

Even if GC is a powerful and common technique to analyze pyrolysis oil, it is limited by the volatility of present compounds. In addition, in the case of polydisperse species with numerous isomers, the sensitivity can be too low to collect low-concentrated compounds such as nitrogen-containing ones. One way to characterize them is to do direct infusion mass spectrometry.

Pyrolysis oils are described as complex mixtures and ultrahigh-resolution mass spectrometry is required to have an advanced molecular description.[29] Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) mass spectrometers with high magnetic field offer the best performances in terms of resolution, mass accuracy and dynamic range.[30-32] Over the past 20 years, it has been widely used to decipher ultracomplex mixtures.[33-38] In the case of plastic pyrolysis oil, two studies using FTICR-MS reported their molecular characterization with atmospheric pressure photoionization (APPI). This enabled the characterization of hydrocarbon compounds and a part of oxygenated compounds defined as alcohols.[39, 40] However, as stated before, the molecular characterization of other heteroatom-containing species such as nitrogen species is also important in order to anticipate their impact on the refining process.[41-43] Depending on the ionization method, different ionization selectivities can be obtained in order to detect specific families of compounds. Electrospray ionization (ESI) is known to be selective of basic and acidic compounds using the positive and negative ion modes respectively[44] while APPI and atmospheric pressure chemical ionization (APCI) are less selective and allow for the detection of low-polarity species.[45, 46]

In the present work, a pyrolysis oil was produced from municipal waste without prior separation. The resulting oil was characterized using FTICR-MS, and all detected heteroatomic components (nitrogen-containing and oxygen-containing species) were highlighted using the combination of three atmospheric pressure ionization methods, APCI, APPI, and ESI in negative and positive modes. This study aims to predict future refining issues coming from the presence of heteroatoms in such feedstock.

2.3.3. Experimental section

2.3.3.1. Sample and reagent

The mixed plastic pyrolysis oil was supplied by TOTAL TRTF (Total Research and Technology, Feluy, Belgium). The global composition of the mixed plastic sample used for the pyrolysis test is 99 wt % in plastics and 1wt % of metals and fibrous. The plastic fraction is mainly composed of PE (84 wt %) and PP (11 wt %) and in less quantity of PS (1 wt %), PVC (1 wt %) and PET (2 wt %).

One hundred kilograms of this mix was pyrolyzed in a 20 L continuous pyrolysis unit at 410°C under an inert atmosphere without additive additions. The oil obtained contains 1797 ppm of nitrogen, 5000 ppm of oxygen, and 58 ppm of sulfur. Toluene, methanol and heptane, at analytical grade with purities higher than 99.7 %, were all purchased from VWR chemicals.

2.3.3.2. Sample preparation

The pyrolysis oil sample was dissolved to a concentration of 5 mg mL^{-1} in toluene. Sample was further diluted to a concentration of 0.5 mg mL^{-1} in toluene for positive-ion (+) atmospheric pressure photoionization (APPI) FTICR analysis. Toluene was used to promote dopant-assisted photoionization.[47] For positive-ion (+) atmospheric pressure chemical ionization (APCI), sample was diluted to a concentration of 0.5 mg mL^{-1} in heptane to promote the hydride abstraction of alkanes.[48] For positive-ion (+) electrospray ionization (ESI), the sample was diluted to the same concentration in toluene/methanol (50/50 v/v) and doped with 1 % of formic acid to promote the ionization of basic N-compounds. For negative-ion (−) ESI, the sample was diluted identically and doped with 3 % of NH_4OH (25 % in water) to promote the ionization of neutral N-compounds.

2.3.3.3. Mass spectrometry analyses

Different ionization methods were used in this study. Each was coupled with a FTICR instrument (Solarix XR, Bruker Daltonics, Bremen, Germany) equipped with a 12 T superconducting magnet. The mass spectrometer was externally *m/z* calibrated using sodium trifluoroacetate solution before sample analysis. Note that a blank spectrum was recorded prior to each sample introduction. For APCI (+) and APPI (+), mass spectra were acquired over a mass range of *m/z* 110-1000 with a 1.8 s transient length. Under these conditions, a resolution of 300000 was obtained at *m/z* 400 allowing a great separation of each peak. For ESI (+/−) mass spectra were acquired over a mass range of *m/z* 73-1000 with a 1.2 s transient length resulting in a resolution of 230000 at *m/z* 400. The number of scans averaged for each ionization sources was 200. All of ionization and transmission parameters were placed in the Supporting Information.

Instrument control and data acquisition were performed using FTMS control (Version 2.2, Bruker) software. Data were then processed with DataAnalysis (version 5.1, Bruker). Mass accuracy and the resolving power of FTICR allowed for assigning a unique molecular formula to each *m/z* signal with a signal-to-noise ratio (S/N threshold) greater than 6 considering odd- and even-electron configurations.

Elemental boundaries were limited to N_{0-4}, O_{0-6} and S_{0-2}. The double bond equivalent (DBE) was limited to 60 and the H/C ratio to 3. Other parameters as follows: even- and odd-electron configuration allowed in APPI (+) and APCI (+) and only even-electron configuration in ESI. Molecular formulas were attributed with a maximum of 0.6 ppm error tolerance. Using a homemade Matlab script, only molecular formulas data present in at least two of the three replicates was used and treated with OriginPro 2016 (OriginLab) to visualize data sets. Relative abundances (RI) were calculated using Equation 1 where Ii is the intensity of the compound class i and I the intensity of all of the compounds.

Equation 1. $\mathrm{RI} = \frac{\mathrm{Ii}}{\mathrm{I}} * 100$

Double bond equivalent versus carbon number representation (DBE vs #C) representing the number of unsaturation in a given molecule was used to visualize data. DBE can be calculated using Equation 2 where n_C is the number of carbon atoms, n_H the number of hydrogen atoms, and n_N the number of nitrogen atoms.

Equation 2. $\mathrm{DBE} = \mathrm{n_c} - \frac{\mathrm{n_H}}{2} + \frac{\mathrm{n_N}}{2} + 1$

2.3.4. Results and discussion

The pyrolysis oil was analyzed using both GC and FTICR analysis. Figure S1 reports the chromatogram of GC using a nitrogen chemiluminescence detector (NCD). Two main compounds were detected, benzonitrile and caprolactame corresponding to 300 ppm of total nitrogen content. The remaining 1500 ppm of nitrogen was identified using both positive and negative modes ESI-FTICR. Indeed, the ESI-FTICR analysis has the advantage to improve the detection limit of the nitrogen containing species by removing the isomeric separation. The other classes, such as hydrocarbons and oxygenated species were identified using positive mode ESI, APPI and APCI and negative mode ESI-FTICR. Figure 1A presents the obtained mass spectra for the four ionization methods. In each case, a Gaussian distribution is observed, composed of thousands of peaks. APPI (+) and APCI (+) present similar profiles compared to ESI (+/−). Indeed, the top of the Gaussian distribution had a lower *m/z* in the case of ESI with a center at *m/z* 200 whereas with APPI and APCI, the top of the distribution is centered around *m/z* 380. A zoom on nominal mass 205 is also given in Figure 1B in order to observe the complexity of the obtained spectra. As it could be observed in this inset, ESI (+) yielded mainly the ionization of nitrogen-containing species and ESI (−) showed the ionization of oxygen-containing species, which is consistent with their expected ionization selectivities. APPI (+) and APCI (+) offered more complex mass spectra. To illustrate this, Figure 1C represents the compounds classes observed in each case.

The main classes observed in APPI and APCI were hydrocarbons with 83 % and 70 % of the total ions count respectively. Heteroatom-containing species composed the rest of percentage. APPI and APCI sources are the most representative ionization techniques of the whole sample. However, the ratio between hydrocarbon species and heteroatom-containing ones is not exactly the one expected by the initial pyrolyzed plastics ratio. It comes from the fact that this analysis is not exhaustive of all present compounds. Indeed, light compounds are not detected here and can influence ratios. For ESI (+), nitrogen species represented more than 40 % of the total ions count. For ESI (−), oxygenated species represented more than 50 % of the total ion count. In contrast with both sources presented before, ESI is a selective ionization source for polar species. Thus, heteroatomic-containing species were highlighted, and the ratio was not representative of the global sample. It is interesting to note that sulfur-containing species present an abundance lower that 1 % and are not represented.

In order to obtain detailed information about each class, hydrocarbons species, nitrogen containing species and oxygen-containing species will be described separately in this work, by taking advantage of each ionization source selectivity.

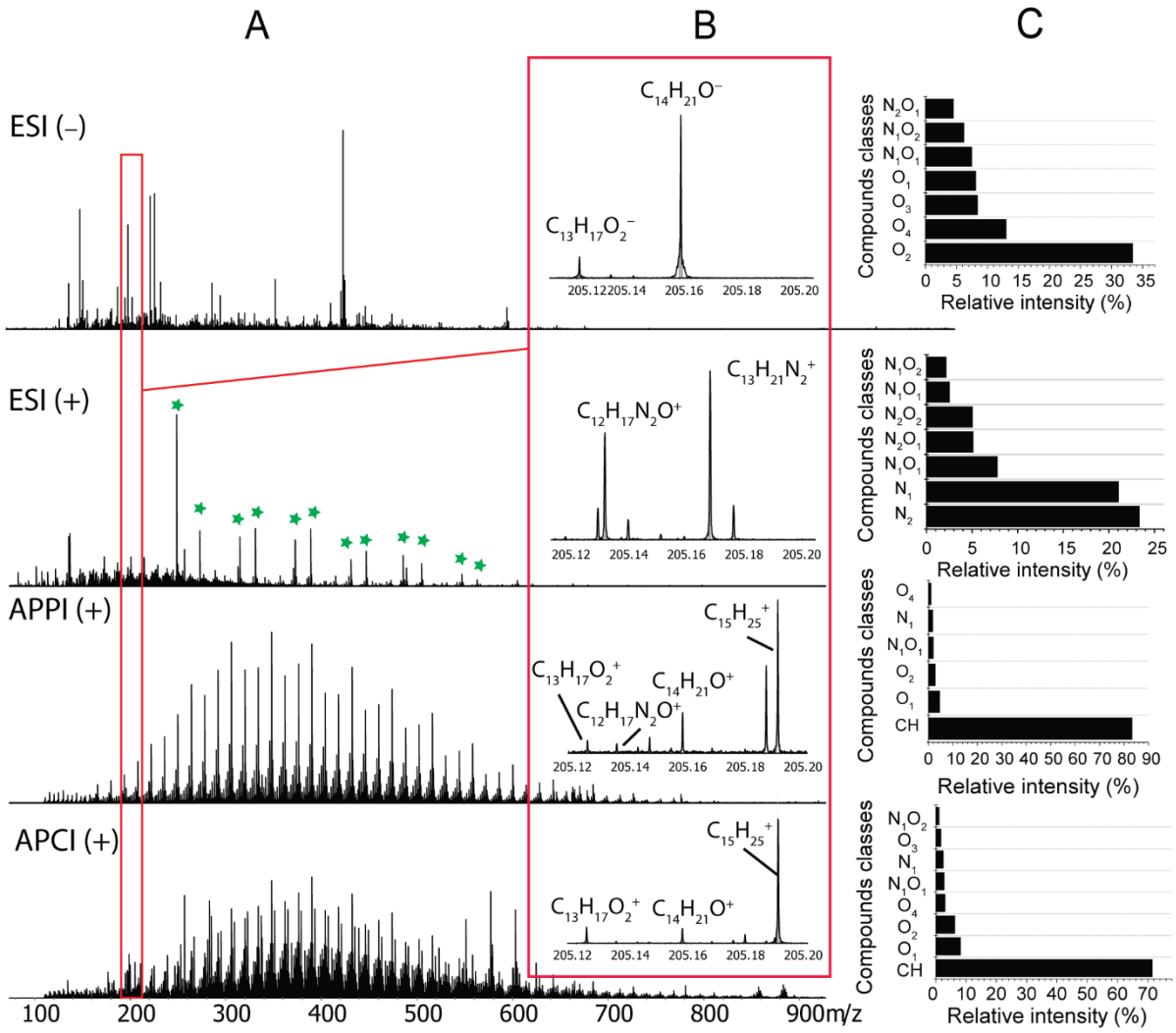


Figure 1. (A) Mass spectra with atmospheric pressure ionization sources in ESI (−), ESI (+), APPI (+), and APCI (+), (B) enlargement of the 205 nominal mass and (C) compounds classes relative intensity plots. Stars indicate PPG contaminants.

2.3.4.1. Hydrocarbon compounds

In APCI, mostly even-electron ($[M+H]^+$ and $[M-H]^+$) ions were detected with a few low-intensity radical cations ($M^{+\bullet}$), whereas in APPI, mostly odd-electron ions were detected. In APPI, more than 88 % of the total ion count are odd-electron ions against less than 12 % for even-electron ions. On the contrary, in APCI more than 63 % of all ions are even-electron ions against less than 37 % for odd-electron ion. This observation is due to ionization mechanisms where one provides electron transfer mostly on aromatic species (APPI) and the other provides hydride abstraction thanks to heptane dopant (APCI).

Figure 2 represents the double bond equivalent (DBE) versus carbon number plots of the hydrocarbon family of both odd- and even-electron ion configurations for both ionization sources. The separation of both configurations allows for the observation of different hydrocarbon families. Indeed, if both configurations were represented in the same plot and as the percentages of both contributions are different, the major will be highlighted whereas the minor will be hidden. It can be observed that mostly low-DBE species were detected, which is consistent with the fact that plastic pyrolysis oils are primarily composed of aliphatic species coming from PP and PE. Odd-electron species showed the predominance of the DBE 2 species, which could be assigned to diolefin structures or two naphtenic cycles. Even-electron ions in APCI (+) exhibited the presence of paraffins (DBE 0), and in APPI (+), the presence of DBE 3 species could be assigned to triolefins, cyclopentadiene, or three naphtenic cycles that were not yet reported. Furthermore, a second distribution was observed for aromatic compounds (DBE 4-20) near the HAP line[49] and can be seen in APPI (+) for odd-electron ions and for even-electron ions in APCI (+). The presence of these aromatic species could correspond to the pyrolysis products of aromatic compound-containing plastics, such as PET or PS, present in less quantities in the mixture and which were already reported in the literature.[16, 39] Moreover, the elimination of small molecules in place in the pyrolysis process could induce the formation of unsaturation and ultimately of aromatic compounds. This case was particularly observed with the pyrolysis of PVC.[18] Overall, it can be seen that APCI yielded a larger coverage of the hydrocarbon class molecules in terms of mass range. APCI affords the detection of alkanes with the formation of $[M-H]^+$ through a hydride transfer gas phase mechanism.[48, 50]

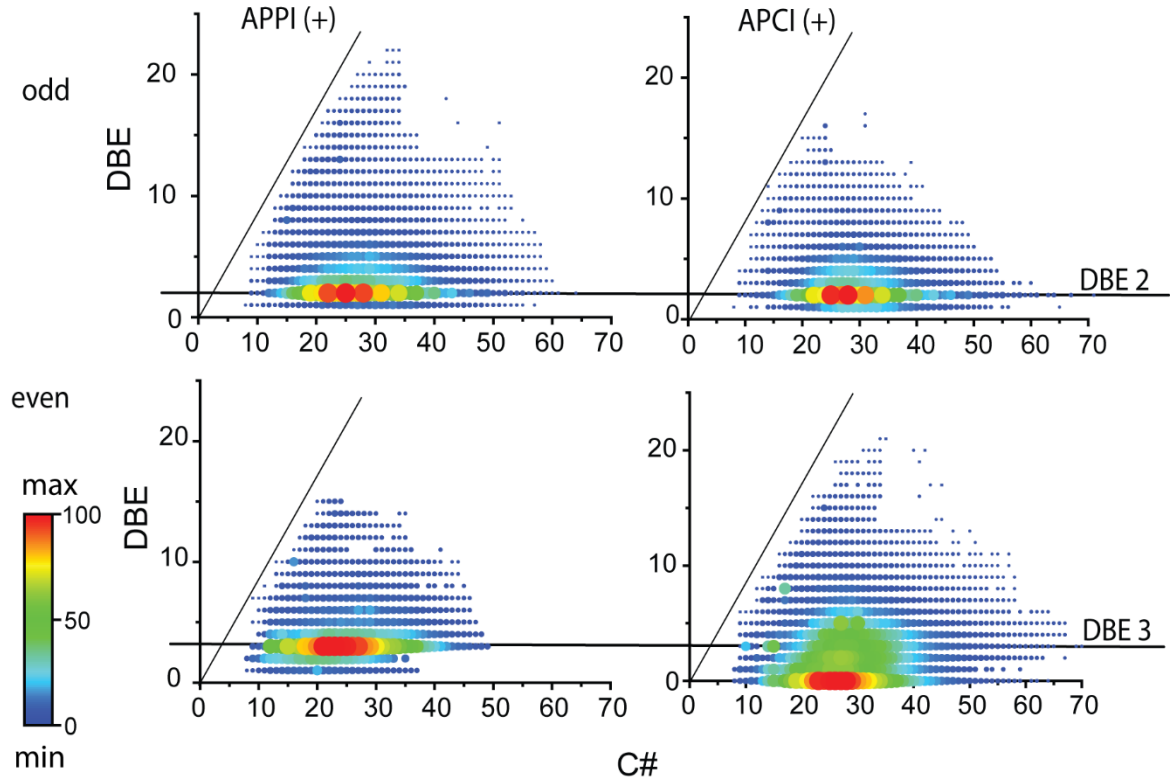


Figure 2. DBE vs #C plots of hydrocarbon class for APPI (+) and APCI (+) experiments for odd-electron and even-electron ion configurations.

2.3.4.2. Basic nitrogen-containing compounds

As stated in the introduction, the selective ionization of basic nitrogen-containing species such as pyridine was obtained using ESI (+). Figure 1A presents the obtained ESI (+) mass spectrum of pyrolysis oil. In the *m/z* 250-600 mass range, the presence of a polymer distribution, indicated by stars, corresponds to polypropylene glycol (PPG) ions that resulted from a contaminant present in the sample bottle. To prove the origin of the contaminant, several experiments were done. The contaminant was absent from the toluene/methanol blank in a glass vial but present in the pyrolysis oil vial blank with same solvents (Figure S2). Ions of this distribution were therefore not taken into account in the attribution. Also, the large presence of N_1 and N_2 class compounds with an abundance of more than 20 % of the total detected ions number for each was detected, corresponding to 405 and 444 molecular formulas assigned, respectively, as illustrated in Figure 1C. By comparison, the N_2 class was present in low abundance in the crude oil and N_1 was the main class observed.[51] In the same manner, the presence of nitrogen-containing species was problematic for refining processes considering these species as catalyst poisons.

Therefore, these types of compounds could be derived from different polymers constituting plastics. To our knowledge, individual plastics constituting the mix do not contain nitrogen atoms. However, multifilm polyolefin is often used for packaging and contains nylon in the layer. During pyrolysis, nylon could form a wide variety of nitrogen containing species.[52] This species could also be derived from several additives present in plastic materials such as hindered amine light stabilizers (HALS) that are chemical compounds containing nitrogen atoms used as stabilizers in plastics.[53, 54] Finally, nitrogen-containing species could be derived from colorants used for the plastic formatting where the majority is composed with nitrogen such as azoic pigments, phtalocyanine pigments or several condensed heterocycles.[55, 56] The presence of the N_3 class in low abundance was also observed.

The DBE vs carbon number maps for the N_1, N_2, and N_3 families are given in Figure 3A. The distribution included between 5 and 35 carbon atoms, and DBE between 3 and 20 were observed. A larger distribution was observed in the case of the N_1 family, between DBE 4 and 8. The series starting at DBE 4 is consistent with molecules presenting a pyridine group. The molecules at DBE 7 and DBE 8 could correspond to species with two aromatic rings such as quinoline. For a higher DBE, acridine structures could be proposed. For the N_2 family, a major ion series with a DBE value of 7 may correspond to molecules bearing a diaromatic structure such as naphthyridine or quinoxaline. For the N_3 family, which is not characterized in petroleum fractions, a major species at DBE 9 was observed and could be corresponding to a structure with a three-aromatic structure. Nitrogen atoms could be present in the same cycle or in different cycles. These results are consistent with previous work made by Toraman *et al*. that observed same type of structures by two-dimensional GC on a plastic waste pyrolysis oil.[28]

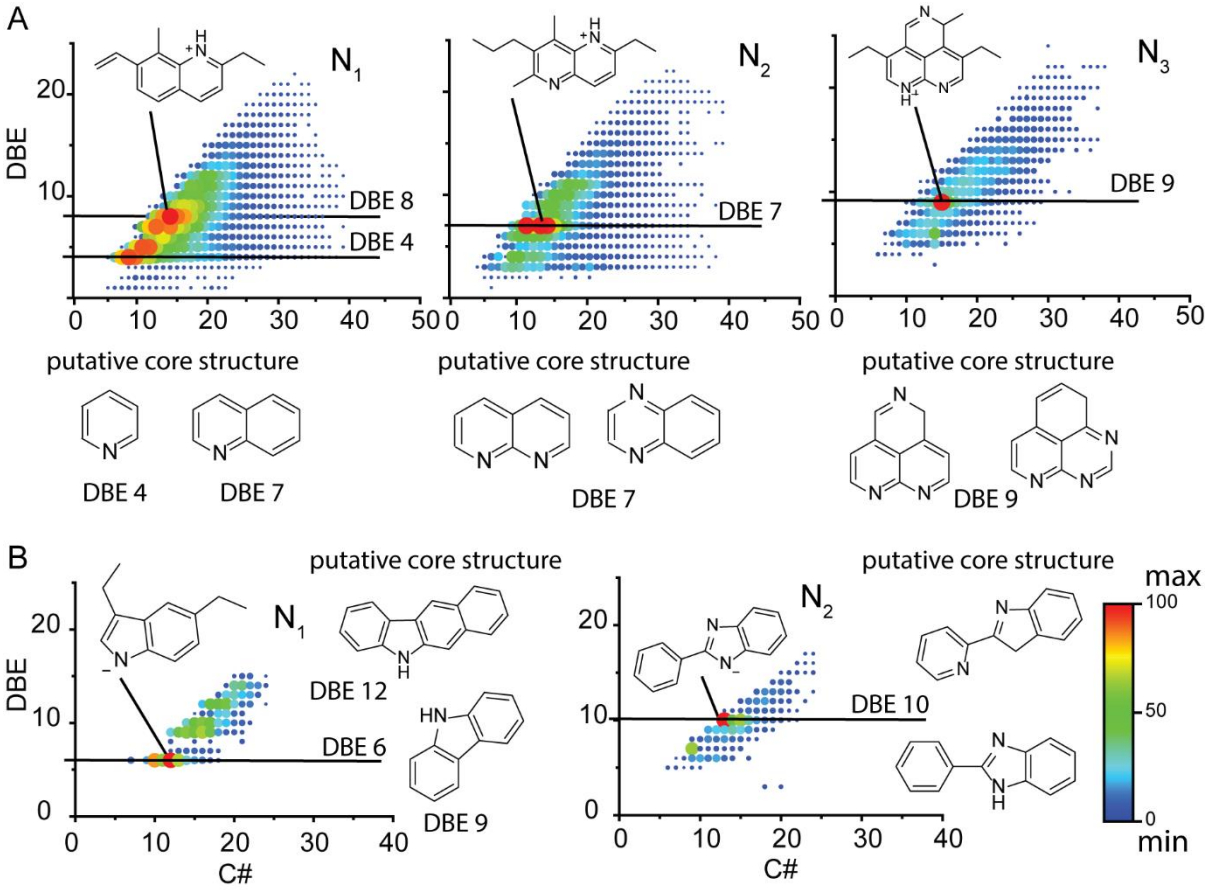


Figure 3. DBE versus carbon number plots for (A) N_1 class (left), N_2 class (center) and N_3 class (right) observed in ESI (+) and (B) N_1 class (left) and N_2 class (right) observed in ESI (−) with putative core structure.

2.3.4.3. Neutral nitrogen-containing compounds

N_1 and N_2 compounds were also observed in ESI (−). They represented 1 %, and 2 %, respectively in regards to all species observed with this ionization mode. N_3 class was not observed. The detected ions may correspond to neutral nitrogen-containing compounds such as indoles or carbazoles presenting an acidic character. These classes were also characterized in crude oil with reversed abundances of 60 % and 5 % for the N_1 and N_2 classes.[57] The DBE versus carbon number maps are narrower for these two classes and are given in Figure 3B. By comparison with nitrogen species observed in ESI (+), the distribution was thinner and more aromatic. Carbon numbers were included between 5 and 25 and DBE between 5 and 18. For the N_1 class, two distributions could be observed. The most intense distribution at DBE 6 is consistent with species presenting an indole moiety.

The second distribution was present at a higher DBE (9-14), which could correspond to carbazole (DBE 9) and benzocarbazole (DBE 12) species as observed in a vacuum gas oil (VGO) or fossil fuels.[41, 58] In particular, carbazole molecules could be derived from a purple pigment that is an organic compound member of the dioxazine family of heterocyclic compounds.[59] For the N_2 class, the main compounds were present at DBE 10. It may correspond to an aromatic structure with several fused rings, involving one or two indole moieties to allow for efficient ionization in ESI (−). Ware *et al* have observed the same type of structure for hydrocarbons species in municipal waste pyrolysis oils.[40] In addition to that, it is interesting to note that these putative structures are consistent with the similar molecule classes typically detected in petroleum fractions.[60-62] This observation was interesting because the elimination of these types of species is already known and will be performed in the same manner.

2.3.4.4. Oxygen-containing compounds

The O_x class molecules were revealed mainly in ESI (−), APPI (+), and APCI (+). Oxygenated compounds observed in ESI (+) were coming from the PPG contaminant and were not considered. The main oxygenated classes observed are between O_1 and O_4 similarly to petroleum fractions in which O_1 and O_2 were found in crude oil and O_3 and O_4 were only in resins and asphaltenes.[57] Species with more than four oxygen atoms were observed, but their abundances were lower than 1 % and are also not presented. Figure 4 represents a DBE versus carbon number plot for each oxygenated class. APPI (+) and APCI (+) present a bimodal distribution of aliphatic and aromatic species; this was particularly observed for O_1 and O_2 classes, which are the most abundant oxygenated classes in crude oil (relative abundances of 8.78 % and 6.51 % in APCI (+) and 4.77 % and 2.68 % in APPI (+) for O_1 and O_2 class respectively). Aromatic distribution could be a result of the presence of PS and PET in the starting mixture that was an aromatic polymer. They also could come from other polymers that provide aromatics species during pyrolysis. Moreover, several additives and colorants are present in plastics and most of them contain oxygen atoms.[55, 59] For example, naphthol sulfonic type pigment is used for its high polarity, medium molecular weight, and thermal and heat stability. The contribution of even ions and odd ions as discussed in hydrocarbons speciation were also considered, and DBE versus carbon number plots are reported in Figure S3. Only even ions were detected for these compounds in APCI (+). In APPI (+) aliphatic species were detected mainly as even-electron ions, while for more aromatic compounds, both even- and odd-electrons ions were detected. Figure 4 represents the combination of each even- and odd-electrons. For each oxygenated classes, APCI (+) offered a wider range of carbon numbers up to 60 compared to APPI (+) that yielded species with a maximum of 50 carbon atoms.

For O_1 and O_2 classes, APCI (+) presents aliphatic species at a DBE value of 0 that are not present in APPI (+). Overall, it can be seen that APCI yielded a largest coverage of the aliphatic oxygenated compounds in terms of mass range, compared to APPI that yielded a larger coverage of the aromatic oxygenated species. In contrast, species in ESI (−) present mostly aromatic species. ESI (−) exhibited polar species identified as deprotonated molecules $[M-H]^-$ with a range of carbon number from 5 to 25 and a DBE from 1 to 13. The major classes are O_2 and O_4, which are different from the results obtained in APPI and APCI, resulting in the selective ionization of ESI (−) for acidic oxygen containing compounds.

For the O_1 class, the main species were present at DBE 4 and above and could be thus attributed to phenolic species that present an acidic character and are efficiently ionized in the negative ESI mode. This species could be derived from paper label stuck on the plastic packaging. They could also come from aromatic and oxygenated plastics such as PET.[10, 63] O_1 species characterized in APPI (+) and APCI (+) with a lower DBE may correspond to alcohol with a cyclic core or an aliphatic hydrocarbon chain. It is interesting to note the presence of these types of compounds considering the pyrolysis processes at a high temperature that cause the water elimination and aromatics formation. Their presence could be in very few percentages, and the selectivity of ionization sources for these types of compounds allow us to highlight them. More intense species in the O_2 class have a low DBE value. Species at DBE 1 obtained in ESI (−) could be attributed to a carboxylic acid function such as fatty acids. The O_2 species at a higher DBE may correspond to carboxylic acid with a cyclic or aromatic core that was identified in the pyrolysis of PET shown by Dhahak *et al*. in ESI (−).[19] Dialcohol function is determined for O_2 species highlighted by APPI (+) and APCI (+). O_3 species have a DBE included between 1 and 13 and could be attributed to species containing carboxylic acid and alcohol functions, with the first function allowing for ionization in ESI (−) and the second in APPI (+) and APCI (+). An aliphatic, cyclic, or aromatic core could be proposed according to plot obtained with each source. In particular, the main abundance distribution at DBE 5 could be attributed to hydroxybenzoic acid. In APPI (+), the main abundance distribution is present at DBE 2 and could be attributed to hydroxycyclohexane carboxylic acid. Several propositions of functionality could be proposed for the O_4 class. Carboxylic acid function in addition to alcohols functions could explain the species at DBE 1 observed in ESI (−) in the same way as that in the O_3 class. For APPI (+) and APCI (+), the main species are present at DBE 2 and 3 and could be attributed to alcohol functions with cyclic core. The aromatic contribution was lower compared to those O_1 and O_2 species. However, these species could be derived from PET degradation as previously shown for other oxygenated classes.

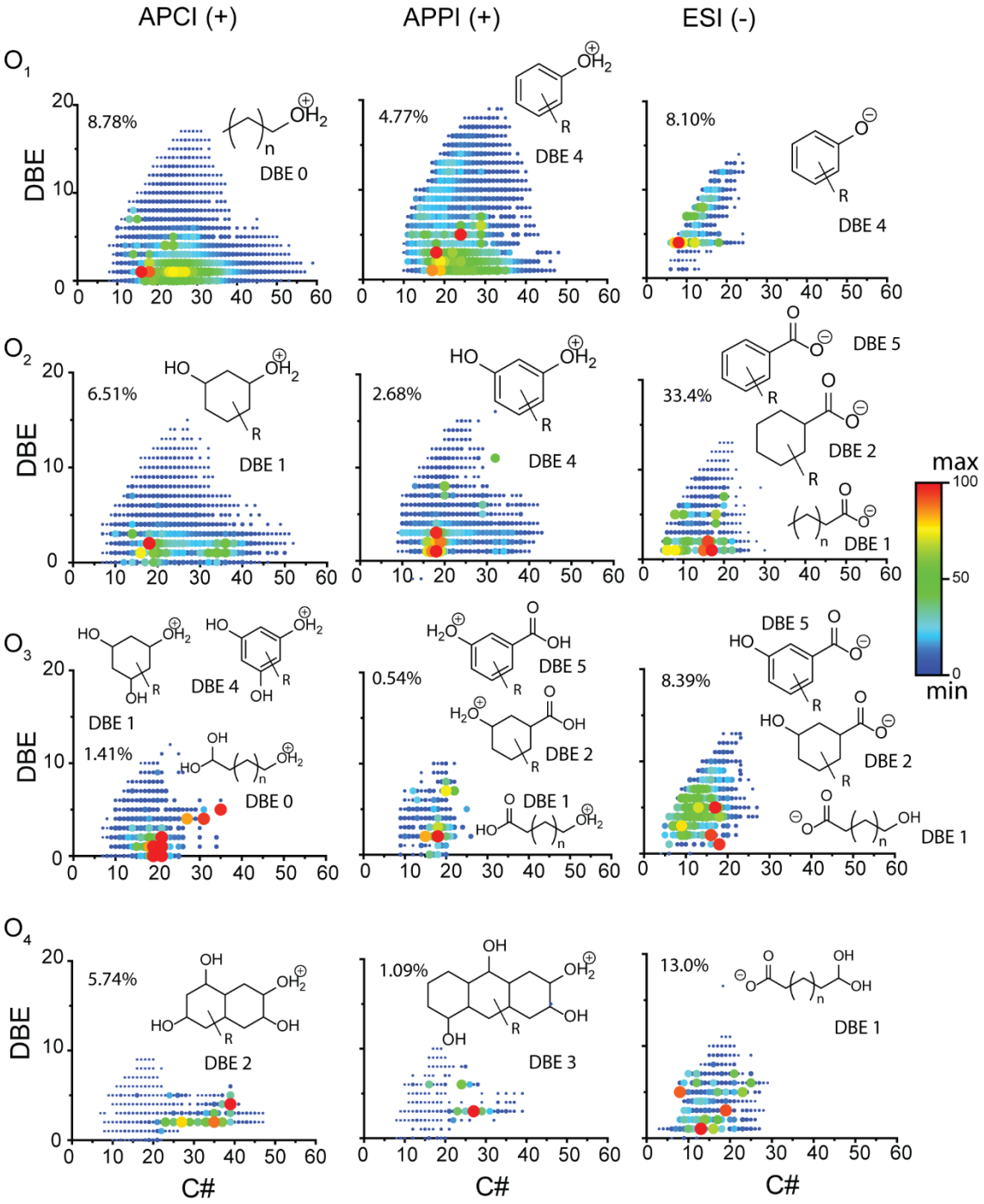


Figure 4. DBE versus carbon number plots for O_1-O_4 classes in APCI (+), APPI (+), and ESI (−) with the relative abundance of each class.

2.3.4.5. N_xO_y containing compounds

Nitrogen- and oxygen-containing species were previously considered separately. However, N_xO_y classes were also detected in ESI (+) in the form of N_1O_1, N_2O_1, N_1O_2, and N_2O_2 as in petroleum fractions.[41, 64] They could be derived from different pigments that contain nitrogen and oxygen atoms such as quinacridones, isoindolinones or indole-ketones. DBE versus carbon number maps of corresponding classes are given in Figure 5. The first observation is that DBE versus carbon number plots were very similar to those of N_2 and N_1 classes (Figure 3). Specifically, the major ions of the N_2O_1 class are presented at DBE 7, identical to the major species of the N_2 classes. An oxygen atom would be outside the aromatic core in the form of alcohol function because no DBE value modification was noticed, as highlighted by Ware *et al*.[40] An ether function could also be envisaged, as characterized in a polar petroleum fraction. For the N_1O_1, same observations were made regarding the N_1 DBE map with DBE values include between 4 and 10. By comparison with species with one oxygen, a shift toward one DBE value was observed for species presenting two oxygen atoms. DBE is included between 5 and 11 for N_1O_2, classes and the main compound is present at DBE 8 for N_2O_2 classes. Moreover, the same DBE versus carbon number plot is observed in ESI (−) for N_xO_2 classes (Figure S4). Thus, this increase of DBE is due to the presence of a carboxylic acid group that presents an acidic character and is efficiently ionized in the negative ESI mode.

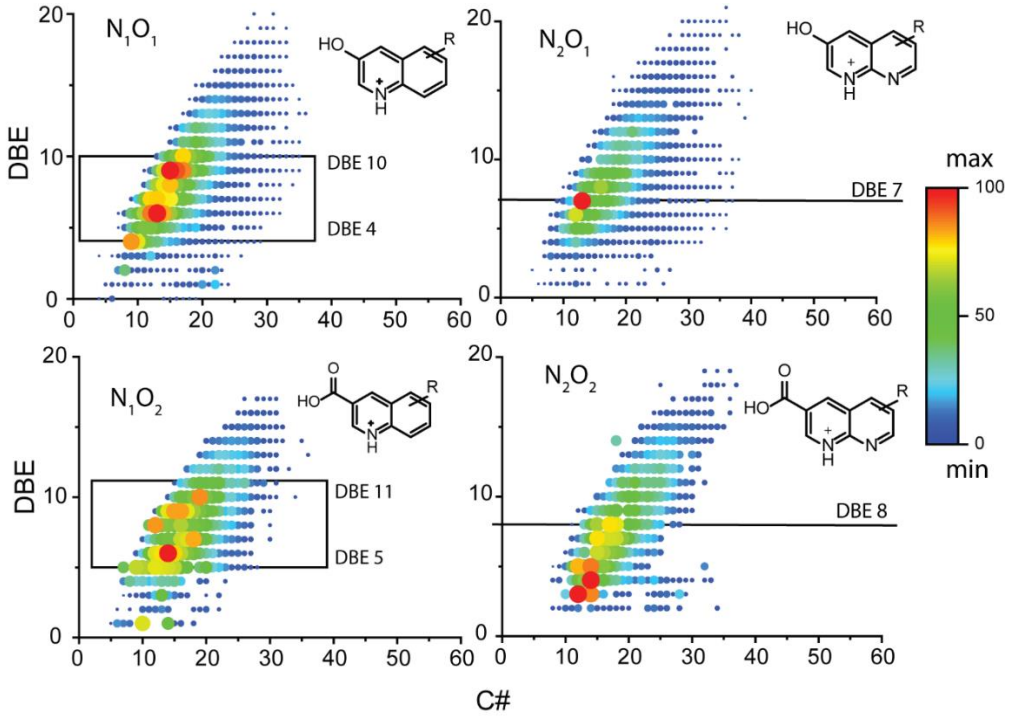


Figure 5. DBE versus carbon number plots of NO species in ESI (+).

2.3.5. Conclusion

Atmospheric pressure ionization, APPI (+), APCI (+), and ESI (+/−) coupled to FTICR was used to characterize mixed plastic pyrolysis oil from real municipal wastes. We have shown the presence of hydrocarbon species by APPI (+) and APCI (+), and the contribution of protonation/deprotonation and radical mechanism for the visualization of different hydrocarbons classes such as saturates, olefins, diolefins, and triolefins. APCI (+) was particularly interesting for its ability to ionize a large polarity range including alkanes. ESI (+) and ESI (−) highlighted basic and neutral nitrogen-containing species respectively with two major classes of N_1 and N_2. They were characterized as mono and diaromatic structures. These results suggested the presence of pyridine/quinoline types species in positive mode with a high number of molecules containing two nitrogen atoms compared to petroleum fractions. The negative electrospray mode highlighted the presence of indole and carbazole moieties containing molecules. Oxygenated species O_1-O_4 classes were better revealed in APPI (+) and APCI (+) with a bimodal distribution for aliphatic and aromatic species resulting of the composition of aromatic species in the starting mixture of plastics. ESI (−) showed a main aromatic distribution near the PAH line. In the same way, the functionality of oxygenated species could be attributed to alcohol and carboxylic acid. N_xO_y-containing compounds were also highlighted by ESI (+/−). The functionality of oxygenated compounds in N_1O_1 and N_2O_1 was characterized as alcohols. For N_1O_2 and N_2O_2, a shift of 1 DBE unit allowed to attribute the functionality of oxygenated species as carboxylic acid. The molecular based information on heteroatom-containing compounds in mixed plastic pyrolysis oil given in this study will enable to adapt the recycling/refining process of plastics.

2.3.6. Acknowledgements

This work was supported, at COBRA Laboratory, by the European Regional Development Fund (ERDF) N° HN0001343, the European Union's Horizon 2020 Research Infrastructures program (Grant Agreement 731077), the Région Normandie, and the Laboratoire d'Excellence (LabEx) SynOrg (ANR-11-LABX-0029). Access to a CNRS FTICR research infrastructure (FR3624) is gratefully acknowledged.

2.3.7. Supplementary information

Ionization and transmission parameters:

For APCI (+), solution was infused into mass spectrometer using a flow rate of 400 µL h^{-1}. The accumulation time was set to 0.2 s. Ionization parameters were as follows: capillary voltage 4000V; end-plate offset -500V; corona discharge 4000nA; source temperature 300°C; nebulizing gas (N_2) pressure 3 bars; desolvation gas (N_2) flow 2.0 L min^{-1}; drying gas temperature 220°C; quadrupole lower cutoff *m/z* 150 and TOF 0.7 ms.

For APPI (+), solution was infused into mass spectrometer using a flow rate of 300 µL h^{-1}. The accumulation time was set to 0.1 s. Ionization parameters were as follows: capillary voltage 900V; end-plate offset -500V; source temperature 300°C; nebulizing gas (N_2) pressure 1 bar; desolvation gas (N_2) flow 3.0 L min^{-1}; drying gas temperature 250°C; quadrupole lower cutoff *m/z* 150 and TOF 0.7 ms.

For ESI (−), solution was infused into mass spectrometer using a flow rate of 120 µL h^{-1}. The accumulation time was set to 0.15 s. The ESI conditions were set as follows: capillary voltage 3900V; source temperature 370°C; desolvation gas flow 4 L min^{-1}; nebulizer pressure 2 bar; quadrupole lower cutoff 100 and TOF 0.7 ms.

Solution was infused using a flow rate of 120 µL h^{-1} for ESI (+). General ESI (+) conditions were as follows: capillary voltage 4500 V; end plate offset -500 V; desolvatation gas (N_2) flow 3 L min^{-1}; nebulizer gas (N_2) pressure 0.8 bar; drying gas temperature 200°C and quadrupole lower cutoff 100 and TOF 0.7 ms.

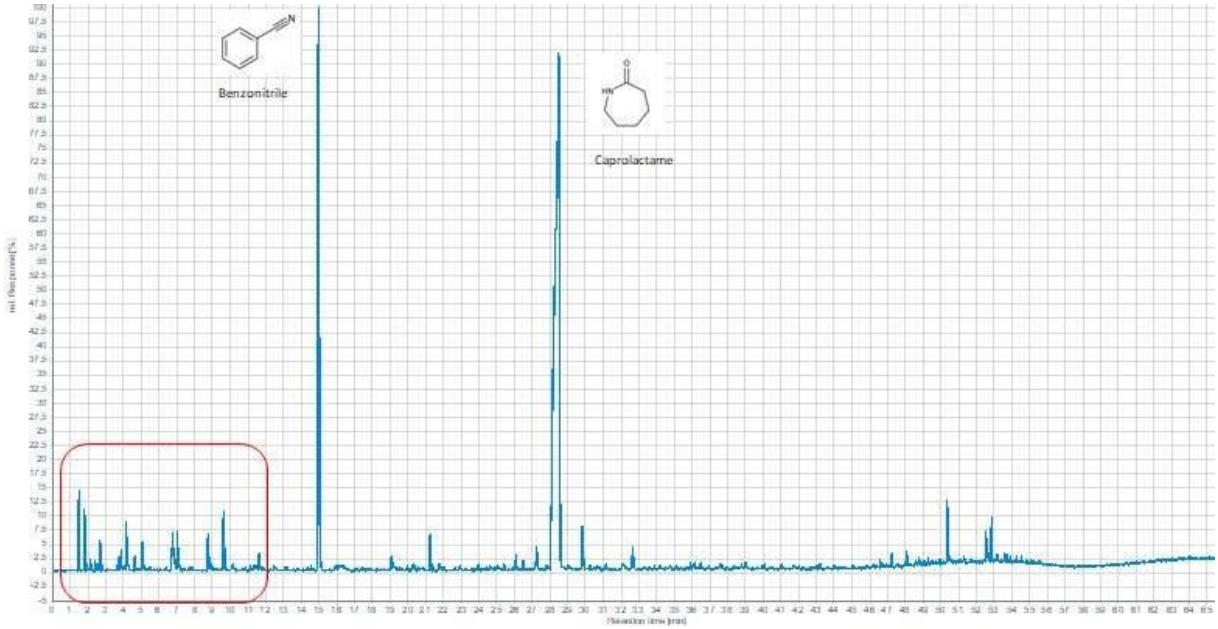


Figure S1. GC-NCD chromatogram of plastic pyrolysis oil.

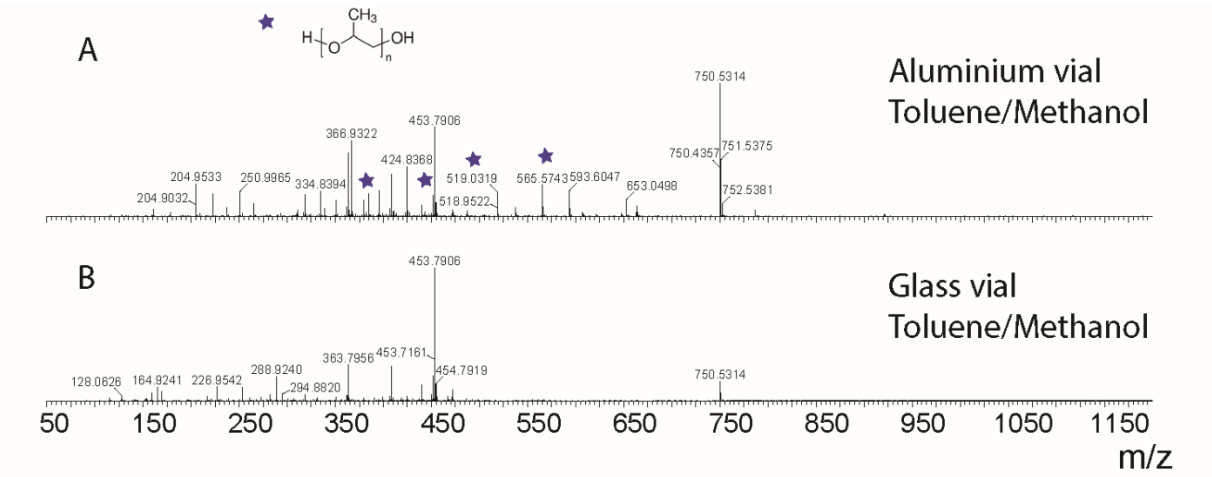


Figure S2. Spectrum obtained for blank (toluene/methanol) depending of vial in ESI (+).

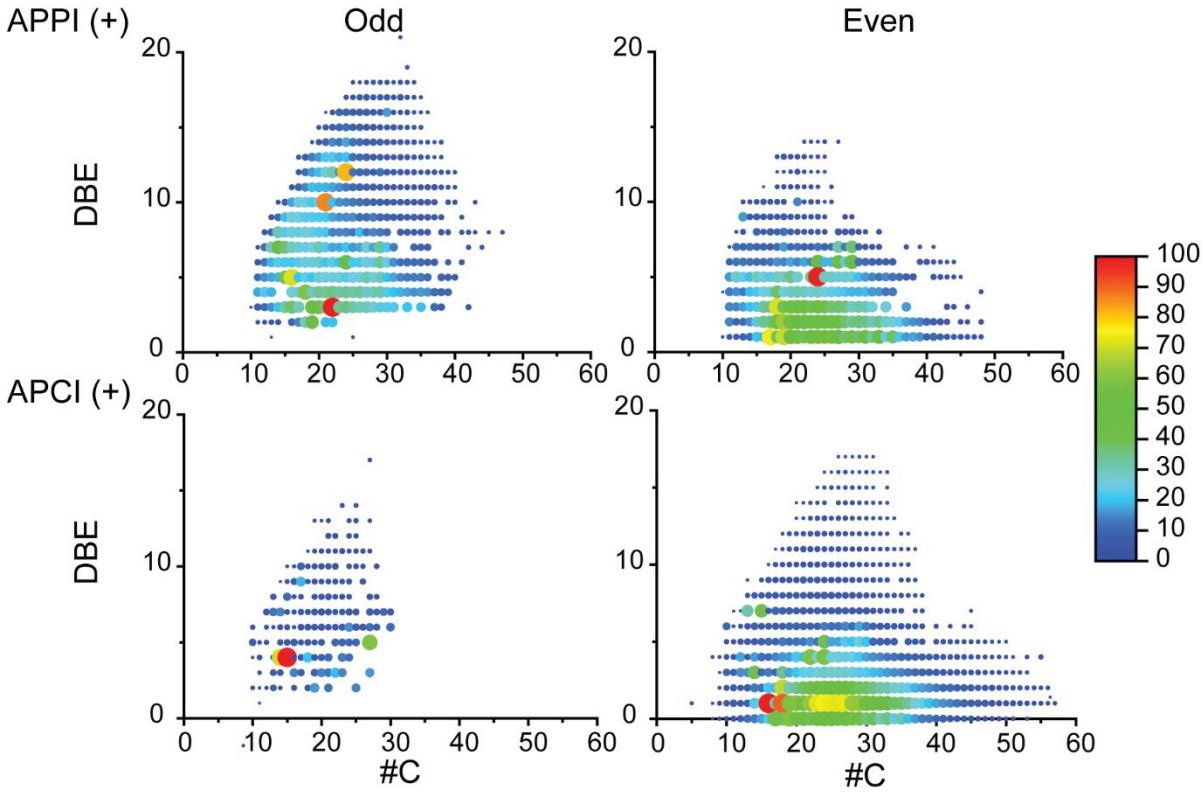


Figure S3. DBE vs #C plots for O_1 class with contribution of protonation, deprotonation (even electrons) and radical (odd electrons) mechanism in APPI (+) and APCI (+).

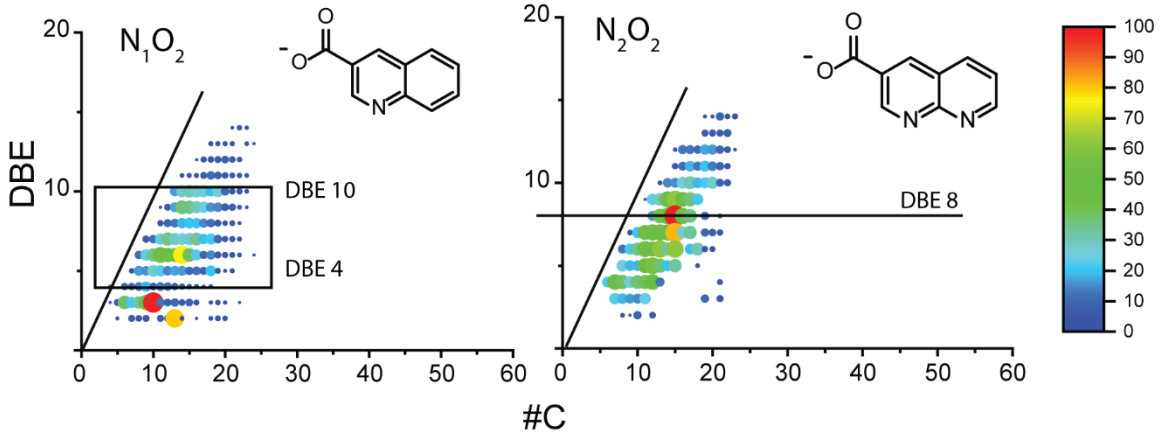


Figure S4. DBE versus carbon number plots of N_xO_2 classes in ESI (−).

1.3.8. References

1. Palos, R.; Gutiérrez, A.; Vela, F. J.; Olazar, M.; Arandes, J. M.; Bilbao, J., Waste Refinery: The Valorization of Waste Plastics and End-of-Life Tires in Refinery Units. A Review. *Energy & Fuels* **2021,** *35* (5), 3529-3557.
2. Solis, M.; Silveira, S., Technologies for chemical recycling of household plastics - A technical review and TRL assessment. *Waste Manag* **2020,** *105*, 128-138.
3. Ilyas, M.; Ahmad, W.; Khan, H.; Yousaf, S.; Khan, K.; Nazir, S., Plastic waste as a significant threat to environment - a systematic literature review. *Rev Environ Health* **2018,** *33* (4), 383-406.
4. Antelava, A.; Jablonska, N.; Constantinou, A.; Manos, G.; Salaudeen, S. A.; Dutta, A.; Al-Salem, S. M., Energy Potential of Plastic Waste Valorization: A Short Comparative Assessment of Pyrolysis versus Gasification. *Energy & Fuels* **2021,** *35* (5), 3558-3571.
5. Qureshi, M. S.; Oasmaa, A.; Pihkola, H.; Deviatkin, I.; Tenhunen, A.; Mannila, J.; Minkkinen, H.; Pohjakallio, M.; Laine-Ylijoki, J., Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2020,** *152*.
6. Jeswani, H.; Kruger, C.; Russ, M.; Horlacher, M.; Antony, F.; Hann, S.; Azapagic, A., Life cycle environmental impacts of chemical recycling via pyrolysis of mixed plastic waste in comparison with mechanical recycling and energy recovery. *Sci Total Environ* **2021,** *769*, 144483.
7. Sharuddin, S. D. A.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K., Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018,** *334*.
8. Anuar Sharuddin, S. D.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K., A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* **2016,** *115*, 308-326.
9. Al-Salem, S. M.; Antelava, A.; Constantinou, A.; Manos, G.; Dutta, A., A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J Environ Manage* **2017,** *197*, 177-198.
10. Artetxe, M.; Lopez, G.; Amutio, M.; Elordi, G.; Olazar, M.; Bilbao, J., Operating Conditions for the Pyrolysis of Poly-(ethylene terephthalate) in a Conical Spouted-Bed Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010,** *49* (5), 2064-2069.
11. Singh, R. K.; Ruj, B.; Sadhukhan, A. K.; Gupta, P., Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute* **2019,** *92* (6), 1647-1657.
12. Wong, S. L.; Ngadi, N.; Abdullah, T. A. T.; Inuwa, I. M., Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015,** *50*, 1167-1180.
13. Oladunni, A. A.; Odejobi, O. J.; Sanda, O.; Sonibare, J. A., Optimization of combined mixture and process variables for the pyrolysis oil yield from co-pyrolysis of polymeric wastes. *Environmental Quality Management* **2021**.
14. Mangesh, V. L.; Padmanabhan, S.; Ganesan, S.; PrabhudevRahul, D.; Kumar Reddy, T. D., Prospects of pyrolysis oil from plastic waste as fuel for diesel engines: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2017,** *197*.
15. Williams, P. T.; Slaney, E., Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling* **2007,** *51* (4), 754-769.
16. Çit, İ.; Sınağ, A.; Yumak, T.; Uçar, S.; Mısırlıoğlu, Z.; Canel, M., Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polymer Bulletin* **2009,** *64* (8), 817-834.
17. Kumar, S.; Singh, R. K., Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2011,** *28* (4), 659-667.
18. Wu, J.; Chen, T.; Luo, X.; Han, D.; Wang, Z.; Wu, J., TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS. *Waste Manag* **2014,** *34* (3), 676-82.
19. Dhahak, A.; Carre, V.; Aubriet, F.; Mauviel, G.; Burkle-Vitzthum, V., Analysis of Products Obtained from Slow Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Fourier Transform Ion Cyclotron

Resonance Mass Spectrometry Coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020,** *59* (4), 1495-1504.
20. Dhahak, A.; Grimmer, C.; Neumann, A.; Ruger, C.; Sklorz, M.; Streibel, T.; Zimmermann, R.; Mauviel, G.; Burkle-Vitzthum, V., Real time monitoring of slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) by different mass spectrometric techniques. *Waste Manag* **2020,** *106*, 226-239.
21. Dunkle, M. N.; Pijcke, P.; Winniford, W. L.; Ruitenbeek, M.; Bellos, G., Method development and evaluation of pyrolysis oils from mixed waste plastic by GC-VUV. *J Chromatogr A* **2021,** *1637*, 461837.
22. Zhou, H.; Wu, C.; Onwudili, J. A.; Meng, A.; Zhang, Y.; Williams, P. T., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions. *Waste Manag* **2015,** *36*, 136-46.
23. Miandad, R.; Barakat, M. A.; Aburiazaiza, A. S.; Rehan, M.; Ismail, I. M. I.; Nizami, A. S., Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2017,** *119*, 239-252.
24. Siddiqui, M. N.; Redhwi, H. H., Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology* **2009,** *90* (4), 545-552.
25. Williams, P. T.; Williams, E. A., Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy & Fuels* **1999,** *13* (1), 188-196.
26. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Angyal, A., Pyrolysis of Polyvinyl Chloride (PVC)-Containing Mixed Plastic Wastes for Recovery of Hydrocarbons. *Energy & Fuels* **2009,** *23* (5), 2743-2749.
27. Areeprasert, C.; Asingsamanunt, J.; Srisawat, S.; Kaharn, J.; Inseemeesak, B.; Phasee, P.; Khaobang, C.; Siwakosit, W.; Chiemchaisri, C., Municipal Plastic Waste Composition Study at Transfer Station of Bangkok and Possibility of its Energy Recovery by Pyrolysis. *Energy Procedia* **2017,** *107*, 222-226.
28. Toraman, H. E.; Dijkmans, T.; Djokic, M. R.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B., Detailed compositional characterization of plastic waste pyrolysis oil by comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to multiple detectors. *J Chromatogr A* **2014,** *1359*, 237-46.
29. Lopez, A.; de Marco, I.; Caballero, B. M.; Laresgoiti, M. F.; Adrados, A., Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Manag* **2010,** *30* (4), 620-7.
30. Amster, I. J., Fourier transform mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* **1996,** *31* (1325).
31. Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S., Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. *Mass Spectrom Rev* **1998,** *17* (1).
32. Marshall, A. G.; Guan, S., Advantages of High Magnetic Field for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996,** *10* (14).
33. Lacroix-Andrivet, O.; Hubert-Roux, M.; Mendes Siqueira, A. L.; Bai, Y.; Afonso, C., Comparison of Silica and Cellulose Stationary Phases to Analyze Bitumen by High-Performance Thin-Layer Chromatography Coupled to Laser Desorption Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2020,** *34* (8), 9296-9303.
34. Marshall, A. G.; Rodgers, R. P., Petroleomics: chemistry of the underworld. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2008,** *105* (47), 18090-5.
35. Le Maitre, J.; Hubert-Roux, M.; Paupy, B.; Marceau, S.; Ruger, C. P.; Afonso, C.; Giusti, P., Structural analysis of heavy oil fractions after hydrodenitrogenation by high-resolution tandem mass spectrometry and ion mobility spectrometry. *Faraday Discuss* **2019,** *218* (0), 417-430.
36. Brown, S. C.; Kruppa, G.; Dasseux, J. L., Metabolomics applications of FT-ICR mass spectrometry. *Mass Spectrom Rev* **2005,** *24* (2), 223-31.
37. Abdelnur, P. V.; Vaz, B. G.; Rocha, J. D.; de Almeida, M. B. B.; Teixeira, M. A. G.; Pereira, R. C. L., Characterization of Bio-oils from Different Pyrolysis Process Steps and Biomass Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2013,** *27* (11), 6646-6654.
38. Barrow, M. P., Petroleomics: study of the old and the new. *Biofuels* **2014,** *1* (5), 651-655.

39. Ware, R. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Advanced Chemical Characterization of Pyrolysis Oils from Landfill Waste, Recycled Plastics, and Forestry Residue. *Energy & Fuels* **2017,** *31* (8), 8210-8216.
40. Ware, R. L.; Rowland, S. M.; Lu, J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Compositional and Structural Analysis of Silica Gel Fractions from Municipal Waste Pyrolysis Oils. *Energy & Fuels* **2018,** *32* (7), 7752-7761.
41. Celis-Cornejo, C. M.; Pérez-Martínez, D. J.; Orrego-Ruiz, J. A.; Baldovino-Medrano, V. G., Identification of Refractory Weakly Basic Nitrogen Compounds in a Deeply Hydrotreated Vacuum Gas Oil and Assessment of the Effect of Some Representative Species over the Performance of a Ni–MoS2/Y-Zeolite–Alumina Catalyst in Phenanthrene Hydrocracking. *Energy & Fuels* **2018,** *32* (8), 8715-8726.
42. Dutriez, T.; Borras, J.; Courtiade, M.; Thiebaut, D.; Dulot, H.; Bertoncini, F.; Hennion, M. C., Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J Chromatogr A* **2011,** *1218* (21), 3190-9.
43. Prado, G. H. C.; Rao, Y.; de Klerk, A., Nitrogen Removal from Oil: A Review. *Energy & Fuels* **2016,** *31* (1), 14-36.
44. Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M., Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* **1989,** *246* (4926), 64-71.
45. Purcell, J. M.; Juyal, P.; Kim, D.-G.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G., Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2007,** *21* (5), 2869-2874.
46. Kim, Y. H.; Kim, S., Improved abundance sensitivity of molecular ions in positive-ion APCI MS analysis of petroleum in toluene. *J Am Soc Mass Spectrom* **2010,** *21* (3), 386-92.
47. Purcell, J. M.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Atmospheric pressure photoionization proton transfer for complex organic mixtures investigated by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* **2007,** *18* (9), 1682-9.
48. Tose, L. V.; Cardoso, F. M. R.; Fleming, F. P.; Vicente, M. A.; Silva, S. R. C.; Aquije, G. M. F. V.; Vaz, B. G.; Romão, W., Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent. *Fuel* **2015,** *153*, 346-354.
49. Cho, Y.; Kim, Y. H.; Kim, S., Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/resins/asphaltenes fractionated crude oil compounds observed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Anal Chem* **2011,** *83* (15), 6068-73.
50. Jin, C.; Viidanoja, J.; Li, M.; Zhang, Y.; Ikonen, E.; Root, A.; Romanczyk, M.; Manheim, J.; Dziekonski, E.; Kenttamaa, H. I., Comparison of Atmospheric Pressure Chemical Ionization and Field Ionization Mass Spectrometry for the Analysis of Large Saturated Hydrocarbons. *Anal Chem* **2016,** *88* (21), 10592-10598.
51. Shi, Q.; Zhao, S.; Xu, Z.; Chung, K. H.; Zhang, Y.; Xu, C., Distribution of Acids and Neutral Nitrogen Compounds in a Chinese Crude Oil and Its Fractions: Characterized by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2010,** *24* (7), 4005-4011.
52. Kim, S.; Lee, N.; Lee, J., Pyrolysis for Nylon 6 Monomer Recovery from Teabag Waste. *Polymers (Basel)* **2020,** *12* (11).
53. Gijsman, P.; Hennekens, J.; Tummers, D., The mechanism of action of hindered amine light stabilizers. *Polymer Degradation and Stability* **1993,** *39* (2), 225-233.
54. Schaller, C.; Rogez, D.; Braig, A., Hindered amine light stabilizers in pigmented coatings. *Journal of Coatings Technology and Research* **2008,** *6* (1), 81-88.
55. Hao, Z.; Iqbal, A., Some aspects of organic pigments. *Chemical Society Reviews* **1997,** *26* (3).
56. Kaul, B. L., Coloration of plastics using organic pigments. *Review of Progress in Coloration and Related Topics* **2008,** *23* (1), 19-35.

57. Shi, Q.; Hou, D.; Chung, K. H.; Xu, C.; Zhao, S.; Zhang, Y., Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude Oil and Its Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) and Non-basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2010,** *24* (4), 2545-2553.
58. Zhang, Y.; Chen, X.; Zhang, L.; Shi, Q.; Zhao, S.; Xu, C., Specification of the nitrogen functional group in a hydrotreated petroleum molecule using hydrogen/deuterium exchange electrospray ionization high-resolution mass spectrometry. *Analyst* **2020,** *145* (13), 4442-4451.
59. Christie, R. M., Pigments, dyes and fluorescent brightening agents for plastics: An overview. *Polymer International* **1994,** *34* (4), 351-361.
60. Zhang, Y.; Xu, C.; Shi, Q.; Zhao, S.; Chung, K. H.; Hou, D., Tracking Neutral Nitrogen Compounds in Subfractions of Crude Oil Obtained by Liquid Chromatography Separation Using Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2010,** *24* (12), 6321-6326.
61. Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G., Speciation of nitrogen containing aromatics by atmospheric pressure photoionization or electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* **2007,** *18* (7), 1265-73.
62. Cheng, X.; Zhao, T.; Fu, X.; Hu, Z., Identification of nitrogen compounds in RFCC diesel oil by mass spectrometry. *Fuel Processing Technology* **2004,** *85* (13), 1463-1472.
63. Dimitrov, N.; Kratofil Krehula, L.; Ptiček Siročić, A.; Hrnjak-Murgić, Z., Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability* **2013,** *98* (5), 972-979.
64. Kim, E.; Cho, E.; Ahmed, A.; Kim, Y. H.; Kim, S., Structural elucidation of nitrogen-containing compounds in polar fractions using double bond equivalence distributions and hydrogen–deuterium exchange mass spectra. *Fuel* **2017,** *194*, 503-510.

3. Développement d'une méthode de quantification par FTICR MS appliquée aux espèces azotées dans les huiles de pyrolyse de plastique

3.1. Introduction

Due à leur origine non contrôlée, les huiles de pyrolyse de plastique contiennent une partie significative d'espèces indésirables. Dans la première étude de ce chapitre, la spectrométrie de masse FTICR a été utilisée avec différentes sources d'ionisation pour identifier les familles moléculaires d'une huile de pyrolyse de plastique. Des espèces hydrocarbonées, oxygénées et azotées ont été répertoriées. Parmi ces espèces, les espèces azotées sont d'un intérêt particulier car elles sont connues pour être des poisons de catalyseurs [1]. Elles entrainent la production d'éléments de combustion indésirables tels que les oxydes d'azote, réduisant ainsi la réactivité du catalyseur de conversion et causant des problèmes dans le processus de raffinage.

L'élimination de ces espèces dans l'huile de pyrolyse de plastique est donc primordiale avant d'entrer dans les procédés de raffinage. Afin d'adapter les processus d'élimination de ces espèces, une caractérisation d'un point de vue structural et une quantification est indispensable. Classiquement, les quantifications sont réalisées *via* des couplages chromatographiques en phase gazeuse. Cependant, dans le cas de mélanges organiques complexes comme les huiles de pyrolyse de plastiques où la dispersion isomérique est trop importante et conduit à une concentration trop faible par molécule, la sensibilité des méthodes chromatographiques n'est pas suffisante. La spectrométrie de masse par analyse directe permet de pallier ce problème en supprimant la dispersion isomérique permettant d'améliorer significativement les limites de détection par formule moléculaire.

En pratique, la quantification par spectrométrie de masse FTICR n'est pas si simple et, comme la plupart des « détecteurs », le signal obtenu est proportionnel à la concentration des analytes mais aussi dépendant du facteur de réponse. L'utilisation d'un étalonnage avec des molécules étalon est donc requise. Différentes méthodes d'étalonnage sont répertoriées dans la littérature telles que l'étalonnage interne [2], l'étalonnage externe [3] et la méthode des ajouts dosés [4], dépendant de l'information désirée.

Dans cette optique, une méthode de spéciation et de quantification a été développée pour les espèces azotées basiques présentes dans les huiles de pyrolyse de plastique. Cette étude a fait l'objet d'une publication intitulée « Speciation and Semi-quantification of Nitrogen-Containing Species in Complex Mixtures: Application to Plastic Pyrolysis Oil » publiée dans le journal ACS Omega en 2022.

3.2. Résumé de la publication « Speciation and Semi-quantification of Nitrogen-Containing Species in Complex Mixtures: Application to Plastic Pyrolysis Oil »

Cet article présente une méthode de caractérisation structurale et de semiquantification des espèces azotées basiques observées dans les huiles de pyrolyse de plastique. La même huile de pyrolyse de plastique que celle présentée partie 1 de ce chapitre III a été utilisée pour le développement de cette méthode. Cette huile présente une teneur importante en azote, d'environ 1800 ppm dont 300 ppm ont été attribués au benzonitrile et au caprolactame par analyse GC-NCD. Deux étapes ont été utilisées : la caractérisation structurale des espèces azotées afin de sélectionner des étalons adaptés suivie de leur semiquantification. Cet article est donc séparé en deux parties distinctes.

Comme introduit, la caractérisation structurale des espèces azotées basiques a été nécessaire afin de sélectionner des étalons adaptés pour la semiquantification. Elle a été réalisée par spectrométrie de masse FTICR en utilisant la source d'ionisation ESI en mode positif. Cette dernière a permis l'ionisation sélective des espèces azotées basiques. Les classes N_1 et N_2 ont majoritairement été ionisées. Environ 900 formules moléculaires ont été attribuées pour ces deux classes. Ces dernières ont été présentées par des cartographies DBE *vs* nombre d'atomes de carbone dans une première figure. Des continuums d'espèces plutôt aromatiques ont été observés avec des nombres d'atomes de carbone allant de 4 à 40 et des valeurs de DBE allant de 1 à 23. Basé sur ces connaissances, trois ions intenses ont été sélectionnés pour la caractérisation structurale : $C_{10}H_{14}N^+$ (DBE = 4), $C_{14}H_{16}N^+$ (DBE = 8) and $C_{15}H_{21}N_2^+$ (DBE = 7). La spectrométrie de masse en tandem en utilisant l'isolation de masse à haute résolution (en cellule ICR) et la fragmentation par IRMPD a ensuite été utilisée. Chaque ion a été indépendamment sélectionné dans la cellule ICR permettant ainsi une sélection unique sans coisolation. La comparaison avec une sélection dans un quadripôle a été également réalisée. Différentes séries de fragmentation ont été observées pour chaque ion caractérisant une haute diversité isomérique. Concernant l'ion $C_{15}H_{21}N_2^+$, les séries ont été classées en deux catégories : les fragments présentant un atome d'azote et les fragments présentant deux atomes d'azote.

Ces derniers étaient les plus représentés suggérant la présence des atomes d'azote dans les noyaux structuraux. De plus, les distributions en atomes de carbone ont été réalisées pour chaque série de fragmentation. Le plus petit fragment observé contenait 7 ou 8 atomes de carbone respectivement pour les fragments contenant un atome d'azote ou deux atomes d'azote. Ces observations ont permis de conclure sur la structure plutôt aromatique des noyaux structuraux avec la présence des atomes d'azote à l'intérieur. Ainsi, des cores de type naphtyridine, quinoxaline, quinoléine, ou pyridine ont été proposés. La seconde figure de l'article résume l'ensemble de ces informations. Elle présente les spectres de masse obtenus avec les identifications des différentes séries de fragmentation, les distributions en nombre d'atomes de carbone et les structures des cores structuraux proposés.

La semiquantification a été basée sur la méthode des ajouts dosés qui est la méthode la plus adaptée aux mélanges organiques complexes possédant, généralement, un fort effet matrice. Suite aux résultats obtenus par fragmentation, deux molécules étalons ont été sélectionnées afin de quantifier respectivement les espèces de la classe N_1 et les espèces de la classe N_2 : la 2-butylquinoline et la 2-methylquinoxaline. Leurs structures sont présentées dans une troisième figure de l'article. Des solutions à 1 mg mL^{-1} ont été préparées. Des volumes connus allant de 0 à 130 µL de ces deux étalons ont été ajoutés à l'huile de pyrolyse de plastique. Chaque solution obtenue a ensuite été analysée par spectrométrie de masse FTICR en utilisant la source ESI en mode positif. Les intensités obtenues sur les spectres de masse pour chaque ajout ont été reportées en fonction de la concentration des étalons ajoutés sur un graphique qui a permis l'obtention d'une corrélation mathématique linéaire de la forme : $Intensity = a \times C_{mass} + b$ présentant des bons coefficients de détermination supérieurs à 0.97. Les spectres de masse ainsi que les graphiques représentant les corrélations sont présentés dans une quatrième figure de l'article. Les droites d'équation obtenues pour la 2-butylquinoline et la 2-methylquinoxaline ont ensuite été reportées respectivement pour les classes N_1 et N_2 grâce à une série de calculs détaillée dans l'article. 1464 ppm ont été retrouvés avec 853 ppm pour la classe N_2 et 611 ppm pour la classe N_1, ce qui est très proche de la valeur recherchée de 1500 ppm. De plus, une déviation standard de moins de 10 % a été obtenue sur les analyses en triplicats validant ainsi la répétabilité de la méthode.

3.3. Publication complète

Speciation and Semi-quantification of Nitrogen-Containing Species in Complex Mixtures: Application to Plastic Pyrolysis Oil

Charlotte Mase [abc], Julien F. Maillard [ac], Benoit Paupy [bc] , Marie Hubert-Roux [ac], Carlos Afonso [ac*] and Pierre Giusti [abc]

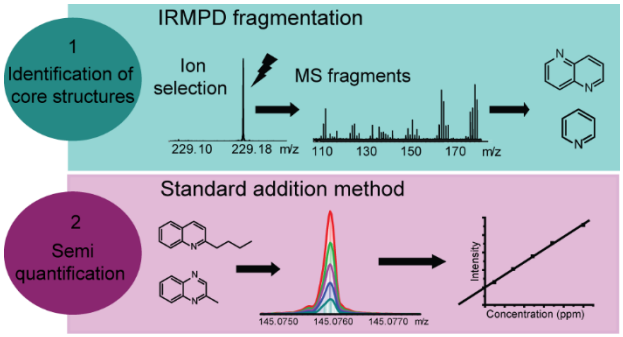
[a] Normandie Université, COBRA, UMR 6014 et FR 3038, Université de Rouen, INSA de Rouen, CNRS, IRCOF, Mont Saint Aignan Cedex, France

[b] TotalEnergies OneTech, TotalEnergies Research & Technology Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France

[c] International Joint Laboratory – iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

3.3.1. Abstract

Plastic pyrolysis oil is of particular interest for waste management in the current context of a circular economy. Due to their uncontrolled origin, these oils may contain significant amount of unwanted compounds such as nitrogen-containing species. These compounds are known to be catalyst poisons during refining processes. Therefore, the removal of these species is crucial, and their characterization from structural and quantification points of view is essential for this purpose. This study presents a method to specify and quantify nitrogen-containing classes in a plastic pyrolysis oil by direct infusion mass spectrometry. Two steps were used, namely structural characterization to select suitable standards and semiquantification. The structural speciation of nitrogen-containing compounds was first performed by electrospray ionization Fourier transform mass spectrometry, followed by tandem mass spectrometry using high-resolution mass isolation and infrared multiphoton dissociation fragmentation. A semiquantification is then performed by the standard addition method, which is very appropriate for such complex matrices. Aromatic cores such as quinoline and quinoxaline were evidenced for both N_1 and N_2, classes allowing 2-methylquinoxaline and 2-butylquinoline to be proposed as standards for the semiquantification of N_2- and N_1-containing compounds respectively. The amount of nitrogen detected from the sum of the individual species was consistent with the bulk analysis. The reported methodology can be applied to numerous other families of compounds in various other complex matrices.



3.3.2. Introduction

Over the past decade, the production of plastic has steadily increased due to its applications in many sectors. Since the start of their large-scale production in 1950, nearly 9 billion tons of plastics have been manufactured from petroleum. Of the high amount of plastic waste generated, only around 9 % is currently recycled.[1] As a consequence, if this production and waste management continue, around 12 million tons of plastic waste will end up in landfills or in the natural environment by 2050.[2] The current trend is therefore towards a circular economy, which represents a more sustainable alternative model to the linear economy.[3-5] Plastic depolymerization is a very promising strategy in this context.[6] Through such a process, the recovery of monomers, the basic chemical units of polymeric chains, transforms plastic from a waste product to a new precursor material. Thermal treatments are used to degrade these polymeric chains.[7-9] Pyrolysis is one of the different types of chemical degradation processes that occur at high temperatures in the absence of oxygen.[10, 11] It is mainly used in the valorization of organic materials[12] such as biomass[13-15], polymers[16-19] or plastics[20-22] and allows the production of solid (coal), liquid (oil), and gaseous (noncondensed gases) products. Each was previously characterized using different analytical methods such as gas chromatography (GC),[21, 23-26] infrared spectroscopy (IR),[27] nuclear magnetic resonance (NMR)[19] and mass spectrometry (MS).[12, 16, 25] Because pyrolysis oil is of particular interest for the recovery of monomers, the material chosen in this study is a pyrolysis oil produced from real municipal wastes made up of different plastic types. Owing to the high molecular complexity of such samples, the necessity of using very-high-resolution mass spectrometry such as Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) to characterize plastic oils has been demonstrated.[12, 25, 28] Specifically, in a previous study, the presence of nitrogen-containing species in the plastic pyrolysis oil was highlighted by electrospray ionization (ESI). [29] Nitrogen-containing species form due to the presence of antioxidant additives such as hindered amine light stabilizers (HALS) and nitrogen-containing polymers such as polyamides in the plastic waste.

These nitrogen-containing molecules are of particular interest because they can act as catalyst poisons during refining processes. The elemental analysis of this sample showed the presence of 1797 ppm of nitrogen. A gas chromatograph coupled with a nitrogen chemiluminescence detector (GC-NCD) was used to show that of this 1797 ppm N, 300 ppm was speciated into benzonitrile and caprolactame molecules. Nevertheless, more than 850 signals of nitrogenated species were detected by electrospray ionization (ESI) in the positive mode. Less than 100 signals with low intensities were observed *via* ESI in the negative mode and were therefore not included in this study. The present challenge is to quantify these species to determine if their concentrations explain the missing 1497 ppm nitrogen. However, the structures of these compounds are unknown, and mass spectrometry quantification implies the use of a standard to take into account differences in the ionization efficiency. For this purpose, the first step of this work was the structural characterization of the nitrogen-containing species to select standard compounds representative of the species present in the sample.

One way to access structural information is tandem mass spectrometry (MS/MS).[30-34] For this, ions of interest were isolated, typically with a quadrupole, and fragmented afterward through collisional activation. However, in the case of a complex mixture and because of the low resolution delivered by the quadrupole, MS/MS spectra can be difficult to interpret.[35, 36] On FTICR mass spectrometers, however, it is possible to perform high-resolution mass selection directly in the ICR cell using frequency-specific excitation pulses.[37]

The second step is quantification. In practice, as with most "detectors", the signal in ESI-MS is proportional not only to the concentration but also to the analyte response factor. Calibration with standard molecules is therefore necessary. Different methods of calibration are reported in literature, such as internal calibration,[38] external calibration,[39] and the standard addition method (SAM)[40] depending on the desired requirements. In the case of a highly complex mixture that may yield a strong matrix effect and that already contains most possible molecular formulas, the SAM is the method of choice. The calibration is carried out directly in the sample. The matrix will be analyzed alone and then with known supplemental of additions of the substance to be measured. Such a procedure is usually used with separation methods such as liquid or gas chromatography. However, in the case of ultracomplex mixtures such as bio-oils,[41-43] plastic pyrolysis oils,[12] and other mixtures,[44, 45] the huge amount of different isomers may yield to a very low concentration per molecule. The use of direct infusion mass spectrometry (DI-MS) can remove the isomeric dispersion and thus, very significantly improve the detection limit per molecular formula.

In the present work, we report the structural analysis of basic nitrogen-containing compounds in a mixed plastic pyrolysis oil from real municipal waste by DI-ESI(+)-FTICR MS/MS using infrared multiple photon dissociation (IRMPD). A relative quantification is also reported through the use of different standards containing the main nitrogen containing cores that were evidenced.

3.3.3. Material and method

3.3.3.1. Sample and reagent

The mixed-plastic pyrolysis oil was supplied by TotalEnergies TRTF (TotalEnergies Research and Technology, Feluy, Belgium). Toluene, methanol, and heptane of analytical grade with purities higher than 99.7 % were all purchased from VWR. 2-Butylquinoline and 2-methylquinoxaline were purchased from Sigma Aldrich.

3.3.3.2. Sample preparation

The stock solution of pyrolysis oil was prepared at a concentration of 5 mg mL^{-1} in toluene. For tandem mass spectrometry, the sample was further diluted to a concentration of 0.5 mg mL^{-1} in toluene/methanol (50:50 v/v) and doped with 1 % of formic acid. For the SAM, the pyrolysis oil solution was prepared at a concentration of 0.5 mg mL^{-1} in toluene/methanol (50:50 v/v). The standard solution (of 2-méthylquinoxaline and 2-butylquinoline) was prepared at a concentration of 1 mg mL^{-1} by the gravimetric method and further diluted to a concentration of 1 µg mL^{-1}. These solutions were prepared three times to avoid systematic error dilution propagation on all points of the range. The dilutions of the solutions were carried out by the volumetric method. Volumes used of each solution for a total volume of 1 mL are reported in Table S1. Five-point calibration was used with a concentration range between 0.005 and 0.025 µg mL^{-1}. Triplicates were made and registered for each case.

3.3.3.3. Mass spectrometry analyses

FTICR experiments were performed using a 12T SolariX XR MRMS (Bruker Daltonics, Bremen, Germany) instrument. Samples were ionized using an ESI source in the positive mode with a flow rate of 120 µL h^{-1}. The mass spectrometer was externally *m/z* calibrated using a trifluoroacetate solution before sample analysis.

Source parameters were chosen as follows: capillary voltage of 3900 V, source temperature of 370°C, desolvatation gas flow of 4 L min^{-1}, nebulizer pressure of 2 bar, quadrupole lower cutoff of 100 and TOF of 0.7 ms. For the IRMPD parameters, a 30 W 10200-10800 nm IR laser (Synrad 48-1) was used at a laser power of 75 % and a laser irradiation time of 2 seconds. A mass range of *m/z* 73-1000 with a 1.2 transient length was selected, resulting in a resolution of 230000 at *m/z* 400. The number of scans averaged was 200 for infusion and 20 for IRMPD fragmentation to keep the ICR cell from overheating. Instrument control and data acquisition were performed using the FTMS control (ver. 2.3, Bruker) software.

3.3.3.4. Data processing

For FTICR experiments, data were processed with DataAnalysis (ver. 5.1, Bruker). A unique molecular formula could be attributed to each *m/z* signal with a signal-to-noise ratio (S/N threshold) > 6 thanks to the mass accuracy and the resolving power of FTICR. Raw formulas O_{0-4} – N_{0-3} and N_{0-2} were picked for broadband analysis and MS/MS experiments, respectively to avoid misassignment. For double bond equivalent (DBE) versus carbon number plot used to visualize the datasets, the degree of unsaturation (DBE) was calculated using Equation 3, where n_C is the number of carbon atoms, n_H is the number of hydrogen atoms, and n_N is the number of nitrogen atoms.

Equation 3. $\mathrm{DBE} = \mathrm{n_c} - \frac{\mathrm{n_H}}{2} + \frac{\mathrm{n_N}}{2} + 1$

3.3.4. Results and discussion

In a previous study, thanks to the ability of positive-ion electrospray ionization (ESI(+)) to promote the ionization of basic molecules, the nitrogen-containing species were distinguished by ESI (+)-FTICR[29] as shown in Figure 1a, which presents the mass spectrum of this plastic pyrolysis oil in ESI (+)-FTICR-MS. Both the N_1 and N_2 classes of compounds represent an abundance of more than 40 % of the total attributed number of ions with assigned molecular formulas of 405 and 444 respectively. DBE versus carbon number plots of these molecular classes are given in Figure 1b and c. Two main distributions at DBE = 5 and 8 were observed for the N_1 family, whereas only one major distribution at DBE = 7 was observed for the N_2 family. Distributions are included between 4 and 40 carbon atoms with the CH_2 horizontal gap. Given the high number of species, it is necessary to find molecules representative of the species present in the sample to be used as standards. In such matrices, a continuum has been observed inside distributions with a same core and a CH_2 repetitive unit. [46, 47]

Based on this knowledge, three intense ions will be selected with molecular formulas of $C_{10}H_{14}N^+$ (DBE = 4), $C_{14}H_{16}N^+$ (DBE = 8) and $C_{15}H_{21}N_2^+$ (DBE = 7).

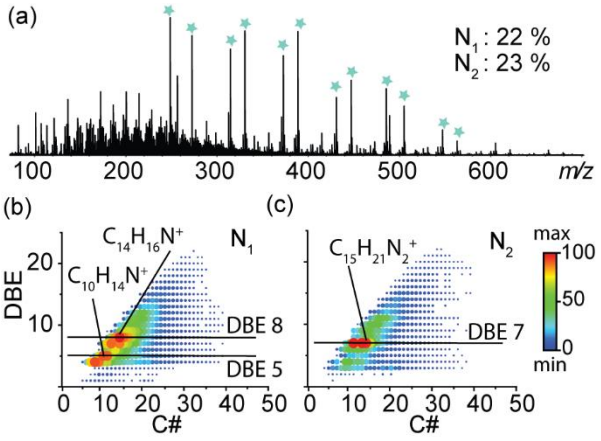


Figure 1. (a) Mass spectrum of the plastic pyrolysis oil obtained *via* ESI (+). DBE *vs* carbon number plots for (b) the N_1 family and (c) the N_2 family (stars for polypropylene glycol contaminant).

3.3.4.1. Identification of core structures

In the case of such complex mass spectrum, the low resolution for mass selection afforded by the quadrupole induces the coisolation of many isobaric ions. More than 15 isobaric ions are coisolated with an isolation window of 1 Da (Figure S1). Among these ions, several belong to N_2, N_2O, and N_2O_2, where DBE = 7, 8, and 9, respectively. In petroleum compounds that have survived geological times, there are a few constraints concerning their possible core structures. In the present case, it is much more difficult to predict the molecular structure consistent with a particular molecular formula. In particular, we do not know whether heterotoms are located in the aromatic core and thus wheter N_2O or N_2O_2 precursors that were coisolated with the interest precursor ion $C_{15}H_{21}N_2^+$ during collision-induced dissociation (CID) will give N_2 fragments that will compromise attribution of fragments. To avoid such problems, ICR cell isolation was performed at high resolution, followed by IRMPD fragmentation. Only one species was selected, as seen in Figure S1. The DBE versus carbon number plot therefore shows only a single point to avoid misinterpretation. Comparisons between quadrupole and in-cell isolation for $C_{10}H_{14}N^+$ (DBE = 4) and $C_{14}H_{16}N^+$ (DBE = 8) are given in Figure S2 and S3, respectively.

$C_{15}H_{21}N_2^+$ was the most abundant ion of the N_2 family. It had a DBE value of seven, which may correspond to an aromatic structure. Its fragmentation spectrum is reported in Figure 2. Eight fragmentation series were identified.

To facilitate interpretation, the attributions of each series are presented in different colors. These series were classified into two families: fragments containing two nitrogen atoms (Figure 2a) and fragments containing one nitrogen atom (Figure 2b). Most fragments contained two nitrogen atoms, and their DBE values were located between seven and eight (Figure S4). Fragments with only one nitrogen have the lowest DBE values of six and seven and present low *m/z* values. This suggests that both nitrogen atoms were mainly present in a fused aromatic core.

Panels c and d in Figures 2 represent the carbon number distributions for each series of the N_1 and N_2 fragments, respectively. The blue and green series of the N_2-containing fragments present the same fragmentation pattern, with carbon numbers between 8 and 14. Blue is composed of ions with even electron configurations ions and green is composed of ions with odd electron configuration. The presence of radical fragment ions is possible thanks to the presence of aromatic rings in the precursor ion that can stabilize the radical with a mesomeric effect. However, the DBE value was not the same between both fragmentation series. Indeed, during charge-driven fragmentation, a proton migration occurs that leads to an increment of one DBE.[48, 49]

Two putative structures in agreement with the experimental data related to the $C_{15}H_{21}N_2^+$ ion precursor are given in Figure 2e. The structures involve aromatics with two fused aromatic six membered rings with two nitrogen atoms included in the core, such as naphthyridine or quinoxaline. However, it is impossible to know if nitrogen atoms were present in the same cycle or separated. The two other N_2 series (yellow and pink) also involve charge-driven dissociation mechanisms. Fragments of the pink series had a DBE value of nine and included carbon numbers between 13 and 10. The first fragment ion of this series was produced through the loss of two CH_4 molecules whereas the first fragment ion of the yellow series was produced through the loss of C_2H_4. These ions, in the same manner as the green and blue series, were followed by a series of fragment ions separated by CH_2 units. It should be pointed out that such fragment ion series are not expected to be consecutive fragments. They are rather due to (i) the existence of numerous isomers that can fragment differently depending on the alkyl chain length and (ii) competitive fragmentations within a particular isomer to yielding, for instance, the loss of alkanes such as methane and ethane.

The DBE = 9 series that presents an increase of two DBE values compared to the precursor ion could be due to fragments presenting a double bond outside the aromatic core after an internal rearrangement stabilized by the mesomeric effect. The yellow series has a DBE value of seven and between 8 and 13 carbon atoms were included. The same type of fragmentation as that for the pink series was retrieved, but neither double bond outside the cycle was present. However, a DBE value of seven could be explained by a rearrangement during the fragmentation and the loss of aromaticity.

Nevertheless, a core proposal of two fused aromatic six-membered rings with two nitrogen atoms included was thus demonstrated.

For the second class of fragmentation of the $C_{15}H_{21}N_2^+$ ion, the N_1-containing fragmentation series (purple, red, light blue, and light green) present even electron configurations. A single fragment (in red) indicated the loss of NH_3 that could be attributed to an amine end-group in the precursor ion. A series of fragment ions were produced by the loss of NH_3 in addition to an alkyl group (light blue color), which is characteristic of nitrogen being present in the ramified chain and not in the extremity. However, a core composed of two fused aromatic six-membered ring was proposed, such as quinoline (Figure 2f). For the purple and light green series, the last fragments contain a carbon number of seven. Thus, the proposed structure for the core of these series was composed of one fused six-membered ring aromatic cycle such as pyridine with an alkyl chain not fragmented (Figure 2f).

The same procedure was applied for both N_1 species $C_{10}H_{14}N^+$ (DBE = 4) and $C_{14}H_{16}N^+$ (DBE = 8). Results are reported in the Supporting Information. For the N_1 fragmentation results, quinoline or pyridine aromatic cores could be proposed as representative of the molecules present in the pyrolysis oil.

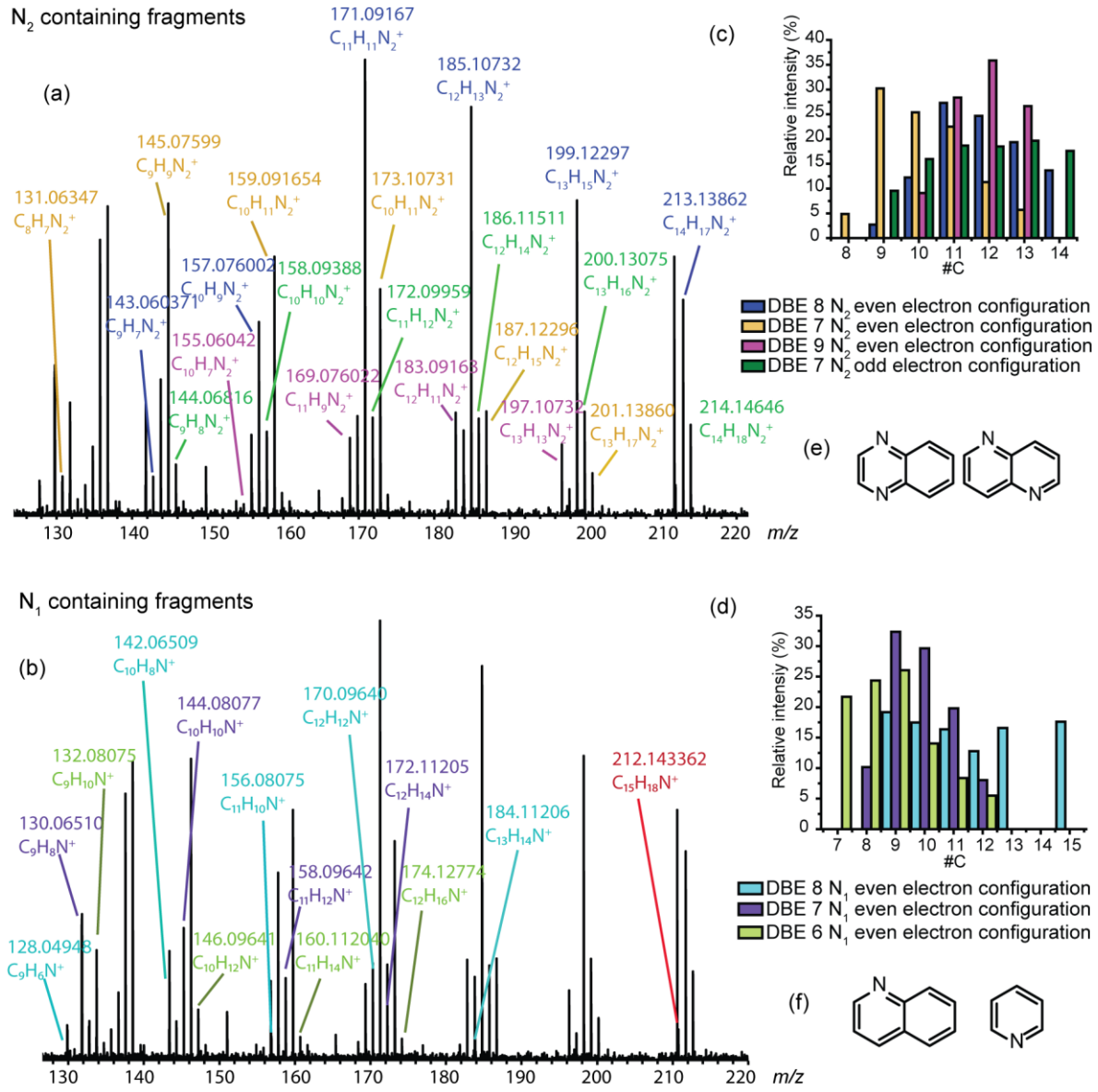


Figure 2. Fragmentation mass spectrum obtained *via* IRMPD for the $C_{15}H_{21}N_2^+$ ion at *m/z* 229.169925 attributed to (a) N_2-containing fragments and (b) N_1-containing fragments. Carbon number distribution of (c) N_2-containing fragments and (d) N_1-containing fragments. Putative cores structures for (e) N_2-containing fragments and (f) N_1-containing fragments.

3.3.4.2. Semi-quantification by standard addition method

As announced before, it is impossible to find all standard molecules to perform the SAM given the number of species in the plastic pyrolysis oil. Two representative standards were purchased for semiquantification by the SAM according to the fragmentation results.

Structures of 2-butylquinoline and 2-methylquinoxaline which were selected to quantify the N_1 and N_2 species, respectively, are given in Figure 3. The hypothesis done in this study is that all N_1-containing species have the same response factors, and the same is true for all N_2-containing species in positive ESI mode.

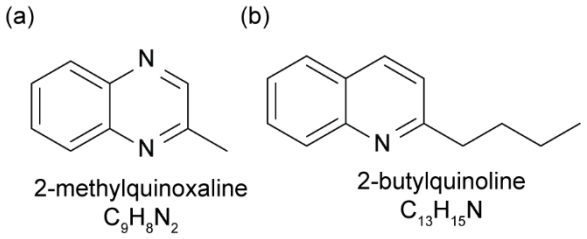


Figure 3. Standard chemical structures of (a) 2-methylquinoxaline and (b) 2-butylquinoline

Figure 4a presents the SAM procedure including four main steps: (i) the addition of known volumes of standard to the sample, (ii) the analysis of these samples, (iii) graphical representation, and (iii) mathematical correlation. A minimum of three points are required for the SAM[50] and the concentrations included are typically between 0.5 and 4 × the analyte concentration.[51, 52] The center of the standard range must correspond to the concentration of the analyte in the matrix without standard addition. Moreover, it is necessary to ensure that the concentration range chosen is in the linearity range of the detector. A too-high concentration range could be lead to nonlinear response (Figure S8).

Figure 4b presents the mass spectrum obtained *via* ESI(+)-FTICR for the SAM addition in the case of plastic pyrolysis oil. The insets are enlarged views of the mass spectrum at *m/z* 145.076025 (Figure 4c) and *m/z* 186.127726 (Figure 4d), corresponding to the signals of protonated 2-methylquinoxaline and 2-butylquinoline, respectively. Plots of the signal intensity as a function of the concentration of the standards are also represented. In both cases, a linear correlation was obtained that followed the equation: intensity=a × C_{mass} + b. As the starting sample contains the compound to be quantified, the calibration line does not pass through the origin point. However, the x- intercept yields the analyte concentration (represented by stars in Figure 4c and d). Coefficient of determination (R^2) values of 0.9784 and 0.9978 for 2-methylquinoxaline and 2-butylquinoline, respectively, confirm the reliability of the obtained linear correlation. Besides, the equations are different. The slope is higher with this last standard, indicating the response factor is different between thr N_1- and N_2-containing species. Indeed, a molecule containing two basic nitrogen atoms is more likely to be ionized and therefore has a higher response factor than a molecule containing a single basic nitrogen atom.

In this case, this means that for the same concentration the signal of a N_2-containing species will be higher than signal of a N_1-containing species. Both 2-methylquinoxaline and 2-butylquinoline compounds were present in the same concentration in the plastic pyrolysis oil (about 0.018 ppm), whereas their intensities were set to 39175400 and 159698208, respectively (factor of four).

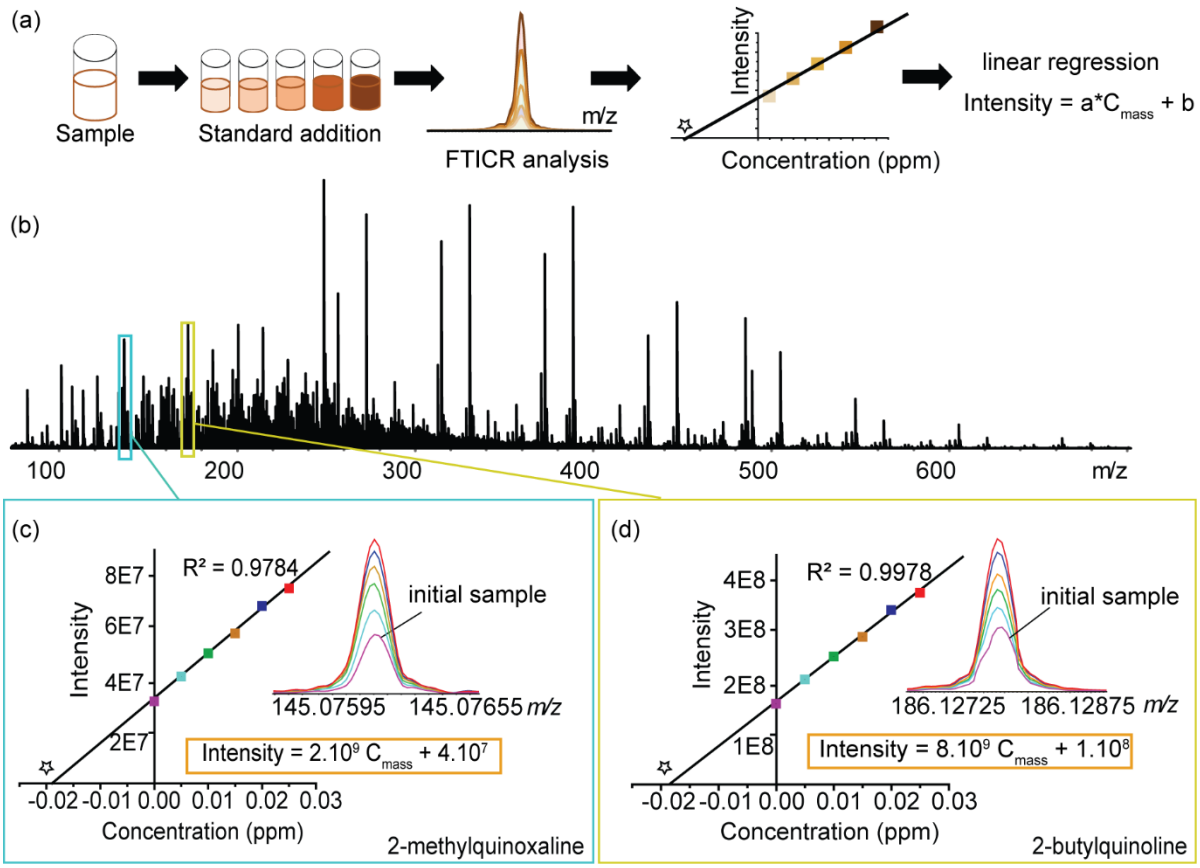


Figure 4. (a) Methodology of the SAM and its application to plastic pyrolysis oil. (b) Mass spectrum of plastic pyrolysis oil obtained *via* ESI(+)-FTICR with enlarged insets showing (c) the 2-methylquinoxaline standard addition and its intensity versus concentration plot and (d) the 2-butylquinoline standard addition and its intensity versus concentration plot.

As the SAM is not applicable to all compounds, the equation obtained after linear regression was conserved and adapted for all N_1- and N_2-containing species. Different calculation steps are required to recover concentrations of all N_1- and N_2-containing species. They are reported in the Table S2. For the calculation, only the *m/z* values and corresponding intensities of all compounds in such classes were conserved.

Classes were studied separately. For example, the N_2 class was kept for the quantification by 2-methylquinoxaline, and the N_1 class was kept for the quantification by 2-butylquinoline. Using the equation obtained by linear regression (Figure 5a), the mass concentration (C_{mass}) of each signal was retrieved, and the values are reported in the third column of Table S2. However, the elemental content of the oil given in the introduction part (1797 ppm) was in terms of the nitrogen mass concentration. It is therefore necessary to convert the concentration previously obtained in mass to the nitrogen mass concentration. For that, the percentage of nitrogen in each ion (% N in ion) was calculated using the mass of nitrogen and the *m/z* value (fourth column of Table S2). The mass concentration in N (C_{mass} in N) was obtained by multiplying both C_{mass} and % N in ion (fifth column of Table S2). The sum of all C_{mass} values in the nitrogen-containing species gave the C_{mass} in the analyzed plastic pyrolysis solution as 0.5 mg mL^{-1} for classes chosen.

The last step is to incorporate the dilution factor. The final concentration of nitrogen in the pyrolysis oil (C_{mass} oil) was obtained using Equation 2, which takes into account the dilution factor (fd), the C_{mass} in solution (in ppm), the density of the solvent using for the preparation of stock solution (g cm^{-3}), and the concentration of stock solution (g mL^{-1}). In our case, the dilution factor was 10, the solvent used was toluene with a density of 0.867 g cm^{-3}, and the concentration of the stock solution was 0.005 g mL^{-1}.

Equation 2. $$\mathrm{C_{mass}\ (oil)} = \mathrm{fd} \times \frac{\mathrm{C_{mass\ (solution)}} \times \mathrm{density}}{\mathrm{C_{stock\ solution}}}$$

Table 1 presents results of the SAM for the N_1 and N_2 classes obtained for each replicate. N_1- and N_2-containing species represent a total concentration of 1464.3 ppm, with an average of 852.7 ppm N_2-containing species and 611.6 ppm N_1-containing species. The obtained values have low standard deviations (less than 10 %), showing the reproducibility of the experiments. Interestingly, the obtained value (1464.3 ppm) is very close to the concentration obtained by elemental analysis (1500 ppm) confirming the validity of the semiquantification approach despite the approximation done in the response factor. It is important to note that a lot of variability due to other structural differences, such as the total number of carbon atoms, the length of aliphatic chains, and the positions of the double bonds could be observed, especially in ESI.[53] The choice of the standard is therefore very important and can significantly distort the final results.

To illustrate the results of the semiquantification, DBE versus carbon number plots and the distribution of the DBE as a function of the mass concentration in solution (ppm) of N_1 and N_2 are given in Figure 5a and b, respectively. The color map used represents the relative intensity of C_{mass} in solution (ppm) for each ion observed in both classes.

We can compare these plots with the DBE versus carbon number plots representing the N_1 and N_2 ionized species given in Figure 1b and c, respectively. As expected, both distributions were retrieved according to the SAM calculations based on the intensity of each ion. In addition, it is emphasized that the N_2-containing species are more present in the plastic oil than the N_1-containing species. Their ionization is certainly more important, but the semiquantification also shows their higher quantity in the mixture.

Table 1: Results of SAM for both N_1 (with 2-Butylquinoline) and N_2 (with 2-Methylquinoxaline) classes

2-Butylquinoline						
	Replicate 1	**Replicate 2**	**Replicate 3**	**Average**	**Standard deviation**	**Relative standard deviation**
C_{mass} (solution) (ppm)	0.33	0.36	0.37	0.35	0.022	6.23 %
C_{mass} (oil) (ppm)	568.75	622.85	643.31	611.64	38.52	6.30 %
2-Methylquinoxaline						
	Replicate 1	**Replicate 2**	**Replicate 3**	**Average**	**Standard deviation**	**Relative standard deviation**
C_{mass} (solution) (ppm)	0.51	0.50	0.45	0.4	0.038	7.63 %
C_{mass} (oil) (ppm)	899.95	879.79	778.22	852.70	65.24	7.65 %

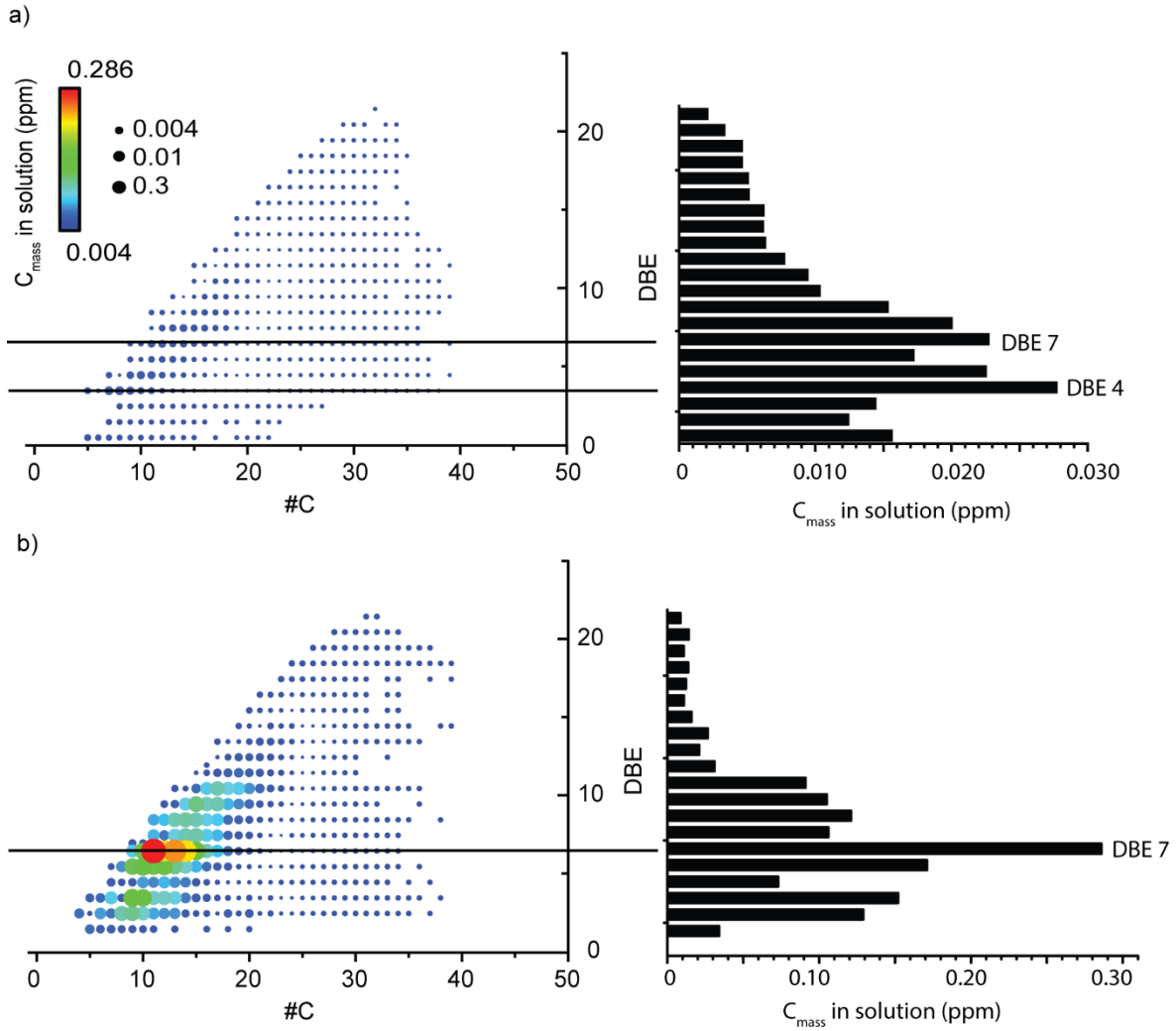


Figure 5. Plot of DBE *vs* the carbon number and the DBE distribution as a function of C_{mass} in solution (ppm N) for (a) N_1-containing species and (b) N_2-containing-species. The color map represents the mass concentration in solution (ppm N) of each ion observed in both classes.

The presented approach could be used with other complex organic matter. For instance, microalagae-based bio-oils contain a significant amount of nitrogen-containing species that could be quantified with similar approach to improve the refining processes.[54]

3.3.5. Conclusion

To meet the challenge of analyzing complex matrix, IRMPD fragmentation and SAM were used with FTICR-MS for the identification and semiquantification of nitrogen-containing species in a pyrolysis plastic oil.

Tandem mass spectrometry using a high in-cell resolution for selection and IRMPD generate both extensive fragmentation with a high resolving power and a mass accuracy adapted to the characterization of the structural core and many diagnostic fragments for isomer differentiation. This allowed us to propose molecular structures for use as internal standards consistent with our experimental data. The semiquantification of the N_1 and N_2 compound classes in complex matrices was demonstrated for the first time *via* direct infusion FTICR thanks to the SAM. Interestingly, the global amount of nitrogen-containing species is consistent with the elemental analysis results, which in both cases was shown to be about 1500 ppm nitrogen. The coupling of both tandem mass spectrometry and SAM appears to be a powerful tool for the qualitative and quantitative analysis of complex matrices.

3.3.6. Acknowledgments

This work has been partially supported by University of Rouen Normandy, INSA Rouen Normandy, European Regional Development Fund (ERDF) N°H0001343, Labex SynOrg (Grant ANR-11-LABX-0029), Carnot Institut I2C, the Graduate School for Research XL-Chem (Grant ANR-18-EURE-0020 XL CHEM), European Union's Horizon 2020 Research Infrastructures program (Grant Agreement 731077) and by Région Normandie. Access to the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) FTICR research infrastructure Infranalytics (FR2054) is gratefully acknowledged.

3.3.7. Supplementary information

Table S1. volumes added for the preparation of SAM calibration

Addition	Volume oil (µL)	Volume standard (µL)	Volume formic acid (µL)	Volume toluene / methanol (µL)
0	100	0	10	890
1	100	25	10	865
2	100	51	10	839
3	100	77	10	813
4	100	102	10	788
5	100	128	10	762

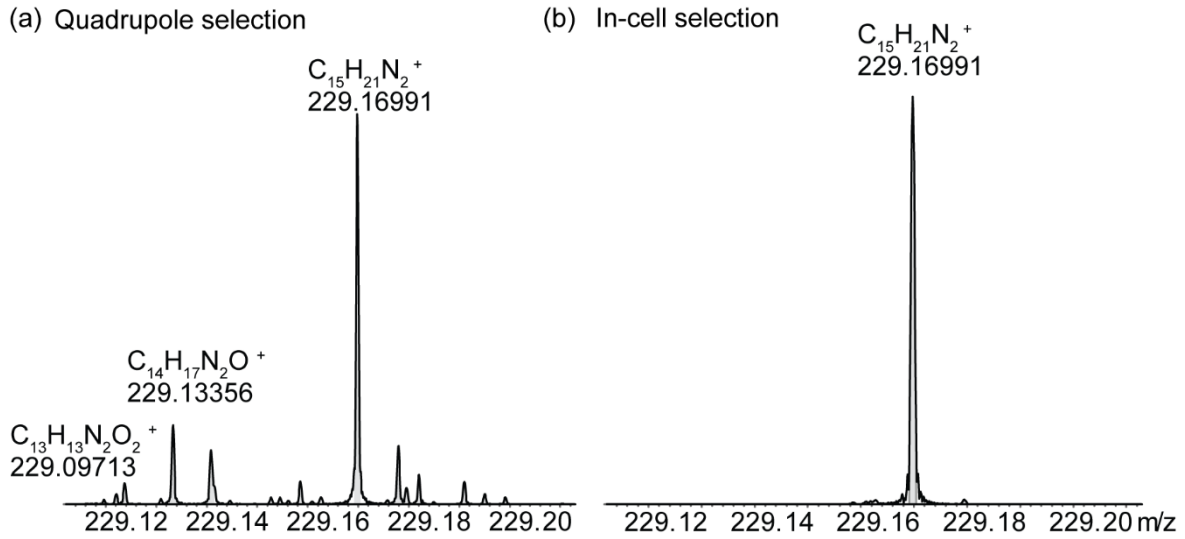


Figure S1. Comparison between (a) quadrupole selection and (b) in-cell selection for $C_{15}H_{21}N_2^+$ ion.

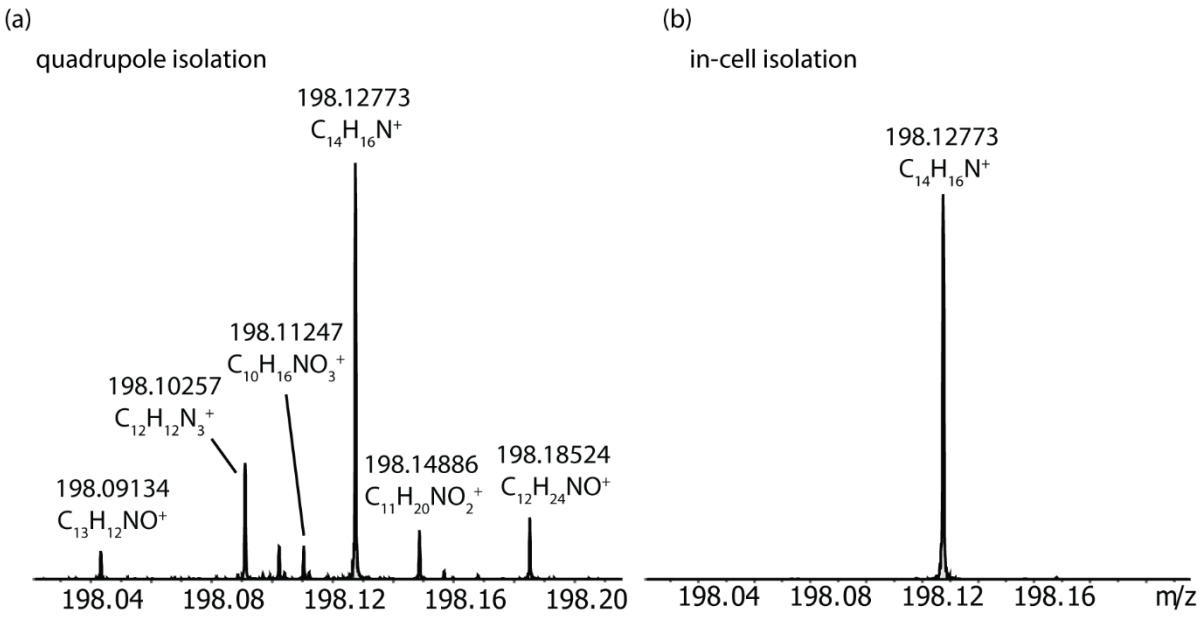


Figure S2. Comparison between (a) quadrupole selection and (b) in-cell selection for $C_{14}H_{16}N^+$ ion.

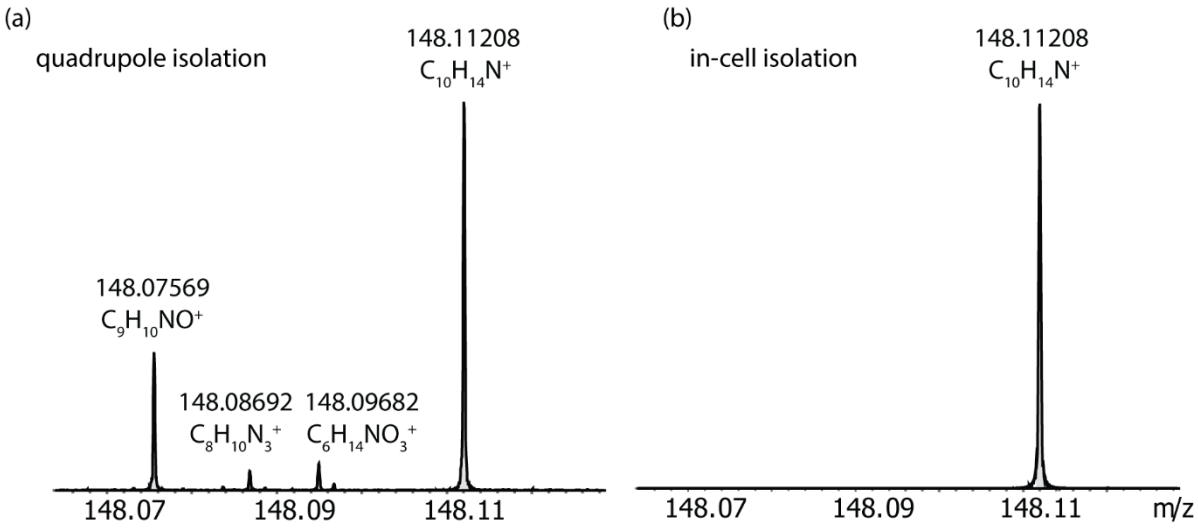


Figure S3. Comparison between (a) quadrupole selection and (b) in-cell selection for $C_{10}H_{14}N^+$ ion.

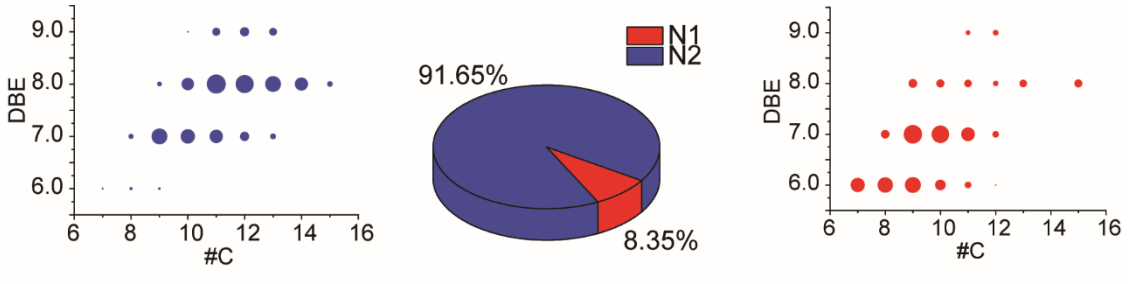


Figure S4. Contribution of N_2 and N_1 containing fragments with its DBE versus carbon number plot.

Fragmentation by IRMPD of $C_{14}H_{16}N_1^+$ (DBE = 8)

$C_{14}H_{16}N_1^+$ is one of the most intense compounds observed in DBE versus carbon number plot of N_1 classes in ESI (+). It has a DBE value of 8 supposing an aromaticity with two aromatic cycles. Three fragmentation series were observed (Figure S5). Compared to N_2 family, less fragments were observed involving less fragmentation possibilities and thus less isomeric diversity. No loss of nitrogen compounds was observed proven the presence of nitrogen inside the core of molecules. As view is N_2 fragmentation results, aromatic cores could be proposed such as quinoline or pyridine in function of DBE value. However, the major fragment series corresponds to a core with three cycles and a retro Diels alder mechanism can be imagined illustrating the fragmentation process (Figure S6).

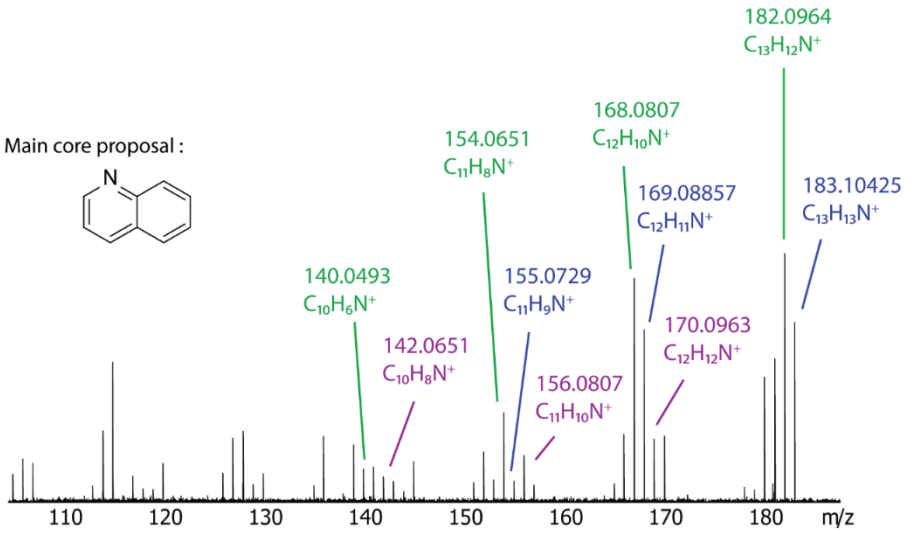


Figure S5. Fragmentation mass spectrum obtained in IRMPD for $C_{14}H_{16}N_1^+$ at *m/z* 198.12773.

Fragmentation by IRMPD of $C_{10}H_{14}N_1^+$ (DBE = 5)

$C_{10}H_{14}N_1^+$ was another main compound observed in DBE versus carbon number plot of N_1 classes. It had a DBE value of 5. As the same way presented previously, three fragmentations series were observed (Figure S7). DBE value for these series were present between 4 and 6 with a carbon number between 7 and 14. We could note that an odd series with DBE value of 4 was present characteristic to an aromatic structure. Fragments from protonation mechanism corresponding with DBE value of 5 allowed to propose an aromatic putative core such as pyridine. Fragments resulted to the loss of alkyl chains around the cycle. Other fragments at higher *m/z* value from odd mechanism were observed with a DBE of 5. Its equivalent by protonation mechanism with a DBE of 6 explained the presence of a double bond outside the cycle. Another even series was observed with a higher DBE value of 6. The proposal core of these molecules was two cycles with one six-ring and one five-ring. The emplacement of nitrogen in both cycles could not be noted.

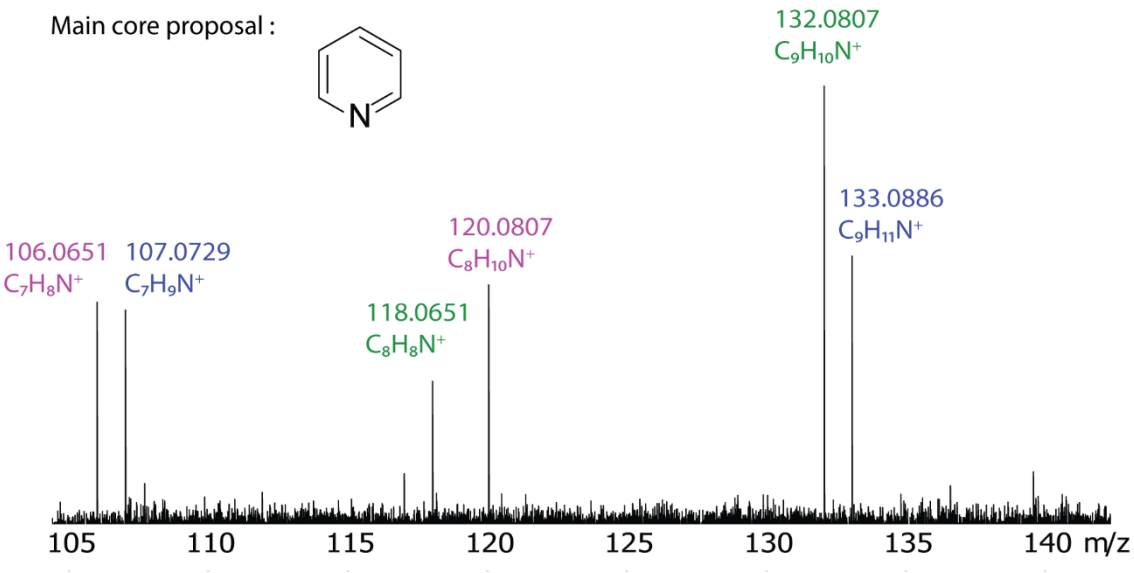


Figure S7. Fragmentation mass spectrum obtained in IRMPD for $C_{10}H_{14}N_1^+$ at *m/z* 148.11208.

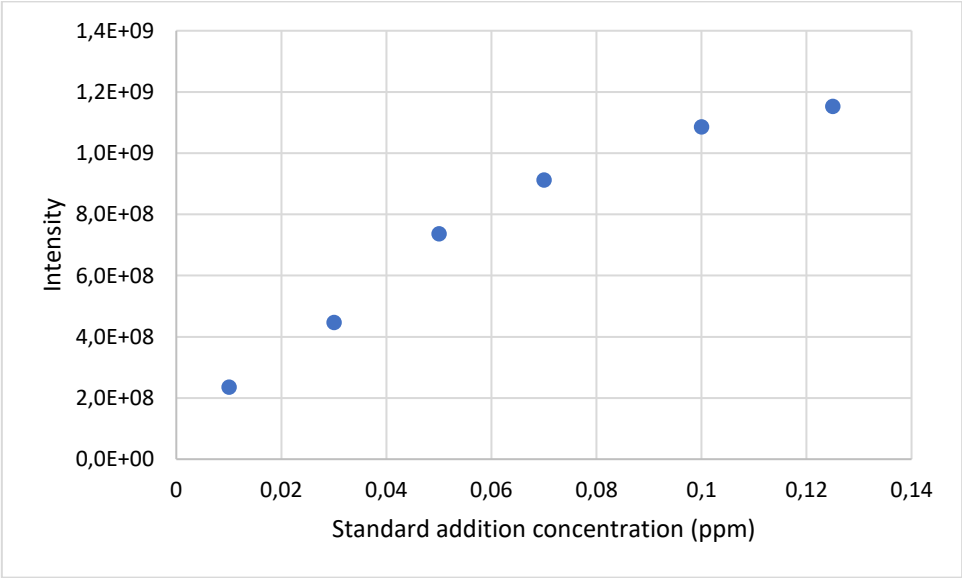


Figure S8. Intensity in function of concentration of 2-butylquinoline standard addition.

Table S2. Calculation steps in order to obtain the mass concentration of nitrogen in solution with I intensity, C concentration, n_N number of nitrogen atoms and m_N mass of nitrogen atom

m/z	**Intensity**	**C_{mass} (ppm of N)**	**% N in ion**	**C_{mass} in N (ppm of N)**
$(m/z)_1$	I_1	$\frac{\lvert I_1 - b\rvert}{a}$	$\frac{n_N \times m_N}{m/z_1}$	$\frac{\lvert I_1 - b\rvert}{a} \times \frac{n_N \times m_N}{m/z_1}$
$(m/z)_2$	I_2	$\frac{\lvert I_2 - b\rvert}{a}$	$\frac{n_N \times m_N}{m/z_2}$	$\frac{\lvert I_2 - b\rvert}{a} \times \frac{n_N \times m_N}{m/z_2}$
…	…	…	…	…
$(m/z)_n$	I_1	$\frac{\lvert I_n - b\rvert}{a}$	$\frac{n_N \times m_N}{m/z_n}$	$\frac{\lvert I_n - b\rvert}{a} \times \frac{n_N \times m_N}{m/z_n}$

$$\sum \mathrm{m\ (ppm\ of\ N)} = \mathrm{C_{mass}\ (solution)}$$

3.3.8. References

1. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L., Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* **2017,** *3* (7), e1700782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
2. Kumar, S.; Singh, E.; Mishra, R.; Kumar, A.; Caucci, S., Utilization of Plastic Wastes for Sustainable Environmental Management: A Review. *ChemSusChem* **2021,** *14* (19), 3985-4006. DOI: 10.1002/cssc.202101631.
3. Mastellone, M. L., Technical description and performance evaluation of different packaging plastic waste management's systems in a circular economy perspective. *Sci Total Environ* **2020,** *718*, 137233. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139038.
4. Robaina, M.; Murillo, K.; Rocha, E.; Villar, J., Circular economy in plastic waste - Efficiency analysis of European countries. *Sci Total Environ* **2020,** *730*, 139038. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137233.
5. Huysman, S.; De Schaepmeester, J.; Ragaert, K.; Dewulf, J.; De Meester, S., Performance indicators for a circular economy: A case study on post-industrial plastic waste. *Resources, Conservation and Recycling* **2017,** *120*, 46-54. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.01.013.
6. Payne, J.; McKeown, P.; Jones, M. D., A circular economy approach to plastic waste. *Polymer Degradation and Stability* **2019,** *165*, 170-181.
DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.014.
7. Al-Salem, S. M.; Antelava, A.; Constantinou, A.; Manos, G.; Dutta, A., A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J Environ Manage* **2017,** *197*, 177-198. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
8. Antelava, A.; Jablonska, N.; Constantinou, A.; Manos, G.; Salaudeen, S. A.; Dutta, A.; Al-Salem, S. M., Energy Potential of Plastic Waste Valorization: A Short Comparative Assessment of Pyrolysis versus Gasification. *Energy & Fuels* **2021,** *35* (5), 3558-3571. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c04017.
9. Kasar, P.; Sharma, D. K.; Ahmaruzzaman, M., Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process. *Journal of Cleaner Production* **2020,** *265*. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121639.

10. Qureshi, M. S.; Oasmaa, A.; Pihkola, H.; Deviatkin, I.; Tenhunen, A.; Mannila, J.; Minkkinen, H.; Pohjakallio, M.; Laine-Ylijoki, J., Pyrolysis of plastic waste: Opportunities and challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2020,** *152*. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104804.
11. Sharuddin, S. D. A.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K., Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018,** *334*. DOI: 10.1088/1757-899x/334/1/012001.
12. Ware, R. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Advanced Chemical Characterization of Pyrolysis Oils from Landfill Waste, Recycled Plastics, and Forestry Residue. *Energy & Fuels* **2017,** *31* (8), 8210-8216. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00865.
13. Sandes, L. V. O.; Vieira, W. T.; Albuquerque, A. A.; Bezerra, P. X. O.; Ribeiro, L. M. O.; Carvalho, S. H. V.; Soletti, J. I.; Bispo, M. D., Pyrolysis of Lignocellulosic Waste from Second-Generation Ethanol Industry. *Sugar Tech* **2021**. DOI: 10.1007/s12355-020-00941-9.
14. Varma, A. K.; Thakur, L. S.; Shankar, R.; Mondal, P., Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products. *Waste Manag* **2019,** *89*, 224-235. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00826.
15. Staš, M.; Chudoba, J.; Kubička, D.; Blažek, J.; Pospíšil, M., Petroleomic Characterization of Pyrolysis Bio-oils: A Review. *Energy & Fuels* **2017,** *31* (10), 10283-10299. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.04.016.
16. Dhahak, A.; Carre, V.; Aubriet, F.; Mauviel, G.; Burkle-Vitzthum, V., Analysis of Products Obtained from Slow Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020,** *59* (4), 1495-1504. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b05879.
17. Dimitrov, N.; Kratofil Krehula, L.; Ptiček Siročić, A.; Hrnjak-Murgić, Z., Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability* **2013,** *98* (5), 972-979. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013.
18. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Angyal, A., Pyrolysis of Polyvinyl Chloride (PVC)-Containing Mixed Plastic Wastes for Recovery of Hydrocarbons. *Energy & Fuels* **2009,** *23* (5), 2743-2749. DOI: 10.1021/ef8011245.
19. Çit, İ.; Sınağ, A.; Yumak, T.; Uçar, S.; Mısırlıoğlu, Z.; Canel, M., Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polymer Bulletin* **2009,** *64* (8), 817-834. DOI: 10.1007/s00289-009-0225-x.
20. Williams, P. T.; Williams, E. A., Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy & Fuels* **1999,** *13* (1), 188-196. DOI: 10.1016/j.resconrec.2006.12.002.
21. Williams, P. T.; Slaney, E., Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling* **2007,** *51* (4), 754-769. DOI: 10.1021/ef980163x.
22. Lopez, A.; de Marco, I.; Caballero, B. M.; Laresgoiti, M. F.; Adrados, A., Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Manag* **2010,** *30* (4), 620-7. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.10.014.
23. Toraman, H. E.; Dijkmans, T.; Djokic, M. R.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B., Detailed compositional characterization of plastic waste pyrolysis oil by comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to multiple detectors. *J Chromatogr A* **2014,** *1359*, 237-46. DOI: 10.1016/j.chroma.2014.07.017.
24. Zhou, H.; Wu, C.; Onwudili, J. A.; Meng, A.; Zhang, Y.; Williams, P. T., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions. *Waste Manag* **2015,** *36*, 136-46. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.09.014.
25. Ware, R. L.; Rowland, S. M.; Lu, J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Compositional and Structural Analysis of Silica Gel Fractions from Municipal Waste Pyrolysis Oils. *Energy & Fuels* **2018,** *32* (7), 7752-7761. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00596.

26. Singh, R. K.; Ruj, B.; Sadhukhan, A. K.; Gupta, P., Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute* **2019,** *92* (6), 1647-1657. DOI: 10.1016/j.joei.2019.01.009.
27. Wu, J.; Chen, T.; Luo, X.; Han, D.; Wang, Z.; Wu, J., TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS. *Waste Manag* **2014,** *34* (3), 676-82. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.12.005.
28. Dhahak, A.; Grimmer, C.; Neumann, A.; Ruger, C.; Sklorz, M.; Streibel, T.; Zimmermann, R.; Mauviel, G.; Burkle-Vitzthum, V., Real time monitoring of slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) by different mass spectrometric techniques. *Waste Manag* **2020,** *106*, 226-239. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.03.028.
29. Mase, C.; Maillard, J. F.; Paupy, B.; Farenc, M.; Adam, C.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P., Molecular Characterization of a Mixed Plastic Pyrolysis Oil from Municipal Wastes by Direct Infusion Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2021**. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01678.
30. Cody, R. B. B. R. C. F. B. S., Collision-induced dissociation with fourier transform mass spectrometry. *AnalChem* **1982,** *54* (96-101). DOI : 10.1021/ac00238a029.
31. DanielP.Little, J. P., MichaelW.Senko,PeterB.O'Connor,andFredW.McLafferty, Infrared multiphoton dissociation of large multiply charged ions for biomolecule sequencing. *Anal Chem* **1994,** *66* (18). DOI: 0003-2700/94/0366-2809S04.50/0.
32. Mabud, M. A.; Dekrey, M. J.; Graham Cooks, R., Surface-induced dissociation of molecular ions. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1985,** *67* (3), 285-294. DOI: 10.1016/0168-1176(85)83024-x.
33. Qi, Y.; Volmer, D. A., Electron-based fragmentation methods in mass spectrometry: An overview. *Mass Spectrom Rev* **2017,** *36* (1), 4-15. DOI: 10.1002/mas.21482.
34. Zubarev, R. A., Electron-capture dissociation tandem mass spectrometry. *Curr Opin Biotechnol* **2004,** *15* (1), 12-6. DOI: 10.1016/j.copbio.2003.12.002.
35. Neumann, A.; Chacón-Patiño, M. L.; Rodgers, R. P.; Rüger, C. P.; Zimmermann, R., Investigation of Island/Single-Core- and Archipelago/Multicore-Enriched Asphaltenes and Their Solubility Fractions by Thermal Analysis Coupled with High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2020,** *35* (5), 3808-3824. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03751.
36. Maillard, J.; Schmitz-Afonso, I.; Gautier, T.; Afonso, C.; Carrasco, N., Suggested plausible structures for Titan's haze analogs using tandem mass spectrometry. *Icarus* **2021,** *358*. DOI: 10.1016/j.icarus.2020.114181.
37. Vulpius, T.; Houriet, R., External phase shift ion ejection in fourier transform ion cyclotron resonance spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1989,** *88* (2-3), 283-290. DOI: 10.1016/0168-1176(89)85023-2.
38. Nilsson, L. B.; Eklund, G., Direct quantification in bioanalytical LC-MS/MS using internal calibration via analyte/stable isotope ratio. *J Pharm Biomed Anal* **2007,** *43* (3), 1094-9. DOI: 10.1016/j.jpba.2006.09.030.
39. Nunes, M. A.; Voss, M.; Corazza, G.; Flores, E. M.; Dressler, V. L., External calibration strategy for trace element quantification in botanical samples by LA-ICP-MS using filter paper. *Anal Chim Acta* **2016,** *905*, 51-7. DOI: 10.1016/j.aca.2015.11.049.
40. Garrido Frenich, A.; Martinez Vidal, J. L.; Fernandez Moreno, J. L.; Romero-Gonzalez, R., Compensation for matrix effects in gas chromatography-tandem mass spectrometry using a single point standard addition. *J Chromatogr A* **2009,** *1216* (23), 4798-808. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.04.018.
41. Hertzog, J.; Mase, C.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P.; Barrère-Mangote, C., Characterization of Heavy Products from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis by Chromatography and Fourier Transform Mass Spectrometry: A Review. *Energy & Fuels* **2021**. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02098.

42. Buss, W.; Hertzog, J.; Pietrzyk, J.; Carré, V.; Mackay, C. L.; Aubriet, F.; Mašek, O., Comparison of Pyrolysis Liquids from Continuous and Batch Biochar Production—Influence of Feedstock Evidenced by FTICR MS. *Energies* **2020,** *14* (1). DOI: 10.3390/en14010009.
43. Castilla, C.; Ruger, C. P.; Marcotte, S.; Lavanant, H.; Afonso, C., Direct Inlet Probe Atmospheric Pressure Photo and Chemical Ionization Coupled to Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry for the Description of Lignocellulosic Biomass. *J Am Soc Mass Spectrom* **2020,** *31* (4), 822-831. DOI: 10.1021/jasms.9b00091.
44. Maillard, J.; Carrasco, N.; Schmitz-Afonso, I.; Gautier, T.; Afonso, C., Comparison of soluble and insoluble organic matter in analogues of Titan's aerosols. *Earth and Planetary Science Letters* **2018,** *495*, 185-191. DOI: 10.1016/j.epsl.2018.05.014.
45. Rodgers, R. P.; McKenna, A. M., Petroleum analysis. *Anal Chem* **2011,** *83* (12), 4665-87. DOI: 10.1021/ac201080e.
46. Hughey, C. A.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Elemental Composition Analysis of Processed and Unprocessed Diesel Fuel by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2001,** *15* (5), 1186-1193. DOI: 10.1021/ef010028b.
47. Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G., Speciation of nitrogen containing aromatics by atmospheric pressure photoionization or electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* **2007,** *18* (7), 1265-73. DOI: 10.1016/j.jasms.2007.03.030.
48. Johann Le Maître, B. P., Marie Hubert-Roux, Sabrina Marceau, Christopher Rüger, Carlos Afonso, and Pierre Giusti, Structural Analysis of Neutral Nitrogen Compounds Refractory to the Hydrodenitrogenation Process of Heavy Oil Fractions by HighResolution Tandem Mass Spectrometry and Ion Mobility−Mass Spectrometry, *Energy and fuel* **2020,** *34*. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01160
49. Farenc, M.; Paupy, B.; Marceau, S.; Riches, E.; Afonso, C.; Giusti, P., Effective Ion Mobility Peak Width as a New Isomeric Descriptor for the Untargeted Analysis of Complex Mixtures Using Ion Mobility-Mass Spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* **2017,** *28* (11), 2476-2482. DOI: 10.1007/s13361-017-1749-1.
50. Ceba, M. R.; Linares, C. J.; Barrero, F. A.; Campaña, A. M. G.; Rodríguez, L. C., Validation of an Analytical Instrumental Method by Standard Addition Methodology. *Journal of AOAC INTERNATIONAL* **1995,** *78* (2), 471-476. DOI: 10.1093/jaoac/78.2.471.
51. Saxberg, B. E. H.; Kowalski, B. R., Generalized standard addition method. *Analytical Chemistry* **2002,** *51* (7), 1031-1038. DOI: 10.1021/ac50043a059.
52. Ellison, S. L.; Thompson, M., Standard additions: myth and reality. *Analyst* **2008,** *133* (8), 992-7. DOI: 10.1039/b717660k.
53. Hindle, R.; Noestheden, M.; Peru, K.; Headley, J., Quantitative analysis of naphthenic acids in water by liquid chromatography-accurate mass time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A* **2013,** *1286*, 166-74. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.02.082.
54. Demirbas, A., Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **2004,** *30* (2), 219-230. DOI: 10.1016/j.pecs.2003.10.004

4. Apport du couplage entre la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de plastique

4.1. Introduction

Le couplage entre la chromatographie et la spectrométrie de masse FTICR a été décrit comme un outil puissant pour la caractérisation des mélanges organiques très complexes, permettant une description moléculaire complète aux niveaux isobariques et isomériques. La spectrométrie de masse FTICR permet d'obtenir la grande précision de mesure nécessaire pour déterminer les formules moléculaires exactes et la résolution pour la distinction des isobares. Les techniques de séparation mettent en évidence les isomères et réduisent les effets de compétition à l'ionisation et de suppression d'ions, ce qui étend la gamme dynamique. Diverses méthodes chromatographiques ont été couplées avec la spectrométrie de masse FTICR. Toutefois, le couplage avec la spectrométrie de masse FTICR implique certains compromis et n'est pas aussi simple que le couplage avec d'autres analyseurs tels que le temps de vol (TOF) [5].

Le couplage de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse est la première combinaison réussie d'une méthode chromatographique avec la spectrométrie de masse développée dans les années 1960 [6]. Il s'agit d'une méthode d'analyse hautement sélective avec un large champ d'applications limité uniquement par la volatilité des échantillons. La chromatographie gazeuse a été couplée pour la première fois à un instrument FTICR en 1980 et utilisée pour obtenir le profil moléculaire d'échantillons de combustibles complexes en 2002 [7].

L'ionisation électronique (EI) ou l'ionisation chimique (CI) sont les principales sources d'ionisation sous-vide retrouvées dans les couplages GC-MS. L'EI est la source la plus courante en raison de son universalité pour ioniser la plupart des composés organiques. Cependant, elle induit beaucoup de fragmentations conduisant souvent à l'absence d'ions moléculaires empêchant l'identification des molécules coéluées. Cela constitue un inconvénient majeur pour les mélanges organiques complexes. Les techniques d'ionisation douces et à pression atmosphérique ont donc été développées pour surmonter cette limitation et sont devenues populaires [8]. Ces sources présentent l'avantage d'être plus sensibles que l'EI ou la CI sur certaines familles en préservant l'ion moléculaire et en générant peu de fragmentations. Avec la spectrométrie de masse FTICR, la source APCI a été la source d'ionisation la plus utilisée [9-16] en couplage GC. C'est une technique d'ionisation peu sélective, couramment appliquée aux mélanges organiques complexes de pétrole et d'huile de pyrolyse.

Cependant, la source APCI présente certains inconvénients tels que la formation d'adduits et les réactivités au cours des processus d'ionisation [17,18]. La source APPI a donc été envisagée pour pallier ces inconvénients. Cette source d'ionisation est également non-sélective et permet l'ionisation d'une large gamme de composés, y compris les composés apolaires. Dans la plupart des cas, des dopants tels que le toluène, l'acétone ou le chlorobenzène sont utilisés avec cette source d'ionisation améliorant significativement l'efficacité d'ionisation par une augmentation de la sensibilité [19,20]. Par ailleurs, il a été montré que les dopants influent sur les réactions qui ont lieu lors de l'étape d'ionisation et peuvent donc induire une certaine sélectivité [19,21].

Dans cette optique, la source APPI a été utilisée comme source d'ionisation dans l'interface entre la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation moléculaire d'une huile de pyrolyse. Trois dopants ayant des propriétés différentes ont été utilisés afin d'améliorer la sensibilité et d'ioniser sélectivement les différentes familles moléculaires en fonction de leurs énergies d'ionisation. Cette étude a fait l'objet d'une publication intitulée « GC-FTICR mass spectrometry with dopant assisted atmospheric pressure photoionization: application to the characterization of plastic pyrolysis oil » publiée dans le Journal Analyst en 2023.

4.2. Résumé de la publication « GC-FTICR mass spectrometry with dopant assisted atmospheric pressure photoionization: application to the characterization of plastic pyrolysis oil »

La fraction légère de l'huile de pyrolyse de plastique, caractérisée préalablement par spectrométrie de masse FTICR dans les parties I et II, a été utilisée pour cette étude. Elle a été obtenue par distillation. Cette fraction légère a été analysée par infusion directe FTICR en utilisant le toluène comme dopant, ainsi que par GC-FTICR en utilisant le pyrrole, le toluène et le benzène comme dopants. Dans les deux cas, l'APPI a été utilisée comme source d'ionisation. Cet article se divise en deux parties. La première consiste en la comparaison entre l'infusion directe et la chromatographie gazeuse avec le toluène comme dopant. La seconde reprend l'analyse GC avec l'utilisation de différents dopants et la comparaison avec une expérience sans dopant.

La première partie de cet article reprend donc les résultats obtenus en infusion directe FTICR et en couplage GC-FTICR avec le toluène en tant que dopant, correspondant au dopant classiquement utilisé avec la source d'ionisation APPI. L'ensemble des résultats est résumé dans une première figure de l'article. Tout d'abord les spectres de masse sont présentés.

Ils montrent, dans chaque cas, une distribution d'ions composés de milliers de pics couvrant une gamme de masse entre *m/z* 100 et 500. L'expérience en couplage permet néanmoins la détection supplémentaire des composés plus légers contrairement à l'infusion directe. Les compositions moléculaires résultantes de l'attribution moléculaire des spectres de masse sont ensuite présentées. La classe CH est la classe la plus abondante représentant plus de 65 % des attributions totales en intensité relative pour l'infusion directe et 75 % pour le couplage avec la chromatographie gazeuse. La seconde classe observée est la classe N_1 avec respectivement 10 % et 20 % pour l'expérience en infusion directe et en couplage avec la chromatographie gazeuse. Les cartographies DBE versus nombre d'atomes de carbone sont enfin données pour ces deux classes. Une distribution similaire d'espèces présentant entre 5 et 40 atomes de carbone et des valeurs de DBE entre 1 et 15 a été obtenue pour la classe CH. En infusion directe, les espèces aromatiques sont plus intenses alors que la chromatographie gazeuse présente des espèces aliphatiques plus intenses. Cela est principalement expliqué par la suppression de la compétition à l'ionisation en chromatographie gazeuse. La même observation est faite pour la classe N_1.

La seconde partie de l'article se concentre uniquement sur le couplage GC-FTICR et la comparaison des différents dopants utilisés. Elle se découpe en trois sous-parties. Trois dopants ayant des énergies d'ionisation différentes ont été utilisés : le pyrrole, le toluène et le benzène présentant respectivement une énergie d'ionisation de 8,2 eV, 8,8 eV et 9,2 eV. La comparaison avec une expérience sans dopant est également réalisée.

La description générale des résultats obtenus est présentée dans une première sous-partie. Les résultats sont donnés dans la figure 3 de l'article qui se sépare en quatre sections. La première section présente les chromatogrammes d'ions totaux (TIC). Elle permet de mettre en évidence l'augmentation de l'intensité du signal avec l'énergie d'ionisation du dopant. Une détection d'un plus grand nombre d'espèces est ainsi possible. Cette observation a été renforcée avec les spectres de masse présentés dans une seconde section de la figure. En effet, une distribution couvrant une gamme de masse plus large a été obtenue pour les expériences avec le toluène et le benzène. La troisième section de la figure présente les distributions en classe des 4 expériences. Comme attendu, la classe CH est la classe la plus représentée avec une intensité relative de plus de 60 %. Cependant, nous pouvons voir que le nombre d'espèces attribuées pour cette classe varie en fonction du dopant utilisé. En effet un facteur 2 est obtenu entre l'expérience sans dopant et l'expérience avec le benzène. Le pyrrole et le toluène présente également une autre classe abondante : la classe N_1. Dans le cas du pyrrole, cette classe a été attribuée aux adduits pyrroles produits pendant le processus d'ionisation. Cette observation a été confirmée par l'étude des chromatogrammes d'ions extraits et par l'analyse de molécules étalons.

La dernière section de la figure présente les cartographies 2D des 4 expériences représentant le rapport *m/z* en fonction du temps de rétention. Ces représentations permettent de mettre en avant 3 zones qui ont pu être attribuées respectivement aux espèces présentant de l'azote, aux espèces hydrocarbonées et aux fragments générés.

Les zones correspondant aux espèces hydrocarbonées et azotées ont été extraites afin de s'affranchir de la présence des fragments. Les cartographies DBE versus nombre d'atomes de carbone pour les classes CH et N_1 ont donc été réalisées par la suite et présentées dans la quatrième figure de l'article. La première observation qui peut être faite est que l'utilisation de dopant permet une description plus en profondeur de l'échantillon. En effet, peu d'espèces CH sont détectées et aucune espèce N_1 n'est observée dans le cas de l'expérience sans dopant. Parmi les espèces CH détectées dans l'expérience sans dopant, des espèces aliphatiques sont majoritairement détectées. Les dopants permettent, quant à eux, l'ionisation des espèces aromatiques en plus des espèces aliphatiques. La seconde observation qui peut être faite est la sélectivité d'ionisation existant entre les dopants. En effet, les espèces aliphatiques détectées sont plus abondantes avec l'utilisation de benzène alors que les espèces aromatiques le sont plus avec l'utilisation du pyrrole. Ces observations sont en accord avec les énergies d'ionisation des différentes familles moléculaires. En effet, l'énergie d'ionisation des espèces aromatiques est plus faible que l'énergie d'ionisation des espèces aliphatiques.

La seconde sous-partie se consacre uniquement aux espèces hydrocarbonées qui sont les espèces les plus abondantes dans l'échantillon. Pour cela, et de la même façon que précédemment, la zone des espèces hydrocarbonée a été extraite afin d'éviter la présence de fragments ou de molécules hétéroatomiques. Le chromatogramme a ensuite été divisé en 7 segments égaux de 10 minutes. Chaque segment a été représenté par des cartographies DBE versus nombre d'atomes de carbone dans la cinquième figure de l'article. Ces représentations permettent de mettre en avant le type de molécules hydrocarbonées détecté avec chaque dopant au cours du temps et ainsi d'évaluer la sélectivité. De 0 à 30 minutes, les espèces détectées sont similaires entre les dopants. A partir de 30 minutes, on peut observer la sélectivité des dopants, déjà mise en avant dans la quatrième figure, pour l'ionisation des molécules hydrocarbonées. Les espèces aromatiques vont être plus abondamment détectées avec le pyrrole alors que les espèces aliphatiques vont présenter des intensités plus importantes avec le toluène et le benzène.

Dans une troisième et dernière sous-partie, un focus sur les espèces hydrocarbonées présentant une valeur de DBE de 2 a été fait. Ces espèces sont sélectionnées car elles sont d'un grand intérêt industriel. Elles incluent, en effet, des dioléfines et des alcynes qui sont responsables de réactions d'oligomérisation et de la formation de gomme lors des processus de vapocraquage.

Pour cela, les chromatogrammes d'ions extraits (EIC) de 25 espèces hydrocarbonées présentant une valeur de DBE de 2 ont été réalisées. Ces EIC établis pour chaque expérience (avec et sans dopant) sont représentées dans une sixième figure de l'article. Comme attendu, le temps d'élution est proportionnel aux nombres d'atomes de carbone. Une sélectivité d'ionisation est également mise en avant en fonction du dopant utilisé. Le pyrrole permet une ionisation plus efficace des espèces de bas poids moléculaire alors que le benzène permet une meilleure ionisation des espèces de haut poids moléculaire. Le toluène présente lui une ionisation plus uniforme pour les composés. Concernant l'expérience sans dopant, uniquement les espèces de bas poids moléculaire masse sont détectées.

4.3. Publication complète

GC-FTICR mass spectrometry with dopant assisted atmospheric pressure photoionization: application to the characterization of plastic pyrolysis oil

Charlotte Mase [a, b, c], Julien F. Maillard [b, c], Marco Piparo [b, c], Lukas Friederici [d], Christopher P. Rüger [c, d], Sabrina Marceau [b, c], Benoit Paupy [b, c], Marie Hubert-Roux [a, c], Carlos Afonso* [a, c] and Pierre Giusti [a, b, c]

[a] Univ Rouen Normandie, INSA Rouen Normandie, CNRS, Normandie Univ, COBRA UMR 6014, INC3M FR 3038, F-76000 Rouen, France

[b] TotalEnergies OneTech, Total Research and Technology Gonfreville TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

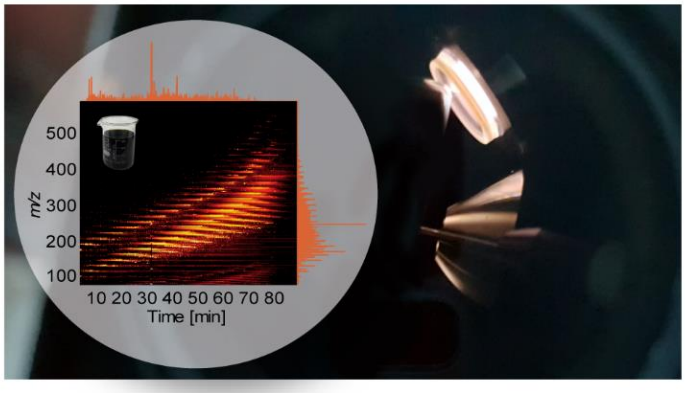
[c] International Joint Laboratory – iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

[d] Joint Mass Spectrometry Centre / Chair of Analytical Chemistry, University of Rostock, Albert-Einstein-Straße 27, 18059 Rostock, Germany

4.3.1. Abstract

Pyrolysis is a promising way to convert plastic waste into valuable resources. However, for downstream upgrading processes, many undesirable species, such as conjugated diolefins or heteroatom-containing compounds, can be generated during this pyrolysis. In-depth chemical characterization is therefore required to improve conversion and valorization. Because of the high molecular diversity found in these samples, advanced analytical instrumentation is needed to provide accurate and complete characterization. Generally, direct infusion Fourier transform mass spectrometry is used to gather information at the molecular level, but it has the disadvantage of limited structural insights.

To overcome this drawback, gas chromatography has been coupled to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. By taking advantage of soft atmospheric pressure photoionization, which preserves molecular information, and the use of different dopants (pyrrole, toluene, and benzene), selective ionization of different chemical families was achieved. Differences in the ionization energy of the dopants will only allow the ionization of the molecules of the pyrolysis oil which have lower ionization energy, or which are accessible via specific chemical ionization pathways. With a selective focus on hydrocarbon species and especially hydrocarbon species having a double bond equivalent (DBE) value of 2, pyrrole is prone to better ionize low-mass molecules with lower retention times compared to the dopant benzene, which allowed better ionization of high-mass molecules with higher retention times. The toluene dopant presented the advantage of ionizing both low and high mass molecules.



4.3.2. Introduction

Due to their uncontrolled origin, pyrolysis oils produced from plastic waste materials contain a significant number of undesirable compounds such as heteroatom-containing compounds and conjugated diolefins.[1-4] Among the heteroatom-containing compounds, nitrogen-containing compounds are of particular interest because they are known to poison catalysts in upgrading refining processes. Their characterization is already reported in the literature.[1, 5] Concerning the conjugated diolefins, they are known to be largely responsible for oligomerization reactions, deposit, and gumming formation in refinery processes.[6, 7] A detailed chemical description of plastic waste-based pyrolysis oil is, therefore, essential to improve the conversion and valorization processes. The chemical composition knowledge of this feedstock will help to improve the pyrolysis reactor parameters. Like petroleum crude oils, plastic pyrolysis oils are complex organic mixtures composed of thousands of chemical species covering a wide range of mass and polarity.[1, 3, 10]

Therefore, these complex mixtures require advanced instrumentation to provide accurate and complete characterization. Ultra-high resolution mass spectrometry (UHR-MS) especially Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR), played a significant role in providing a more accurate understanding of the complexity of organic elemental profiles as described for other matrices.[11-13] However, it is insufficient alone to distinguish isomers or to assign molecular structures, which could be important information, in particular, to improve upgrading processes. That is why coupling fragmentation and separation methods such as gas chromatography (GC),[14-16] liquid chromatography (LC),[17, 18] supercritical fluid chromatography (SFC),[19, 20] or ion mobility spectrometry (IMS)[21, 22] with UHR-MS have been developed and widely used.

The coupling of GC with FTICR MS allowed, first, to separate isomers, and then, to obtain unique molecular formulas using accurate mass spectrometric measurements.[23] This coupling has been implemented for the first time by Solouki and coworkers.[15, 16, 24] However, the use of an electron ionization (EI) source is responsible for significant fragmentation, which could be challenging for the characterization of complex mixtures. For that reason, the development of atmospheric pressure ionization (API) sources became very popular for this coupling.[25] Indeed, these sources presented the advantage of preserving the molecular or pseudo-molecular ion by generating lower fragmentation. Among these API sources, atmospheric pressure chemical ionization (APCI) has been the most widely used in the context of FTICR MS coupling. APCI is a nonselective ionization technique applied for complex organic mixtures, especially in petroleum and pyrolysis oil investigation.[26] Barrow *et al*. presented the first GC-APCI-FTICR MS coupling in 2014 to study environmental samples from the Athabasca region of Canada.[27] Since then, several studies were performed on various complex organic mixture applications.[28] The review of Rüger *et al*. summarized the published works in the field of gas chromatography coupled to soft ionization mass spectrometry for the molecular description of energy and fuel matrices.[29] Among the hyphenated GC-FTICR MS methods, Schwemer *et al*. have used this coupling method to characterize the volatile and semi-volatile components in heavy fuel oil, diesel fuel, and corresponding primary combustion engine aerosol extracts.[30] Here, sophisticated automatized routines allowed for the robust removal of ionization artifacts, such as oxygen adducts, and the detection of over 5,000 molecular features. Streibel *et al*.[31] have shown that GC-APCI-FTICR MS highlighted the heteroatom-containing compounds such as sulfur and oxygen-containing compounds. The same observation was made by Thomas *et al.*, which compared GC-APCI-FTICR MS with direct infusion (DI) APPI-FTICR MS for the environmental contaminants analysis.[32]

Heteroatom-containing classes were in common among both DI and GC but they observed a greater relative intensity with GC-APCI-FTICR MS for several heteroatom-containing compounds classes such as oxygenated compounds. The ability to separate isomers by chromatography enabled characterization of several reactive and hazardous compounds as shown by Barrow *et al*.[27] in a study on soil sands, by Lozano *et al.*[33] for the characterization of softwood bio-oil and its esterified product, or by Zuber *et al.* for the characterization of pyrolysis oil from German brown coal.[14] All these works used extracted ion chromatograms of individual molecular compositions, determining the relationship with the retention time. However, some drawbacks of APCI source are reported in the literature such as, adducts formation and reactivities during ionization processes.[34, 35, 26] To overcome these disadvantages, atmospheric pressure photoionization (APPI) could be used.[36]

APPI can be used in various applications allowing the ionization of a broad range of compound classes including nonpolar compounds.[37] Its concept was largely and in detail reported in the literature.[38-40] In most cases, dopants have been used in APPI leading to a significant improvement in the ionization efficiency and therefore increase of sensitivity.[41, 42] Several dopants were explored in APPI. Most typically found are toluene, acetone, anisole, and chlorobenzene. Numerous other solvents or combinations of solvents have also been studied. In this case, ionization is a two-step process with the photoionization of the dopant (D) (Equation 1) possible if the ionization energy (IE) of the dopant is lower than the photon energy (hv) followed by charge exchange with the analyte (M) to produce the molecular ion $M^{+\bullet}$ (Equation 2) with the condition that IE of the molecule is lower than the IE of the dopant.

Equation 1. $D + h\nu \rightarrow D^{+\bullet} + e^{-}$ (if $IE(D) < h\nu$)

Equation 2. $D^{+\bullet} + M \rightarrow D + M^{+\bullet}$ (if $IE(M) < IE(D)$)

Furthermore, depending on their gas phase properties such as proton affinity (PA) or IE, it has been shown that dopants and solvents influence the reactions taking place in the primary ionization and secondary ionization step and therefore can induce a certain selectivity. Especially, Bruins *et al.* have shown that the use of anisole as a dopant allowed a 100-fold increase in the sensitivity of analytes with low proton affinities in acetonitrile.[43] The same observation was realized by Kauppila *et al.* which showed that the ionization efficiency was 1-2 orders higher with dopant than without in the study of 7 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).[42] The authors also proved that the charge exchange was favored for low proton affinity solvents and the proton transfer was enhanced with the addition of protic solvent. This approach can be advantageous for the identification of specific compounds in various organic mixtures.

In this study, a light fraction of plastic pyrolysis oil was analyzed by GC-APPI-FTICR MS in positive ion mode. Three dopants, having different proton affinities and ionization energies, were used in the ionization step to first improve the sensitivity and second to selectively ionize the different classes. The dopants used were pyrrole, toluene, and benzene respectively. These experiments were compared to an experiment without the use of a dopant. Furthermore, a comparison to DI-FTICR MS with APPI source, using toluene as a dopant was also realized.

4.3.3. Material and method

4.3.3.1. Sample and reagents

Plastic pyrolysis oil was produced by fast pyrolysis at 410°C under inert atmosphere without additives. The oil was converted to a light fraction with distillation. This oil was supplied by TotalEnergies TOTB (TotalEnergies OneTech Belgium). The oil obtained contains 85.5 %w of carbon, 13.7 %w of hydrogen, < 0.3 %w of nitrogen, < 0.3 %w of sulfur, and 0.36 %w of oxygen. Toluene, pyrrole, and benzene (analytical LC-MS grade with purity higher than 99.7 %) were purchased from Fisher Chemical (Hampton, United States). Classical fossil diesel sample (respecting the NF EN 590) was provided by TotalEnergies. Standards molecule solutions were purchased from a petroleum analyzer Company (PAC) (ref. 20001.643 – PNA in AVTUR Gravimetric Blend). It includes toluene, ethylbenzene, o-xylene, 2-ethyltoluene, n-propylbenzene, trans-decahydronaphtalene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,2,4,5-tetramethylbenzene, pentamethylbenzene, hexamethylbenzene, naphthalene and 2-ethylnaphtalene.

4.3.3.2. Direct infusion APPI-FTICR MS

Plastic pyrolysis oil was diluted at 0.2 mg mL^{-1} in toluene for DI-APPI-FTICR MS. For this experiment, a hybrid quadrupole 12 T solariX FTICR mass spectrometer (Bruker Daltonics, Germany) was coupled to an APPI II source (Krypton discharge lamp, 10./10.6 eV). The instrument was operated in positive ion mode. Mass spectra were acquired with a mass range of *m/z* 93-1,000 accumulating 100 scans. The signal was digitalized with 1 M points giving a transient length of 0.2621 s to mimic the acquisition conditions in GC operation mode. The accumulation time was set to 0.1 s at a flow rate of 600 µL h^{-1} giving a resolution of 150,000 at *m/z* 200. The experimental conditions were as follows: capillary voltage: 900 V; end plate offset: −500 V; nebulizer pressure: 2 bar; desolvation gas flow: 3 L min^{-1}; dry temperature: 150 °C; time of flight: 0.55 ms; and quadrupole lower cut-off *m/z* 93.

The mass spectrometer was externally calibrated using sodium trifluoroacetate solution before sample analysis. A blank of the solvent was recorded with the same conditions before the analysis of the sample.

4.3.3.3. Gas chromatography APPI-FTICR MS

1 µL of the plastic pyrolysis oil was directly injected without dilution in a GC 450 (Bruker Daltonics, Germany) using a split/splitless injector equipped with a 30 m Rxi-5Sil column (0.25 mm x 0.25 µm) from Restek (Clementon, United States). A split ratio of 1:300 was used. Helium was the carrier gas with a flow rate of 1 mL min^{-1}. The injector and transfer line temperatures were set at 250 °C. The temperature program was set as follows: 50°C hold for 5 min, ramping 5 °C min^{-1} up to 300 °C and hold for 10 min. The hybrid quadrupole 12 T solariX FTICR mass spectrometer (Bruker Daltonics, Germany) was equipped with a GC-APCI II ion source (Bruker Daltonics, Germany). The source was modified to allow APPI experiments by removing the corona needle and installing a self-build krypton microwave-induced discharge lamp (10./10.6 eV) module titled from the upper inlet (Figure S1b). Emission characteristics of this source mimic the DI ionization. Furthermore, a T-piece adapter was added to the nebulizer gas inlet to allow the addition of dopant directly in the effluent elution zone. A picture of the modified system is given in Figure S1a. The instrument was operated in positive ion mode over the mass range of *m/z* 93-1,000 with 1 scan accumulated and 95 % data profile reduction. The signal was digitalized with 1 M giving a transient length of 0.2621 s (around 3.8 Hz). The accumulation time was set to 0.1 s resulting in a resolution of 115 000 at *m/z* 200. To allow for direct comparison, other experimental conditions were kept the same as for the DI-APPI-FTICR MS: capillary voltage: 900 V; end plate offset: −500 V; nebulizer pressure: 2 bar; desolvation gas flow: 3 L min^{-1}; dry temperature: 150°C; time of flight: 0.55 ms; and quadrupole lower cut-off 93. A flow of 5 µL h^{-1} was used for dopant addition.

4.3.3.4. Data processing

Data were processed with DataAnalysis (version 5.1, Bruker Daltonics, Germany). Mass spectra were first internally calibrated using alkylated series (CH_2-units) of known CH compounds of the plastic pyrolysis oil covering the entire detected mass range (Table S1). For the GC analysis, mass spectra with substantial signal were averaged for this purpose. *m/z* values were further assigned with a signal-to-noise ratio (S/N threshold) greater than six.

The molecular formula attribution was carried out with the following constraints: C_{0-100}, H_{0-300}, O_{0-4}, N_{0-3}, $0 < H/C < 3$, $-0.5 <$ double bond equivalent (DBE) < 30 with up to 0.5 ppm error and considering both even and odd electron ion configurations. The molecular composition of plastic pyrolysis oil in each condition was assigned with a final root-mean-square error inferior to 200 ppb.

The peak assignments were finally exported to PyC2MC viewer[44] and OriginPro 2016 (OriginLab) to visualize the datasets.

The class distribution is represented by bar plots with class relative abundance. A compound class includes all compounds with fixed heteroatom numbers. This graphical representation allows a general view of the chemical composition of a sample.

Double bond equivalent (DBE) *versus* carbon number plots provide information on the aromaticity and the unsaturation of a given molecule. These plots are used to represent a given class such as the CH class allowing identification of the main compounds as a function of their size and their aromaticity. DBE values are calculated with Equation 3 with n_C: number of the carbon atom, n_H: number of the hydrogen atom, and n_N: number of the nitrogen atom.

Equation 3. $DBE = n_c - \frac{n_H}{2} + \frac{n_N}{2} + 1$

4.3.4. Results and discussion

4.3.4.1. Comparison between DI-APPI-FTICR MS and GC-APPI-FTICR MS

The light fraction of plastic pyrolysis oil was analyzed by both DI-APPI-FTICR MS and GC-APPI-FTICR MS using toluene as a dopant, which represents the classical workflow used with this kind of ionization source.[10, 45, 46] Figure 1a displays the two mass spectra obtained for each experiment. Note that the mass spectrum of the GC experiment corresponded to the average mass spectra over 0 to 80 min (8,650 scans). Each presented an ion distribution composed of thousands of peaks covering a mass range between m/z 100 and m/z 500. A slight bimodal distribution could be observed in the mass spectrum obtained for GC, with two maxima at m/z 150 and m/z 250, whereas a unimodal distribution with a maximum at m/z 200 is obtained in the case of DI. Comparison of DI-APPI-FTICR MS and GC-APPI-FTICR MS spectra (Figure 1) revealed that GC was more sensitive in detecting low-mass compounds compared to DI. However, a similar number of attributed molecular formula was obtained for both setups with 2,615 species identified using DI and 2,441 for GC. Interestingly, differences could be found in the electron configuration ions of the assigned species (Figure 2). Both odd-electron configuration ions ($M^{+\bullet}$) and even-electron configuration ions ($[M+H]^+$) were detected.

Mostly odd electron ions were obtained in the case of GC covering 81 % of the attributed species whereas a balanced distribution was obtained in the case of DI. Indeed, as already shown by Kauppila *et al.,* the proton transfer reaction occurs with solvent molecules having a proton affinity higher than the deprotonated dopant radical cation.[42] Consequently, the addition of dopants directly in the ionization step allowed a more effective electron transfer thanks to the separation obtained with GC.[46, 47]

As presented in Figure 1b, for both experiments, the CH class is most abundant. It corresponds to more than 65 % of the attributions for the DI and more than 75 % for the GC in relative intensity. This result was not surprising, as plastic-based materials and therefore their pyrolysis oils contain mainly hydrocarbon compounds.[2] The remaining signals were recognized as nitrogen- and oxygen-containing species. Especially, more than 10 % of N_1 class ions were detected by GC and more than 10 % of N_1O_1 class ions were detected by DI. This kind of species was already observed on the heavier plastic pyrolysis oil fraction.[1, 48]

The DBE versus carbon number plots of the CH and N_1 classes including both odd and even electron configuration ions are shown in Figures 1c and 1d respectively. For the CH class, the average DBE and the average carbon number by intensity weighted were respectively 6.5 and 18.8 for DI, and 5.7 and 16.9 for GC. On average higher number of aromatic species was obtained in the case of DI with major compounds presenting DBE values of 8 and 9 that may present naphthalene or diphenyl cores. While GC allowed the ionization of more aliphatic species with intense distribution at the DBE 2 value that may correspond to diolefins, alkyl-naphthenes, or alkynes. The difference in behavior among DI-APPI-FTICR MS and GC-APPI-FTICR MS experiments may be due to ionization discrimination in DI towards aromatic molecules that are expected to have a better ionization efficiency in APPI[38] or due to technical aspect of the GC injection compared to less biased direct infusion.

The DBE versus carbon number plots of the CH class separating both odd and even-electron configuration ions were given in Figure S2. The separation of both ion configurations allows the highlight of different hydrocarbon series as aromatic species are more likely to yield radical cations. In addition to the aromatic distribution with ions ionized as odd-electron configuration ions, the DI-APPI-FTICR MS allowed the ionization of a fewer aromatic series with DBE values of 3 and 4 that may correspond to triene or cyclopentadiene.[4, 10] These species were also observed in GC-APPI-FTICR MS.

For the N_1 class (Figure 1d), the same observation as the CH class was observed. DI-APPI-FTICR MS allowed the ionization of more aromatic species with an intense distribution of a DBE value of 9 that may correspond to phenanthrene or fluorene, whereas GC-APPI-FTICR MS allowed the ionization of less aromatic species with a DBE value of 4 with benzene aromatic core. Therefore, GC separation allowed having a more focused characterization of plastic pyrolysis oil with enhanced detection of fewer aromatic species (DBE < 4). This can be explained by the phenomenon of competition to the ionization present in DI-APPI-FTICR MS. Indeed, in DI, the aromatic species will preferentially ionize compared to aliphatic species. Thanks to its separation, GC allows aliphatic species to arrive separately from aromatic species at the ionization source and thus ionize with less competition bias. In our case, this means that the aromatic species might be not the main species in the plastic pyrolysis oil and focus can be laid on other relevant compound classes with less unsaturation.

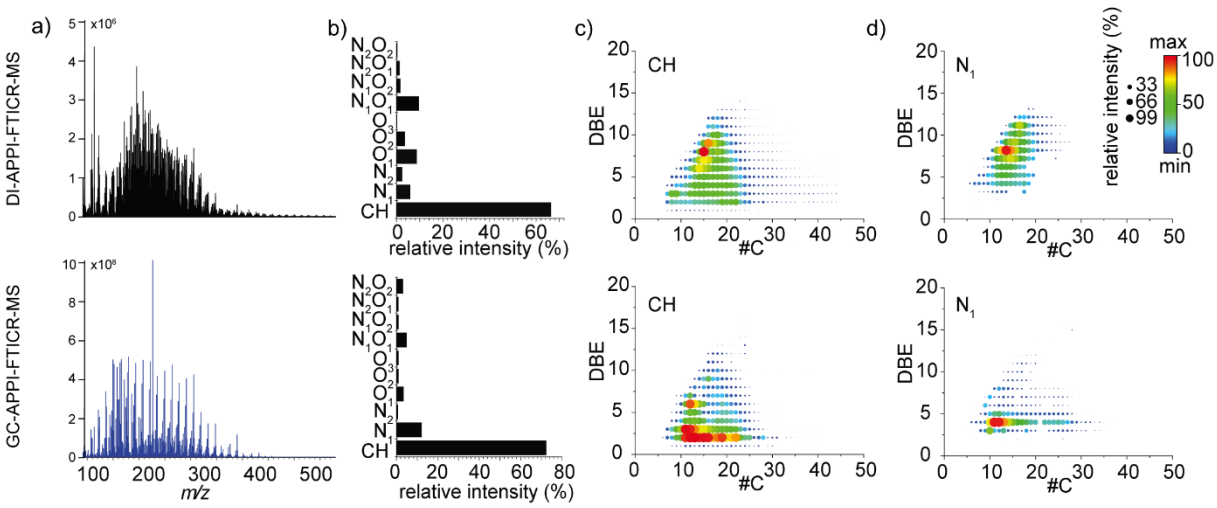


Figure 1. (a) Mass spectra of plastic pyrolysis oil obtained for DI-APPI-FTICR MS (at the top) and average mass spectra over 0 to 80 min obtained for GC-APPI-FTICR MS with toluene as dopant (at the bottom) with their (b) molecular classes distribution, (c) DBE versus carbon number plot of CH class, and (d) DBE versus carbon number plot of N_1 class.

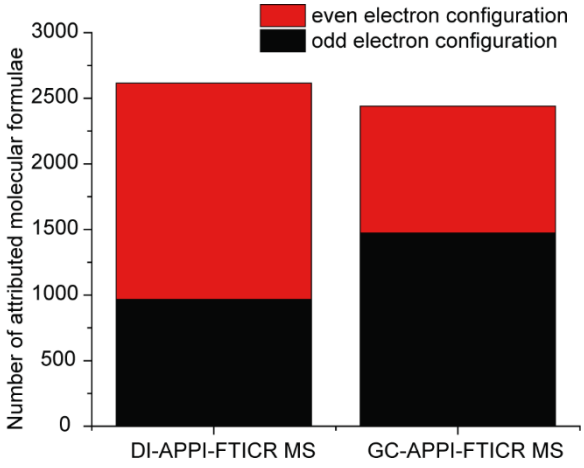


Figure 2. Number of attributed species for DI-APPI-FTICR MS and GC-APPI-FTICR MS experiments

4.3.4.2. GC-APPI-FTICR MS with different dopants

4.3.4.2.1. Overall description

With APPI, the use of dopants is required to achieve high ionization efficiency.[43, 46, 47] Reactions leading to ionization of the analyte in APPI involve in this case a two-step process, as presented in Equations 1 and 2. After initial photoionization of the dopant, the ionization of the analyte can occur by charge exchange if the ionization energy of the analyte is below that of the dopant. In addition, the formation of protonated molecules can also occur especially for high proton affinity molecules under the presence of protic solvents. Consequently, dopants can selectively ionize molecular classes.[42, 46] Different dopants were used in GC-APPI-FTICR MS experiments to obtain different ionization selectivity. Such comparison was already shown with various dopants in direct infusion, such as toluene and anisole for aromatic standards by Kauppila *et al*.[46] Pyrrole, toluene, and benzene with ionization energy of 8.2 eV, 8.8 eV, and 9.2 eV respectively and proton affinity of respectively 875.4 kJ mol^{-1}, 784.0 kJ mol^{-1}, and 750.4 kJ mol^{-1} (NIST webbook) respectively were used. These three conditions were compared with the experiment without a dopant. Figure 3a shows the four total ion chromatograms (TIC) for the analysis of the plastic pyrolysis oil with pyrrole, toluene, and benzene as dopants, and without dopants. The first observation is the increase of signal intensity with the presence of a dopant, commonly also reported for direct infusion experiments.[46] The intensity for the experiments with dopants showed an increase by a factor of 500 for pyrrole and toluene and 600 for benzene as dopants compared to the experiment without dopants. As expected, the use of dopants allowed a clear improvement of the signal intensity and allowed the detection of a larger number of species by substantially increasing the signal-to-noise ratios by a factor of over 10.

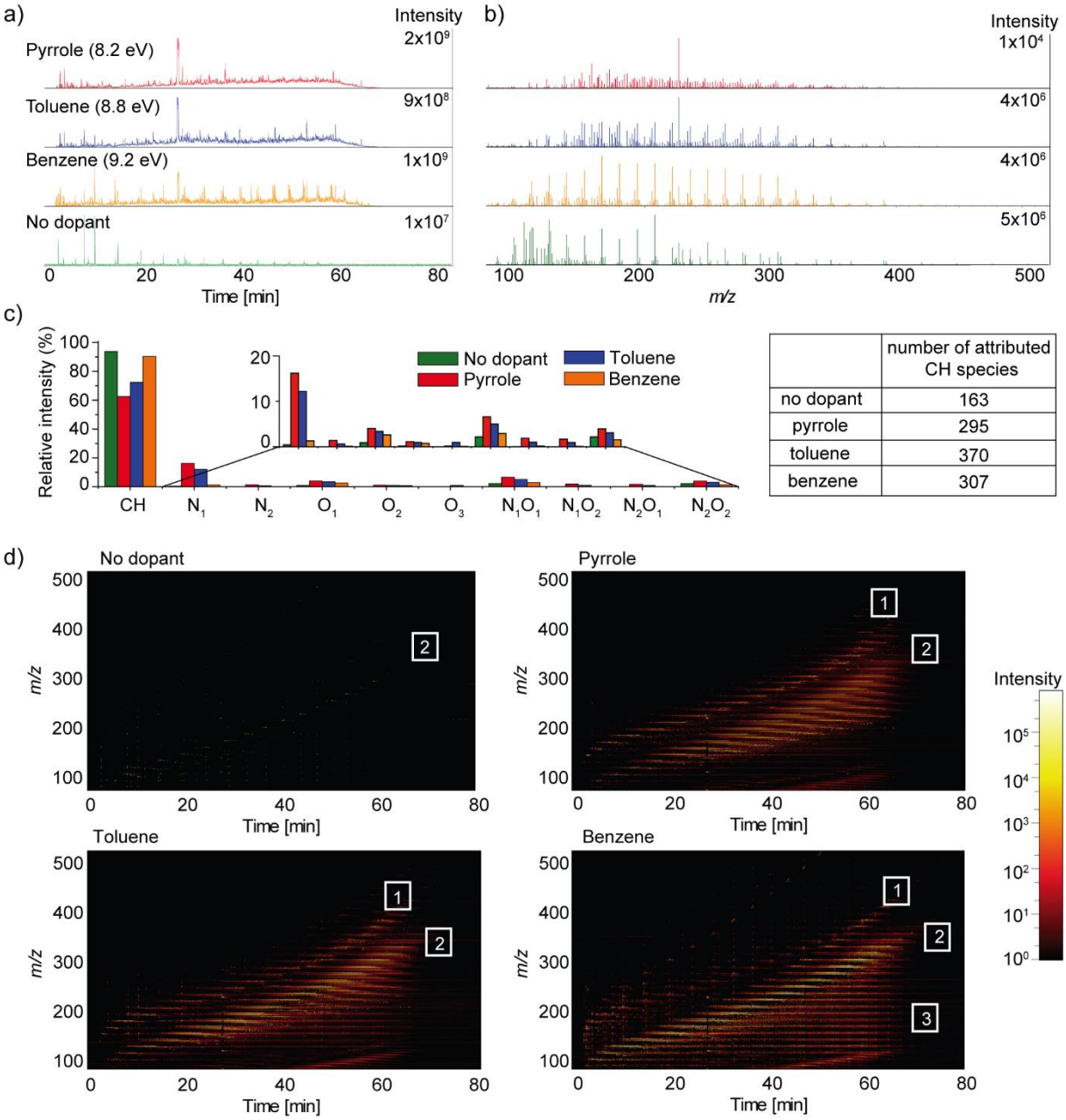
Figure 3b presents the respective average mass spectra for the four experiments. It is interesting to note that a broader distribution of ions along the *m/z* dimension was obtained in the case of toluene and benzene experiments. Figure 3c presents the compound class distribution obtained by the average mass spectrum over 0 to 80 min.

As for the DI-APPI-FTICR MS approach, the CH class was the most representative with more than 60 % in each case. Pyrrole and toluene yielded the detection of relatively abundant N_1 class ions. However, with pyrrole, this class could correspond to pyrrole adduct $[M+C_4H_5N]^{+\bullet}$ produced during the ionization step. Hydrocarbon species and their corresponding pyrrole adduct presented the same extracted ion chromatogram (EIC). The EIC of three ions, $C_7H_{12}^{+\bullet}$, $C_9H_{14}^{+\bullet}$, and $C_{11}H_{16}^{+\bullet}$, and their corresponding pyrrole adducts were given in Figure S3. The chromatograms are perfectly aligned in retention time although one can note differences in relative abundance depending on the isomer. The same observation was made during the analysis of aromatic standard molecules that yielded both $M^{+\bullet}$ and $[M+C_4H_5N]^{+\bullet}$ ions with pyrrole as a dopant whereas only the $M^{+\bullet}$ was obtained with toluene as a dopant (Figure S4). Consequently, depending on the dopant, it can be observed the induction of chemical ionization pathways, triggering another level of structural dependency accessible via gas chromatographic hyphenation.

Although the CH class is the most abundant in each case, the number of molecular formulas assigned varies according to the dopant used (Figure 3c). Comparing the three dopants, we found that the number of ionized species significantly increased with the ionization energy of the dopant. This is consistent with the widest distribution obtained with the benzene dopant compared to the other dopants. We can see that more than 100 additional species were assigned with dopants in comparison with the no dopant condition nevertheless presented the most abundant relative intensity in the CH class (more than 90 %). Benzene allowed the ionization of more compounds with 370 attributed molecular formulas. Thus, we can conclude the higher the ionization energy of the dopant, the higher the exhaustivity as already proven by the analysis of standards by DI-APPI-MS.[42] Note that the isomeric diversity allowed by the GC dimension was not considered as each molecular formula corresponds to many structural formulas as seen in Figure S3.

The corresponding two-dimensional (2D) *m/z* versus retention time plots are given in Figure 3d. This representation allowed us to identify three distinct areas. The two first ones (areas 1 and 2) correspond to intact species ($[M+H]^+$ and $M^{+\bullet}$ ions). In agreement with gas chromatography elution theory, the *m/z* proportionally increased with retention time. The mass spectra of both areas were extracted to identify the molecular nature of the species (example for benzene is given in Figure S5).

The distribution (area 1) with a positive *m/z* offset (higher *m/z* values for the same retention times) corresponded to nitrogen-containing species such as N_1 and $N_{1-2}O_{1-2}$ and the dominating distribution (area 2) to CH compounds. The first area is more apparent when using pyrrole and toluene as dopants as previously discussed. A main additional area was additionally observed in the case of the experiment with benzene as a dopant (area 3). This area present dealkylation fragment as they are low mass ions which are observed at higher retention time. The fragmentation species were evidenced on the 2D-maps by vertical lines from the intact molecules identified in both areas 1 and 2, reflecting retention indexes too high for the given elution retention time compared to natural mixture estimations, particularly when considering chemical information, such as DBE, accessible via the sum formulae attribution.[49] The benzene dopant generated a wider number of peaks corresponding to the fragmentation of high-mass molecules compared to the experiment without the dopant and with the pyrrole dopant. This can be explained by the higher ionization energy of the benzene which leads to a higher transfer energy to the molecules inducing fragmentation. The GC is essential here to identify these fragments and the N-adducts formation and therefore correct them. Indeed, with direct infusion, it could easily be overlooked and leading to errors in data interpretation. A small portion of fragmentation was also observed in the case of toluene dopants mainly on high-mass compounds, but the fragmentation was substantially less intense. Less fragments were observed for the pyrrole experiment (around 130 attributed molecular formula, against around 1300 for benzene and 1000 for toluene). We can conclude that the higher the ionization energy of the dopant, the more fragmentations are present even though the ionization efficiency is better.[46] The choice of dopant was therefore important according to the desired information. This observation was confirmed by the analysis of aromatic hydrocarbon standards where the fragmentation of compounds increased with the ionization energy of the dopant. The chromatogram and two examples of fragmentation are shown in Figure S6. The presence of these fragmentations provided structural information without the total loss of the precursor ions, which can only be achieved by prior GC separation.



	number of attributed CH species
no dopant	163
pyrrole	295
toluene	370
benzene	307

Figure 3. (a) Total ion chromatograms (TIC) of plastic pyrolysis oil obtained by GC-APPI-FTICR MS with pyrrole (in red), toluene (in blue), benzene (in yellow), and without dopant (in green). (b) Corresponding average mass spectra. (c) Compound class distribution by the average mass spectrum over 0 to 80 min with the number of ionized CH species. (d) Two-dimensional plots representing *m/z* in the function of retention time.

These produced fragments can be removed after molecular attribution and further processing applying dedicated algorithms published for GC-APCI MS and adapted towards the dominant dealkylation observed in the study of Schwemer *et al*.[49] and Rüger *et al.*[50] The two first areas corresponding respectively to nitrogen-containing compounds and hydrocarbon compounds were therefore selected and extracted using DataAnalysisTM to avoid the presence of fragmentation products. The DBE vs carbon number plots of both CH and N_1 classes were given in Figures 4a and 4b respectively. As expected, the use of a dopant allowed a more in-depth description of the sample. For CH class, ion distributions showing both aromatic (DBE ≥ 4) and aliphatic (DBE < 4) species were observed with pyrrole, toluene, and benzene dopants whereas only aliphatic species were detected without dopants. The aromatic distribution was however less intense with benzene dopant. Concerning low DBE species, toluene and benzene yielded the largest coverage with carbon atom numbers up to 40 for the toluene and 35 for benzene. Especially, both conditions provided significant information on DBE 2 species. From an industrial point of view, the identification and characterization of these species is of particular interest. Indeed, among them, conjugated diolefins were problematic because they are responsible for gum formation or polymerization during refining processes.[6] The DBE versus carbon number plots using fold change as a color map is given in Figure S7. They emphasize similarities and differences in the common chemical space based on intensity/abundance. Comparison between no dopant *vs* pyrrole experiment, no dopant *vs* toluene, no dopant *vs* benzene, pyrrole *vs* benzene, pyrrole *vs* toluene, and toluene *vs* benzene are given. On the other hand, pyrrole allowed a better ionization of aromatic species whereas toluene and benzene presented a higher intensity for the species with lower DBE values. As previously mentioned, the N_1 class was also well ionized with toluene and pyrrole as dopants the latter case they correspond in part to pyrrole adducts. The DBE versus carbon number plots of this class is given in Figure 3d. This class is not observed without dopant as it is less abundant and falls below the detection limit. For the experiment with a dopant, the trend is opposite to the trend observed for the CH class. Pyrrole and toluene as dopants allowed the ionization of low DBE species whereas benzene allowed the ionization of higher DBE species corresponding mainly to aromatic molecules. The distribution was however narrower with the benzene that present a main distribution with carbon number between 8 and 20 against 8 to 40 for the pyrrole and the toluene. The DBE versus carbon number plots using fold change as a color map are given in Figure S8.

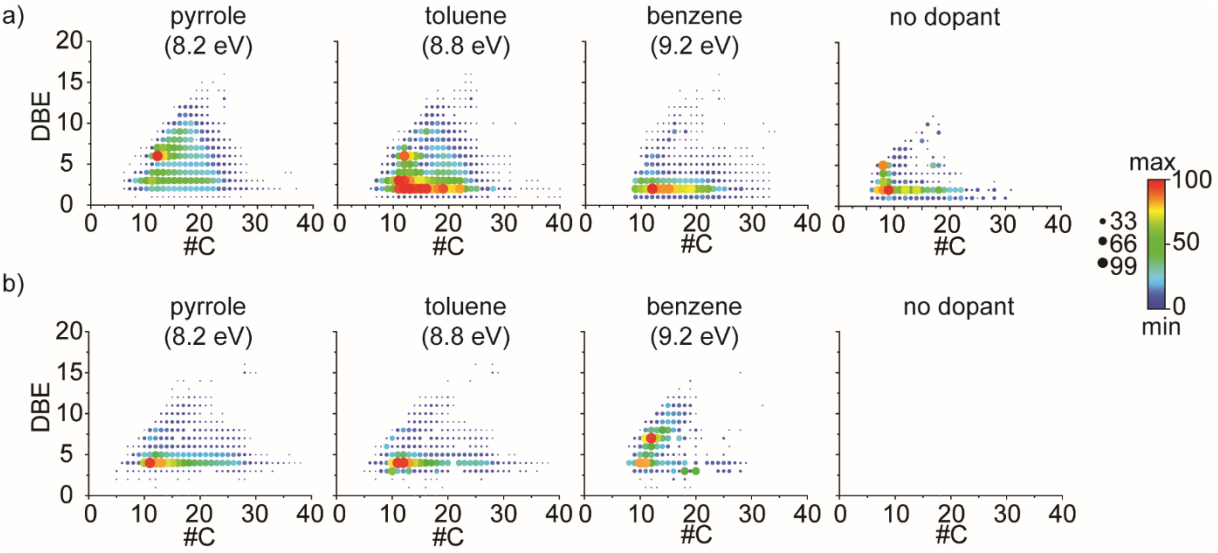


Figure 4. DBE versus carbon number plots for (a) CH class and (b) N_1 class corresponding respectively to areas 2 and 1 of the 2D maps.

The contribution of the dopant was also evaluated in direct infusion (Figure S9) yielding the same observation as with the GC coupling. The intensity increase with the ionization energy of the dopant. The number of CH molecules was similar for the experiments with toluene and benzene as dopant and lower for the experiment with pyrrole as dopant. In each case, the number was significantly lower compared to the number of CH molecules obtained in GC. The use of GC is therefore required to have a better characterization. Finally, as observed in GC experiments, pyrrole tends to ionize better aromatic molecules (DBE ≥ 4).

4.3.4.2.1. In-depth study on hydrocarbon species

4.3.4.2.1.1. GC retention times for the visualization of the DBE versus carbon number plots

To highlight the selectivity of the dopants, the next part will be focused on the hydrocarbon class. For that, compounds of area 2 in Figure 3d were exported to avoid the presence of fragments and some adducts. The chromatogram was then sliced into seven equal-width time segments. Mass spectra were exported for each segment corresponding to an average of 10 min representing a balance between useful chromatographic information and the quality of the mass spectra as done in the work of Barrow *et al.*[27] (Figures S10 to S13). Future work will focus on utilizing the full chromatographic information,[51] but here discussion on the complex emerging matrix of plastic pyrolysis oils is simplified.

At lower retention times, a limited number of lower-mass compounds predominate. With increased retention time, heavier components become more prevalent with overall higher spectral complexity. The DBE versus carbon number plots of the CH class of these average mass spectra as a function of retention time, is shown in Figure 5. We can see the increase of carbon atom numbers with the analysis time as excepted and already observed by Barrow et al. investigating Athabasca oil sands.[27] As observed in the broadband DBE versus carbon number plots in Figure 4a, the intensity of aromatic species was higher with pyrrole as a dopant whereas the intensity of the aliphatic species was higher with toluene and benzene as dopants in agreement with the ionization energy of these chemical classes (IE(aromatics) < IE(aliphatics)). Among aromatic species, high DBE molecules were detected at higher retention times for a similar carbon atom number. Compared to the broadband, high-DBE values molecules as observed in the sixth and seventh segments (50-60 min and 60-70 min) of pyrrole were described. Among aliphatic species, species with DBE value of 3 were the most abundant with toluene as a dopant. Species with a DBE value of 2 observed with toluene presented a higher carbon atom number between 15 and 25 compared to species with DBE value of 3. A similar relative intensity between species with DBE values of 2 and 3 was observed with benzene as a dopant. Compared to toluene, benzene allowed the ionization of species with DBE value of 2 covering a large carbon atom number range between 5 and 25.

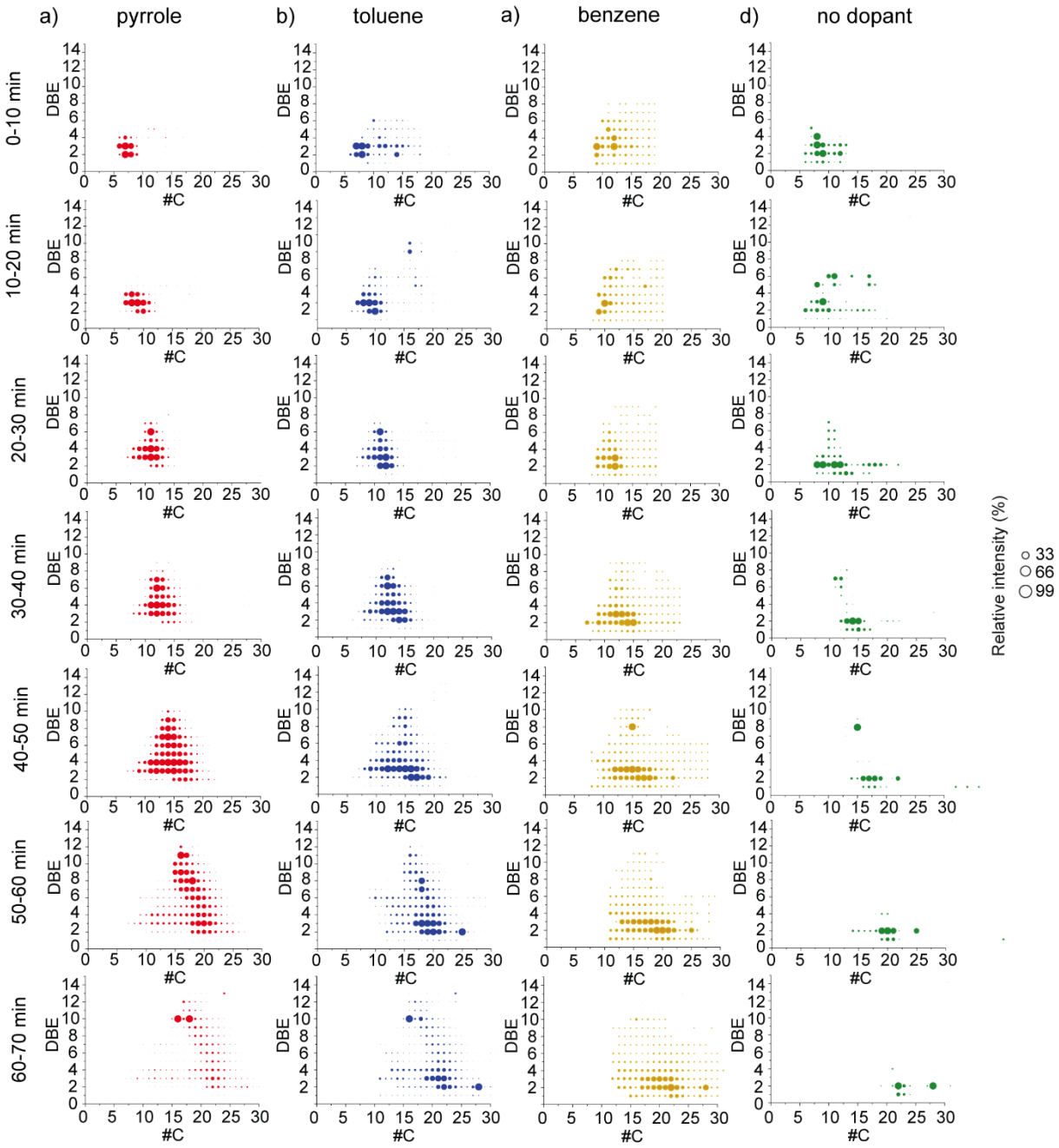


Figure 5. DBE versus carbon number plots of plastic pyrolysis oil for seven retention time segments of GC-APPI-FTICR MS experiments with (a) pyrrole (red), (b) toluene (blue), (c) benzene (yellow), and (d) no dopant (green) for the CH class. The relative intensity was normalized for each DBE versus the carbon number plot.

4.3.4.2.1.2. Effect of the dopant on the DBE 2 species

In this section, attention was focused on the hydrocarbon species presenting DBE value of 2. Indeed, these species present high industrial interest because they encompass reactive species such as diolefins or alkynes, which are largely responsible for oligomerization reactions, deposit, and gumming formation in refinery processes. For this reason, 25 species of the CH class with DBE value of 2 were extracted. The list of species and corresponding extracted ion chromatograms (EIC) are given in Table S2. Figure 6 shows the EIC of these species obtained with a precision of around 1 mDa at the selected *m/z* value. As previously observed, the elution time of CH compounds is proportional to the number of carbon atoms. Only low-mass CH molecules were detected in the experiment without a dopant while all selected molecules covering *m/z* from 120 to 460 were detected only using dopants. In particular, in Figure 6a it has been observed that using pyrrole as a dopant low-mass molecules were better ionized. Using toluene uniform ionization has been observed along the whole chromatogram. On the contrary, using benzene higher molecular mass compounds were more efficiently ionized.

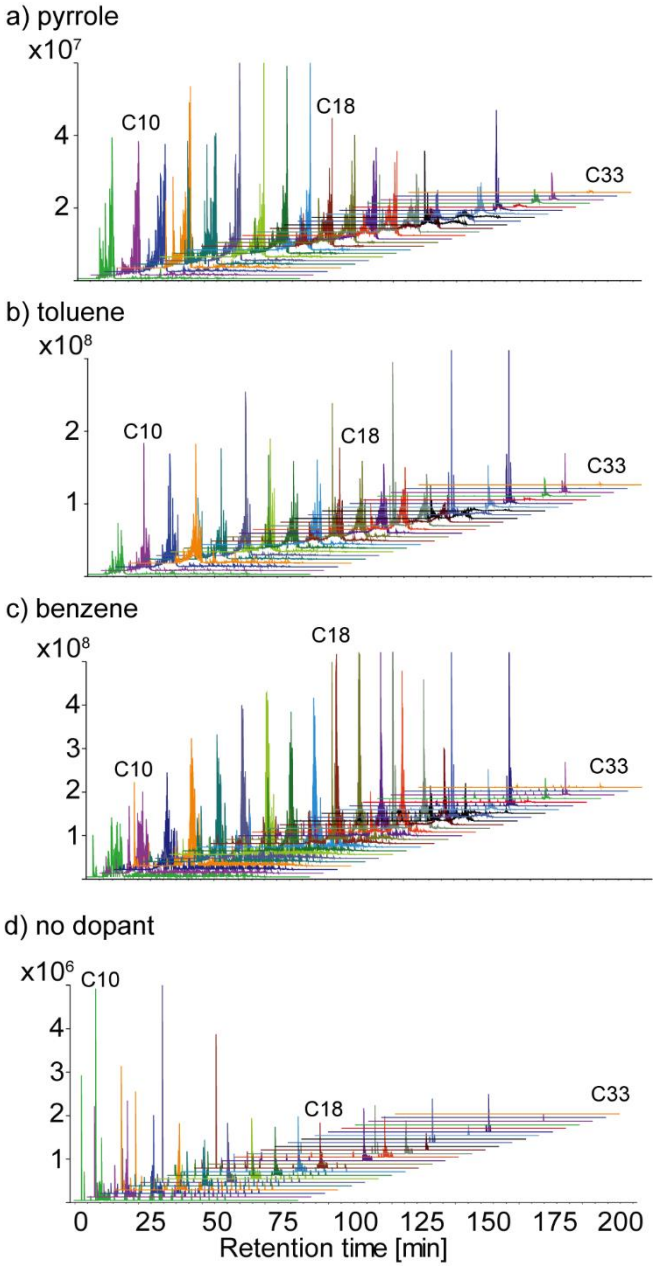


Figure 6. Extracted ion chromatograms (EIC) of CH species with DBE value of 2 in ascending order for plastic pyrolysis oil with (a) pyrrole, (b) toluene, (c) benzene, and (d) no dopant. The EIC was obtained with a precision of around 1 mDa on the selected 100-500 *m/z* value.

4.3.5. Conclusion

The hyphenation of GC and FTICR MS applying soft atmospheric pressure photoionization with dopants was for the first time shown in the presented work. This ionization source overcomes the disadvantages of artifacts that can be obtained with APCI or the high selectivity to a narrow chemical space by APLI classically presented.[53] Moreover, the use of different dopants in the ionization step allowed us to ionize selectively molecular classes according to their ionization energies. The application to a plastic pyrolysis oil evidenced a certain structural and mass selectivity during the ionization. Pyrrole tended to better ionize aromatic species (DBE > 4) and low-mass molecules with lower retention times compared to benzene, which allowed better ionization of species with lower DBE values (DBE < 4) and high-mass molecules with higher retention times. The toluene presented the advantage of ionizing both aliphatic and aromatic species observed with pyrrole and benzene and with low and high masses. To conclude, this work can be adapted to other complex organic mixtures. The choice of dopants must be made according to the desired molecular information. Other dopants or even mixtures of dopants can be considered to obtain global information about the sample. This technique will allow for complementary information compared to direct infusion attempts. Particularly for the applications towards emerging matrices from energy transition and recycling such as the herein investigated plastic pyrolysis oil, the potential of this technique is highlighted. Thus, future work will focus on using tandem mass spectrometry to elucidate the molecular structures of the sample constituents, which may provide information about the dopant ionization mechanism.

4.3.6. Acknowledgments

This work has been partially supported by the University of Rouen Normandy, the European Regional Development Fund (ERDF, HN0001343), Labex SynOrg (Grant ANR-11- LABX-0029), Carnot Institute I2C, the Graduate School for Research XL-Chem (Grant ANR-18EURE-0020), the European Union's Horizon 2020 Research Infrastructures program (Grant Agreement 731077), région Normandie. Access to the CNRS research infrastructure Infranalytics (FR2054) is gratefully acknowledged.

4.3.7. Supporting information

Table S1. List of compounds used for internal calibration

Molecular ion formula	Exact mass	Charge
C12H22	166.171602	1+

C13H24	180.187252	1+
C14H26	194.202902	1+
C15H28	208.218552	1+
C16H28	220.218552	1+
C16H30	222.234202	1+
C17H26	230.202902	1+
C17H32	236.249852	1+
C18H32	248.249852	1+
C18H34	250.265503	1+
C19H30	258.234202	1+
C19H36	264.281153	1+
C20H32	272.249852	1+
C20H38	278.296803	1+
C21H38	290.296803	1+
C21H40	292.312453	1+
C22H38	302.296803	1+
C22H42	306.328103	1+
C23H44	320.343753	1+
C24H44	332.343753	1+
C24H46	334.359403	1+
C25H42	342.328103	1+
C25H48	348.375053	1+
C26H50	362.390703	1+
C27H50	374.390703	1+
C27H52	376.406353	1+
C28H54	390.422003	1+
C29H50	398.390703	1+
C29H56	404.437653	1+
C30H56	416.437653	1+
C30H58	418.453303	1+
C31H60	432.468953	1+
C32H56	440.437653	1+
C32H62	446.484603	1+
C33H58	454.453303	1+
C33H62	458.484603	1+
C33H64	460.500253	1+
C34H60	468.468953	1+
C34H66	474.515904	1+
C35H68	488.531554	1+
C36H68	500.531554	1+
C36H70	502.547204	1+
C37H66	510.515904	1+
C37H72	516.562854	1+
C38H74	530.578504	1+

C39H70	538.547204	1+
C39H74	542.578504	1+
C39H76	544.594154	1+
C40H78	558.609804	1+
C41H78	570.609804	1+
C41H80	572.625454	1+
C42H82	586.641104	1+
C43H84	600.656754	1+

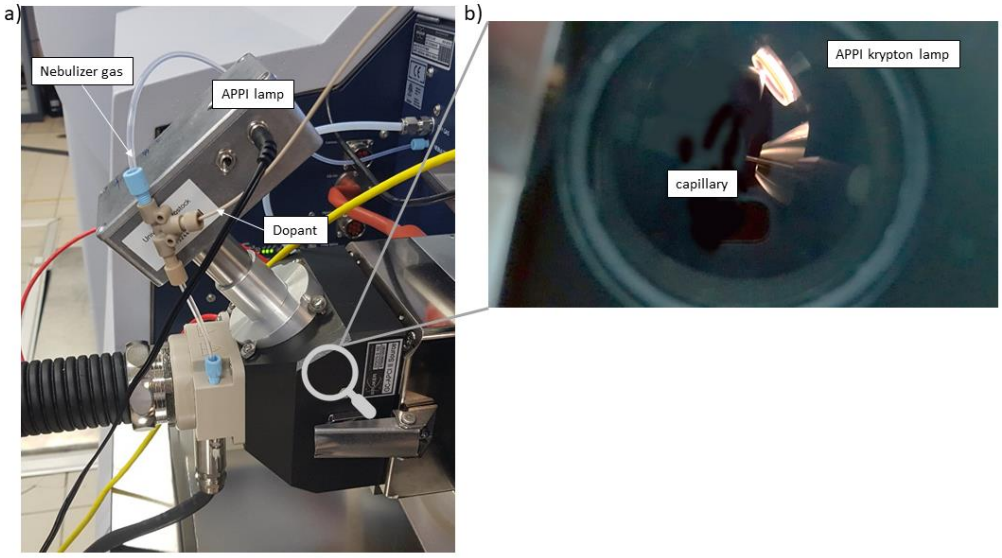


Figure S1. GC-APPI-FTICR MS interface with (a) T piece for dopant addition and inset of source inside. (b) Zoom of the APPI krypton lamp with the GC capillary.

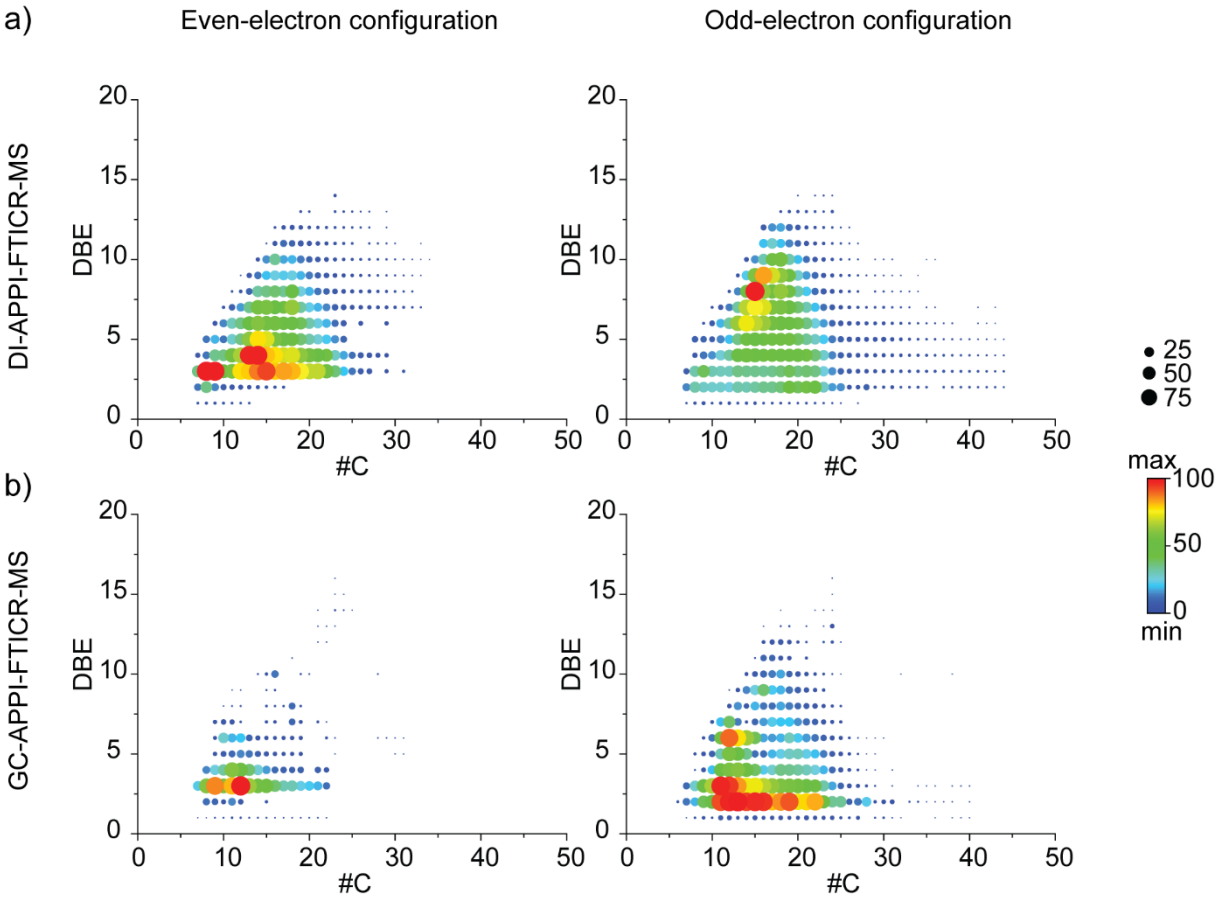


Figure S2. DBE versus carbon number plots of hydrocarbon class for (a) DI-APPI-FTICR MS and (b) GC-APPI-FTICR MS experiments for odd- and even-electron configuration

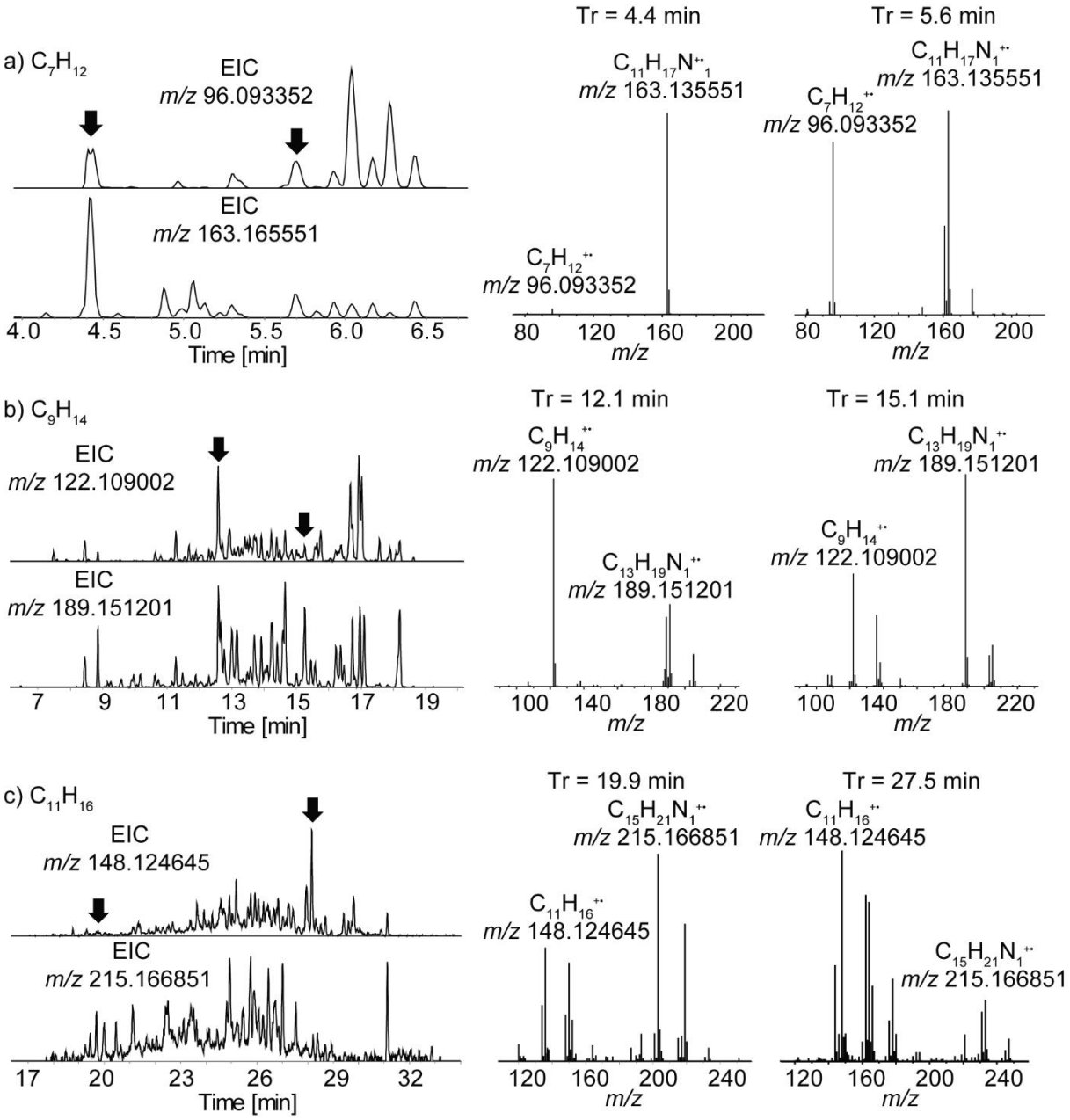


Figure S3. Extracted ion chromatograms of GC-APPI-FTICR MS experiment with pyrrole as dopant of three molecules (a) C_7H_{12}, (b) C_9H_{14}, and (c) $C_{11}H_{16}$ ionized in the form $M^{+\bullet}$ or $[M+pyrrole]^+$. The corresponding mass spectra of the mentioned retention times were given. Note that chromatograms were extracted with 0.001 tolerance of the mass.

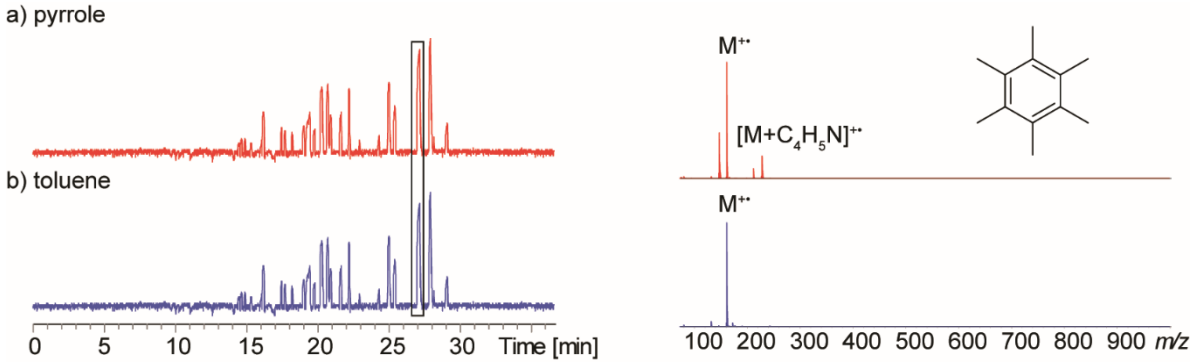


Figure S4. Total ion chromatogram and corresponding mass spectra of the peak at 27 min using (a) pyrrole and (b) toluene as dopants for the analysis of aromatic standard solutions.

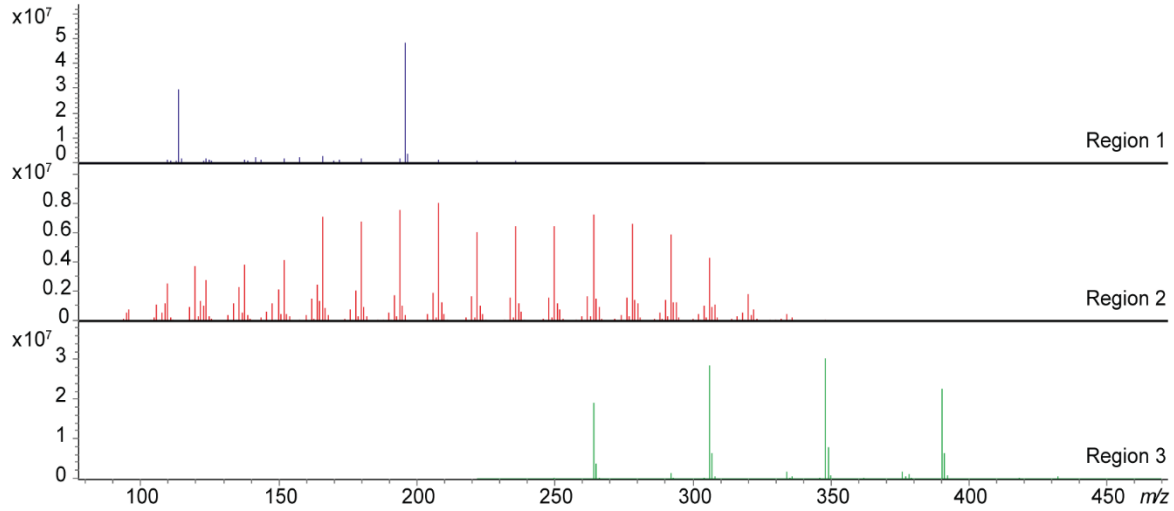


Figure S5. Mass spectra obtained for the three areas for the analysis of plastic pyrolysis oil using toluene as dopant. Region 1 corresponds to the nitrogen-containing species, region 2 to the CH compounds, and region 3 to the fragments.

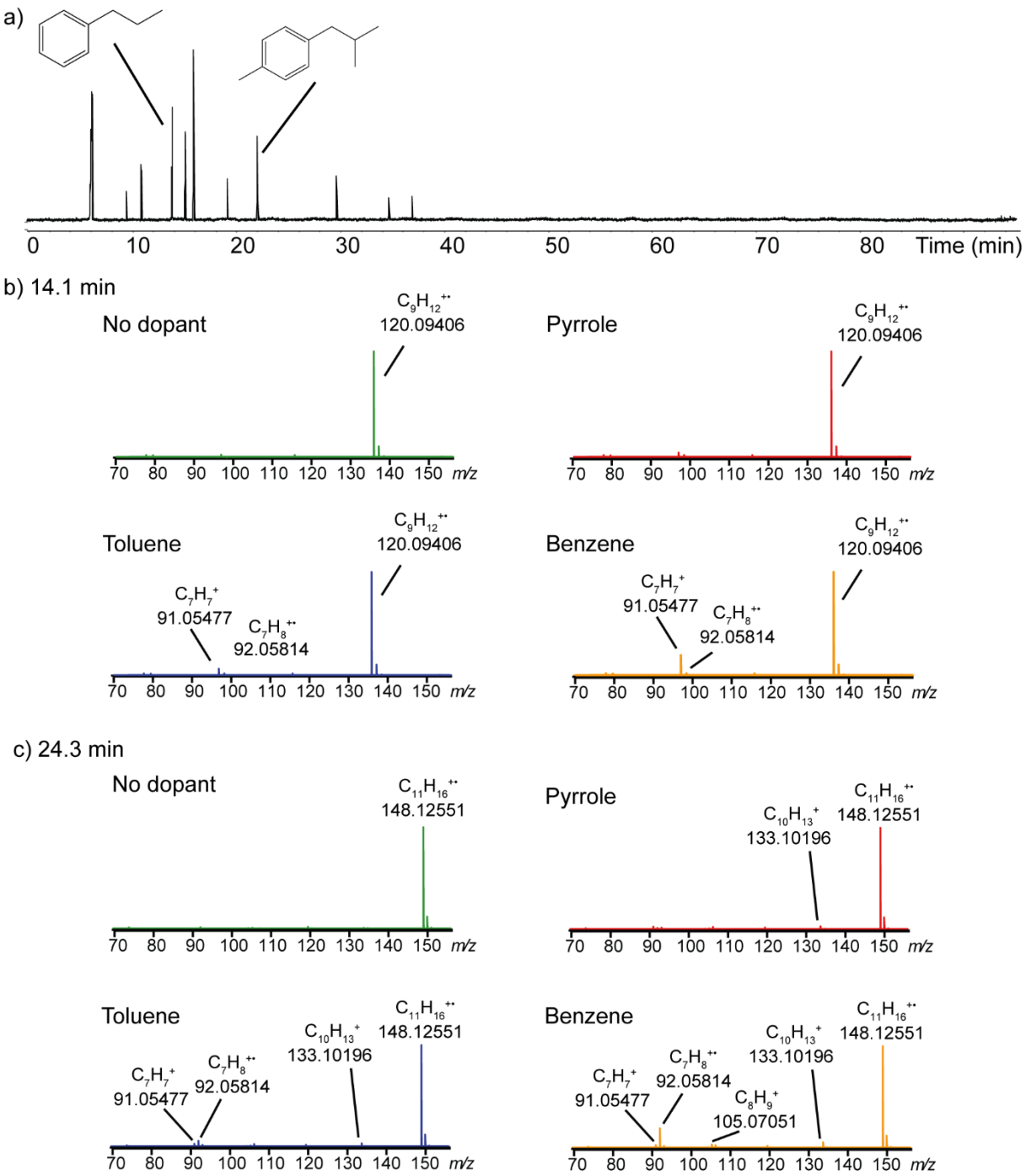


Figure S6. (a) Chromatogram of standards with mass spectra for (b) the peak at 14.1 min corresponding to C_9H_{12} compound ionized at *m/z* 120.09406 and (c) the peak at 24.3 min corresponding to $C_{11}H_{16}$ compound ionized at *m/z* 148.12551 obtained with the four conditions (without dopant, with pyrrole, with toluene, and with benzene).

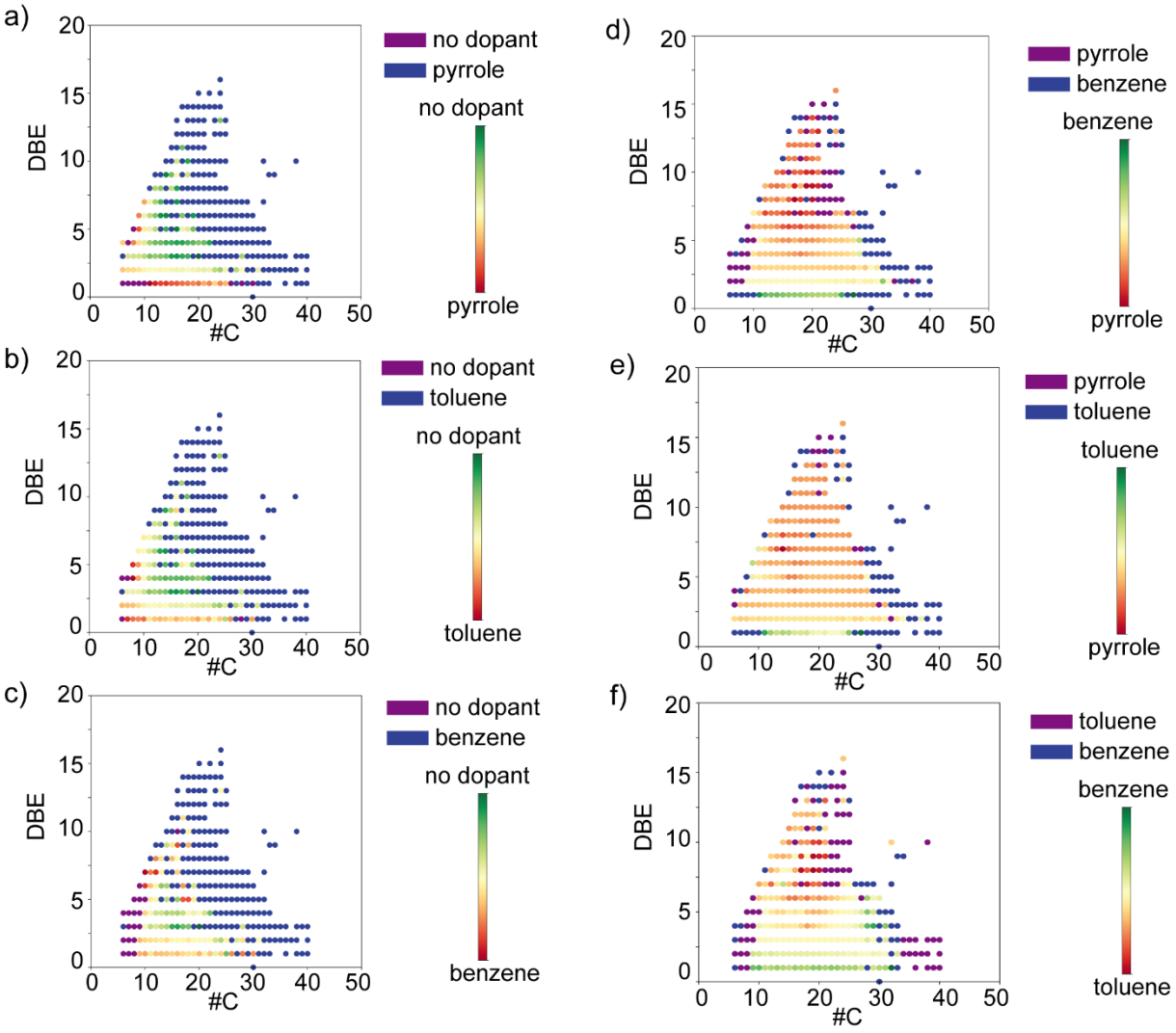


Figure S7. DBE versus carbon number plots using fold change of CH class as color map for (a) no dopant *vs* pyrrole experiment, (b) no dopant *vs* toluene experiment, (c) no dopant *vs* benzene experiment, (d) pyrrole *vs* benzene experiment, (e) pyrrole *vs* toluene experiment, and (f) toluene *vs* benzene experiment. The green to red gradient correspond to all common species between the two experiments. Purple and blue are color corresponding to unique species found.

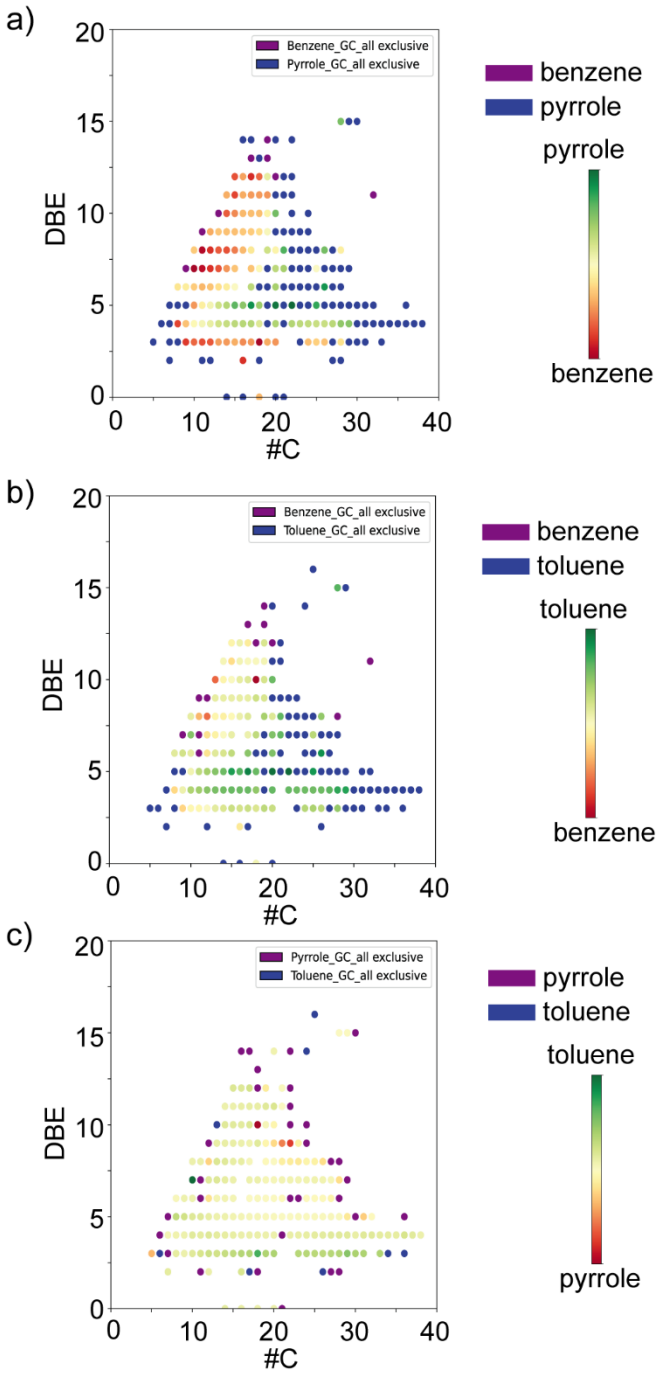
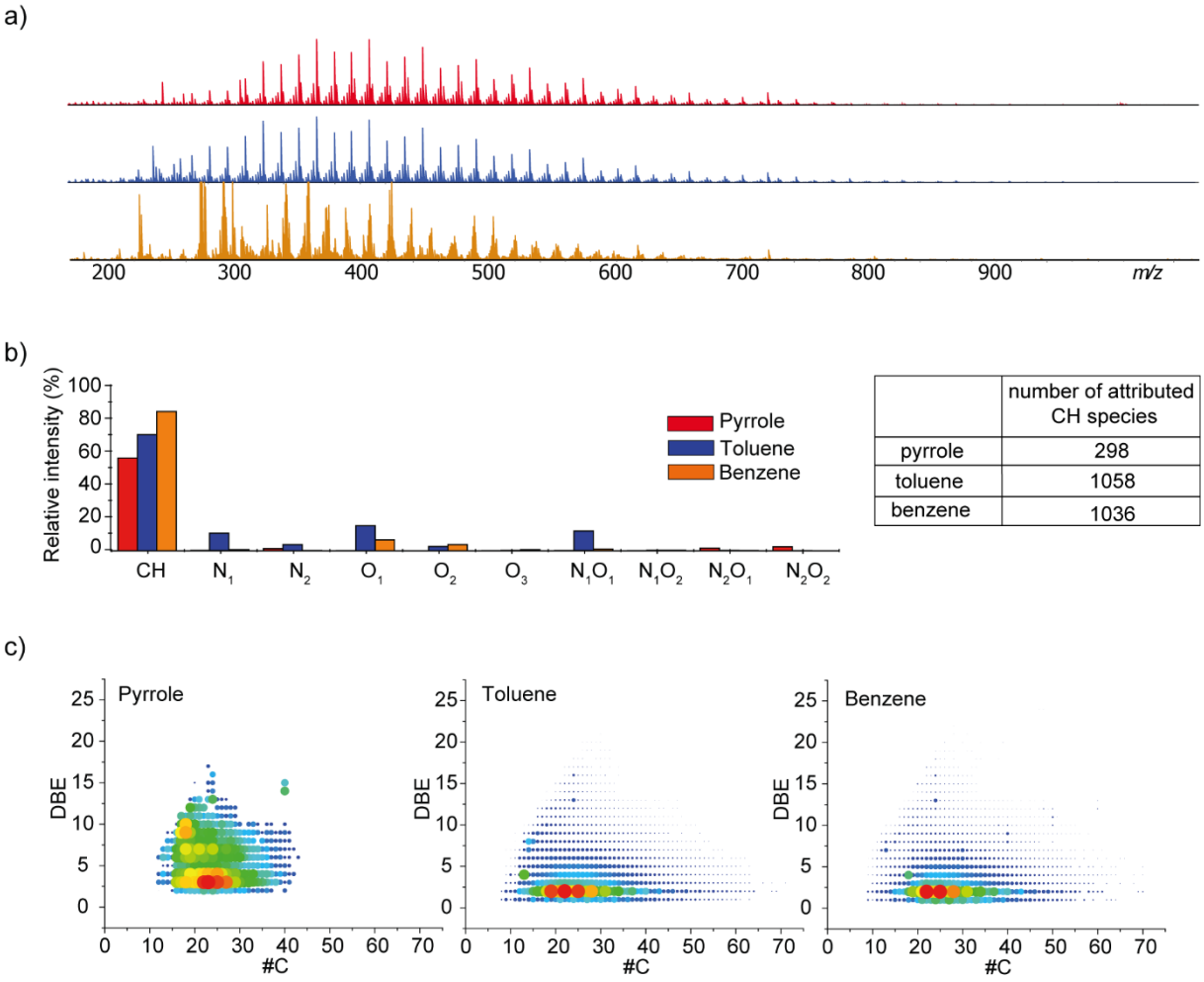


Figure S8. DBE versus carbon number plots of N_1 class using fold change as color map for (a) benzene *vs* pyrrole experiment, (b) benzene *vs* toluene experiment, and (c) pyrrole *vs* toluene experiment.



	number of attributed CH species
pyrrole	298
toluene	1058
benzene	1036

Figure S9. (a) average mass spectra of plastic pyrolysis oil obtained by DI-APPI-FTICR MS with pyrrole (in red), toluene (in blue), and benzene (in yellow). (c) Compound class distribution by the average mass spectrum over 0 to 80 min with the number of ionized CH species. (c) DBE versus carbon number plots for CH class.

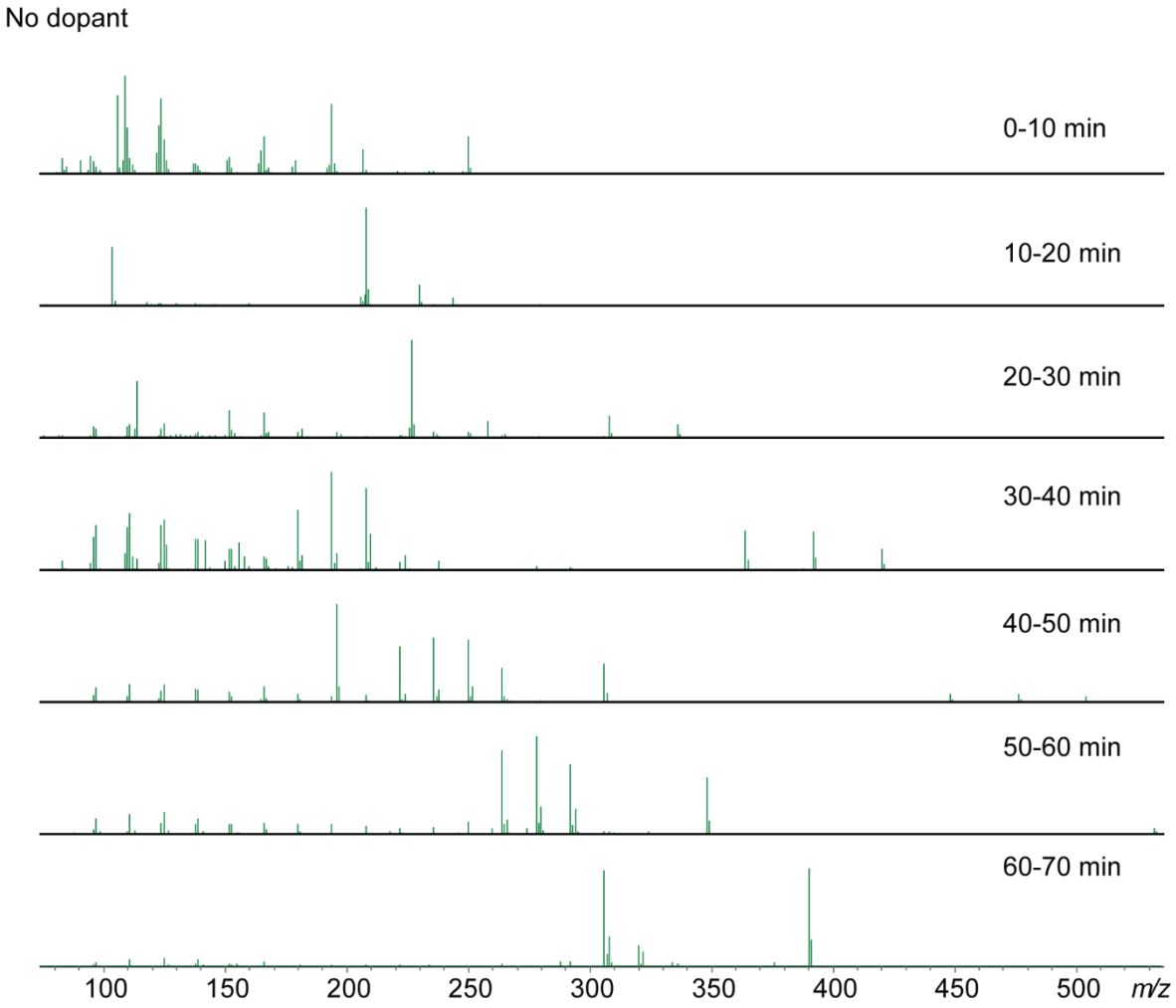


Figure S10. Mass spectra exported for each segment for no dopant experiment on the CH area

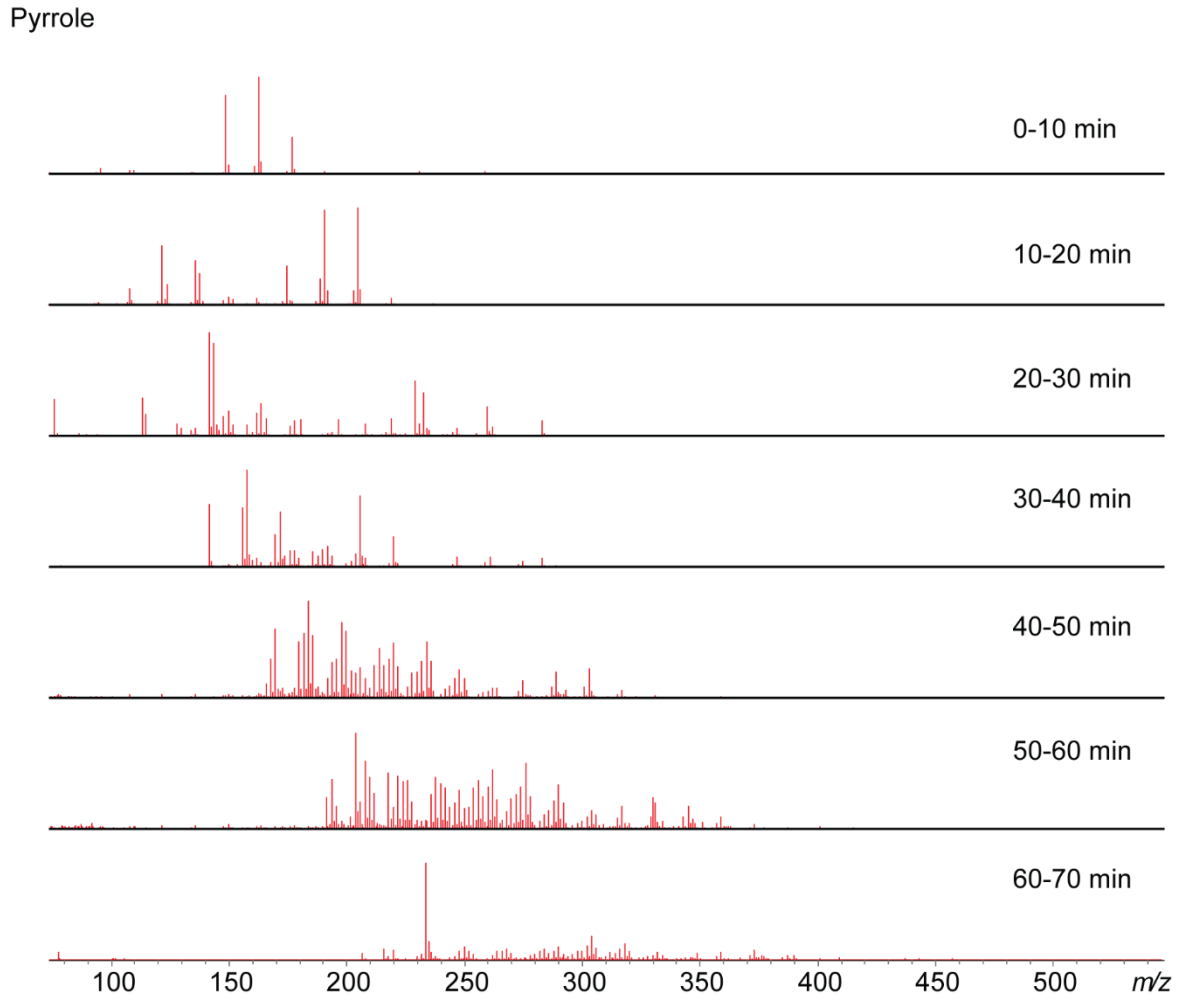


Figure S11. Mass spectra exported for each segment for pyrrole as dopant experiment on the CH area

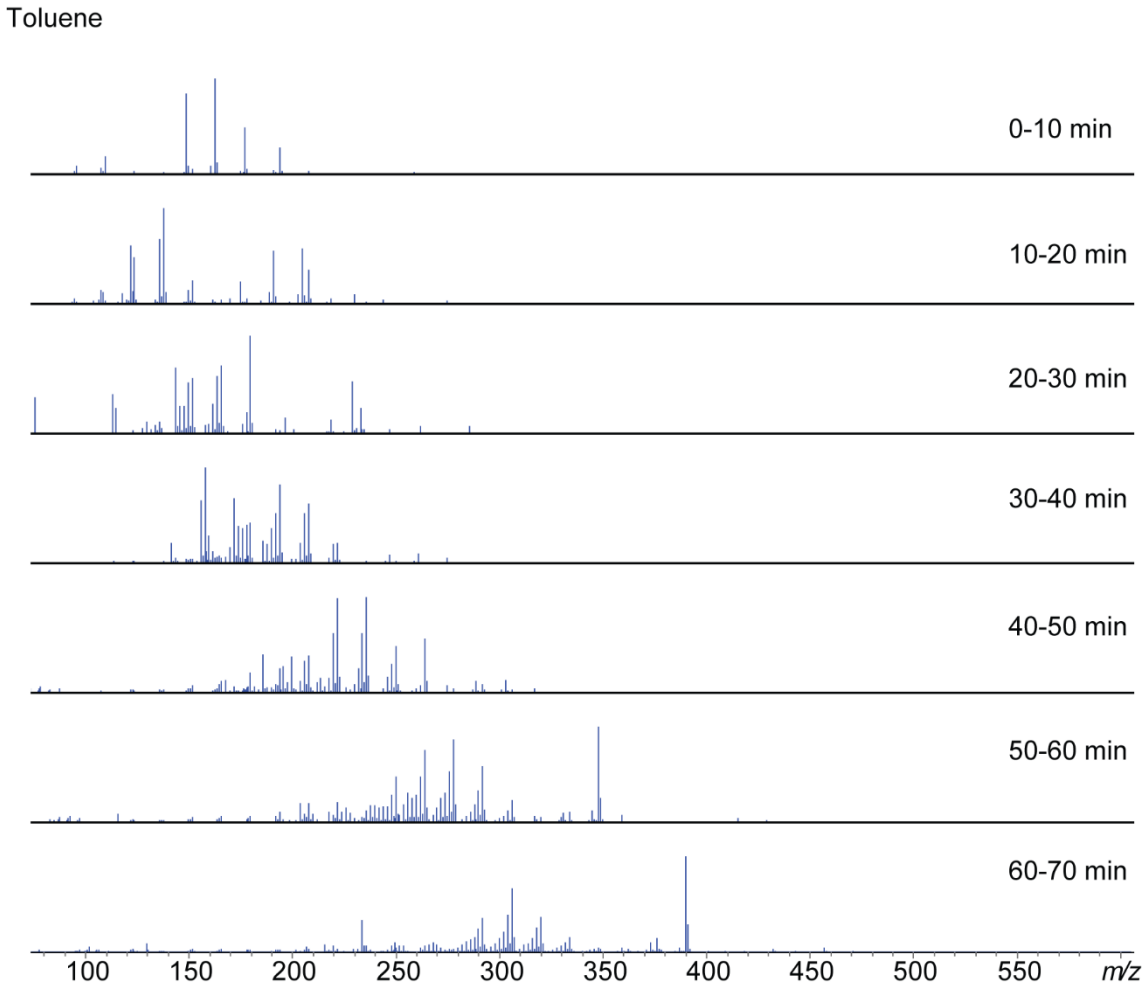


Figure S12. Mass spectra exported for each segment for toluene as dopant experiment on the CH area

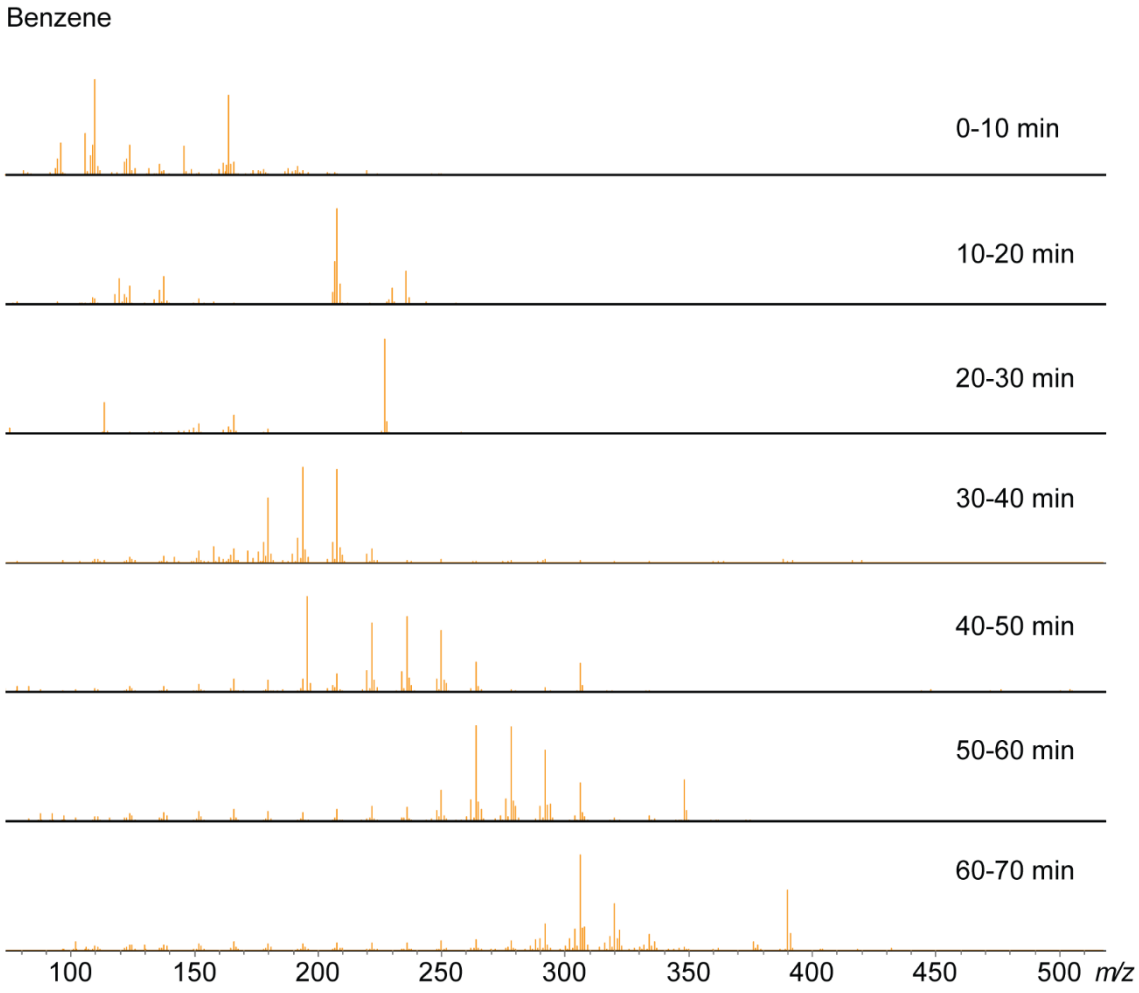


Figure S13. Mass spectra exported for each segment for benzene as dopant experiment on the CH area

Table S2. *m/z* values and corresponding molecular formulas of 25 species presenting DBE 2 value	
m/z	**molecular formula**
124.124652	C9 H16
138.140302	C10 H18
152.155952	C11 H20
166.171602	C12 H22
180.187252	C13 H24
194.202902	C14 H26
208.218552	C15 H28
222.234202	C16 H30
236.249852	C17 H32
250.265503	C18 H34
264.281153	C19 H36

278.296803	C20 H38
292.312453	C21 H40
306.328103	C22 H42
320.343753	C23 H44
334.359403	C24 H46
348.375053	C25 H48
362.390703	C26 H50
376.406353	C27 H52
390.422003	C28 H54
404.437653	C29 H56
418.453303	C30 H58
432.468953	C31 H60
446.484603	C32 H62
460.500253	C33 H64

4.3.8. References

1. Mase, C.; Maillard, J. F.; Paupy, B.; Farenc, M.; Adam, C.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P., Molecular Characterization of a Mixed Plastic Pyrolysis Oil from Municipal Wastes by Direct Infusion Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy & Fuels 2021.
2. Anuar Sharuddin, S. D.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K., A review on pyrolysis of plastic wastes. Energy Conversion and Management 2016, 115, 308-326.
3. Dhahak, A.; Carre, V.; Aubriet, F.; Mauviel, G.; Burkle-Vitzthum, V., Analysis of Products Obtained from Slow Pyrolysis of Poly(ethylene terephthalate) by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Coupled to Electrospray Ionization (ESI) and Laser Desorption Ionization (LDI). Industrial & Engineering Chemistry Research 2020, 59 (4), 1495-1504.
4. Ware, R. L.; Rowland, S. M.; Lu, J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Compositional and Structural Analysis of Silica Gel Fractions from Municipal Waste Pyrolysis Oils. Energy & Fuels 2018, 32 (7), 7752-7761.
5. Mase, C.; Maillard, J. F.; Paupy, B.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P., Speciation and Semiquantification of Nitrogen-Containing Species in Complex Mixtures: Application to Plastic Pyrolysis Oil. ACS Omega 2022, 7 (23), 19428-19436.
6. de Andrade, D. F.; Fernandes, D. R.; Miranda, J. L., Methods for the determination of conjugated dienes in petroleum products: A review. Fuel 2010, 89 (8), 1796-1805.
7. Edwards, K. E.; Qian, K.; Wang, F. C.; Siskin, M., Quantitative Analysis of Conjugated Dienes in Hydrocarbon Feeds and Products. Energy & Fuels 2005, 19 (5), 2034-2040.
8. Kumar, S.; Singh, E.; Mishra, R.; Kumar, A.; Caucci, S., Utilization of Plastic Wastes for Sustainable Environmental Management: A Review. ChemSusChem 2021, 14 (19), 3985-4006.
9. Oladunni, A. A.; Odejobi, O. J.; Sanda, O.; Sonibare, J. A., Optimization of combined mixture and process variables for the pyrolysis oil yield from co-pyrolysis of polymeric wastes. Environmental Quality Management 2021.
10. Ware, R. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Advanced Chemical Characterization of Pyrolysis Oils from Landfill Waste, Recycled Plastics, and Forestry Residue. Energy & Fuels 2017, 31 (8), 8210-8216.

11. Hertzog, J.; Mase, C.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P.; Barrère-Mangote, C., Characterization of Heavy Products from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis by Chromatography and Fourier Transform Mass Spectrometry: A Review. Energy & Fuels 2021.
12. Maillard, J.; Carrasco, N.; Schmitz-Afonso, I.; Gautier, T.; Afonso, C., Comparison of soluble and insoluble organic matter in analogues of Titan's aerosols. Earth and Planetary Science Letters 2018, 495, 185-191.
13. Castilla, C.; Ruger, C. P.; Marcotte, S.; Lavanant, H.; Afonso, C., Direct Inlet Probe Atmospheric Pressure Photo and Chemical Ionization Coupled to Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry for the Description of Lignocellulosic Biomass. J Am Soc Mass Spectrom 2020, 31 (4), 822-831.
14. Zuber, J.; Kroll, M. M.; Rathsack, P.; Otto, M., Gas Chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of pyrolysis oil from german brown coal. International journal of analytical chemistry 2016, 2016.
15. Szulejko, J.; Solouki, T., Potential analytical applications of interfacing a GC to an FT-ICR MS: Fingerprinting complex sample matrixes. Analytical chemistry 2002, 74 (14), 3434-3442.
16. Luo, Z.; Heffner, C.; Solouki, T., Multidimensional GC-fourier transform ion cyclotron resonance MS analyses: Utilizing gas-phase basicities to characterize multicomponent gasoline samples. Journal of chromatographic science 2009, 47 (1), 75-82.
17. Schrader, W.; Klein, H.-W. J. A., Liquid chromatography/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (LC-FTICR MS): an early overview. Analytical bioanalytical chemistry 2004, 379 (7), 1013-1024.
18. Reymond, C.; Le Masle, A.; Colas, C.; Charon, N., A rational strategy based on experimental designs to optimize parameters of a liquid chromatography-mass spectrometry analysis of complex matrices. Talanta 2019, 205, 120063.
19. Reymond, C.; Le Masle, A.; Colas, C.; Charon, N., Input of an Off-Line, Comprehensive, Three-Dimensional Method (CPCxSFC/HRMS) to Quantify Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vacuum Gas Oils. Anal Chem 2020, 92 (9), 6684-6692.
20. Reymond, C.; Le Masle, A.; Colas, C.; Charon, N., A three-dimensional semi-quantitative method to monitor the evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from vacuum gas oil feedstocks to lighter products. Fuel 2021, 296.
21. Gaspar, A.; Kunenkov, E. V.; Lock, R.; Desor, M.; Perminova, I.; Schmitt-Kopplin, P., Combined utilization of ion mobility and ultra-high-resolution mass spectrometry to identify multiply charged constituents in natural organic matter. Rapid Communications in Mass Spectrometr 2009, 23 (5), 683-688.
22. Maillard, J. F.; Le Maître, J.; Rüger, C. P.; Ridgeway, M.; Thompson, C. J.; Paupy, B.; Hubert-Roux, M.; Park, M.; Afonso, C.; Giusti, P., Structural analysis of petroporphyrins from asphaltene by trapped ion mobility coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Analyst 2021, 146 (13), 4161-4171.
23. Niu, Y.; Liu, J.; Yang, R.; Zhang, J.; Shao, B., Atmospheric pressure chemical ionization source as an advantageous technique for gas chromatography-tandem mass spectrometry. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2020, 132.
24. Heffner, C.; Silwal, I.; Peckenham, J. M.; Solouki, T., Emerging Technologies for Identification of Disinfection Byproducts: GC/FT− ICR MS Characterization of Solvent Artifacts. Environmental science technology
2007, 41 (15), 5419-5425.
25. Ayala-Cabrera, J. F.; Montero, L.; Meckelmann, S. W.; Uteschil, F.; Schmitz, O. J., Review on atmospheric pressure ionization sources for gas chromatography-mass spectrometry. Part I: Current ion source developments and improvements in ionization strategies. Analytica Chimica Acta 2022.
26. Ruger, C. P.; Miersch, T.; Schwemer, T.; Sklorz, M.; Zimmermann, R., Hyphenation of Thermal Analysis to Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry (Fourier Transform Ion Cyclotron

Resonance Mass Spectrometry) Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization For Studying Composition and Thermal Degradation of Complex Materials. Anal Chem 2015, 87 (13), 6493-9.
27. Barrow, M. P.; Peru, K. M.; Headley, J. V., An added dimension: GC atmospheric pressure chemical ionization FTICR MS and the Athabasca oil sands. Analytical Chemistry 2014, 86 (16), 8281-8288.
28. Zacs, D.; Perkons, I.; Bartkevics, V., Evaluation of analytical performance of gas chromatography coupled with atmospheric pressure chemical ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (GC-APCI-FT-ICR-MS) in the target and non-targeted analysis of brominated and chlorinated flame retardants in food. Chemosphere 2019, 225, 368-377.
29. Rüger, C. P.; Tiemann, O.; Neumann, A.; Streibel, T.; Zimmermann, R. J. E.; Fuels, Review on evolved gas analysis mass spectrometry with soft photoionization for the chemical description of petroleum, petroleum-derived materials, and alternative feedstocks. Energy and Fuels 2021, 35 (22), 18308-18332.
30. Schwemer, T.; Rüger, C. P.; Sklorz, M.; Zimmermann, R., Gas chromatography coupled to atmospheric pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry for improvement of data reliability. Analytical chemistry 2015, 87 (24), 11957-11961.
31. Streibel, T.; Schnelle-Kreis, J.; Czech, H.; Harndorf, H.; Jakobi, G.; Jokiniemi, J.; Karg, E.; Lintelmann, J.; Matuschek, G.; Michalke, B.; Muller, L.; Orasche, J.; Passig, J.; Radischat, C.; Rabe, R.; Reda, A.; Ruger, C.; Schwemer, T.; Sippula, O.; Stengel, B.; Sklorz, M.; Torvela, T.; Weggler, B.; Zimmermann, R., Aerosol emissions of a ship diesel engine operated with diesel fuel or heavy fuel oil. Environ Sci Pollut Res Int 2017, 24 (12), 10976-10991.
32. Thomas, M. J.; Collinge, E.; Witt, M.; Lozano, D. C. P.; Vane, C. H.; Moss-Hayes, V.; Barrow, M. P., Petroleomic depth profiling of Staten Island salt marsh soil: 2ω detection FTICR MS offers a new solution for the analysis of environmental contaminants. Science of the Total Environment 2019, 662, 852-862.
33. Lozano, D. C. P.; Jones, H. E.; Gavard, R.; Thomas, M. J.; Ramírez, C. X.; Wootton, C. A.; Chaparro, J. A. S.; O'Connor, P. B.; Spencer, S. E.; Rossell, D., Revealing the Reactivity of Individual Chemical Entities in Complex Mixtures: the Chemistry Behind Bio-Oil Upgrading. Analytical chemistry 2022.
34. Li, G.; Li, X.; Ouyang, Z.; Cooks, R. G., Carbon-carbon bond activation in saturated hydrocarbons by field-assisted nitrogen fixation. Angew Chem Int Ed Engl 2013, 52 (3), 1040-3.
35. Wu, C.; Qian, K.; Walters, C. C.; Mennito, A., Application of atmospheric pressure ionization techniques and tandem mass spectrometry for the characterization of petroleum components. International Journal of Mass Spectrometry 2015, 377, 728-735.
36. Neumann, A.; Tiemann, O.; Hansen, H. J.; Ruger, C. P.; Zimmermann, R., Detailed Comparison of Xenon APPI (9.6/8.4 eV), Krypton APPI (10.6/10.0 eV), APCI, and APLI (266 nm) for Gas Chromatography High Resolution Mass Spectrometry of Standards and Complex Mixtures. J Am Soc Mass Spectrom 2023.
37. Kauppila, T. J.; Syage, J. A.; Benter, T., Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. Mass Spectrom Rev 2017, 36 (3), 423-449.
38. Raffaelli, A.; Saba, A., Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. Mass Spectrometry Reviews 2003, 22 (5), 318-331.
39. Bos, S. J.; van Leeuwen, S. M.; Karst, U. J. A., From fundamentals to applications: recent developments in atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. Analytical bioanalytical chemistry 2006, 384, 85-99.
40. Cai, S.-S.; Short, L.; Syage, J. A., Atmospheric pressure photoionization—The second source for LC-MS? LCGC North America 2008, 26 (3), 286–296-286–296.
41. Rauha, J. P.; Vuorela, H.; Kostiainen, R., Effect of eluent on the ionization efficiency of flavonoids by ion spray, atmospheric pressure chemical ionization, and atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. Journal of mass spectrometry 2001, 36 (12), 1269-1280.

42. Kauppila, T. J.; Kuuranne, T.; Meurer, E. C.; Eberlin, M. N.; Kotiaho, T.; Kostiainen, R., Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. Ionization mechanism and the effect of solvent on the ionization of naphthalenes. Analytical chemistry 2002, 74 (21), 5470-5479.
43. Kauppila, T. J.; Kostiainen, R.; Bruins, A. P., Anisole, a new dopant for atmospheric pressure photoionization mass spectrometry of low proton affinity, low ionization energy compounds. Rapid Commun Mass Spectrom 2004, 18 (7), 808-15.
44. Sueur, M.; Maillard, J. F.; Lacroix-Andrivet, O.; Rüger, C. P.; Giusti, P.; Lavanant, H.; Afonso, C., PyC2MC: an open-source software solution for visualization and treatment of high-resolution mass spectrometry data. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 2022.
45. Purcell, J. M.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Atmospheric pressure photoionization proton transfer for complex organic mixtures investigated by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. J Am Soc Mass Spectrom 2007, 18 (9), 1682-9.
46. Kauppila, T. J.; Kersten, H.; Benter, T., The ionization mechanisms in direct and dopant-assisted atmospheric pressure photoionization and atmospheric pressure laser ionization. J Am Soc Mass Spectrom 2014, 25 (11), 1870-81.
47. Kauppila, T. J.; Kersten, H.; Benter, T., Ionization of EPA contaminants in direct and dopant-assisted atmospheric pressure photoionization and atmospheric pressure laser ionization. Journal of The American Society for Mass Spectrometry 2015, 26 (6), 1036-1045.
48. Toraman, H. E.; Dijkmans, T.; Djokic, M. R.; Van Geem, K. M.; Marin, G. B., Detailed compositional characterization of plastic waste pyrolysis oil by comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled to multiple detectors. J Chromatogr A 2014, 1359, 237-46.
49. Schwemer, T.; Ruger, C. P.; Sklorz, M.; Zimmermann, R., Gas Chromatography Coupled to Atmospheric Pressure Chemical Ionization FT-ICR Mass Spectrometry for Improvement of Data Reliability. Anal Chem 2015, 87 (24), 11957-61.
50. Ruger, C. P.; Schwemer, T.; Sklorz, M.; O'Connor, P. B.; Barrow, M. P.; Zimmermann, R., Comprehensive chemical comparison of fuel composition and aerosol particles emitted from a ship diesel engine by gas chromatography atmospheric pressure chemical ionisation ultra-high resolution mass spectrometry with improved data processing routines. Eur J Mass Spectrom (Chichester) 2017, 23 (1), 28-39.
51. Rüger, C. P.; Schwemer, T.; Sklorz, M.; O'Connor, P. B.; Barrow, M. P.; Zimmermann, R., Comprehensive chemical comparison of fuel composition and aerosol particles emitted from a ship diesel engine by gas chromatography atmospheric pressure chemical ionisation ultra-high resolution mass spectrometry with improved data processing routines. European Journal of Mass Spectrometry 2017, 23 (1), 28-39.
52. Van Den Dool, H.; Kratz, P. D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography; 1963.
53. Rüger, C. P.; Neumann, A.; Sklorz, M.; Zimmermann, R., Atmospheric pressure single photon laser ionization (APSPLI) mass spectrometry using a 157 nm fluorine excimer laser for sensitive and selective detection of non-to semipolar hydrocarbons. Analytical Chemistry 2021, 93 (8), 3691-3697.

4. Conclusion

La spectrométrie de masse FTICR s'est avérée être un outil indispensable pour la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de plastique. L'utilisation de différentes sources d'ionisation a permis une description approfondie des espèces en présence. Les espèces hydrocarbonées sont majoritairement observées avec les sources APPI et APCI. Des espèces inattendues telles que les espèces azotées et oxygénées ont pu être identifiées grâce à la sélectivité de la source d'ionisation ESI utilisée en mode positif et négatif. Le choix de la source d'ionisation est donc important selon l'information moléculaire recherchée. Les espèces azotées observées en ESI, étant connues comme poisons de catalyseurs ont demandé une attention plus particulière. Le second objectif a donc été de les quantifier. Une méthode basée sur les ajouts dosés a été développée. Elle a reposée sur le choix stratégique d'étalons azotés, qui ont été choisis suite à des expériences de fragmentation. La méthode a permis de quantifier l'entièreté des espèces azotées (d'environ 1500 ppm). Le couplage de la spectrométrie de masse en tandem et de la méthode des ajouts dosés a été montré comme un puissant outil pour l'analyse quantitative de mélanges organiques complexes. Enfin, le couplage avec la chromatographie gazeuse a permis de réduire les effets de compétition à l'ionisation. L'utilisation de dopants lors de l'étape d'ionisation a permis d'ioniser sélectivement des classes moléculaires en fonction de leur énergie d'ionisation. Le pyrrole avait tendance à mieux ioniser les espèces aromatiques et les molécules de faible masse avec des temps de rétention plus faibles par rapport au benzène, qui permettait une meilleure ionisation des espèces avec des valeurs DBE plus faibles (DBE < 4) et des molécules de masse élevée avec des temps de rétention plus élevés. De la même façon que les sources d'ionisation, le choix des dopants doit donc être fait en fonction de l'information moléculaire souhaitée.

L'ensemble des méthodes développées et présentées dans ce chapitre a donc permis une caractérisation moléculaire en profondeur des huiles de pyrolyse de plastique qui a été un atout crucial pour l'adaptation des processus de raffinage au niveau industriel.

Ces développements peuvent également être adaptés à d'autres mélanges organiques complexes.

5. Références

[1] G.H.C. Prado, Y. Rao and A. de Klerk, Energy & Fuels, 31, (2016) 14. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779
[2] L.B. Nilsson and G. Eklund, J Pharm Biomed Anal, 43, (2007) 1094. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.09.030
[3] M.A. Nunes, M. Voss, G. Corazza, E.M. Flores and V.L. Dressler, Anal Chim Acta, 905, (2016) 51. https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.11.049
[4] A. Garrido Frenich, J.L. Martinez Vidal, J.L. Fernandez Moreno and R. Romero-Gonzalez, J Chromatogr A, 1216, (2009) 4798. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.018
[5] C. Gosset-Erard, F. Aubriet, E. Leize-Wagner, Y.N. Francois and P. Chaimbault, Talanta, 257, (2023) 124324. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124324
[6] O.D. Sparkman, Z. Penton, and F. Kitson, Academic press, (2011).
[7] J. Szulejko and T. Soulouki, Analytical chemistry, 74, (2002) 3434. https://doi.org/10.1021/ac011192z
[8] J.F. Ayala-Cabrera, L. Montero, S.W. Meckelmann, F. Uteschil and O.J. Schmitz, Analytica Chimica Acta, (2022). https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340353
[9] M.P. Barrow, K.M. Peru and J.V. Headley, Analytical chemistry, 86, (2014) 8281. https:// doi.org/10.1021/ac501710y
[10] D.C.P. Lozano, H.E. Jones, R. Gavard, M.J. Thomas, C.X. Ramírez, C.A. Wootton, J.A.S. Chaparro, P.B. O'Connor, S.E. Spencer, D. Rossel, E. Mejia-Ospino, M. Witt and M.P. Barrow, Analytical chemistry, 94, (2022) 7536. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c00261
[11] M.J. Thomas, E. Collinge, M. Witt, D.C.P. Lozano, C.H. Vane, V. Moss-Hayes and M. Barrow, Science of the Total Environment, 662, (2019) 852. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.228
[12] J. Zuber, M.M. Kroll, P. Rathsack and M. Otto, International journal of analytical chemistry, 2016, (2016). http://dx.doi.org/10.1155/2016/5960916

Chapitre IV. Caractérisation d'huiles de pyrolyse de bois à l'échelle moléculaire

1. Introduction 264
2. Investigation sur les sources d'ionisation adaptées pour la caractérisation moléculaire d'huiles de pyrolyse de bois 264
   2.1. La source APCI 266
      2.1.1. Résumé de la publication « The contribution of atmospheric pressure chemical ionization Fourier transform ion cyclotron resonance for the characterization of bio-oil from lignocellulosic biomass: comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization » 266
      2.1.2. Publication complete 268
         2.1.2.1. Abstract 268
         2.1.2.2. Introduction 269
         2.1.2.3. Materials and methods 271
            2.1.2.3.1. Sample and reagent 271
            2.1.2.3.2. Sample preparation 272
            2.1.2.3.3. Analytical FTICR MS conditions 272
            2.1.2.3.4. Data treatment 273
            2.1.2.3.5. Data representation 273
         2.1.2.4. Results and discussion 274
            2.1.2.4.1. Mass spectra overview 274
            2.1.2.4.2. Heteroatom class distribution 277
            2.1.2.4.3. Contribution of DBE value: aliphatic or aromatic character? 280
            2.1.2.4.4. Insight the biochemical families: van Krevelen diagram 282
            2.1.2.4.5. Statistical information: Venn diagram 284
         2.1.2.5. Conclusion 286
         2.1.2.6. Acknowledgments 286
         2.1.2.7. Supplementary information 287
         2.1.2.8. References 290

2.2. Utilisation de la source LDI et sélection de matrices pour l'ionisation sélective de familles moléculaires dans les huiles de pyrolyse de bois 293
2.2.1. Résumé de la publication « Contribution of LDI and MALDI for the characterization of a lignocellulosic-based pyrolysis bio-oil » 293
2.2.2. Publication complète 295
2.2.2.1. Abstract 295
2.2.2.2. Introduction 296
2.2.2.3. Material and method 298
2.2.2.3.1. Sample and reagent 298
2.2.2.3.2. Sample preparation 299
2.2.2.3.3. Analytical FTICR MS conditions 300
2.2.2.3.4. Data processing 301
2.2.2.3.5. Data representation 301
2.2.2.4. Results and discussion 302
2.2.2.4.1. Bio-oil description by LDI 302
2.2.2.4.2. Bio-oil description by MALDI 304
2.2.2.4.2.1. Proton-transfer matrices 304
2.2.2.4.2.2. Electron-transfer matrices 310
2.2.2.5. Conclusion 311
2.2.2.6. Acknowledgments 312
2.2.2.7. Supplementary information 312
2.2.2.8. References 321

3. L'impact du procédé de pyrolyse sur la composition moléculaire de la bio-huile 325
3.1. Introduction 325
3.2. Résumé de la publication « Comparison of lignocellulosic-based biomass pyrolysis processes by multi-scale molecular characterization » 326
3.3. Publication complète 329
3.3.1. Abstract 329
3.3.2. Introduction 330
3.3.3. Material and method 335
3.3.3.1. Sample and chemicals 335

3.3.3.1.1. Samples 335
3.3.3.1.2. Standards 335
3.3.3.1.3. Solvents 335
3.3.3.2. Elemental analysis 336
3.3.3.3. Gel permeation chromatography with refractive index and UV detector (GPC-RI and GPC-UV) 336
3.3.3.4. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry 337
3.3.3.4.1. Acquisition 337
3.3.3.4.2. Data treatment 337
3.3.3.5. High-performance thin-layer chromatography (HPTLC) 338
3.3.3.6. Flash chromatography (FC) 339
3.3.3.7. Gas chromatography bidimensional "comprehensive" (GC×GC) coupled with mass spectrometry (MS) and flame ionization detector (FID) 339
3.3.4. Results and discussion 341
3.3.4.1. Bulk analysis 341
3.3.4.1.1. Elemental composition 341
3.3.4.1.2. Gel permeation chromatography (GPC) 342
3.3.4.2. Molecular analysis 344
3.3.4.2.1. Molecular distribution by FTICR MS 344
3.3.4.2.2. Sugar identification by HPTLC 350
3.3.4.3. Fractionation of bio-oils by flash chromatography 352
3.3.4.3.1. Flash chromatography separation 352
3.3.4.3.2. Molecular characterization of the four fractions by FTICR MS 353
3.3.4.3.3. Sugar identification of the four fractions by HPTLC 354
3.3.4.3.4. Identification and quantification of volatile compounds of the first fraction by GC×GC 355
3.3.5. Conclusion 359
3.3.6. Acknowledgments 360
3.3.7. Supplementary information 360
3.3.8. References 368

4. Conclusion 371

1. Introduction

Les différentes études liées à la caractérisation moléculaire d'huiles de pyrolyse de bois sont présentées dans ce quatrième chapitre. Ces bio-huiles, mélanges organiques très complexes, requièrent des outils analytiques de pointe afin de fournir une description moléculaire détaillée et complète. Dans cette optique, la spectrométrie de masse ultra-haute résolution FTICR qui permet la séparation de très nombreuses espèces isobariques est requise.

Ce chapitre se divise en deux parties et regroupe 3 études basées sur la spectrométrie de masse FTICR. Chacune est présentée sous forme d'une publication. La première partie se focalise sur les sources d'ionisation permettant l'ionisation efficace des composés des huiles de pyrolyse de bois. Elle présente, dans un premier temps, l'apport de la source d'ionisation APCI pour la caractérisation moléculaire de ces bio-huiles grâce à une comparaison avec les sources ESI et APPI. Dans un second temps, une focalisation sur la source LDI et l'utilisation de matrices permettant une ionisation étendue et/ou sélective des composés des huiles de pyrolyse est faite. La seconde partie est plus applicative et présente l'intérêt et la complémentarité de différentes méthodes analytiques pour décrire l'impact des procédés de pyrolyse sur les bio-huiles produites.

2. Investigation sur les sources d'ionisation adaptées pour la caractérisation moléculaire d'huiles de pyrolyse de bois

Comme indiqué au chapitre 2, aucune source d'ionisation n'est universelle et n'est capable d'ioniser simultanément les différents composants d'une bio-huile. Chaque source d'ionisation possède une spécificité en termes d'efficacité d'ionisation pour différentes classes de composés. L'ESI est connue pour sa forte sélectivité d'ionisation, car elle favorise l'ionisation des espèces les plus polaires. D'autres méthodes d'ionisation telles que l'APCI, l'APPI ou la LDI peuvent fournir des informations précieuses sur les espèces moins polaires. Le choix de la source d'ionisation est donc très important car il définit le type de composés pouvant être détectée dans les mélanges.

La plupart des études réalisées par spectrométrie de masse FTICR sur les huiles de pyrolyse de bois impliquent la source ESI permettant l'ionisation des composés polaires. Cependant, ces composés ne représentent qu'une partie des composants de la bio-huile, en particulier quand celle-ci subit des procédés pour réduire le taux d'hétéroatomes. L'utilisation de sources moins sélectives, telles que les sources APPI, APCI et LDI doivent permettre d'avoir une description complète des bio-huiles.

Dans cette partie, l'accent est mis sur les sources d'ionisation APCI et LDI, peu répandues pour la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de bois. L'objectif est de donner la description moléculaire des bio-huiles la plus exhaustive possible.

Tout d'abord, dans une première sous-partie, l'investigation de la source d'ionisation APCI est présentée pour la caractérisation moléculaire d'une huile de pyrolyse de bois issue de la pyrolyse rapide de bois de pin. Cette source d'ionisation en phase gazeuse permet l'ionisation d'espèces chimiques couvrant une gamme plus large en termes de polarité et de poids moléculaire que l'ESI. En particulier, dans certaines conditions, la source APCI offre un aperçu plus global des échantillons en permettant l'ionisation d'espèces apolaires, telles que les alcanes, sans perdre l'information sur les espèces plus polaires. Dans l'étude présentée, les résultats obtenus *via* cette source d'ionisation ont été comparés aux résultats obtenus *via* les sources ESI et APPI. L'influence du solvant de dilution en APCI et l'influence de la présence de dopant en ESI a également été évaluée. Cette étude a fait l'objet d'une publication intitulée « The contribution of atmospheric pressure chemical ionization Fourier transform ion cyclotron resonance for the characterization of bio-oil from lignocellulosic biomass: comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization » publiée dans le journal *Journal of Analytical and Applied pyrolysis* (JAAP) en 2022.

Dans une seconde sous-partie, le développement d'une méthode basée sur la LDI associée ou non à une matrice (mode MALDI) est présenté pour la caractérisation moléculaire de la même bio-huile issue de la pyrolyse rapide de pin. La source LDI est connue pour être moins sélective à la polarité des analytes mais nécessite que les molécules de l'échantillon absorbent à la longueur d'onde de la lumière laser appliquée. L'utilisation d'une matrice peut permettre d'élargir la gamme de masse d'application et permettre l'ionisation sélective en fonction de la matrice utilisée. Dans cette étude, un criblage de 12 matrices a été réalisé incluant des matrices à transfert de protons et des matrices à transfert d'électrons. L'influence de la préparation d'échantillon *via* l'utilisation de matrice est discutée. Cette étude a fait l'objet d'une publication intitulée « Contribution of LDI and MALDI for the characterization of a lignocellulosic-based pyrolysis bio-oil » publiée dans le journal *Journal of the American Society for mass spectrometry* en 2023.

2.1. La source APCI

2.1.1. Résumé de la publication « The contribution of atmospheric pressure chemical ionization Fourier transform ion cyclotron resonance for the characterization of bio-oil from lignocellulosic biomass: comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization »

Une bio-huile issue de la pyrolyse rapide de granulés de résidus de pin a été analysée par spectrométrie de masse FTICR. Elle contenait un pourcentage non négligeable en masse d'oxygène de 44,6 %. Les source d'ionisation ESI, APPI et APCI ont été utilisées en mode positif pour la caractériser. Différentes conditions d'ionisation, c'est-à-dire différents solvants et/ou dopants ont été utilisées afin de mettre en évidence l'efficacité et la sélectivité de chaque source d'ionisation pour la caractérisation de cette bio-huile. En particulier, l'acétate de sodium et l'acide formique ont été utilisés en tant que dopants pour les expériences en ESI. Les expériences en APPI ont été conduites dans un mélange toluène et méthanol. Enfin, le méthanol et l'heptane ont été utilisés en tant que solvants pour les expériences en APCI. Pour une comparaison au sein d'une même source d'ionisation, l'ensemble des paramètres d'acquisition est resté identique. Pour une comparaison entre plusieurs sources, uniquement les paramètres de transmission ont été conservés.

En plus des spectres de masse, des représentations graphiques diverses ont été utilisées pour mettre en avant les différences et les ressemblances entre les différentes expériences. En particulier, les distributions en classe, les graphiques DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone, les diagrammes de van Krevelen et les diagrammes de Venn ont été utilisés.

La première figure de l'article présente les cinq spectres de masses obtenues pour les expériences ESI avec les deux dopants (acide formique et acétate de sodium), pour les expériences APCI avec les deux solvants (heptane et méthanol) et pour l'expérience APPI. Cette figure permet de mettre en avant la sélectivité d'ionisation des différentes sources et conditions utilisées. Les gammes de masse des composés détectés sont différentes. L'expérience APCI avec le méthanol présente la gamme de masse la plus large entre *m/z* 150 et 600. Au contraire, l'expérience APCI avec l'heptane présente une gamme de masse plus resserrée entre *m/z* 150 et 400. Par ailleurs, les agrandissements présentés dans les encarts montrent que les expériences réalisées en APCI permettent l'ionisation d'espèces présentant des défauts de masse élevés, comparé aux expériences réalisées en ESI et en APPI.

Les distributions de classes moléculaires sont présentées dans une seconde figure de l'article. Comme attendu, et peu importe la source d'ionisation utilisée, ce sont les espèces oxygénées qui sont les espèces majoritairement observées.

Elles représentent plus de 80 % des espèces attribuées dans le cas des expériences ESI, APPI et APCI avec méthanol avec une distribution en nombre d'atomes d'oxygène allant de 1 à 16. Dans le cas de l'expérience APCI avec heptane, les espèces oxygénées détectées ne représentent que 40 % des espèces avec une distribution en nombre d'atomes d'oxygène plus resserrée (jusqu'à 10 atomes d'oxygène). Les signaux restants sont attribués aux espèces de la classe N_xO_y.

Dans les deux figures suivantes de l'article, les cartographies DBE en fonction du nombre d'atomes de carbones des classes oxygénées sont présentées. Comme observé dans les spectres de masse, les expériences APCI permettent l'ionisation d'espèces beaucoup plus aliphatiques en plus des espèces observées dans les expériences ESI et APPI. Sur les cartographies, cela se traduit par une distribution d'espèces horizontale présentant des faibles valeurs de DBE. Grâce au code couleur correspondant au nombre d'atomes de carbone, il est possible de voir que ces espèces aliphatiques résultent principalement d'espèces à faible nombre d'atomes d'oxygène (entre 1 et 4 atomes d'oxygène).

La cinquième figure de l'article présente les diagrammes de van Krevelen. Ces diagrammes permettent d'illustrer les différents composants de la bio-huile dans lesquels chaque ion attribué est présenté avec son rapport H/C et O/C. Ainsi, il a pu être mis en évidence la sélectivité des conditions et des sources d'ionisation utilisées pour les composants de la bio-huile. Par exemple, l'APPI présente une distribution plus étroite concentrée sur les espèces aromatiques issues de la lignine alors que l'ESI en présence de sodium présente une distribution plus large mettant en avant les composés issus de la cellulose et de l'hémicellulose. L'APCI se démarque ici encore une fois, car elle présente une distribution uniforme mettant autant en avant les composés issus de la lignine, ceux issus de la cellulose et de l'hémicellulose. Elle met également en avant une classe supplémentaire plus aliphatique qui peut correspondre aux espèces lipidiques.

Enfin, pour conclure sur la comparaison des cinq conditions d'ionisation, un diagramme de Venn est présenté en dernière figure de cet article. Il en ressort que la source APCI avec le méthanol comme solvant est moins sélective que les autres sources d'ionisation permettant l'ionisation de tous les composants de la bio-huile. Elle permet ainsi une caractérisation plus en détail de la bio-huile.

2.1.2. Publication complète

Contribution of atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the characterization of bio-oils from lignocellulosic biomass: comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization

Charlotte Mase [abc], Marie Hubert-Roux [ac], Carlos Afonso [ac] and Pierre Giusti [abc]

[a] Normandie Université, COBRA, UMR 6014 et FR 3038, Université de Rouen, INSA de Rouen, CNRS, IRCOF, Mont Saint Aignan Cedex, France

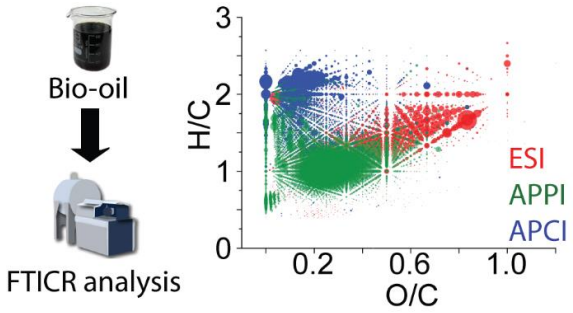
[b] TotalEnergies Refining & Chemicals, Total Research & Technology Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France

[c] International Joint Laboratory – iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

2.1.2.1. Abstract

Bio-oils obtained from lignocellulosic biomass pyrolysis present a very promising alternative to replace petroleum-based fuels. At the molecular level, these materials are highly complex organic mixtures comprising thousands of species covering a large range of mass and polarity. Compared to petroleum, they present a high amount of oxygen containing compounds, limiting their direct use in the classical refining system. To understand and improve both the conversion and upgrading processes, an advanced molecular description of the raw and upgraded bio-oils is required. The most powerful technique for the molecular characterization of such sample is Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FTICR-MS), thanks to its very high mass accuracy and resolving power. It allows assigning unambiguously a unique molecular formula to each *m/z* signal. Besides, the use of different ionization sources ensures an extensive molecular description and enables to assess the efficiency of different catalytic chemical treatments. In this study, we report the characterization of a pine pyrolysis bio-oil by the three main atmospheric pressure ionization sources: electrospray (ESI), atmospheric pressure photoionization (APPI) and atmospheric pressure chemical ionization (APCI) in positive mode coupled to FTICR analyzer. In addition, different solvents and dopants were used to ensure a comprehensive description of the molecular content. Regardless of the atmospheric pressure ionization sources used, $C_{0-100}H_{0-300}O_{0-15}$ molecular formulas are mainly obtained with lignocellulosic biomass-based bio-oils.

Nevertheless, depending on the ionization source, the ions relative intensity are significantly different in respect with their double bound equivalent (DBE), oxygen to carbon ratio (O/C) and hydrogen to carbon ratio (H/C). For example, the APPI source has shown the efficient ionization of aromatic (high DBE and low H/C) less polar (low O/C) molecules compared to the ESI source which efficiency ionized more polar species with high oxygen atom content (high O/C). APCI source has proven to be particularly useful for bio-oil characterization as it demonstrates the presence of an aliphatic distribution in addition to the other bio-oil components also ionized by APPI and ESI.



2.1.2.2. Introduction

Due to both human population growth and expanding industrial activities in the world, the energy demand is constantly increasing which leads to ecological, economical, and geopolitical issues. The development of renewable energy to replace fossil-based fuels is a current major challenge. Lignocellulosic biomass is a promising resource for diversifying energy resources [1]. Indeed, this renewable resource abundantly present on Earth can be converted into bio-oil by different pathways such as thermochemical and biochemical processes and further upgraded to valuable chemicals and biofuels [2-4].

The lignocellulosic biomass resource comes from both agricultural and forestry residues as well as from wood processing by-products and dedicated crops, whether woody of herbaceous plants. The lignocellulosic matter is the main component of the cell wall of plants and composed of three main elements, which are cellulose, hemicellulose, and lignin polymers at different amount [5]. These three macromolecules families constitute a resistant tridimensional structure sustained by both hydrogen and covalent bonds. The amount of each component could interfere during the conversion processes [6]. For instance, the biochemical process used to produce ethanol by hydrolysis and fermentation steps is specific to the conversion of cellulose and hemicellulose and a high amount of lignin is not adapted [7-9]. All components can however be converted to bio-oils by thermochemical processes [10-13].

This pathway includes pyrolysis, liquefaction and gasification and allows the conversion of lignocellulosic biomass into gas-based, liquid-based and/or solid-based fuels. In both cases, conversion lead to a large variety of oxygen-containing chemicals corresponding to three major groups of compounds including small carbonyl, sugar-derived and lignin-derived compounds [14-19]. However, this high oxygen content is a significant barrier for its use as biofuel or storage because of some undesirable properties such as poor chemical and thermo-oxidative stability [20,21]. Adapted upgrading steps are therefore required to reduce this oxygen content and thus make more valuable bio-oils [1,22].

To optimize both conversion and upgrading processes, detailed knowledge of the chemical composition of bio-oils is necessary. However, pyrolysis bio-oils are highly complex mixtures containing thousands of species covering a broad range of polarity and molecular mass. Consequently, their molecular characterization requires the use of ultra-high-resolution instrumentation such as Orbitrap and Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) as discussed in previous reviews [23-28]. Most of the analyses were focused on electrospray ionization (ESI) that are known to selectively ionize polar and mid-polar species. In particular, negative mode ESI yields to the preferential ionization of acidic molecules whereas positive mode ESI yields to the preferential ionization of basic species. Hertzog *et al*. have investigated the effects of ionization agents for analysis of the bio-oil from miscanthus by positive ion mode ESI [29]. They concluded that the use of formic acid, ammonium, and ammonia dopants lead to the emphasis of nitrogen-containing species whereas the use of sodium acetate dopant is less selective to this compound class and allowed the ionization of higher oxygen content molecules such as sugar-derivatives. They have also demonstrated that analyses without dopant were less repeatable. Analyses with less selective ionization sources such as atmospheric pressure photoionization (APPI) and atmospheric pressure chemical ionization (APCI) were also reported. Miettinen *et al*. [30], Smith *et al*. [31] and Hertzog *et al.* [32] have shown the benefit of APPI (+) for the selective ionization of larger mass compounds and less polar species including lipids and lignin derivatives in old Scots pine, red oak and oak-derived bio-oils respectively. In addition, Hertzog *et al.* have compared APPI (+) with ESI (+) and have shown that compounds ionized in ESI were more highly saturated compared to APPI. Ware *et al*. [33,34] and Buss *et al.* [35] have also shown that APPI (+) highlighted compounds with higher degree of unsaturation. In all cases for APPI experiments, bio-oils were diluted in toluene and methanol mixture. Indeed, toluene was used to promote dopant-assisted photoionization [36]. APCI source was used for the characterization of lignocellulosic-based bio-oil by only one group on an Orbitrap instrument on both positive and negative ion modes [37,38].

Authors have shown that APCI in positive ion mode enabled to uniquely detect some standard compounds that were not detectable by other ionization techniques however, with a relatively low intensity.

Therefore, it was concluded that APCI in negative ion mode was more suited to ionize abundant bio-oil compounds [37]. The choice of ionization method and sample preparation is therefore clearly significant and should be adapted to the studied phenomenon [39,40].

Negative ionization mode is typically more selective towards the ionization of acidic compounds and in particular phenols and carboxylic acid containing compounds. Consequently, it does not afford a global picture of the sample. In this study, positive ion mode ESI, APPI and APCI coupled to FTICR analyzer were compared for the characterization of a lignocellulosic biomass-based bio-oil. Different ionization conditions, *i.e.* different solvents and/or dopants, were used in order to evidence the efficiency and selectivity of each source to characterize bio-oils. Experiments in ESI (+) were conducted in presence of sodium acetate and formic acid, APPI (+) experiments were conducted in a mixture of toluene/methanol (50/50) and APCI (+) experiments were conducted in presence of methanol and with heptane. The use of APCI, especially with heptane solvent, has been shown to be particularly effective for the ionization of aliphatic molecules in other matrices [41] and was not yet described, to the best of our knowledge, on this kind of matrix. The objective is to compare these five ionization methods to evidence their efficiency and their selectivity to characterize bio-oils.

2.1.2.3. Materials and methods

2.1.2.3.1. Sample and reagent

One bio-oil from lignocellulosic biomass was supplied by TotalEnergies Research and Technology (Gonfreville, France). This bio-oil was produced by fast pyrolysis of pinewood residue pellets. It contains by weight (w) 47.2 %w of carbon, 6.9 %w in hydrogen and 44.6 %w of oxygen including a water content of 22.3 %.

Methanol and heptane (analytical grade with purity higher than 99.7 %) were purchased from Fisher Chemical. Toluene (analytical grade with purity higher than 99.9 %) was purchased from VWR Chemicals. Formic acid and sodium acetate (optima LC grade) were purchased from Fisher Chemical.

2.1.2.3.2. Sample preparation

Bio-oil was first solubilized in methanol at 10 mg mL^{-1}. For positive ion atmospheric pressure photoionization (APPI) experiment, stock solution was diluted at 0.2 mg mL^{-1} in toluene/methanol (50/50 v/v). For (+) atmospheric pressure chemical ionization (APCI) experiments, stock solution was diluted on one hand at 0.2 mg mL^{-1} in methanol and on the other hand at 0.2 mg mL^{-1} in heptane.

For (+) electrospray ionization (ESI), stock solution was diluted at 0.2 mg mL^{-1} in methanol and doped with either 1 % formic acid or 0.05 mg mL^{-1} of sodium acetate. As shown previously, the increase of sodium acetate concentration did not lead to an increase of the signal relative to the bio-oil component but induced the formation of sodium clusters which disturbed the analysis [29].

2.1.2.3.3. Analytical FTICR-MS conditions

A hybrid quadrupole Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) equipped with a 12 T superconducting magnet (solariX XR, Bruker Daltonics, Bremen, Germany) was used in this study. Instrument was fitted with different commercially available atmospheric pressure ionization sources: ESI, APPI and APCI. Solution was infused into mass spectrometer using a flow rate of 120 µL h^{-1}, 600 µL h^{-1} and 400 µL h^{-1} for ESI (+), APPI (+) and APCI (+) respectively. Mass spectra were acquired in positive mode over the *m/z* 92-1000 with a 1.8 s transient length. The accumulation time was set to 0.1 s and 200 scans were summed for each analysis. Under these conditions, a resolution of 380000 is obtained at *m/z* 300. Ionization and transmission parameters used with each ionization sources are given in Table 1. Note that the same acquisition parameters were used for the different sample preparations within the same source. A blank was recorded prior to each sample introduction and three replicates were acquired. Instrument control and data acquisition were performed using FTMS control (Version 2.3, Bruker) software.

Table 1. Ionization and transmission parameters used in ESI, APPI and APCI in positive ion mode

Parameter	ESI(+)	APPI (+)	APCI (+)
Ionization parameters			
Capillary voltage	4500 V	900 V	4500 V
Endplate offset	-500 V	-500 V	-500 V
Nebulizing gas pressure	0.8 bar	2.5 bar	2 bar
Dry gas temperature	180 °C	150 °C	200 °C
Desolvation gas flow	3 L min^{-1}	3 L min^{-1}	2.5 L min^{-1}
Vaporizer temperature	-	350 °C	300 °C
Corona	-	-	4500 nA
Transmission parameters			
Quadrupole lower cutoff	*m/z* 150	*m/z* 150	*m/z* 150
Time of flight	0.7 s	0.7 s	0.7 s

2.1.2.3.4. Data treatment

Data were processed with DataAnalysis (version 5.1, Bruker). Each mass spectrum was internally calibrated using confidently assigned ion signals present over the whole mass range resulting of an error standard deviation of < 0.3 ppm. *m/z* values were assigned with a signal to noise ratio (S/N threshold) greater than 6 considering only even electron configuration in ESI (+) and both even and odd electron configuration in APPI (+) and APCI (+). Molecular formulas were attributed with maximum of 0.5 ppm error tolerance. Moreover, attribution was made using several restrictions [42]. Elemental boundaries were N_{0-3} and O_{0-20}. The H/C and O/C ratios were limited to 3 and 1.2 respectively. Finally, DBE was limited to 30. The calibration was checked by the mass error against *m/z* ratio plot (Figure S1).

2.1.2.3.5. Data representation

OriginPro 2016 (OriginLab) and a homemade Python script (PyC2MC viewer) were used to visualize dataset. Indeed, due to the great number of molecular formula assignments as a result of the complexity of the bio-oil, graphical representations are needed to facilitate the interpretation and the comparison [23]. Different graphical representation will be used in this study:

- The class distribution ($C_{0-100}H_{0-300}$, O_{1-15}, $N_{1-2}O_{1-15}$, N_{1-2}) represented in relative intensity. The relative intensity was calculated using Equation 1 where I_i is the intensity of the compound class *i* and *I* the intensity of all the compounds.

$$Equation\ 4 : RI = \frac{I_i}{I} \times 100$$

- The double bond equivalent (DBE) versus carbon number plots representing the aromatic or aliphatic character. The DBE could be calculated using Equation 2 where n_C is the number of carbon atoms, n_H the number of hydrogen atoms and n_N the number of nitrogen atoms

$$Equation\ 5 : DBE = n_c - \frac{n_H}{2} + \frac{n_N}{2} + 1$$

- The van Krevelen diagram plotting the molecular formulae according to their H/C and O/C ratios allowing to distinguish biochemical classes such as lipids, lignin derivatives and carbohydrate or sugar derivatives.
- The Venn diagram using the calculated *m/z* value of species present in two or more of the three replicates.

2.1.2.4. Results and discussions

2.1.2.4.1. Mass spectra overview

The bio-oil from pinewood pyrolysis was analyzed by direct infusion FTICR-MS with ESI, APPI and APCI ionization operated in the positive ion mode and using different ionization conditions. The bio-oil solution prepared in methanol and doped with formic acid for the ESI analysis was called ^{FA}ESI and the bio-oil doped with sodium acetate for the ESI analysis was called ^{Na}ESI. Experiments in APCI were carried out either with methanol or heptane as solvent and were labeled ^{MeOH}APCI and ^{Hept}APCI respectively. Finally, the APPI experiment with bio-oil prepared in methanol/toluene was called simply APPI. Figure 1 presents the mass spectra obtained from the bio-oil under each condition. In each case, an ion distribution is observed, composed of thousands of peaks. We can directly observe a difference in ionization selectively depending on the source used. Particularly, the $C_{22}H_{43}NO$ compound ionized in the form of protonated molecules $[M+H]^+$ at *m/z* 338.34174 corresponding to the erucamide, a lipid derivative, is particularly intense in ^{FA}ESI whereas the $C_6H_{10}O_5$ compound in the form of sodium adduct $[M+Na]^+$ at *m/z* 185.042044 corresponding to levoglucosan, a cellulose derivative, is the most abundant ion in ^{Na}ESI. The ionization of one major species over the others is less observed in the case of the two other ionization sources, which are APPI and APCI presented as less selective [36,43].

Especially, a largest distribution is observed in the case of APPI and ^{MeOH}APCI covering a mass range included between *m/z* 150-600. ^{Hept}APCI presented the lowest mass range included between *m/z* 150-400. The selectivity of each source was highlighted in the enlargement at *m/z* 298 and *m/z* 299 (Figures 1b and 1c respectively). A larger distribution in terms of *m/z* range was obtained in the cases of APCI experiments compared to ESI experiments in both conditions. ESI yield to the ionization of species with higher oxygen content and lower mass defect whereas APCI additionally showed the ionization of species of higher mass defect containing lower amount of oxygen and higher amount of hydrogen atoms. Therefore, APCI seems to provide crucial information on aliphatic species.

Table 2 presents the standard deviation observed and therefore the repeatability of experiments for the number of ions detected in three replicates. Firstly, we can observe that APPI experiments show less attributed signals compared to APCI and ESI experiments, 4700 against about 6500. This would make this source less suitable for a global sample study. Nevertheless, conditions chosen in APPI involve a great repeatability of experiments with a standard deviation less than 0.5 %. It is the same for ESI with sodium acetate dopant with a standard deviation less than 0.2 %. The greatest deviation is observed in the case of ESI with formic acid dopant with a value of 9 %. However, overall experiments present a standard deviation less than 10 %, which indicates a good repeatability.

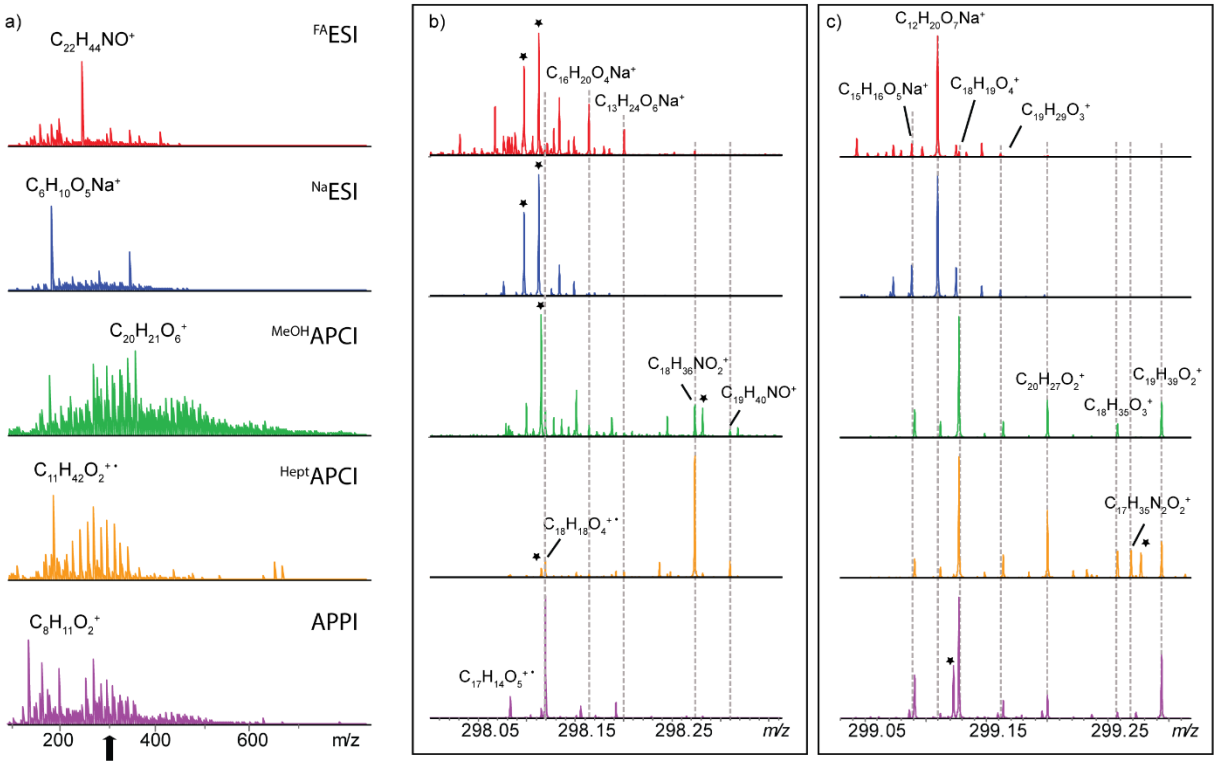


Figure 1. (a) Mass spectra obtained in ESI (+) doped with formic acid (in red), ESI (+) doped with sodium acetate (in blue), APCI (+) in methanol (in green), APCI (+) in heptane (in yellow) and APPI (in purple). (b) Enlargement at *m/z* 298 and (c) enlargement at *m/z* 299. Stars indicates isotopes.

Table 2. Number of features and associated standard deviation obtained within three replicates

	ESI FA	ESI AcONa	APCI methanol	APCI heptane	APPI
Features R1	5965	6518	6294	6561	4707
Features R2	7111	6509	6469	7009	4744
Features R3	6947	6496	6310	6861	4714
Average	6674.3	6507.7	6357.7	6810.3	4721.7
Standard deviation (%)	9 %	0.2 %	1.5 %	3.3 %	0.4 %

2.1.2.4.2. Heteroatom class distribution

Whatever the atmospheric pressure ionization sources used, the $C_xH_yO_{1-15}$ class, is the most abundant. It corresponded to more than 80 % of the attributions for all conditions except ^{hept}APCI for which it corresponded to only 43 % of the attributions (Figure 2a).

This result is expected with lignocellulosic-based bio-oils as their precursors (cellulose, hemicellulose, and lignin) present a high amount of oxygen atoms. It is interesting to note that APCI experiments presents a distribution of oxygen atom number lower than ESI and APPI experiments (Figure 2d). For ESI experiments (^{Na}ESI and ^{FA}ESI), the remaining signals were attributed to $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$ species. They are more intense in the case of ^{FA}ESI because formic acid promoted the nitrogen ionization [29]. For APPI and ^{MeOH}APCI experiments, the remaining signals were attributed to $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$ and C_xH_y classes with relative abundances lower than 10 %. Similarly, to ^{MeOH}APCI, a larger part of remaining signals in ^{hept}APCI experiments was attributed to $C_xH_yN_{1-2}O_{1-15}$. However, its relative abundance was equivalent to $C_xH_yO_{1-15}$ class (*i.e.* around 40 %). Interestingly, only APCI afforded the ionization of $C_xH_yN_{1-2}$ class with a relative abundance of at least 10 %. Reaction in gas phase could take place inducing the introduction of nitrogen atoms [44,45].

Only even electron ions were detected in ESI whereas both even and odd electron ions were observed in APPI and APCI. The sample preparation chosen, *i.e.* solvent and dopant, plays an essential role in the obtained ions. Indeed, Figures 2b and 2c present the type of produced ions, $[M+H]^+$ or $[M+Na]^+$ in the case of ESI, and $[M+H]^+$ and $[M-H]^+$ or $M^{+\bullet}$ in the case of APPI and APCI for $C_xH_yO_{1-15}$ and $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$ classes respectively. Whatever the dopant used, the two kinds of adducts $[M+H]^+$ and $[M+Na]^+$ were detected in ESI experiments. Their relative abundance was highly dependent on the nature of the dopant used and the type of ionized species. Focusing on the $C_xH_yO_{1-15}$ class, ^{FA}ESI presented an equivalent distribution between both sodium adducts $[M+Na]^+$ and protonated molecules $[M+H]^+$ (about 50 % in relative intensity) whereas ^{Na}ESI presented almost exclusively sodium adducts. A different trend was observed on the $C_xH_yN_{1-2}O_{1-15}$ class. Indeed, ^{FA}ESI presented mainly $[M+H]^+$ ions (more than 90 % in relative intensity) whereas ^{Na}ESI presented both protonated molecules and sodium adducts with 60 % of $[M+Na]^+$ and 40 % of $[M+H]^+$. This is due to the basic character of nitrogen-containing species that favor the formation of protonated molecules. Indeed, in solution, the protonation of a bio-oil compound is related to its pKa and to the pH of the solution [46]. The cationization by sodium cations is controlled by Lewis acid/base interaction between the ion and the lone pairs of oxygen atoms [32]. Oxygen rich molecules are favorably ionized as $[M+Na]^+$ ions.

Indeed, the distribution of oxygen atom number presented in the Figure 2e showed that the protonation was favored by low amounts of oxygen atoms (O_2 to O_7) whereas the sodium adduct was relative to higher amounts of oxygen atoms, until O_{15}.

Whether in methanol or heptane, mostly even-electron configuration ions ($[M+H]^+$ and $[M-H]^+$) were detected with a few low-intensity radical cations ($M^{+\bullet}$) in APCI. $[M-H]^+$ can be produced through hydride abstraction on the case of aliphatic molecules [41]. In opposite, APPI presented mostly odd-electron ions with the formation of $M^{+\bullet}$ ions.

For $C_xH_yO_{1-15}$ and $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$ classes, more than 95 % of the total ion count were even-electron ions against less than 5 % for odd-electron ions for ^{MeOH}APCI. The same trend was observed for ^{Hept}APCI with a slightly greater formation of odd-electron ions with around 20 % in $C_xH_yO_{1-15}$ class. The trend was less pronounced in the APPI with mainly odd-electron ions formation with 70 % of the total ion count and 30 % for even-electron ions for the $C_xH_yO_{1-15}$ and $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$ classes. The molecular family ($C_xH_yO_{1-15}$, $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$, or $C_xH_yN_{1-2}$) has not significant influence on the type of ion produced unlike with ESI experiments. In contrast, within the same family, the formation of ions with even or odd-electron ions can be different (Figure 2f). The separation of both even and odd-electron configurations showed that the formation of odd-electron ions is favored for high amounts of oxygen atoms (O_4 to O_{10}) whereas the formation of even-electron ions is favored for low amounts of oxygen atoms (O_2 to O_7).

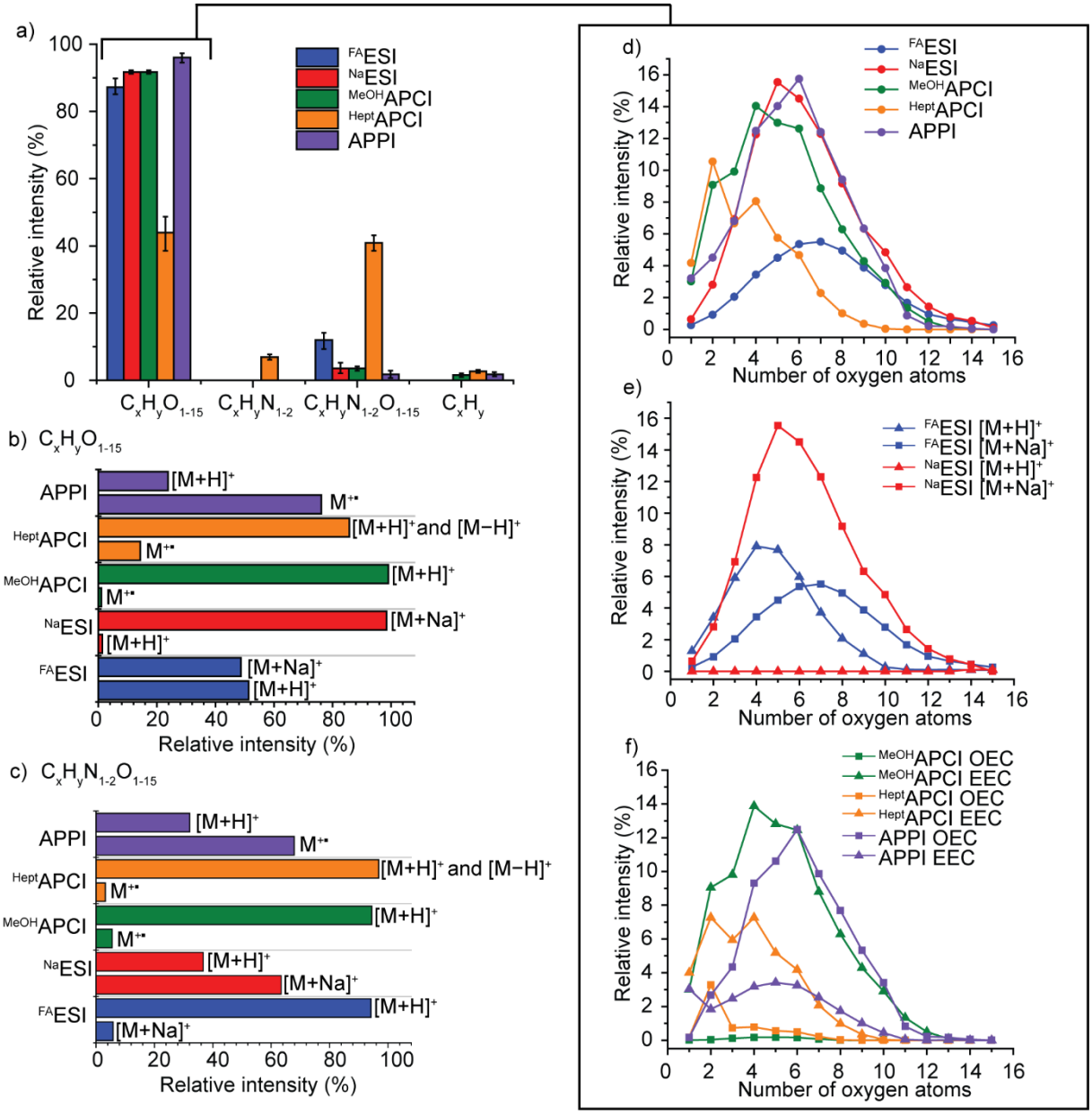


Figure 2. (a) Heteroatom class distribution in relative intensity for the five ionization conditions (^{FA}ESI in blue, ^{Na}ESI in red, APPI in green, ^{MeOH}APCI in orange and ^{Hept}APCI in purple) with (b) separation of produced ions within the $C_xH_yO_{1-15}$ class and (c) within the $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$ class. In the inset: (d) Oxygen number distribution in relative intensity for the five ionization conditions with (e) separation of produced ions between sodium adducts and protonated molecules observed in ESI and (f) separation of produced ions between odd electron configuration (OEC) ions and even electron configuration (EEC) ions observed in APPI and APCI under different sample preparation conditions.

2.1.2.4.3. Contribution of DBE value: aliphatic or aromatic character?

Figure 3 presents the DBE versus carbon atom number plots of the $C_xH_yO_{1-15}$ class for both ESI ionization conditions. The produced ions, $[M+Na]^+$ and $[M+H]^+$ were separated. In addition to the previously observation that sodium adducts were favored for higher oxygen content and the protonation for the lower oxygen content, the sodium adducts appear to be favored to the low DBE values (lower than 7) and lower carbon atoms (lower than 15) whereas the protonated molecules were favored to the higher DBE values (higher than 7) and higher carbon atoms (higher than 15). This suggests that protonation was favored for phenolic compounds resulting from the pyrolysis of the lignin as they present a relatively low amount of oxygen atom and high DBE values. In the other hand the ionization of sugar coming from the cellulose and the hemicellulose pyrolysis are mainly detected as sodium adducts (Figure S2b).

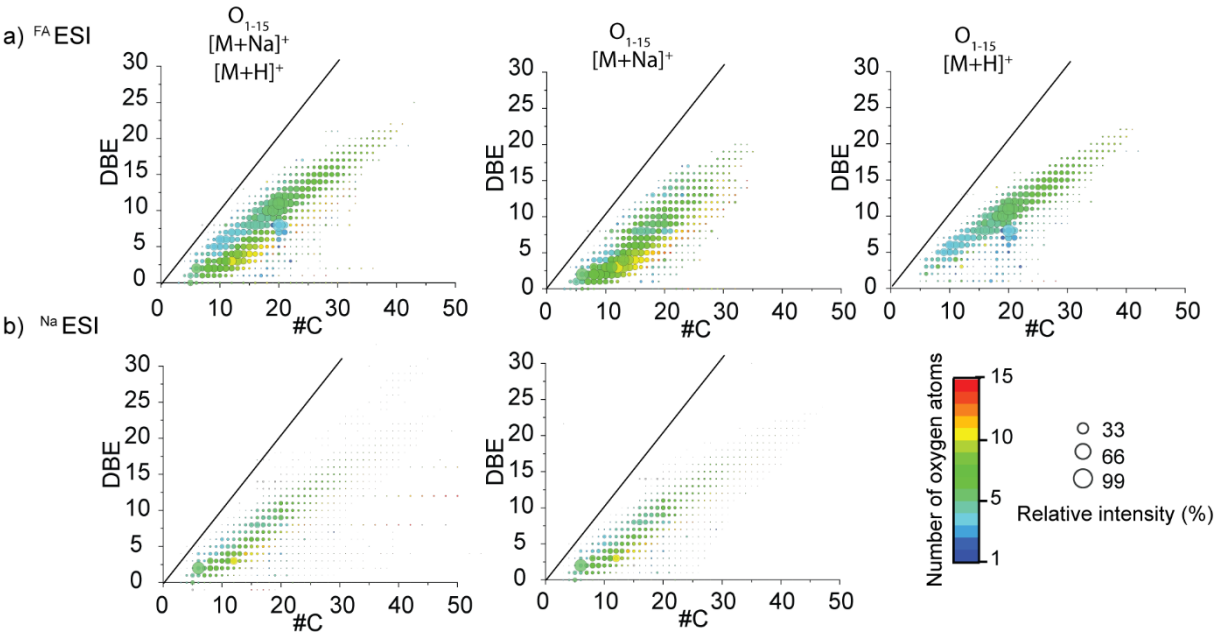


Figure 3. DBE distribution of $C_xH_yO_{1-15}$ class for both ESI ionization conditions (a) ^{FA}ESI, (b) ^{Na}ESI

Figure 4 presents the DBE versus carbon atom number plots of $C_xH_yO_{1-15}$ class for APPI and both APCI experiments. Odd and even electron ions were merged to have only one plot for one class. Aliphatic and aromatic species were observed in both ^{Hept}APCI and ^{MeOH}APCI whereas APPI presented mainly aromatic species.

However, the aromatic distribution observed in APPI was also observed in ^{MeOH}APCI experiment. The focus on a lowest oxygen content class (O_3) and highest oxygen content class (O_7) is also given in the Figure 4.

The aliphatic distribution is highlighted on the O_3 class for both APCI experiments that are consistent with lipids. APCI experiments allowed the ionization of aliphatic species with carbon number distribution between 5 to 40 and DBE values between 0 to 7. Although APPI is classically defined for the ionization of less polar species, such as more aliphatic species [47], in the case of bio-oils, APCI is more efficient. For the O_7 class, the three experiments showed an aromatic distribution. However, the distribution was largest in the case of APCI with DBE values between 1 to 23 whereas APPI showed a DBE values distribution between 5 to 25.

The DBE versus carbon number plots of $C_xH_yO_{1-15}$, O_2 to O_9 classes for all five experiments are given in Figure S3. The aliphatic species highlighted in both APCI heptane and methanol were particularly observed for the lowest oxygen content classes (lower than O_5) and that may correspond to lipids derivatives. For species with higher oxygen atom number (O_6 to O_9) and particularly in O_7 class, APPI and APCI experiments highlighted aromatic species with DBE values between 10 and 20 and carbon atom numbers between 10 and 40 whereas with ESI, aromatic species with DBE values less than 5 and carbon atom numbers between 5 and 15 were detected. It should be noted that ^{MeOH}APCI experiment included these two distributions and allowed a more complete characterization of the oxygen classes. This observation was emphasized in the O_9 class with a higher aromatic distribution and the presence of $C_{12}H_{18}O_9$ compound that is the main species observed in both ^{FA}ESI and ^{Na}ESI. However, the APCI heptane experiment does not lead to the detection of this class. Therefore, the APCI heptane experiment is suitable only for identifying species with lower oxygen content. The advantage proposed by the APCI is to merge information obtained in both APPI and ESI experiments and specially to provide the ionization of aliphatic molecules that is very important for the biomass valorization.

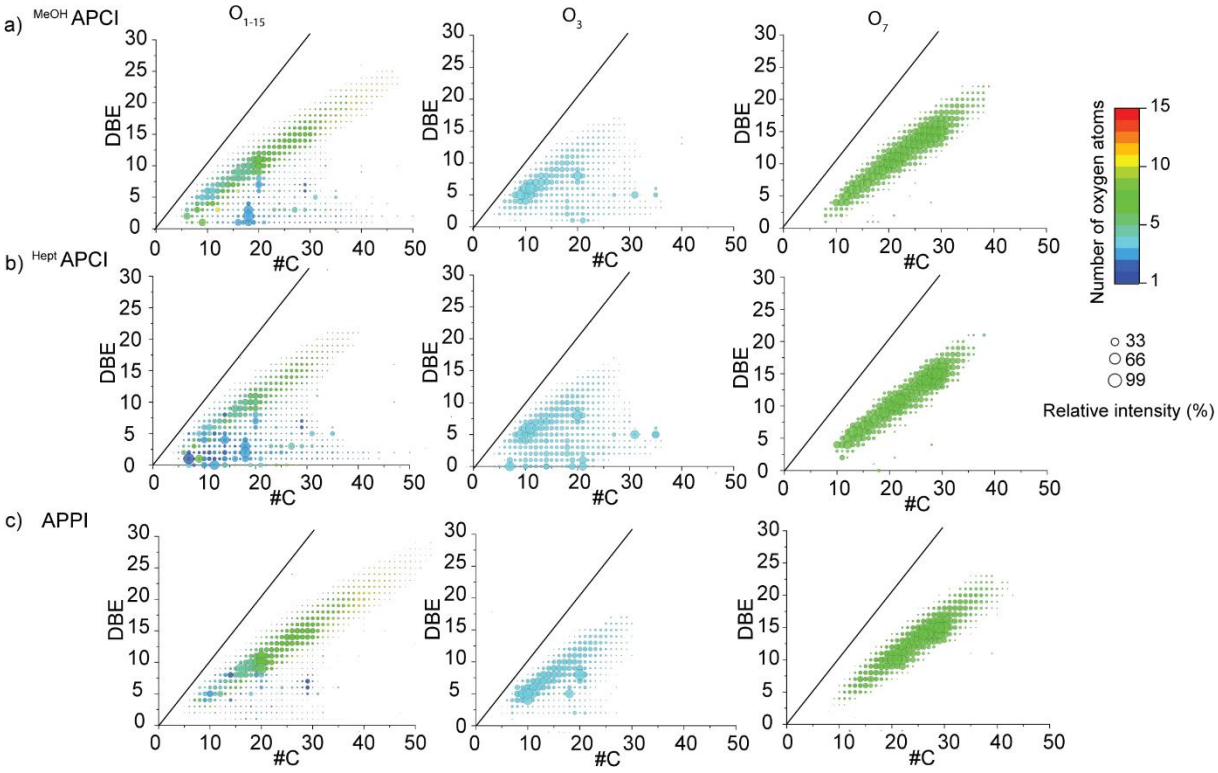


Figure 4. DBE distribution of all O_x classes, O_3 class and O_7 class for (a) ^{MeOH}APCI, (b) ^{Hept}APCI and (c) APPI

As observed in Figure 2, APPI and APCI experiments provide information about the C_xH_y class that the ESI experiments did not. Figure S4 reports the DBE versus carbon number plots of this class. The detected ions presented between 10 and 50 carbon atom numbers and DBE values between 1 and 15. As expected, APPI allowed the ionization of species with higher aromaticity, near the HAP line [48], compared to APCI experiments. However, APCI experiments afforded the ionization of compounds with lower DBE (DBE 1-2) in addition to the more unsaturated species observed in APPI. ^{MeOH}APCI offered the capacity to observe the aliphatic species in addition to aromatic species and thus to describe the molecular components of the bio-oil in more exhaustive way.

2.1.2.4.4. Insight the biochemical families: van Krevelen diagram

As enounced before, van Krevelen diagrams were used to illustrate the different components of the bio-oil in which each attributed ion will be represented with their hydrogen-to-carbon (H/C) and oxygen-to-carbon (O/C) ratios (Table 3) [23,24].

Table 3. van Krevelen H/C and O/C ratios for the identification of bio-oils components [23]

Compound class	H/C	O/C
Cellulose and hemi-cellulose	> 1.5	0.7 – 1
Lipids	> 1.5	< 0.3
Lignin derivatives	0.5 – 1.5	0.2 – 0.8
Condensed hydrocarbons	< 0.5	0.2 – 0.8
Unsaturated hydrocarbons	< 0.5	< 0.3

Figure 5 presents the van Krevelen diagrams obtained for the five ionization conditions for all attributed ions. A color scale, from blue to red, was used to represent the growing number of oxygen atoms. In accordance with previous observations, ^{Hept}APCI presented the lower O/C ratio and the higher H/C ratio resulting to the ionization of more aliphatic species with lower amounts of oxygen atoms. Two main regions were identified, first ones corresponding to lignin derivatives with H/C included between 0.5 and 1.5 and O/C ratio inferior to 1 and second ones corresponding to lipids species with higher H/C ratio and lower O/C ratio. ^{MeOH}APCI presented the same ratios responsible to the ionization of lignin derivatives and lipids species. However, in addition to these two component classes, a third region was highlighted with higher O/C ratio corresponding to cellulose and hemi-cellulose derivatives (sugars). APPI presented a narrowed distribution focused on aromatic species with a relative low oxygen content and corresponding to lignin derivatives species. Concerning both ESI experiments, van Krevelen diagrams presented higher distributions in terms of H/C and O/C ratios compared to APPI experiment. Especially, they highlighted the ionization of cellulose and hemi-cellulose derivatives species as already observed [32,35]. Condensed and unsaturated hydrocarbons species were less presented in the case of ^{Na}ESI. Note that the high number of oxygen atoms observed in the case of ^{FA}ESI was part of CHN_yO_x class (Figure S5) with an O/C between 0.3 and 1.5 and an H/C superior to 1. Under acidic conditions with the addition of formic acid, ionization of basic $C_xH_yO_{1-15}N_{1-2}$ species was favored [32].

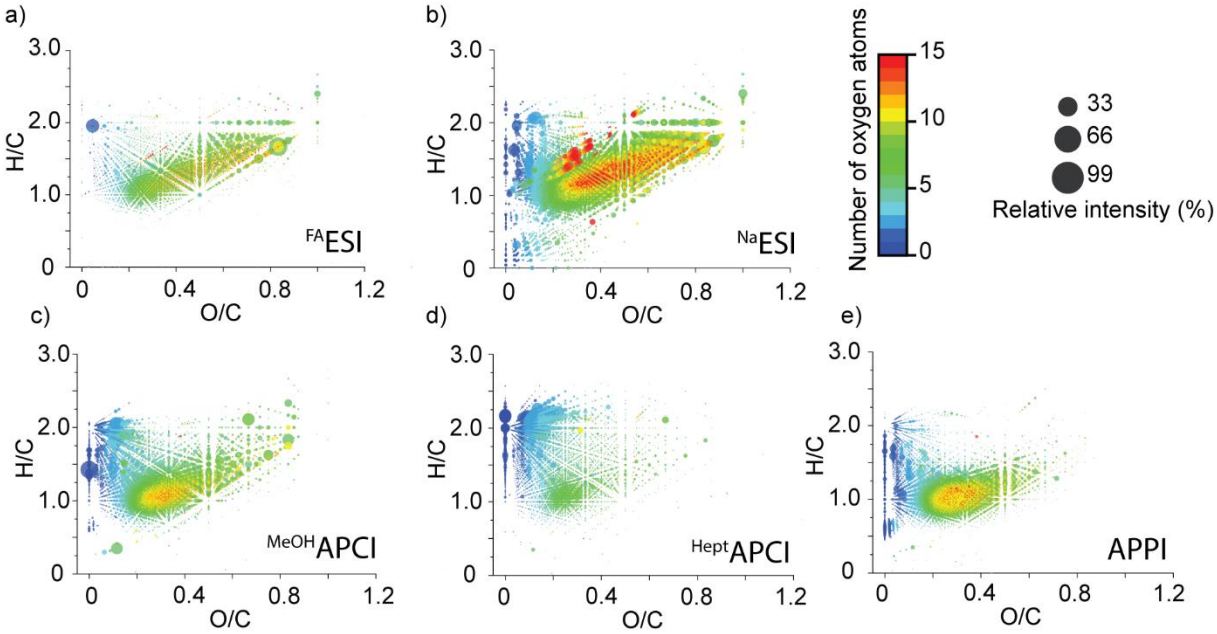


Figure 5. Van Krevelen diagrams obtained for the five ionization conditions (a) ^{FA}ESI (b) ^{Na}ESI (c) ^{MeOH}APCI (d) ^{Hept}APCI and (e) APPI (color scale based on number of oxygen atoms).

2.1.2.4.5. Statistical information: Venn diagram

To conclude the comparison of these five ionization conditions and therefore their complementarity, Venn diagram was plot with species present in all the three replicates (Figure 6a). The Venn diagram was established based on attributed molecular formulas. ^{FA}ESI and APPI presented the most specific species with a percentage of about 20 %. ^{Na}ESI also showed a high percentage of most specific species with a value close to 10 %. As expected, both ESI experiments presented significant similarity with 10 % of common species. In opposite, ^{Hept}APCI and ^{MeOH}APCI presented the less specific species with a percentage lower than 10 %. It involves that APCI experiments were less selective ionization source and allowed the ionization of all type components of bio-oil compared to others confirming previous observation made that its use for rather detailed characterization of bio-oil.

The unique assignment for each ionization conditions could give information on how specific and discriminating each ionization method was. Species specific to each ionization conditions were recovered in order to plot the van Krevelen diagrams and thus observe the selective ionization of bio-oil components (Figure 6b). As expected, each condition allowed the ionization of specific bio-oil components. Indeed, lignin derivatives compounds were mainly highlighted by APPI with a large ion distribution with O/C ratio included between 0.1 and 0.5 and an H/C ratio inferior to 1.5.

Lignin derivatives compounds were also specifically ionized in ^{FA}ESI with a distribution in the same area on the van Krevelen diagram. Lipids derivatives compounds were highlighted by ^{Hept}APCI with a specific ionization of ions with O/C ratio inferior to 0.3 and H/C ratio superior to 1.5.

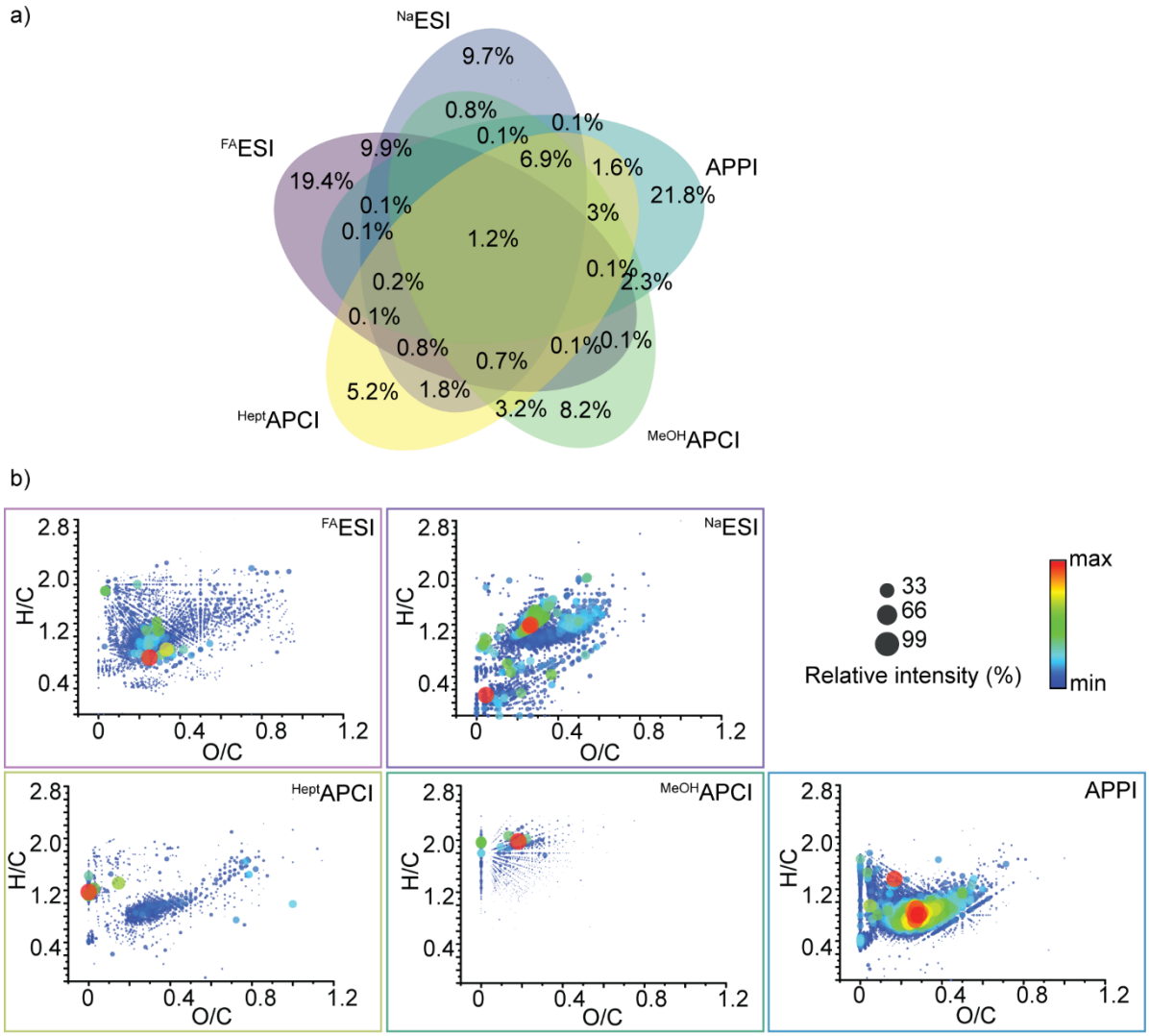


Figure 6. (a) Venn diagram for the five ionization conditions (^{FA}ESI, ^{Na}ESI, ^{MeOH}APCI, ^{Hept}APCI and APPI) and (b) associated van Krevelen diagrams for species specific to each condition.

2.1.2.5. Conclusion

In this work, ESI, APPI and APCI in combination with a FTICR mass analyzer were used for the characterization a pine pyrolysis bio-oil under different experimental conditions to ensure a comprehensive description of the sample. These atmospheric pressure ionization sources differed significantly in their ionization selectivity.

Both ESI conditions used (with formic acid or sodium acetate dopants), revealed the cellulose and hemicellulose derived bio-oil components. It was observed that protonated molecules are mostly obtained from molecules with a low number of oxygen atoms and high DBE values whereas molecules with a high number of oxygen atoms and low DBE values were essentially detected as sodium adducts. The APPI selectively ionized the lignin derivatives bio-oil components. APCI appears to be particularly attractive for bio-oil characterization. It presents the advantage of yielding only even electron configuration ions which simplifies the molecular formulas assignments. Moreover, it allowed the ionization of the molecules families also detected with both ESI and APPI and afforded the detection of aromatic and aliphatic molecules. This is of particular interest for the characterization of hydrotreated effluents of lignocellulosic-based bio-oils containing a significant part of hydrocarbon species.

The more complete description of heteroatomic component in this kind of matrix is extremely important in view of the upgrading process of the bio-oil into a valuable fuel, which is considered as the promising alternative of petroleum and important for carbon neutral.

2.1.2.6. Acknowledgments

This work has been partially supported by the European Regional Development Fund (ERDF, HN0001343), Labex SynOrg (Grant ANR-11-LABX-0029), Carnot Institute I2C, the Graduate School for Research XL-Chem (Grant ANR-18EURE-0020), the European Union's Horizon 2020 Research Infrastructures program (Grant Agreement 731077), and Région Normandie. Access to the CNRS research infrastructure Infranalytics (FR2054) is gratefully acknowledged.

2.1.2.7. Supplementary information

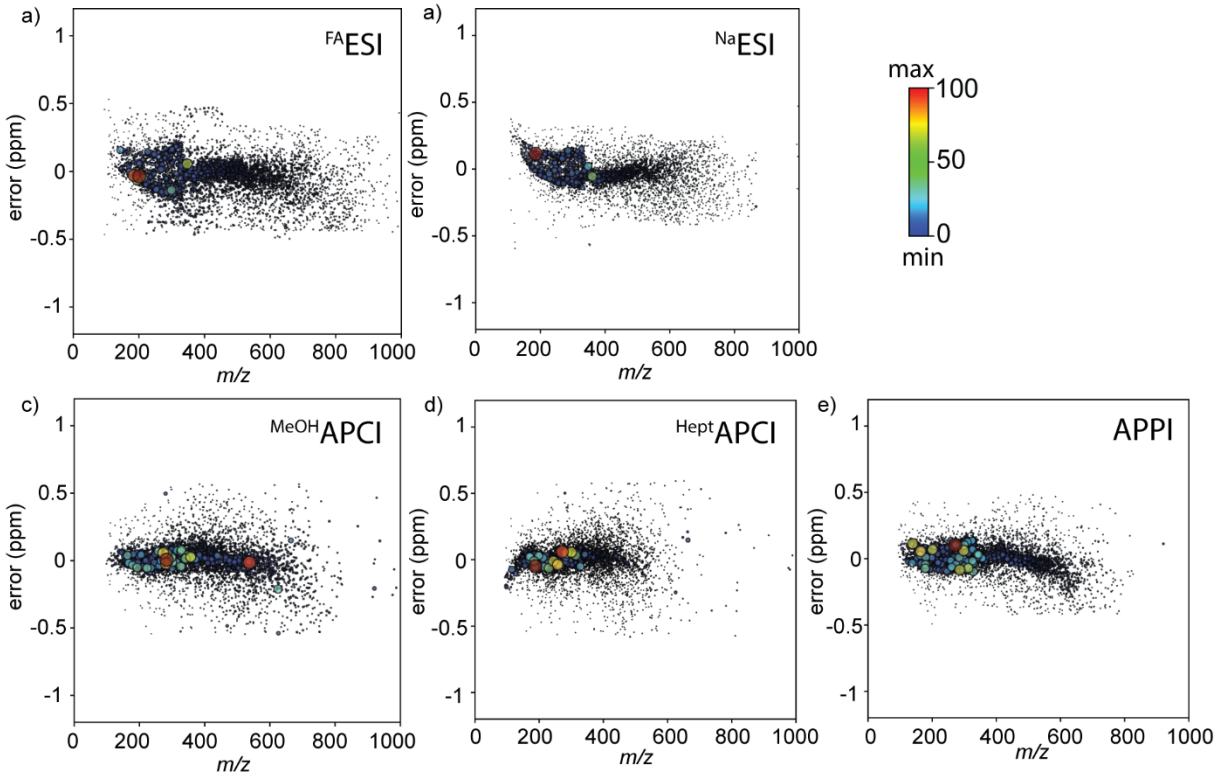


Figure S1. Error (ppm) in function *m/z* plots for (a) ESI with formic acid dopant, (b) ESI with sodium acetate dopant, (c) APCI in methanol, (d) APCI in heptane and (e) APPI.

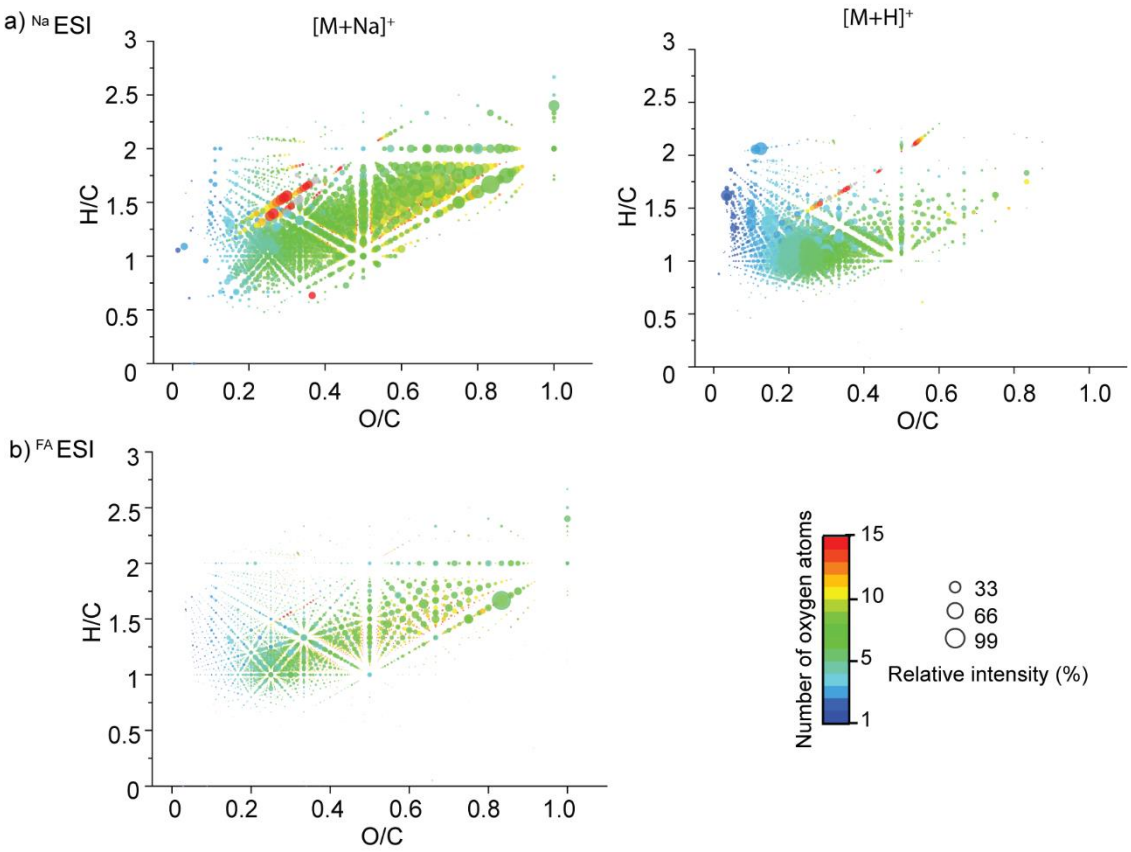


Figure S2. Van Krevelen diagram for (a) ^{AF}ESI, (b) ^{Na}ESI with separation of ionization contribution $[M+Na]^+$ and $[M+H]^+$.

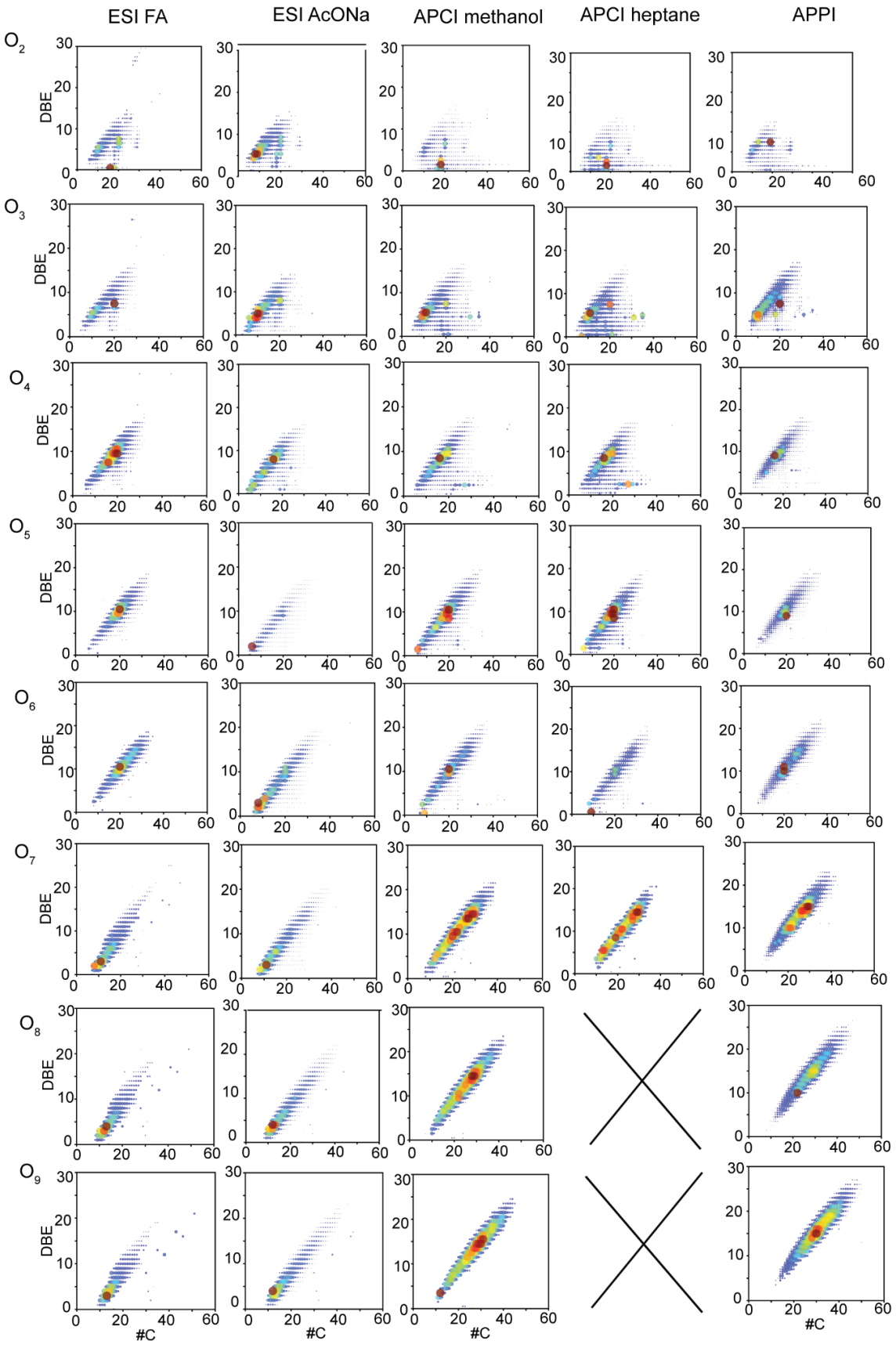


Figure S3. DBE versus carbon number plots for O_2-O_9 classes obtained in ESI, APPI and APCI.

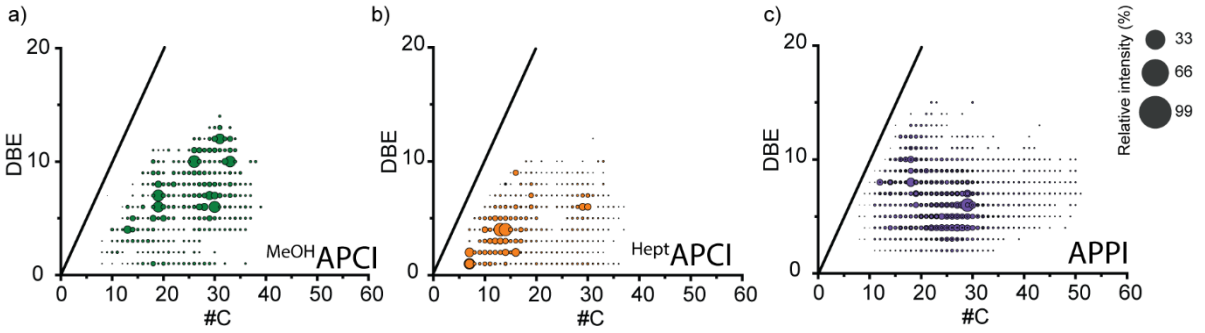


Figure S4. DBE versus carbon number plots for the CH class obtained in (a) APCI methanol, (b) APCI heptane and (c) APPI.

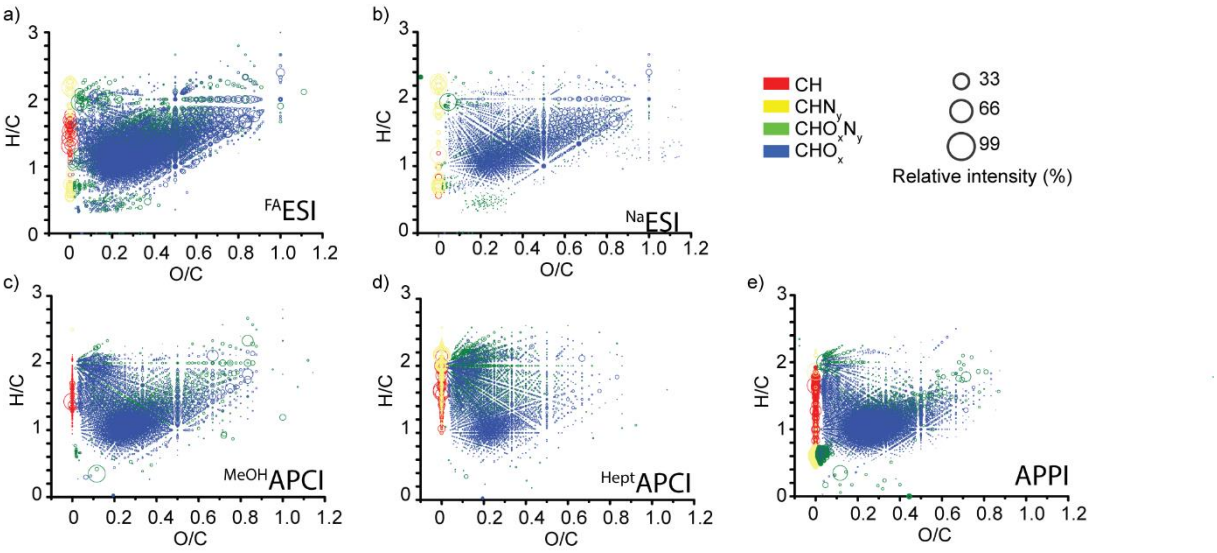


Figure S5. Van Krevelen diagrams obtained for the five ionization conditions (a) ESI with formic acid dopant (b) ESI with sodium acetate dopant, (c) APCI in methanol, (d) APCI in heptane and (e) APPI in toluene/methanol (color scale for heteroatom classes).

2.1.2.8. References

[1] R.A. Sheldon, *Green Chem.*, 16, (2014) 950. https://doi.org/10.1039/c3gc41935e

[2] L. Dai, N. Zhou, H. Li, W. Deng, Y. Cheng, Y. Wang, Y. Liu, K. Cobb, H. Lei, P. Chen and R. Ruan, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 149, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104845

[3] M. Patel and A. Kumar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, (2016) 1293. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.146

[4] S. Xiu and A. Shahbazi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, (2012) 4406. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028
[5] A. Demirbaş, *Fuel*, 76, (1997) 431. https://doi.org/10.1016/s0016-2361(97)85520-2
[6] G.W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem Rev*, 106, (2006) 4044. https://doi.org/10.1021/cr068360d
[7] Y. Sun and J. Cheng, *Bioresource Technology*, 83, (2002) 1. https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7
[8] O.J. Sanchez and C.A. Cardona, *Bioresour Technol*, 99, (2008) 5270. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.013
[9] J.Y. Zhu and X.J. Pan, *Bioresour Technol*, 101, (2010) 4992. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.007
[10] H.C. Ong, W.-H. Chen, Y. Singh, Y.Y. Gan, C.-Y. Chen and P.L. Show, *Energy Conversion and Management*, 209, (2020). https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112634
[11] M. Patel, X. Zhang and A. Kumar, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, (2016) 1486. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.070
[12] P. Ibarra-Gonzalez and B.-G. Rong, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27, (2019) 1523. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.018
[13] L.J.B. X. Zhou, R. Vinu *Advances in Chemical Engineering*, 49, (2016) 95. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/bs.ache.2016.09.002
[14] N.S. Tessarolo, R.C. Silva, G. Vanini, A. Pinho, W. Romão, E.V.R. de Castro and D.A. Azevedo, *Microchemical Journal*, 117, (2014) 68. https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.006
[15] Y.S. Choi, P.A. Johnston, R.C. Brown, B.H. Shanks and K.-H. Lee, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, (2014) 147. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.016
[16] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer and C. Roy, *Biomass and Bioenergy*, 31, (2007) 222. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.02.006
[17] B.M. Hassan el, P.H. Steele and L. Ingram, *Appl Biochem Biotechnol*, 154, (2009) 3. https://doi.org/10.1007/s12010-008-8445-3
[18] J.H. Marsman, J. Wildschut, P. Evers, S. de Koning and H.J. Heeres, *J Chromatogr A*, 1188, (2008) 17. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.034
[19] C.A. Mullen and A.A. Boateng, *Energy & Fuels*, 22, (2008) 2104. https://doi.org/10.1021/ef700776w
[20] A. Oasmaa, J. Korhonen and E. Kuoppala, *Energy & Fuels*, 25, (2011) 3307. https://doi.org/10.1021/ef2006673
[21] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang and X. Zhu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, (2014) 69. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.159
[22] K. Wang, D.C. Dayton, J.E. Peters and O.D. Mante, *Green Chemistry*, 19, (2017) 3243. https://doi.org/10.1039/c7gc01088e
[23] J. Hertzog, C. Mase, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti and C. Barrère-Mangote, *Energy & Fuels*, (2021). https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02098
[24] M. Staš, J. Chudoba, D. Kubička, J. Blažek and M. Pospíšil, *Energy & Fuels*, 31, (2017) 10283. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00826
[25] M. Staš, D. Kubička, J. Chudoba and M. Pospíšil, *Energy & Fuels*, 28, (2014) 385. https://doi.org/10.1021/ef402047y
[26] A.E. Harman-Ware and J.R. Ferrell, *Energy & Fuels*, 32, (2018) 8905. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02113
[27] Y. Wang, Y. Han, W. Hu, D. Fu and G. Wang, *J Sep Sci*, 43, (2020) 360. https://doi.org/10.1002/jssc.201901014
[28] S.-F. Jiang, G.-P. Sheng and H. Jiang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, (2019) 12639. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00868

[29] J. Hertzog, V. Carré, Y. Le Brech, A. Dufour and F. Aubriet, *Energy & Fuels*, 30, (2016) 5729. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00655
[30] I. Miettinen, M. Mäkinen, T. Vilppo and J. Jänis, *Energy & Fuels*, 29, (2015) 1758. https://doi.org/10.1021/ef5025966
[31] E.A. Smith, C. Thompson and Y.J. Lee, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35, (2014) 811. https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.3.811
[32] J. Hertzog, V. Carre, Y. Le Brech, C.L. Mackay, A. Dufour, O. Masek and F. Aubriet, *Anal Chim Acta*, 969, (2017) 26. https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.03.022
[33] R.L. Ware, S.M. Rowland, J. Lu, R.P. Rodgers and A.G. Marshall, *Energy & Fuels*, 32, (2018) 7752. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00596
[34] R.L. Ware, S.M. Rowland, R.P. Rodgers and A.G. Marshall, *Energy & Fuels*, 31, (2017) 8210. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00865
[35] W. Buss, J. Hertzog, J. Pietrzyk, V. Carré, C.L. Mackay, F. Aubriet and O. Mašek, *Energies*, 14, (2020). https://doi.org/10.3390/en14010009
[36] J.M. Purcell, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers and A.G. Marshall, *J Am Soc Mass Spectrom*, 18, (2007) 1682. https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.07.001
[37] M. Staš, J. Chudoba, M. Auersvald, D. Kubička, S. Conrad, T. Schulzke and M. Pospíšil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, (2017) 230. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.002
[38] M. Staš, J. Chudoba, D. Kubička and M. Pospíšil, *Energy & Fuels*, 29, (2015) 3233. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00407
[39] M. Farenc, Y.E. Corilo, P.M. Lalli, E. Riches, R.P. Rodgers, C. Afonso and P. Giusti, *Energy & Fuels*, 30, (2016) 8896. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01191
[40] C. Mase, J.F. Maillard, B. Paupy, M. Farenc, C. Adam, M. Hubert-Roux, C. Afonso and P. Giusti, *Energy & Fuels*, (2021). https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01678
[41] L.V. Tose, F.M.R. Cardoso, F.P. Fleming, M.A. Vicente, S.R.C. Silva, G.M.F.V. Aquije, B.G. Vaz and W. Romão, *Fuel*, 153, (2015) 346. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.004
[42] T. Kind and O. Fiehn, *BMC Bioinformatics*, 8, (2007) 105. https://doi.org/10.1186/1471-2105-8-105
[43] Y.H. Kim and S. Kim, *J Am Soc Mass Spectrom*, 21, (2010) 386. https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.11.001
[44] G. Li, X. Li, Z. Ouyang and R.G. Cooks, *Angew Chem Int Ed Engl*, 52, (2013) 1040. https://doi.org/10.1002/anie.201207997
[45] C. Wu, K. Qian, C.C. Walters and A. Mennito, *International Journal of Mass Spectrometry*, 377, (2015) 728. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.08.019
[46] M. Wilm, *Mol Cell Proteomics*, 10, (2011) M111 009407. https://doi.org/10.1074/mcp.M111.009407
[47] C. Wang, 2, (2015) 1032. https://doi.org/austinpublishinggroup.com/chromatography/fulltext/chromatography-v2-id1032.php
[48] Y. Cho, Y.H. Kim and S. Kim, *Anal Chem*, 83, (2011) 6068. https://doi.org/10.1021/ac2011685

2.2. Utilisation de la source LDI et sélection de matrices pour l'ionisation sélective de familles moléculaires dans les huiles de pyrolyse de bois

2.2.1. Résumé de la publication « Contribution of LDI and MALDI for the characterization of a lignocellulosic-based pyrolysis bio-oil »

La même bio-huile issue de la pyrolyse rapide de granulés de résidus de pin a été analysée par spectrométrie de masse FTICR utilisant la source d'ionisation MALDI en mode positif. Douze matrices incluant des matrices à transfert de protons (DHB, SA, FA, HABA, THAP, acétosyringone, CMBT, CHCA et dithranol) et des matrices à transfert d'électrons (DCTB, 1,5-DAN et oxyde de graphène) ont été étudiées pour la caractérisation moléculaire de cette bio-huile. Les résultats obtenus en MALDI ont été comparés entre eux et avec une expérience sans matrice (LDI). Pour l'expérience LDI, la bio-huile a été dissoute dans le méthanol et déposée directement sur la plaque en acier inoxydable LDI. Pour l'expérience MALDI, les matrices ont été dissoutes dans le méthanol (DHB, SA, FA, HABA, THAF, acetosyringone, CMBT, CHCA, DCTB et 1,5-DAN) ou le toluène (dithranol et oxyde de graphène). Différents rapports de concentration entre la matrice et la bio-huile ont été réalisés pour obtenir la meilleure efficacité d'ionisation avec un bon rapport signal-sur-bruit.

Cet article se divise en deux grandes parties : la première consiste en la caractérisation moléculaire de la bio-huile par LDI, la seconde présente les résultats obtenus avec les 12 matrices considérées.

La première partie de l'article reprend les résultats obtenus en LDI pour la caractérisation moléculaire de la bio-huile. Une figure est présentée dans cette partie incluant le spectre de masse, les distributions en famille et en nombre d'atomes d'oxygène et le diagramme de van Krevelen. Dans le cas de l'expérience LDI, une distribution bimodale est obtenue avec deux maximum à *m/z* 300 correspondant à la classe O_4 et à *m/z* 450 correspondant à la classe O_6. Comme attendu, la classe oxygénée est la plus abondante représentant plus de 75 % des espèces attribuées avec des espèces présentant entre 1 et 10 atomes d'oxygène. Ces espèces correspondent principalement aux espèces issues de la lignine et aux espèces insaturées faiblement oxygénées, comme indiqué sur le diagramme de van Krevelen.

La seconde partie se découpe en deux sous-parties respectivement pour les résultats concernant les matrices à transfert de protons et les matrices à transfert d'électrons. Les figures sont cependant communes afin de faciliter la comparaison. La quatrième figure de l'article présente les nombres de formules moléculaires attribuées ainsi que leur répartition dans les différentes classes O_x, N_yO_x et N_y. La plupart des matrices, que ce soit à transfert de protons ou à transfert d'électrons, présente un nombre d'espèces attribuées supérieur à celui de l'expérience sans matrice.

Cependant, elles diffèrent par la répartition de leurs classes. Quatre matrices à transfert de protons (THAP, FA, DHB et acétosyringone) et une matrice à transfert d'électrons (oxyde de graphène) présentent une répartition similaire à celle obtenue en LDI, à savoir une majorité d'espèces O_x, suivie d'espèces N_yO_x et une faible proportion d'espèces N_y. Cependant, le THAP, FA et DHB présentent un nombre d'espèces attribuées moindre que l'expérience LDI, ce qui suggère qu'elles n'apportent pas d'informations supplémentaires contrairement à l'acétosyringone et au dithranol qui présentent un facteur 2 et 3 respectivement au niveau du nombre d'espèces attribuées. Les autres matrices présentent des répartitions différentes avec une majorité d'espèces N_yO_x.

La suite de la comparaison est concentrée sur les espèces de la classe O_x. Dans la figure suivante de l'article, la distribution en nombre d'atomes d'oxygène est donnée. Elle permet de mettre en évidence les similarités et différences entre les matrices. Concernant les matrices à transfert de protons, elles présentent toutes une tendance similaire avec une distribution entre 1 et 15 atomes d'oxygène avec un maximum entre O_3 et O_7 sauf HABA qui présente une tendance spécifique avec une distribution bimodale. Concernant les matrices à transfert d'électrons, elles présentent également une tendance similaire à l'expérience LDI. Le DCTB et l'oxyde de graphène présentent, cependant, une distribution un peu plus large en nombre d'atomes d'oxygène.

De la même façon que pour le LDI, les diagrammes de van Krevelen sont donnés. Ils permettent de mettre en avant les différences en termes de familles moléculaires détectées et donc d'évaluer la sélectivité de chaque matrice. Les zones correspondant aux carbohydrates, aux dérivés de la lignine, aux lipides et aux composés hydrocarbonés insaturés sont données afin de mieux visualiser la sélectivité des matrices. Les espèces aromatiques issues de la lignine sont prépondérantes avec toutes les matrices, excepté le HABA qui présente moins d'espèces dans cette région. Les lipides et les espèces insaturées hydrocarbonées sont également détectées avec chaque matrice, comme en LDI. Cependant, ces espèces sont plus intenses avec le dithranol, le CMBT, le SA, l'acétosyringone et le GO. Enfin, les matrices dithranol, CMBT, HABA, DHB et GO permettent l'ionisation d'espèces carbohydrates qui ne sont pas détectées avec le LDI.

Il a été conclu de cet article que les matrices dithranol et acétosyringone, en tant que matrices à transfert de protons, et la matrice oxyde de graphène, en tant que matrice à transfert d'électrons, étaient les plus appropriées pour donner une description complète des espèces oxygénées dans les huiles de pyrolyse de bois, assurant l'ionisation d'une large gamme de molécules couvrant de vastes domaines de polarité, d'aromaticité et de masse avec une répartition homogène en termes d'intensité relative. Les autres matrices ont montré leur intérêt pour l'ionisation sélective de certaines familles moléculaires.

2.2.2. Publication complète

Contribution of LDI and MALDI for the Characterization of a Lignocellulosic-Based Pyrolysis Bio-Oil

Charlotte Mase [abc], Julien F. Maillard [bc], Simon Marcuz [a], Marie Hubert-Roux [ac], Carlos Afonso [ac*] and Pierre Giusti [abc]

[a] Normandie Université, COBRA, UMR 6014, FR 3038, Université de Rouen, INSA de Rouen, CNRS, IRCOF, Mont Saint Aignan Cedex, France

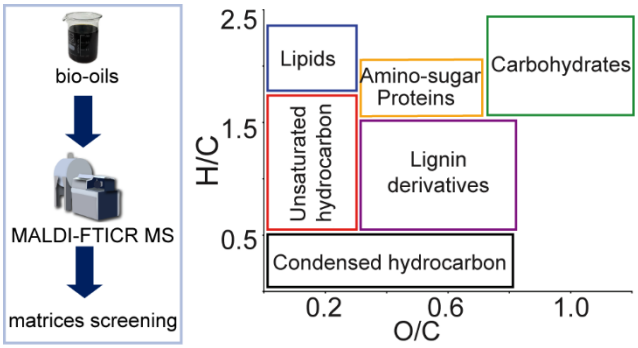
[b] TotalEnergies OneTech, Total Refining & Chemicals TRTG, Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France

[c] International Joint Laboratory – iC2MC: Complex Matrices Molecular Characterization, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

2.2.2.1. Abstract

In recent years, various alternatives to fossil fuels have been developed. One of them involves the production of bio-oils from lignocellulosic-based biomass through pyrolysis. However, bio-oils present numerous heteroatoms and in particular oxygen atoms that need to be removed by an upgrading process. To optimize these processes, it is necessary to have good knowledge of the composition of the bio-oils at the molecular level. This work aims to establish the usefulness of laser desorption ionization (LDI) and matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) techniques on lignocellulosic biomass-based bio-oils. Using a Fourier transform ion cyclotron mass spectrometer (FTICR MS), we showed that MALDI gives more information than LDI.

The selectivity of a series of MALDI matrices was investigated showing that some matrices are selective toward compound families, and others ionize a wider range of compounds. In this study, nine proton-transfer matrices and three electron-transfer matrices were used and compared to results obtained in LDI. Dithranol, acetosyringone, and graphene oxide were the three promising matrices selected from all matrices giving an overall characterization of oxygenated classes in a bio-oil. They allowed the ionization of many more species covering a wide range of polarity, aromaticity, and mass with a homogeneous relative intensity for all molecular classes such as lignin-derivative species, sugars, and lipid-derivative species.



2.2.2.2. Introduction

In recent years, alternatives to fossil energy sources have been actively researched. One of them, biomass, is particularly attractive because it is the most abundant and a less expensive renewable energy source on Earth.[1, 2] Liquid fuels produced from this biomass are considered as advanced biofuels. Lignocellulosic biomass could be transformed into bio-oil through pyrolysis processes.[3] Due to their origins, bio-oils present numerous heteroatoms affecting their storage and their properties. In particular, the presence of many oxygenated compounds is a substantial problem as it leads to corrosion effects and is also one of the main factors of their low calorific values.[4, 5] Thus, bio-oils need to be upgraded through adequate chemical treatments to be usable. The characterization of these bio-oils at the molecular level is a beginning step to monitoring upgrading processes.

The characterization of lignocellulosic-based pyrolysis bio-oils can be achieved by mass spectrometry analysis.[6-8] The complexity revealed by these analyses is a result of by the presence of thousands of species covering a large scale of mass and polarity. Because of this complexity, ultrahigh resolution mass spectrometry is the technique of choice. Previous studies were focused on Fourier transform mass spectrometry (FT-MS) including Orbitrap and Fourier transform ion cyclotron resonance (FTICR) which present the best performance in terms of resolution, mass accuracy, and dynamic range.[9-11]

In these works, soft ionization techniques are typically applied, among them, electrospray ionization (ESI), atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and laser desorption ionization (LDI).[12-17] As observed in Figure 1, each source presents ionization selectivity in terms of mass range and polarity. ESI is selective to polar compounds of a wide molecular mass range from 100 to above 100 000 Da.[18] It is the most used ionization method for the analysis of bio-oils as they present a large amount of oxygen-containing species. The use of APPI, APCI, and LDI allows the detection of fewer polar compounds. In particular, APCI and APPI are suitable for the ionization of less polar to medium polar species.[19-21] However, they do not allow the ionization of high mass species as these techniques are limited to molecules below 2000 Da.

On the other hand, MALDI is applicable for nonvolatile species with a high mass range allowing the ionization of polar and low polar molecules depending on the used matrix. With LDI the mass range is much more limited (<2000 Da) and sample molecules must absorb the applied laser light.[22]

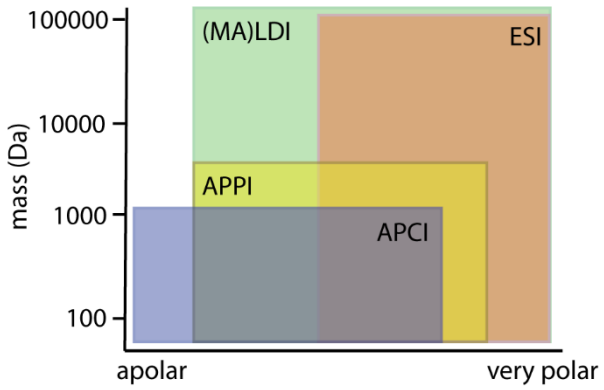


Figure 1. Application range of the soft ionization techniques used for lignocellulosic-based bio-oil characterization.

Several studies were focused on the comparison of LDI with other ionization sources such as ESI and APPI, especially in negative ion mode. Hertzog *et al.* have shown the complementarity of these three ionization sources for the characterization of a bio-oil from oak on an FTICR MS.[23] LDI has proven to be an intermediate source between ESI and APPI in terms of the DBE and oxygen amounts. The same observation was made by Smith *et al.* with the comparison of LDI with ESI on a loblolly pine tree on an Orbitrap.[15] They identified 136 nonvolatile compounds corresponding to dimer and trimer units of lignin depolymerization products with higher DBE values compared to those compounds observed in ESI. In addition to this observation, Olcese *et al.* have shown that LDI revealed components to be heavier and with a broader range of *m/z* with an FTICR MS on lignin pyrolysis oil.[24]

Indeed, LDI does not allow the detection of some volatile components due to their evaporation before the desorption/ionization processes.[6] Additionally, cellulose pyrolysis products could not be detected due to the inability of nonaromatic pyrolysis products to absorb UV photons.[15] As a consequence, LDI affords mainly to the ionization of lignin derivatives and other aromatic compounds.[23]

In the case of lignocellulosic-based bio-oils, one study by Bayerbach *et al*. involved the use of MALDI.[25] They compared LDI, MALDI, and pyrolysis field ionization mass spectrometry (Py-FIMS) on fractions of pyrolytic lignin from beechfast pyrolysis oil. They used 2,5-dihydroxy-benzoic acid (DHB) as a matrix (proton transfer matrix). They showed that MALDI presented disadvantages for the molecular elucidation of low molecular weight species due to interference with the MALDI matrix most likely due to the relatively low mass resolution of the used instrument (linear mode TOF). Another study of Qi *et al.* used the MALDI to highlight the chemical diversity of lignin degradation products.[26]

They compared three matrices: DHB, CHCA, and DCTB and they have shown that each provides a unique selectivity of compound classes. Furthermore, the usefulness of the MALDI matrix has already been demonstrated in other applications.[27, 28, 29, 30] For example, Ramirez-Pradilla *et al.* have shown the versatility of α-CNPV-CH_3 as an electron transfer (ET) matrix for the selective ionization and detection of nickel and vanadyl porphyrins in crude oil by MALDI.[31]

The LDI also had the advantage of allowing the analysis of solid and liquid samples without extensive sample preparation. It can therefore be considered for various applications. The goal of this study is to evidence, using an FTICR MS, the interest of MALDI using both proton and electron transfer matrices for the characterization of lignocellulosic-based pyrolysis bio-oils. For that, nine proton-transfer (PT) and three electron-transfer (ET) matrices were studied.

2.2.2.3. Material and method

2.2.2.3.1. Sample and reagent

One bio-oil from lignocellulosic biomass was supplied by Total Research and Technology (Gonfreville, France). This bio-oil was produced by the fast pyrolysis of pinewood residue pellets. It contains by weight (w) 43.4 %w of carbon, 7.2 %w of hydrogen, 0.3 %w of nitrogen, 0.5 %w of sulfur, and 48.6 %w of oxygen (elemental analysis data).

Methanol (analytical grade with purity higher than 99.7 %) was purchased from Fisher Chemical, UK. 2,5-dihydroxy-benzoic acid (DHB), sinapinic acid (SA), ferulic acid (FA), 2-(4-hydroxyphenylazo)-benzoic acid (HABA), 2,4,6-trihydroxyacetophenon (THAP), acetosyringone, 5-chloro-2-mercaptobenzothiazole (CMBT), α-cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA), dithranol, trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene] malononitrile (DCTB), 1,5-naphthalenediamine (1,5 DAN), and graphene oxide (GO) were purchased from Sigma Aldrich, USA. Proton affinity and ionization energy were given in Table 1 for respectively PT and ET matrices.

Table 1. Proton affinity and ionization energy of matrices used. UR for unreferenced

Proton transfer matrices			
Abbreviation	**Matrix name**	**Proton affinity (kJ mol^{-1})**	**Reference**
DHB	2,5-dihydroxy-benzoic acid	853.5	[32]
SA	trans-3, 5-dimethoxy-4-hydroxycinnamic acid or Sinapinic acid	874.5	[32]
FA	Ferulic acid	879.0	[33]
HABA	2-(4-hydroxyphénylazo)-benzoic acid	945.6	[32]
THAP	2,4,6-trihydroxyacétophenone	891.2	[32]
Acetosyringone	4-hydroxy-3,5-dimethoxyacetophenone	UR	
CMBT	5-chloro-2-mercaptobenzothiazole	895.4	[32]
CHCA	α-cyano-4-hydroxycinnamic acid	840.9	[32]
Dithranol	1,8-dihydroxy-9,10-dihydroanthracen-9-one	882.8	[32]
Electron transfer matrices			
Abbreviation	**Matrix name**	**Ionization energy (eV)**	**Reference**
DCTB	*trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene] malononitrile	8.47	[34]
1,5 DAN	1,5-naphtalenediamine	6.75	[34]
GO	graphene oxide	UR	

2.2.2.3.2. Sample preparation

For the LDI experiment, bio-oil was solubilized in methanol at 25 mg mL^{-1}. A 10 µL aliquot of this stock solution was deposited on an LDI stainless steel plate (Bruker, USA) using the dry droplet method (10 x 1 µL to ensure a good concentration of the sample).

For MALDI experiments, the matrices were solubilized at 10 mg mL^{-1}. DHB, SA, FA, HABA, THAP, acetosyringone, CMBT, CHCA, DCTB, and 1,5 DAN were solubilized in methanol.

Dithranol and GO were solubilized in toluene. The stock solution of bio-oil was diluted to 1 mg mL^{-1} in methanol. Different ratios of matrix and analyte (m/A) in weight were tested: 10, 5, 2, and 1 and optimized for each matrix (Table 2) to obtain the best ionization efficiency. The ratio was chosen in order to have a visible effect of the matrix compared to LDI and obtain a good signal-to-noise ratio without too many matrix ions. In the same way, 10 × 1 µL of the solution was deposited on the LDI stainless steel plate using the dry droplet method. Three replicates of the deposit for each matrix were realized.

Table 2. Optimized matrix to analyte ratios (m/A) and laser power values (in %) used for each experiment. The analyte (A) is the bio-oil (BO)

Matrix	**solvent**	**m/A**	**Laser power (%)**
	methanol		26
DHB	methanol	10/1	24
SA	methanol	5/1	30
FA	methanol	1/1	24
HABA	methanol	5/1	20
THAP	methanol	2/1	23
Acetosyringone	methanol	1/1	35
CMBT	methanol	10/1	15
CHCA	methanol	1/1	14
Dithranol	toluene	2/1	18
DCTB	methanol	5/1	11
1,5 DAN	methanol	1/1	16
GO	toluene	1/1	20

2.2.2.3.3. Analytical FTICR MS conditions

All analyses were performed on an FTICR solariX XR modified with 2XR technology (Bruker Daltonics, Bremen, Germany), and equipped with a 12 T superconducting magnet and a laser desorption ionization source (laser Nd:YAG ×3 at 355 nm). The mass spectrometer was externally calibrated with a solution of sodium trifluoroacetate. Mass spectra were registered in positive ion mode over the *m/z* 92-1000 range at 4 million points with a sum of 200 scans yielding a measured resolution of 1 000 000 at *m/z* 200. The following instrumental parameters were used: Plate offset at 100 V, Deflector plate at 220 V, Laser shots at 200, Laser focus: small, Frequency of laser shots at 2000 Hz, Funnel 1 at 150 V, and Skimmer 1 at 15 V. The laser power was optimized for each solution by choosing a laser power value above the ion appearance threshold (Figure S1).[35]

Indeed, fraction responses to the laser ionization were different for each matrix due to its selectivity. Table 2 presents the laser power value defined for each fraction to obtain similar signal intensities. Note that a matrix blank was registered for each (Figure S2).

2.2.2.3.4. Data processing

Data were processed with DataAnalysis (version 5.1, Bruker). Each mass spectrum was internally calibrated with confidently assigned signals (Table S1) yielding a mass accuracy below 0.3 ppm in the considered mass range. Peak picking was performed with a signal-to-noise ratio of 6.

A high limit was also used to avoid the attribution of matrix ions. Molecular formulas were attributed peak by peak with the DataAnalysis Smart Formula with the following parameters: 0.5 ppm error tolerance, elemental boundaries $C_{0-100}H_{0-300}N_{0-4}O_{0-18}Na_{0-1}K_{0-1}$ considering both even and odd electron configuration ions, maximum hydrogen to carbon ratio of 3 and double bond equivalent value of 30. Note that control of the molecular formula attribution was realized by allowing only one sodium or one potassium at a time.

2.2.2.3.5. Data representation

Different graphical representations were used in this study to visualize the large data set obtained due to the high number of molecular formula assignments because of the complexity of the bio-oil. OriginPro 2016 (OriginLab) and PyC2MC viewer[36] were used to visualize the data-set. First, the class distribution ($C_{0-100}H_{0-300}$, O_{1-15}, $N_{1-2}O_{1-15}$, N_{1-2}) was used. Through this paper, oxygenated class was called O_x, nitrogen class N_y and both nitrogen and oxygen class N_yO_x. This implies the presence of carbon and hydrogen atoms. Plots were represented in relative intensity thanks to Equation 1 where I_i is the intensity of compound class *i* and *I* the intensity of all the compounds.

Equation 1: $RI = \frac{I_i}{I} \times 100$

The second representation is based on van Krevelen diagrams representing hydrogen to carbon ratio (H/C) as a function of the oxygen to carbon ratio (O/C).[37] It allowed distinguishing biochemical classes such as lipids, lignin derivatives, carbohydrates, or unsaturated hydrocarbons as described in Figure 2.

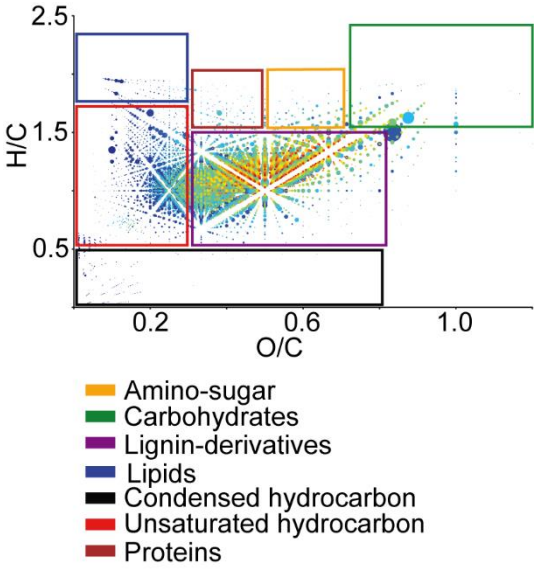


Figure 2. van Krevelen diagram and corresponding common areas to describe bio-oils obtained in ESI in positive ion mode.

2.2.2.4. Results and discussion

2.2.2.4.1. Bio-oil description by LDI

The lignocellulosic-based bio-oil was analyzed by LDI in positive ion mode. Figure 3a presents the mass spectrum obtained. A bimodal distribution was observed between *m/z* 200 and *m/z* 600 with two maxima at *m/z* 300 and 450. Figure 3c presents the heteroatomic class repartition of the attributed species. It can be observed that the oxygen-containing class (O_{1-10}) is the most abundant with a relative abundance of 75 %. The remaining part of the signal was attributed to both $N_{1-2}O_{1-10}$ and N_{1-2} species despite the lower nitrogen content obtained in the elemental analysis reported in the material and method section. Among all attributed ions, both odd (radical ions $M^{+\bullet}$) and even (protonated molecules $[M+H]^+$]) electron configuration ions were obtained with a percentage of 30 % and 70 % respectively. The odd electron configuration ions were mostly recovered in the O_{1-10} class whereas the even electron configuration was mostly recovered in the $N_{1-2}O_{1-10}$ class (Figure S3a). This is due to the higher proton affinity of the nitrogen-containing molecules that promotes the formation of $[M+H]^+$ ions. Figure 3d presents the distribution of the O_{1-10} class. It can be observed that a maximum is obtained between O_4 and O_6. It should be noted that high oxygen classes were mainly ionized in the form of radical cations ($M^{+\bullet}$) whereas low oxygenated molecules were mostly ionized in the form of protonated molecules ($[M+H]^+$) (Figure S3b). The three main oxygenated classes O_4, O_5, and O_6 are reported in Figure 3b, in a reconstructed mass spectrum.

Both maxima at *m/z* 300 and *m/z* 450 of the bimodal distribution corresponded respectively to the O_4 and O_6 classes. The O_5 class presents an intermediate distribution between the two previous classes. It can be also pointed out that the mass of the molecules increases according to the oxygen atoms.

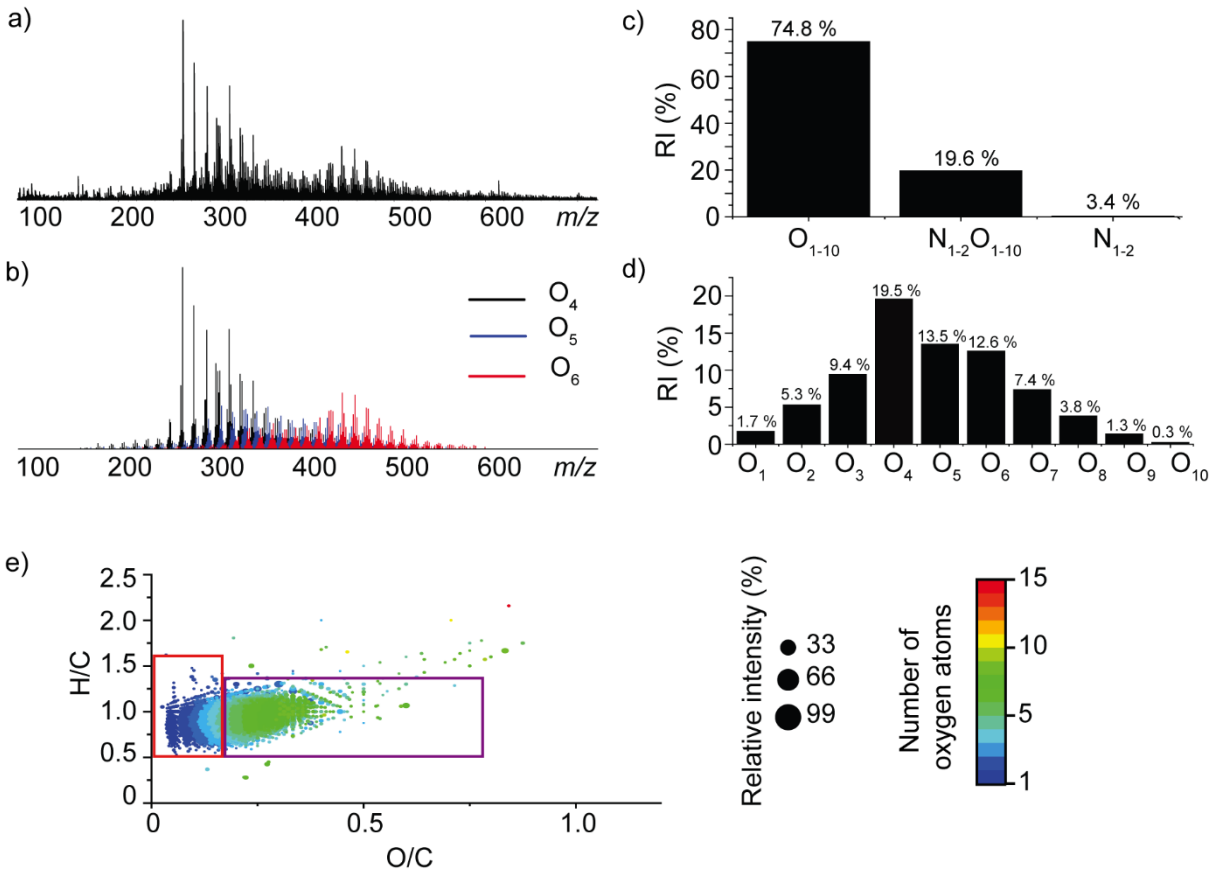


Figure 3. (a) Mass spectrum obtained in LDI in positive ion mode for the bio-oil. (b) The reconstructed mass spectrum of the bio-oil for the three main oxygenated classes: O_4 in black, O_5 in blue, and O_6 in red. (c) Molecular family distribution in relative intensity and (d) oxygen atom number distribution in relative intensity. (e) van Krevelen diagram of bio-oil for oxygenated class. Purple area corresponds to the lignin-derivative compounds and red area corresponds to unsaturated hydrocarbon compounds.

Figure 3e presents the van Krevelen diagram for the $O_{1\text{-}10}$ class. LDI ionized mainly unsaturated hydrocarbon compounds with $O/C < 0.2$ and $0.5 < H/C < 1.6$ and lignin-derivative compounds with $0.2 < O/C < 0.5$ and $0.5 < H/C < 1.2$ (purple area).

Indeed, due to their aromatic structures, they are efficiently ionized by the UV laser. This observation was already shown by Hertzog *et al.* and Olcese *et al.* in their studies.[23, 24]

2.2.2.4.2. Bio-oil description by MALDI

The ideal MALDI matrix must be able to absorb the laser wavelength, has a low vapor pressure, produce few interfering ions (especially for the analysis of small molecules), be inert with the molecules present in the sample and have good solubility in the used solvent system.[38, 39] The absorption of laser energy by the matrix leads to the creation of radical analyte ions $M^{+\bullet}$, or protonated analyte molecules $[M+H]^+$ after subsequent ion-molecule reactions.[40, 41] These ionized molecules can transfer their charges to neighboring molecules, either by proton transfer (PT) or by electron transfer (ET) depending on the type of matrices.[22, 42]

2.2.2.4.2.1. Proton transfer (PT) matrices

Proton transfer (PT) reactions can be favorable for MALDI matrices, which have at least one labile hydrogen atom. Molecules with a higher proton affinity than that of the matrix will be efficiently ionized. The use of PT matrices with lower proton affinity increases the sensitivity leading less extensive fragmentation as the proton transfer reaction is more exothermical.[43] The nine considered PT matrices present an aromatic core and labile hydrogens located on either a carboxylic acid, phenol, or amide group (Figure S4a).

The nine mass spectra obtained in positive ion mode for bio-oil with acetosyringone, CHCA, CMBT, DHB, dithranol, FA, HABA, SA, and THAP as matrices are given in Figure S5. All presented a large distribution between *m/z* values of 200 and 600. Only acetosyringone and FA presented a bimodal distribution as observed in the LDI mass spectrum centered on *m/z* 300 and *m/z* 450. CHCA seems to promote the ionization of low-mass compounds compared woth other matrices with its distribution centered on *m/z* 250.

As observed in LDI, the three main families attributed to the nine PT matrices were O_x, N_yO_x, and N_y. Protonated molecules ($[M+H]^+$), sodium adducts ($[M+Na]^+$), and potassium adducts ($[M+K]^+$) were produced. Indeed, it has been shown that certain PT matrices, especially matrices presenting high proton affinity such as dithranol, HABA, and CMBT promote cationization (proton affinity values given in Table 1).[43-46] For the analyzed bio-oil, HABA and DHB promoted the formation of potassium and sodium adducts respectively. The repartition between each adduct was given in Figure S6.

Figure 4 reports the number of attributed formulas and the corresponding relative intensity for each obtained family in LDI and MALDI experiments. All types of ionized molecules (protonated molecules, radical cations, potassium adducts, and sodium adducts) were considered and summed.

Results obtained with DHB, FA and THAP matrices appear to be quite similar compared to the LDI experiment in terms of relative intensity. Indeed, the O_x class is the main observed class representing more than 70 % of attributed molecules, followed by the N_yO_x and N_y classes presenting lower intensity. These three matrices present however, a lower number of attributed molecular formulas, leading to the conclusion that they do not bring additional information compared to the LDI even if the information given by each could be different. Concurrently, a factor of 2 in the number of attributed molecular formulas was obtained with the acetosyringone compared to the LDI. The same observation was obtained for CMBT, dithranol and HABA. However, these last three matrices provide a different trend with a higher relative intensity for the N_yO_y compared to LDI (more than 40 % for CMBT and dithranol and more than 80 % for HABA). CHCA also allowed the main ionization of N_yO_y class with more than 85 %. This indicates that these matrices yield the preferential ionization of nitrogen-containing compounds such as N_yO_x molecules. Finally, dithranol and acetosyringone allowed the ionization of the $C_xH_yN_y$ class with higher intensity compared to the LDI experiment (29 and 18 % respectively) although both matrices were able to efficiently ionize this class.

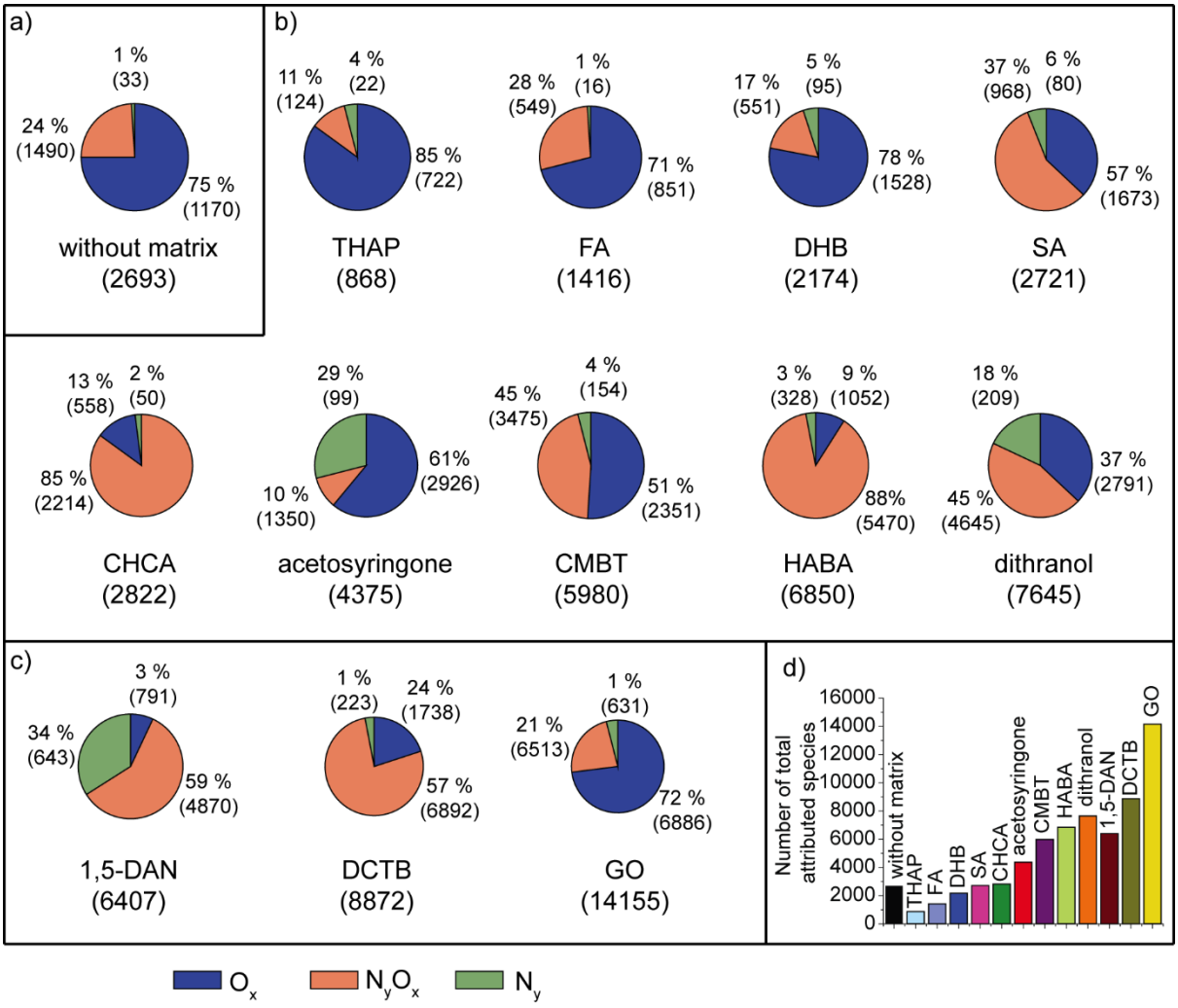


Figure 4. Number of attributed formulas and corresponding relative intensity for the O_x (in blue), N_yO_x (in red), and N_y (in green) classes identified in (a) LDI (without matrix) and MALDI experiments with (b) PT-matrices and (c) ET-matrices. (d) Bar plot for the number of total attributed species.

Figure 5a presents the distribution of oxygen atom numbers for the O_x class, which is the most represented. Results with the HABA matrix showed a specific trend compared to LDI and other matrices. It presents a bimodal distribution corresponding to highly oxygenated compounds (between O_{10} and O_{15}) and lower oxygenated compounds (between O_1 and O_3). Higher oxygenated compounds came from two types of molecules. One part was attributed to lignin-derivative compounds with lower O/C values (around 0.4) and lower H/C values (around 0.7) corresponding to molecules highly carbonated and unsaturated. The other part was attributed to sugar-derivatives with higher O/C values (around 0.9) and higher H/C values (around 2). LDI and other matrices all yielded a distribution centered on the O_4 class.

In a less significant way, dithranol and CMBT also allowed the ionization of highly oxygenated compounds with species up to O_{16} class. It is interesting to note that these three mentioned matrices did not selectively ionize the O_x class as observed previously in Figure 4 (37 % for dithranol, 9 % for HABA, and 51 % for CMBT).

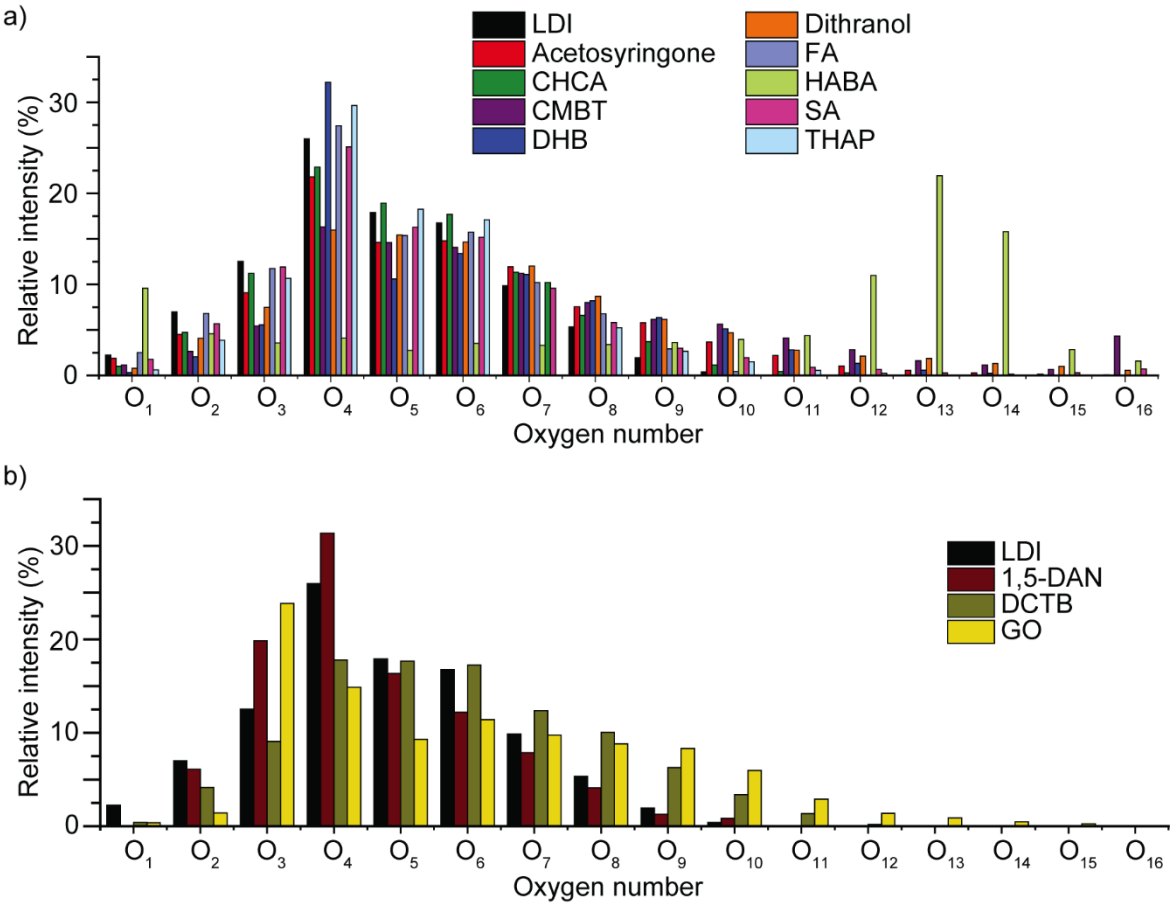


Figure 5. Distribution of oxygen atom number for the LDI and MALDI with (a) PT-matrices (acetosyringone, CHCA, CMBT, DHB, dithranol, FA, HABA, SA, and THAP) and (b) ET-matrices (1,5-DAN, DCTB, and GO) experiments

To evidence the selectivity of each matrix, Figure 6a presents the van Krevelen diagrams plotted for each of the nine PT matrices. Lignin-derivative species presenting 0.2 < O/C < 0.5 and 0.5 < H/C < 1.2 (area in purple) were deficiently ionized with all matrices in MALDI as well as the LDI experiment (Figure 3e) except HABA, which presented fewer species in this area. This last matrix allowed preferentially the ionization of unsaturated compounds with lower O/C values but a higher oxygen atom number and higher carbon atom number.

In addition, it allowed the ionization of sugar-derivatives species (area in green) presenting O/C > 0.8 and H/C > 1.2, which were not observed in the LDI experiment (Figure 3e).

This observation agreed with the distribution of the oxygen atom number made previously. These species were also ionized well with dithranol. They are present in a lower relative abundance with the DHB, CMBT, and acetosyringone matrices. With the dithranol, HABA, CMBT, and acetosyringone matrices, these sugar-derivative species exhibited a wide range of oxygenated compounds of up to 15 oxygen atoms (Figure 5) whereas, with the DHB matrix, sugar-derivatives contained only lower number of oxygens (less than 10). In the same way, dithranol, DHB, CMBT, SA, acetosyringone and THAP matrices allowed the ionization of another class of species presenting O/C < 0.4 and 1.8 < H/C < 2.2 consistent with aliphatic molecules such as lipid-derivatives. The ionization of these molecules, already demonstrated by APPI (+)[15, 23, 47], and APCI (+)[48] was not possible by LDI.

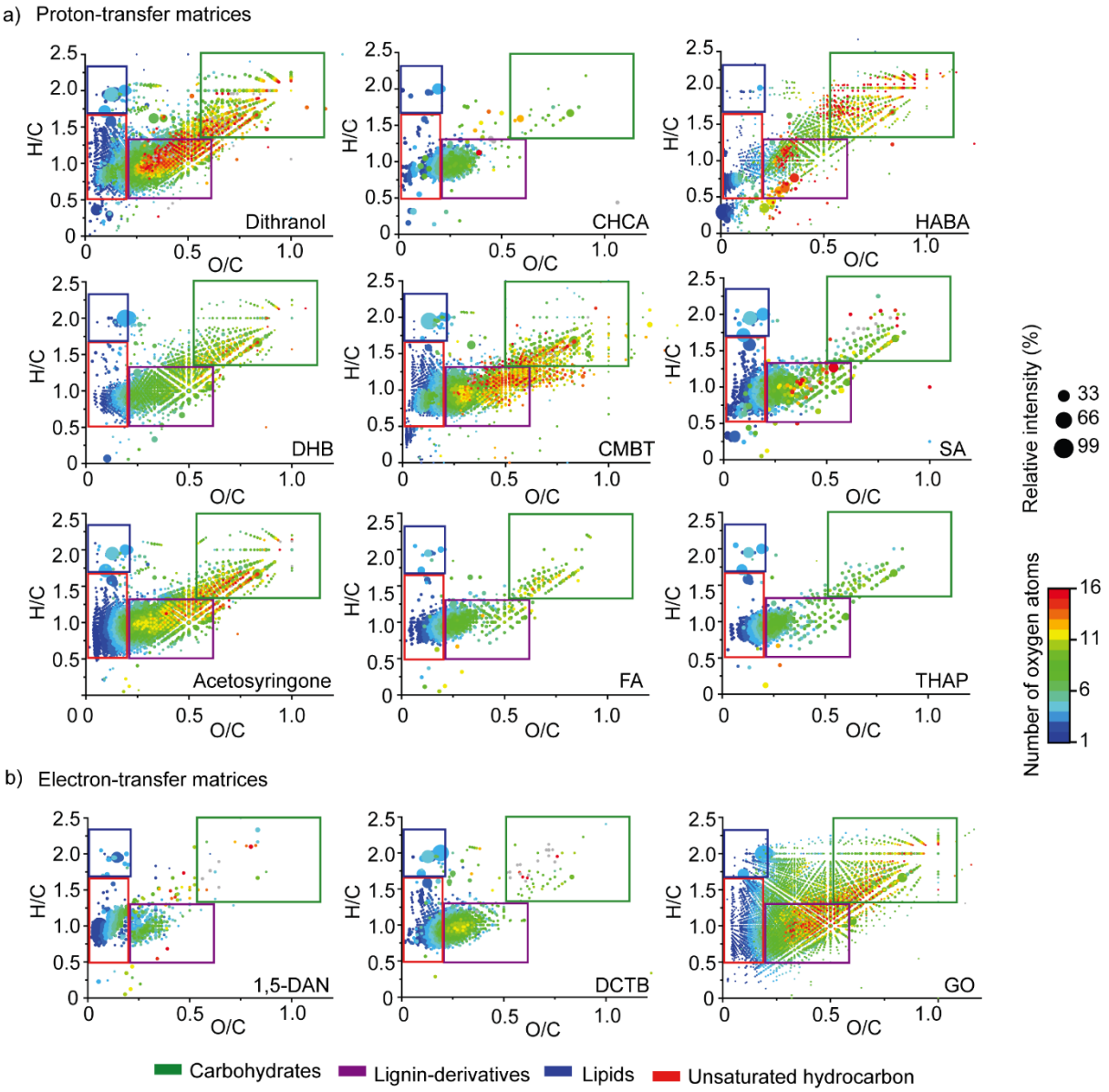


Figure 6. van Krevelen diagrams of bio-oil for (a) proton-transfer matrices (1,5-DAN, DCTB and GO) and (b) electron-transfer matrices (Dithranol, CHCA, HABA, DHB, CMBT, SA, Acetosyringone, FA and THAP). The lignin-derivative compound area is given in purple, the sugar-derivative compound area is in green, the unsaturated hydrocarbon area is in red, and the lipid derivatives area is in blue.

For a global characterization of oxygen-containing molecules in bio-oil, the use of dithranol and acetosyringone was shown to be the most suitable PT matrices. Regarding the van Krevelen diagrams, HABA and CMBT could be also envisaged even if the oxygen-containing molecules are not the main class ionized with both these matrices. Indeed, they allowed the ionization of nearly 3000 oxygenated species covering a large polarity, aromaticity, and mass range.

They allowed the ionization of lignin derivatives as observed in LDI and the selective ionization of sugar and lipid derivatives, which were not observed in LDI. Their characterization was important for the subsequent refining process. Sugars, for example, increased hydrogen consumption and can lead to coke formation and catalyst deactivation.[49, 50]

2.2.2.4.2.2. Electron transfer (ET) matrices

Electron transfer matrices lead to the ionization of the analyte by an electron transfer between the analyte with the photoionized matrix molecule. Under these conditions, the ionization depends on the ionization energy of analyte and matrix molecules. The ionization takes place if the ionization energy of the analyte is below that of the matrix. The three ET matrices used in this study were 1,5-DAN, DCTB, and GO. Ionization energy of each is reported in the Table 1. All present aromatic structures are shown in Figure S4b. Note that the structure of the GO corresponds to one of the many possible structures considering the linear formula of the GO: $C_xO_yH_z$.

The mass spectra obtained with these three ET matrices in positive ion mode for bio-oil with 1,5-DAN, DCTB, and GO are given in Figure S7. As for PT matrices, mass spectra obtained with ET matrices presented a large distribution. Only unimodal distributions were obtained for each, unlike the LDI experiment. Moreover, DCTB and GO allowed the ionization of high-mass compounds with the detection of ions up to *m/z* 800.

The three main classes of the adducts O_x, N_yO_x, and N_y were also identified with ET matrices as with PT matrices and LDI. As expected, mainly radical cations were obtained, but sodium and potassium adduct were obtained to a lesser extent. Figure 4c presents the number of attributed molecular formulas and the corresponding relative intensity obtained for these three classes. Results with GO present a very close distribution as LDI in terms of relative intensity. The number of attributed molecular formulas were, however, 6 times more than LDI. This makes it an interesting matrix for the global description of oxygenated compounds. Opposite trends were obtained with 1,5-DAN and DCTB. DCTB presented less than 25 % and 1,5-DAN less than 3 % of oxygenated species against 75 % in LDI. Moreover, the number of attributed molecular formulas was lower. The remaining signals were attributed to nitrogen-containing species with higher intensity. A standard study was realized on raffinose and 2,3,4-trihydroxyacetophenone. Results showed that both of these matrices allowed the formation of ammonium adduct $[M+NH_4]^+$ that can explain the higher amount of nitrogen-containing species attributed to the formula (Figure S8).

The distribution of the number of oxygen atoms is given in Figure 5b. Both DCTB and GO matrices allowed the ionization of highly oxygenated molecules compared to the 1,5-DAN matrix and LDI. The 1,5-DAN matrix presented a similar distribution to LDI with a distribution centered on O_4. To highlight the selectivity of each matrix, van Krevelen diagrams were plotted and are given in Figure 6b. As expected and due to the lower number of attributed species, the 1,5-DAN matrix does not allow an exhaustive characterization of oxygen-containing species. Mainly ions attributed to lignin-derivatives were obtained with LDI (Figure 3e). In the same way, the DCTB matrix presented a similar distribution as LDI with a well-defined lignin-derivative area but allowed the ionization of higher oxygenation (oxygen atom number between 1 and 12). It also allowed the ionization of lipid-derivative species. Finally, and thanks to its capacity to ionize many species, GO allowed for a great description of the molecules present in the bio-oil. Indeed, a homogeneous covering most of the H/C *vs* O/C plot was obtained between all molecular families such as lignin, lipid, or sugar-derivatives. In addition, a wider range of oxygen atom numbers was obtained between 1 and 15 compared to LDI presenting only oxygen atom numbers less than 10.

For a global characterization of oxygenated classes in a bio-oil, the use of GO proved to be the most suitable ET matrix. Indeed, it allowed the ionization of 6 times more oxygenated species than LDI covering a wide range of polarity, aromaticity, and mass with a homogeneous relative intensity for all molecular classes.

2.2.2.5. Conclusion

This work has shown the interest of MALDI in the molecular description of a bio-oil from lignocellulosic biomass. A total of 12 matrices including proton transfer and electron transfer matrices were screened. Concerning the oxygenated compounds, all the matrices studied allowed, at least, the ionization of molecules from lignin-derivatives as observed with LDI. Some matrices highlighted selectively other families of compounds such as carbohydrates, amino-sugars, or hydrocarbon compounds (Figure 7). Three matrices proved to be interesting for a more in-depth molecular characterization: dithranol, acetosyringone and graphene oxide, which allowed the ionization of a large range of molecules covering large polarity, aromaticity, and mass domains with a homogeneous repartition in terms of relative intensity. Thanks to this matrix screening, it will be easy to choose the matrix adapted to the sample to be analyzed. For example, in a flash chromatography fractionation[51] separating the bio-oil into four fractions: unsaturated hydrocarbons, phenolic derivatives, carbohydrates, and most polar species, each of the fractions could be analyzed with an adapted matrix.

However, it is important to emphasize that given the diversity of chemistries between feedstocks and bio-oils, different bio-oils could have different optimal matrices, functionalities, and settings.[52-54]

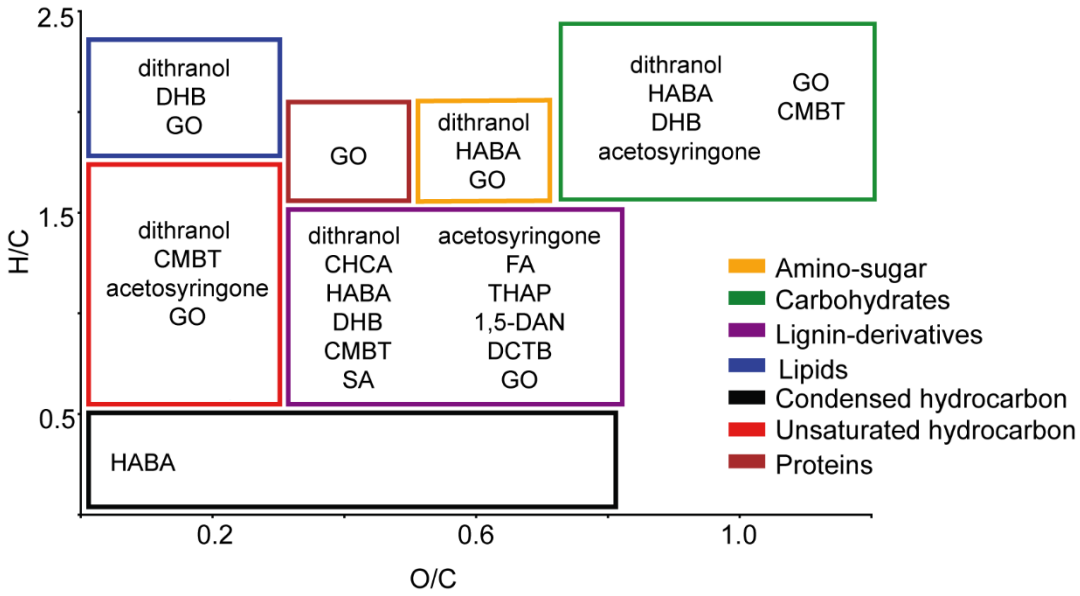


Figure 7. van Krevelen diagram and corresponding common classes to describe bio-oils with the adapted matrix allowing the detection of these classes.

2.2.2.6. Acknowledgments

This work has been partially supported by University of Rouen Normandy, the European Regional Development Fund (ERDF, HN0001343), Labex SynOrg (Grant ANR-11- LABX-0029), Carnot Institute I2C, the Graduate School for Research XL-Chem (Grant ANR-18EURE-0020), the European Union's Horizon 2020 Research Infrastructures program (Grant Agreement 731077), région Normandie. Access to the CNRS research infrastructure Infranalytics (FR2054) is gratefully acknowledged.

2.2.2.7. Supplementary information

Table S1. List of compounds used for internal calibration		
Molecular ion formula	**Exact mass**	**Charge**

C15H9O4	253.049535	1+
C12H13O6	253.070665	1+
C13H17O5	253.107050	1+
C14H11O5	259.060100	1+
C11H15O7	259.081229	1+
C15H15O4	259.096485	1+
C15H9O5	269.044450	1+
C12H13O7	269.065579	1+
C16H13O4	269.080835	1+
C13H17O6	269.101965	1+
C16H13O5	285.075750	1+
C13H17O7	285.096879	1+
C17H17O4	285.112135	1+
C17H11O5	295.060100	1+
C14H15O7	295.081229	1+
C15H19O6	295.117615	1+
C16H15O6	303.086315	1+
C13H19O8	303.107444	1+
C17H19O5	303.122700	1+
C17H13O6	313.070665	1+
C14H17O8	313.091794	1+
C18H17O5	313.107050	1+
C18H15O6	327.086315	1+
C15H19O8	327.107444	1+
C19H19O5	327.122700	1+
C19H15O6	339.086315	1+
C16H19O8	339.107444	1+
C20H19O5	339.122700	1+
C20H17O6	353.101965	1+
C17H21O8	353.123094	1+
C21H21O5	353.138350	1+
C19H17O8	373.091794	1+
C16H21O10	373.112923	1+

C20H21O7	373.128179	1+
C21H19O7	383.112529	1+
C18H23O9	383.133659	1+
C21H21O8	401.123094	1+
C18H25O10	401.144223	1+

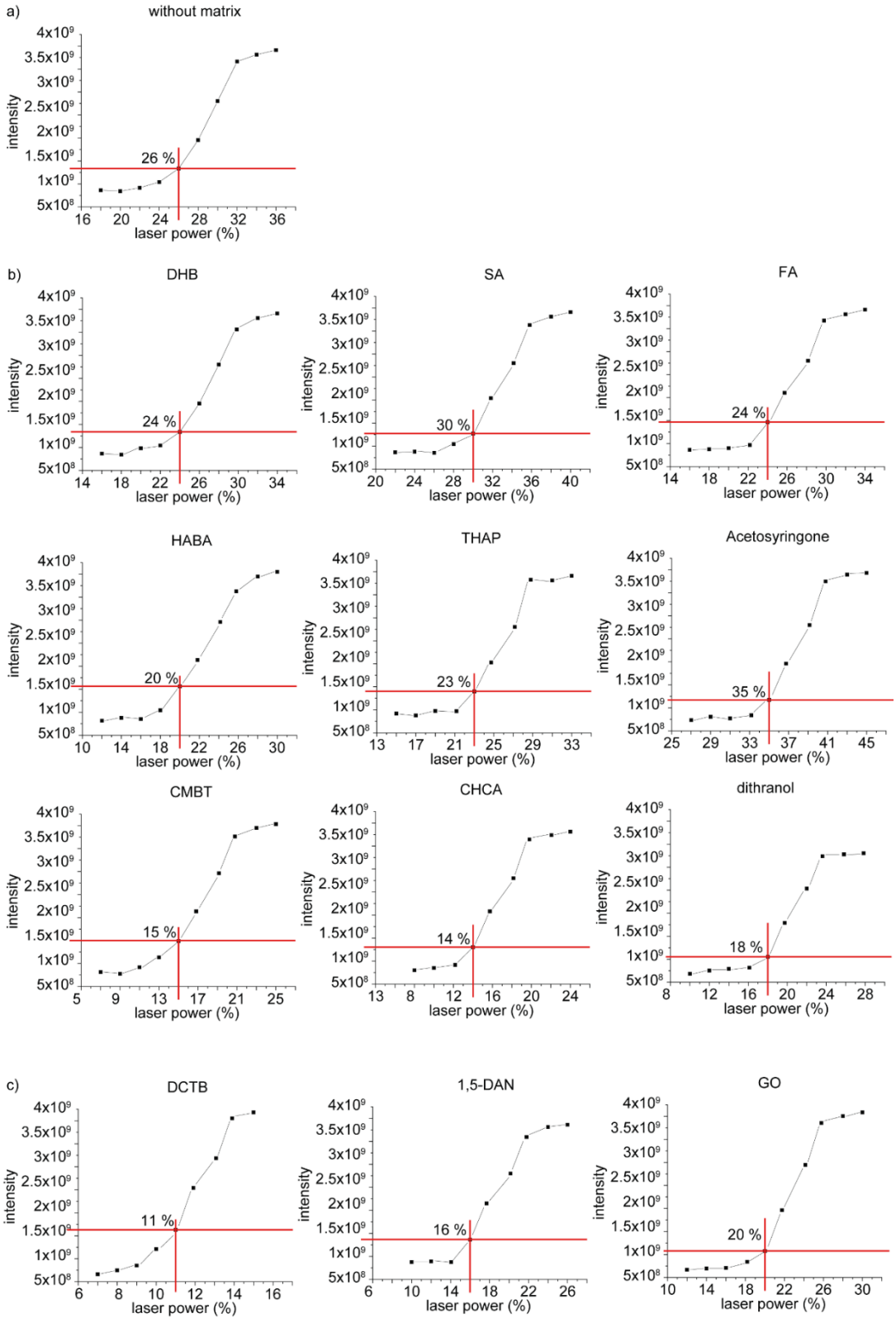


Figure S1. Intensity in function of laser power (%) for (a) LDI experiment, and MALDI experiments with (b) proton-transfer matrices, and (c) with electron-transfer matrices. The selected laser power value is just above the ion threshold.

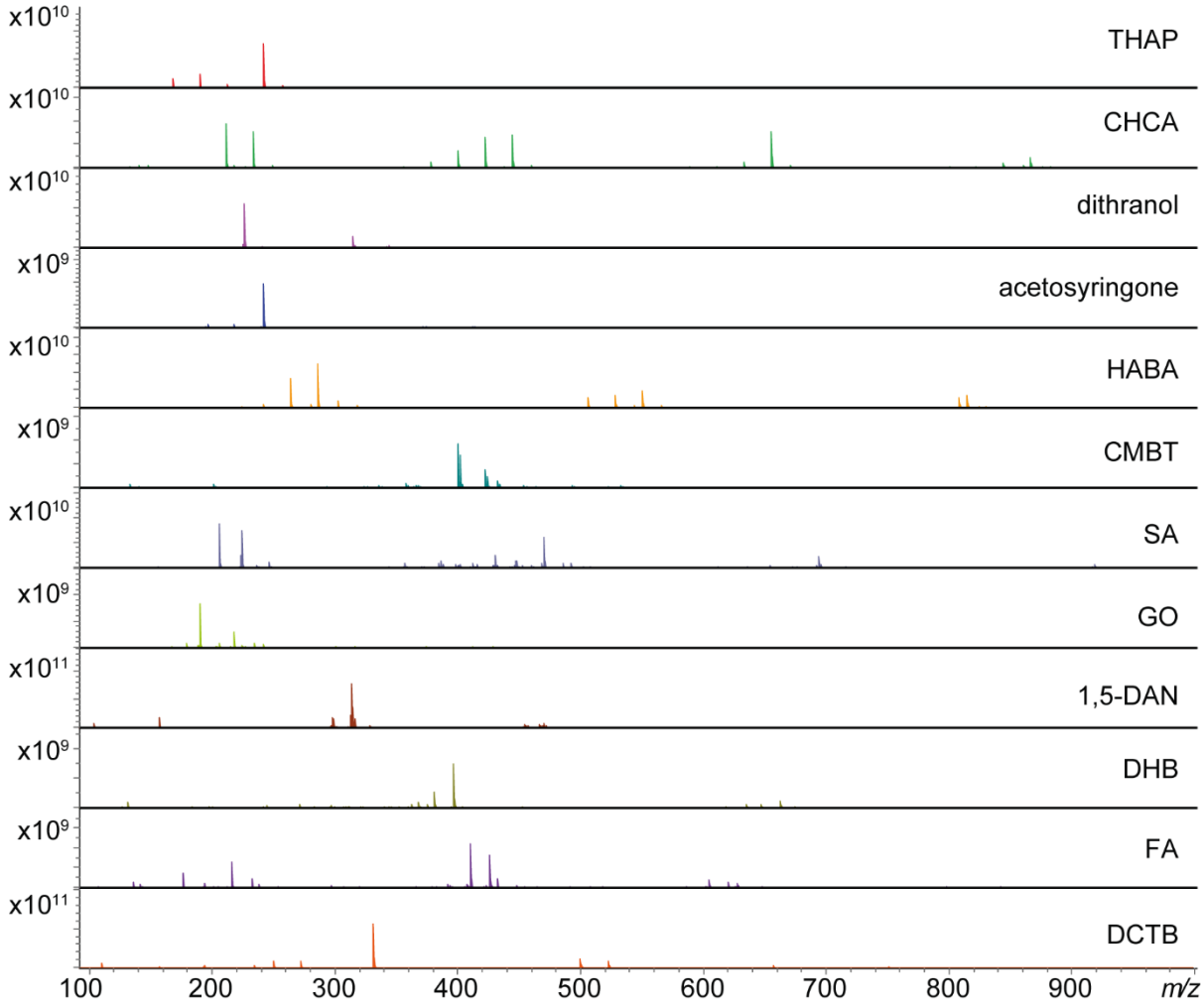


Figure S2. Mass spectra of matrix blanks.

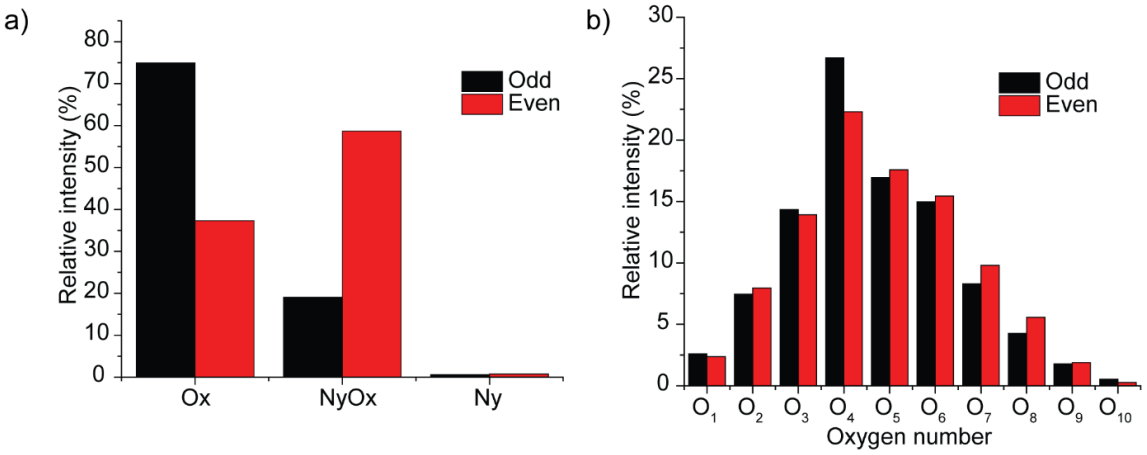
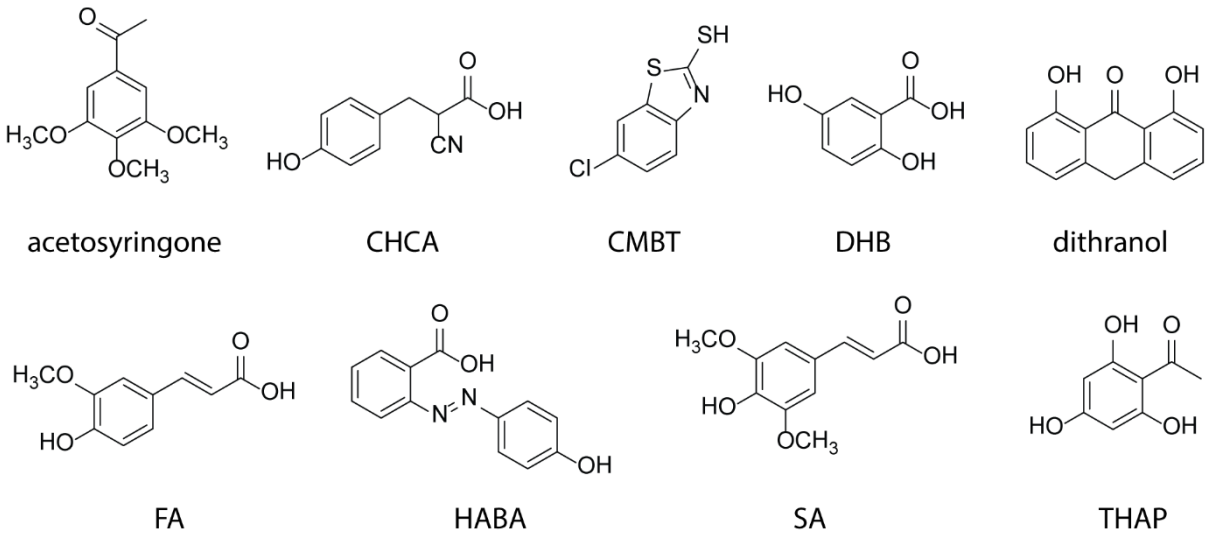


Figure S3. (a) Molecular family distribution of the bio-oil studied and (b) oxygen number distribution with separation of odd (in black) and even (in red) electron configurations.

a) proton-transfer matrices



b) electron-transfer matrices

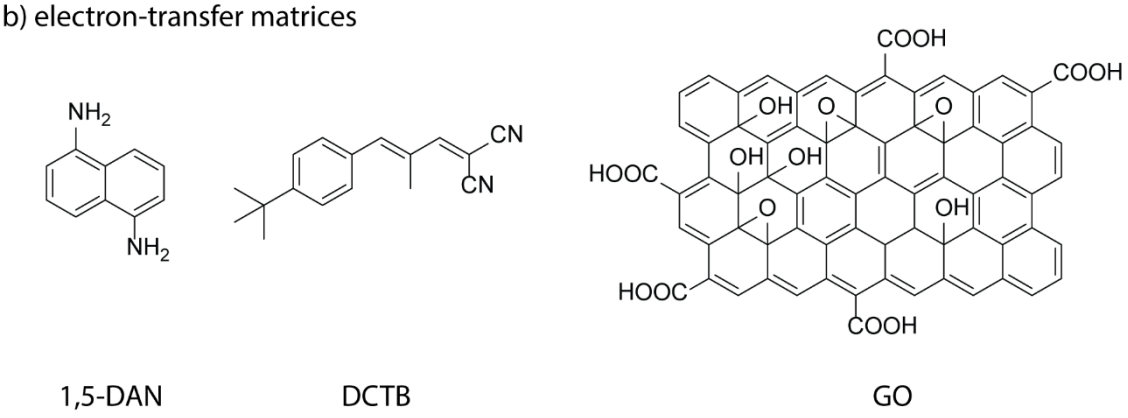


Figure S4. Structures of (a) the nine proton-transfer matrices and (b) the tree electron-transfer matrices. Note that the structure of the GO corresponds to one of the many possible structures considering the linear formula of the GO: $C_xO_yH_z$.

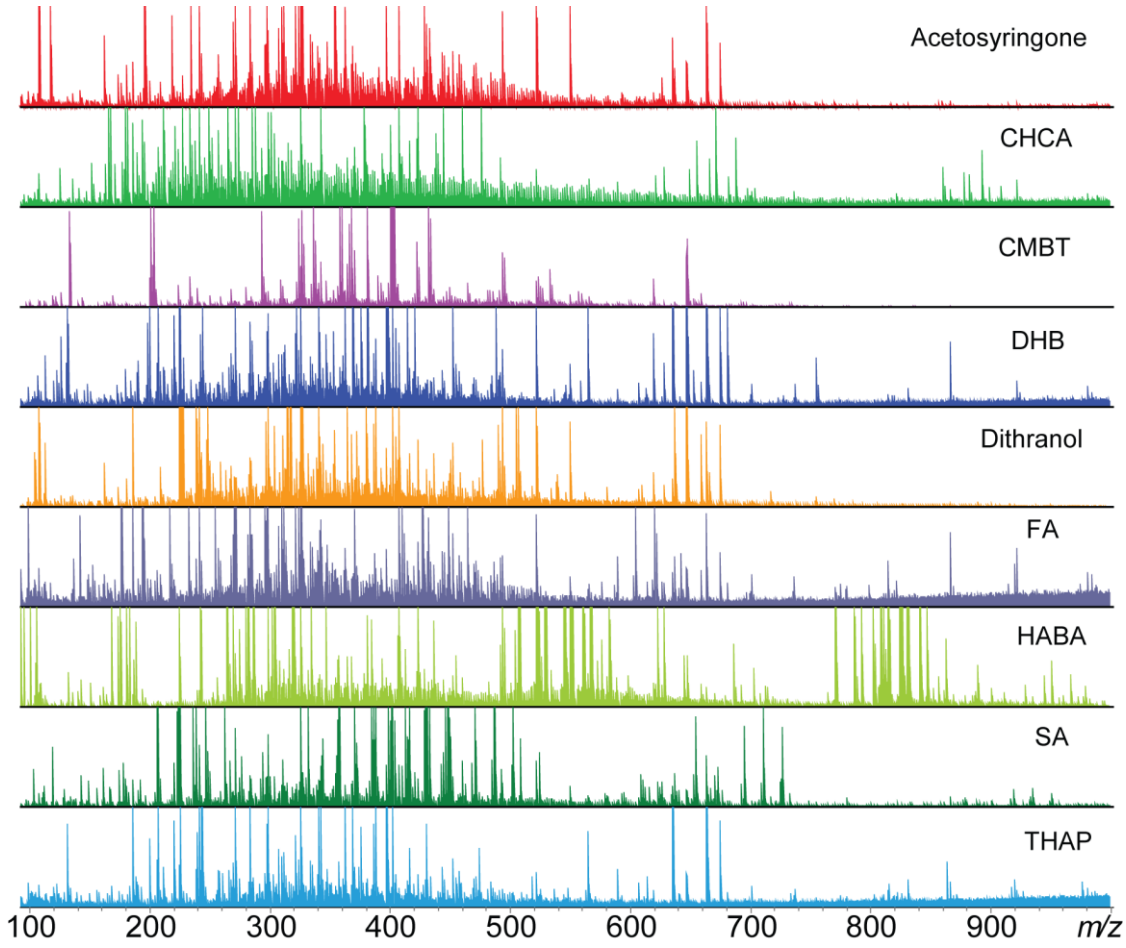


Figure S5. MALDI mass spectra obtained in positive ion mode for bio-oil with acetosyringone, CHCA, CMBT, DHB, dithranol, FA, HABA, SA and THAP.

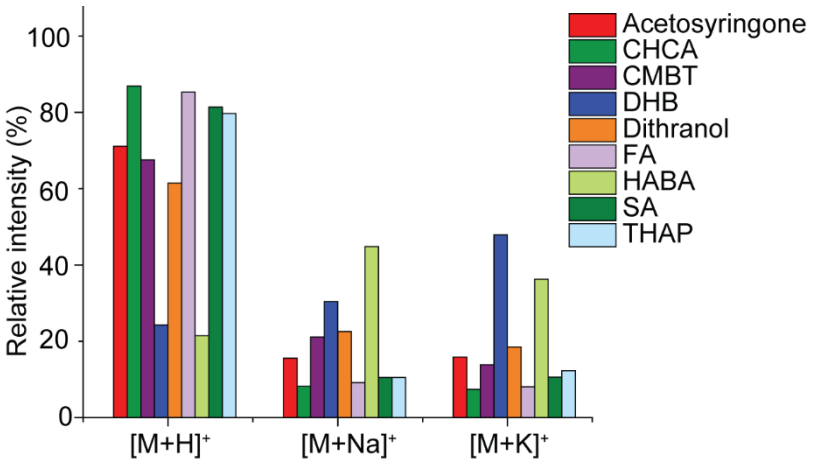


Figure S6. Repartition between protonated molecules, sodium adducts, and potassium adducts for O_x class for each proton transfer matrix.

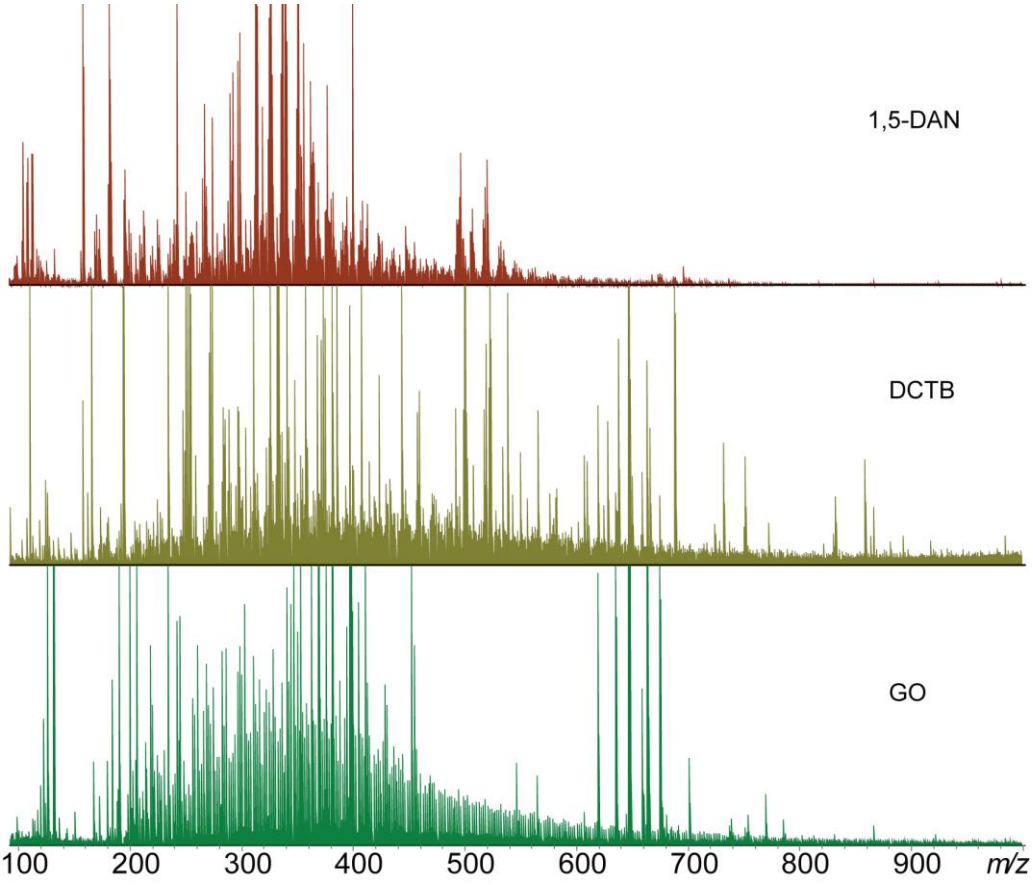


Figure S7. Mass spectra obtained in positive ion mode for bio-oil co-crystallized with 1,5-DAN, DCTB and GO.

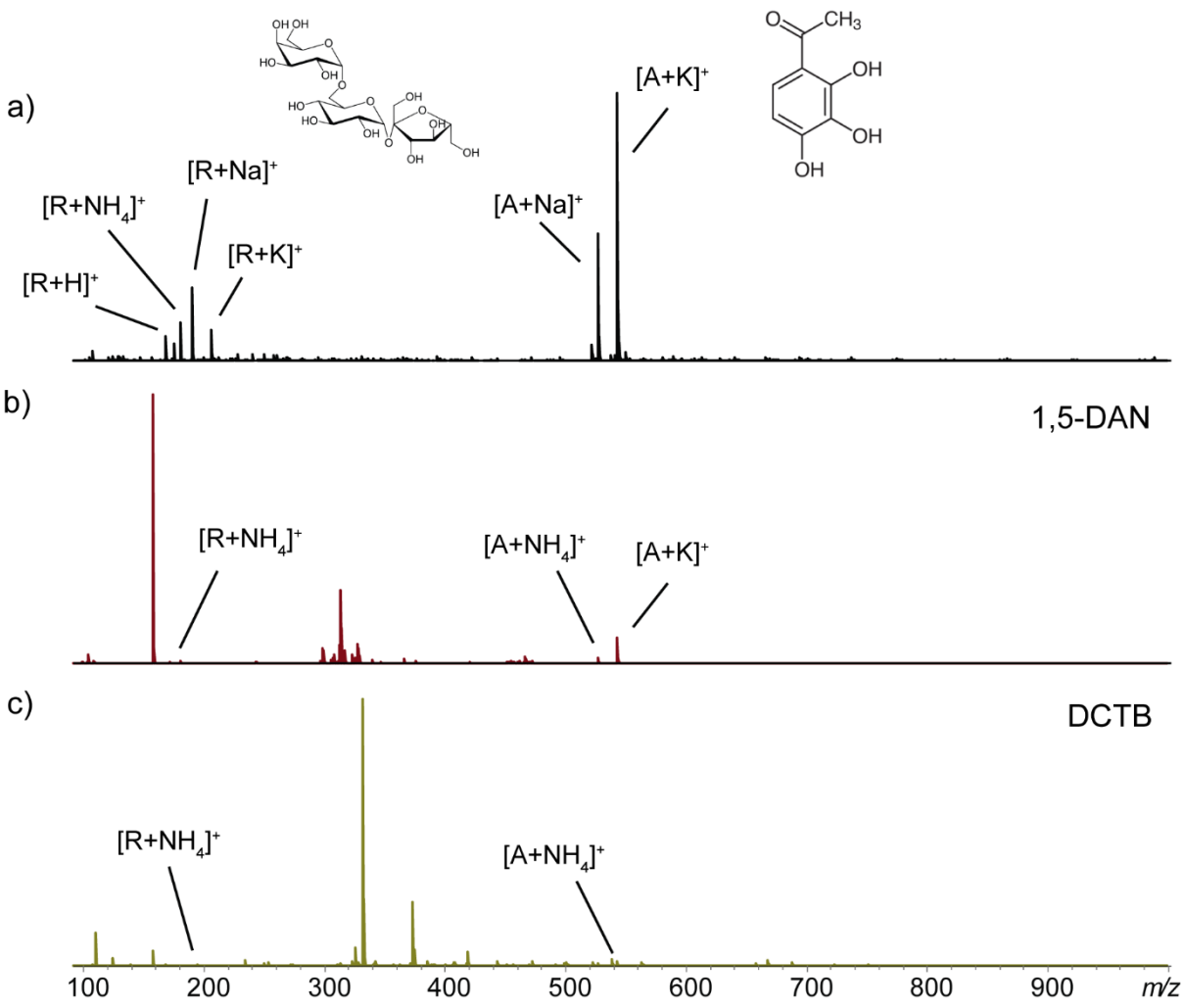


Figure S8. Mass spectra obtained for two standards in (a) LDI and in MALDI with (b) 1,5-DAN and (c) DCTB. The two standards studied were raffinose (R) and 2,3,4-trihydroxyacetophenone (A). The two matrices studied showed the presence of $[M+NH_4]^+$ adduct.

2.2.2.8. References

1. Newell, R.; Raimi, D.; Villanueva, S.; Prest, B., Global energy outlook 2021: Pathways from Paris. *Resources for the Future* **2021,** *8*, 1-40.
2. Cozzi, L.; Gould, T.; Bouckart, S.; Crow, D.; Kim, T.; Mcglade, C.; Olejarnik, P.; Wanner, B.; Wetzel, D., World Energy Outlook 2020. *vol* **2020,** *2050*, 1-461.
3. Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z., Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017,** *62*, 33-86.
4. Pinheiro, P.; Arauzo, F.; Fonts, I.; Domine, M.; Arroyo, A. F.; Garcia-Perez, M.; Montoya, J.; Chejne, F.; Pfromm, P.; Garcia-Perez, M. J. E., Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review [J]. *Energy and Fuels* **2019,** *6*, 4683-4720.

5. Sulejmanovic, D.; Keiser, J. R.; Su, Y.-F.; Kass, M. D.; Ferrell, J. R.; Olarte, M. V.; Wade, J. E.; Jun, J., Effect of Carboxylic Acids on Corrosion of Type 410 Stainless Steel in Pyrolysis Bio-Oil. *Sustainability* **2022,** *14* (18), 11743.
6. Staš, M.; Chudoba, J.; Kubička, D.; Blažek, J.; Pospíšil, M., Petroleomic Characterization of Pyrolysis Bio-oils: A Review. *Energy & Fuels* **2017,** *31* (10), 10283-10299.
7. Hertzog, J.; Mase, C.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P.; Barrère-Mangote, C., Characterization of Heavy Products from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis by Chromatography and Fourier Transform Mass Spectrometry: A Review. *Energy & Fuels* **2021,** *35*, 17979-18007.
8. Abou-Dib, A.; Aubriet, F.; Hertzog, J.; Vernex-Loset, L.; Schramm, S.; Carre, V., Next Challenges for the Comprehensive Molecular Characterization of Complex Organic Mixtures in the Field of Sustainable Energy. *Molecules* **2022,** *27* (24), 8889.
9. Amster, I. J., Fourier transform mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* **1996,** *31* (12), 1325-1337.
10. Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S., Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. *Mass Spectrom Rev* **1998,** *17* (1), 1-35.
11. Marshall, A. G.; Guan, S., Advantages of High Magnetic Field for Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996,** *10* (14), 1819-1823.
12. Hertzog, J.; Carre, V.; Dufour, A.; Aubriet, F., Semi-Targeted Analysis of Complex Matrices by ESI FT-ICR MS or How an Experimental Bias may be Used as an Analytical Tool. *J Am Soc Mass Spectrom* **2018,** *29* (3), 543-557.
13. Jarvis, J. M.; McKenna, A. M.; Hilten, R. N.; Das, K. C.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Characterization of Pine Pellet and Peanut Hull Pyrolysis Bio-oils by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2012,** *26* (6), 3810-3815.
14. Palacio Lozano, D. C.; Ramírez, C. X.; Sarmiento Chaparro, J. A.; Thomas, M. J.; Gavard, R.; Jones, H. E.; Cabanzo Hernández, R.; Mejia-Ospino, E.; Barrow, M. P., Characterization of bio-crude components derived from pyrolysis of soft wood and its esterified product by ultrahigh resolution mass spectrometry and spectroscopic techniques. *Fuel* **2020,** *259*, 116085.
15. Smith, E. A.; Lee, Y. J., Petroleomic Analysis of Bio-oils from the Fast Pyrolysis of Biomass: Laser Desorption Ionization−Linear Ion Trap−Orbitrap Mass Spectrometry Approach. *Energy & Fuels* **2010,** *24* (9), 5190-5198.
16. Buss, W.; Hertzog, J.; Pietrzyk, J.; Carré, V.; Mackay, C. L.; Aubriet, F.; Mašek, O., Comparison of Pyrolysis Liquids from Continuous and Batch Biochar Production—Influence of Feedstock Evidenced by FTICR MS. *Energies* **2020,** *14* (1), 9.
17. Abdelnur, P. V.; Vaz, B. G.; Rocha, J. D.; de Almeida, M. B. B.; Teixeira, M. A. G.; Pereira, R. C. L., Characterization of Bio-oils from Different Pyrolysis Process Steps and Biomass Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2013,** *27* (11), 6646-6654.
18. Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M., Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* **1989,** *246* (4926), 64-71.
19. Purcell, J. M.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Atmospheric pressure photoionization proton transfer for complex organic mixtures investigated by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* **2007,** *18* (9), 1682-9.
20. Kim, Y. H.; Kim, S., Improved abundance sensitivity of molecular ions in positive-ion APCI MS analysis of petroleum in toluene. *J Am Soc Mass Spectrom* **2010,** *21* (3), 386-92.
21. Farenc, M.; Corilo, Y. E.; Lalli, P. M.; Riches, E.; Rodgers, R. P.; Afonso, C.; Giusti, P., Comparison of Atmospheric Pressure Ionization for the Analysis of Heavy Petroleum Fractions with Ion Mobility-Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2016,** *30* (11), 8896-8903.
22. Zenobi, R.; Knochenmuss, R., Ion formation in MALDI mass spectrometry. *Mass spectrometry reviews* **1998,** *17* (5), 337-366.

23. Hertzog, J.; Carre, V.; Le Brech, Y.; Mackay, C. L.; Dufour, A.; Masek, O.; Aubriet, F., Combination of electrospray ionization, atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization Fourier transform ion cyclotronic resonance mass spectrometry for the investigation of complex mixtures - Application to the petroleomic analysis of bio-oils. *Anal Chim Acta* **2017,** *969*, 26-34.
24. Olcese, R.; Carré, V.; Aubriet, F.; Dufour, A., Selectivity of Bio-oils Catalytic Hydrotreatment Assessed by Petroleomic and GC*GC/MS-FID Analysis. *Energy & Fuels* **2013,** *27* (4), 2135-2145.
25. Bayerbach, R.; Nguyen, V. D.; Schurr, U.; Meier, D., Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2006,** *77* (2), 95-101.
26. Qi, Y.; Volmer, D. A., Chemical diversity of lignin degradation products revealed by matrix-optimized MALDI mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* **2019,** *411* (23), 6031-6037.
27. Patel, R., MALDI-TOF MS for the diagnosis of infectious diseases. *Clin Chem* **2015,** *61* (1), 100-11.
28. Welker, M.; Fastner, J.; Erhard, M.; von Dohren, H., Applications of MALDI-TOF MS analysis in cyanotoxin research. *Environ Toxicol* **2002,** *17* (4), 367-74.
29. Kanaujia, P. K.; Sharma, Y.; Garg, M.; Tripathi, D.; Singh, R., Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* **2014,** *105*, 55-74.
30. Calabrese, V.; Schmitz-Afonso, I.; Riah-Anglet, W.; Trinsoutrot-Gattin, I.; Pawlak, B.; Afonso, C., Direct introduction MALDI FTICR MS based on dried droplet deposition applied to non-targeted metabolomics on Pisum Sativum root exudates. *Talanta* **2023,** *253*, 123901.
31. Ramírez-Pradilla, J. S.; Blanco-Tirado, C.; Hubert-Roux, M.; Giusti, P.; Afonso, C.; Combariza, M. Y., Comprehensive Petroporphyrin Identification in Crude Oils Using Highly Selective Electron Transfer Reactions in MALDI-FTICR-MS. *Energy & Fuels* **2019,** *33* (5), 3899-3907.
32. Mirza, S. P.; Raju, N. P.; Vairamani, M., Estimation of the proton affinity values of fifteen matrix-assisted laser desorption/ionization matrices under electrospray ionization conditions using the kinetic method. *J Am Soc Mass Spectrom* **2004,** *15* (3), 431-5.
33. Yassin, F. H.; Marynick, D. S., A computational study of the thermodynamic properties of sinapic and ferulic acids and their corresponding radical cations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006,** *766* (2-3), 137-141.
34. Base de données standard de référence NIST numéro 69.
35. Maillard, J.; Carrasco, N.; Schmitz-Afonso, I.; Gautier, T.; Afonso, C., Comparison of soluble and insoluble organic matter in analogues of Titan's aerosols. *Earth and Planetary Science Letters* **2018,** *495*, 185-191.
36. Sueur, M.; Maillard, J. F.; Lacroix-Andrivet, O.; Rüger, C. P.; Giusti, P.; Lavanant, H.; Afonso, C., PyC2MC: an open-source software solution for visualization and treatment of high-resolution mass spectrometry data. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2022**.
37. Van Krevelen, D., Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* **1950,** *29*, 269-284.
38. Sugiura, Y.; Setou, M., Preparing biological tissue sections for imaging mass spectrometry. In *Imaging mass spectrometry*, Springer: 2010; pp 41-54.
39. Qiao, Z.; Lissel, F., MALDI Matrices for the analysis of low molecular weight compounds: rational design, challenges and perspectives. *Chemistry–An Asian Journal* **2021,** *16* (8), 868-878.
40. Alves, S.; Fournier, F.; Afonso, C.; Wind, F.; Tabet, J.-C., Gas-phase ionization/desolvation processes and their effect on protein charge state distribution under matrix-assisted laser desorption/ionization conditions. *European Journal of Mass Spectrometry* **2006,** *12* (6), 369-383.
41. Knochenmuss, R., MALDI mechanisms: wavelength and matrix dependence of the coupled photophysical and chemical dynamics model. *Analyst* **2014,** *139* (1), 147-156.
42. Knochenmuss, R., Ion formation mechanisms in UV-MALDI. *Analyst* **2006,** *131* (9), 966-986.

43. Burton, R. D.; Watson, C. H.; Eyler, J. R.; Lang, G. L.; Powell, D. H.; Avery, M. Y., Proton affinities of eight matrices used for matrix-assisted laser desorption/ionization. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1997,** *11* (5), 443-446.
44. Przybylski, C.; Gonnet, F.; Bonnaffé, D.; Hersant, Y.; Lortat-Jacob, H.; Daniel, R. J. G., HABA-based ionic liquid matrices for UV-MALDI-MS analysis of heparin and heparan sulfate oligosaccharides. *Glycobiology* **2010,** *20* (2), 224-234.
45. Perry, W. J.; Patterson, N. H.; Prentice, B. M.; Neumann, E. K.; Caprioli, R. M.; Spraggins, J. M., Uncovering matrix effects on lipid analyses in MALDI imaging mass spectrometry experiments. *Journal of mass spectrometry* **2020,** *55* (4), e4491.
46. Le, C. H.; Han, J.; Borchers, C. H., Dithranol as a MALDI matrix for tissue imaging of lipids by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical chemistry* **2012,** *84* (19), 8391-8398.
47. Miettinen, I.; Mäkinen, M.; Vilppo, T.; Jänis, J., Compositional Characterization of Phase-Separated Pine Wood Slow Pyrolysis Oil by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2015,** *29* (3), 1758-1765.
48. Mase, C.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P., Contribution of atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the characterization of bio-oils from lignocellulosic biomass: Comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2022,** *167*, 105694.
49. Yu, Y.; Chua, Y. W.; Wu, H., Characterization of pyrolytic sugars in bio-oil produced from biomass fast pyrolysis. *Energy and Fuels,* **2016,** *30* (5), 4145-4149.
50. Gagnon, J.; Kaliaguine, S., Catalytic hydrotreatment of vacuum pyrolysis oils from wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002,** *27* (10), 1783-1788.
51. Hertzog, J.; Garnier, C.; Mase, C.; Mariette, S.; Serve, O.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P.; Barrère-Mangote, C., Fractionation by flash chromatography and molecular characterization of bio-oil by ultra-high-resolution mass spectrometry and NMR spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2022,** *166*, 105611.
52. Paiva Pinheiro Pires, A.; Garcia-Perez, M.; Olarte, M. V.; Kew, W.; Schmidt, A.; Zemaitis, K.; Denson, M.; Terrell, E.; McDonald, A.; Han, Y., Comparison of the Chemical Composition of Liquids from the Pyrolysis and Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Materials. *Energy & Fuels* **2023,** *37* (10), 7221-7236.
53. Dhyani, V.; Bhaskar, T., A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy* **2018,** *129*, 695-716.
54. Staš, M.; Auersvald, M.; Kejla, L.; Vrtiška, D.; Kroufek, J.; Kubička, D., Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2020,** *126*.

3. Impact du procédé de pyrolyse sur la composition moléculaire de la bio-huile

3.1. Introduction

Cette partie, plus applicative, est consacrée à la comparaison de trois bio-huiles issues de différents procédés de pyrolyse : pyrolyse rapide, pyrolyse rapide en présence de catalyseur et pyrolyse rapide en présence de catalyseur et d'hydrogène. L'objectif est d'observer les changements de composition en profondeur résultant du type de pyrolyse utilisé afin d'évaluer son influence.

Les méthodes d'ionisation APCI et ESI couplées à la spectrométrie de masse FTICR ont été appliquées pour la description moléculaire de ces trois huiles. Cependant, même si les analyses par spectrométrie de masse FTICR permettent de détecter et d'attribuer des milliers d'espèces, elles présentent certaines limitations : (1) les composés volatils et de faible poids moléculaire ne sont pas caractérisées, (2) sans fragmentation, aucune information structurale n'est obtenue et (3) les isomères ne sont pas distingués. C'est pourquoi, d'autres méthodes analytiques de pointe ont été utilisées afin d'enrichir la description moléculaire de la bio-huile.

Premièrement, la chromatographie par perméation sur gel (GPC) a été utilisée afin d'assurer la séparation des molécules en fonction de leur taille en solution (ou volume hydrodynamique). C'est une méthode adaptée pour définir la distribution des poids moléculaires des composants de la bio-huile. Elle a été utilisée avec des détecteurs ultraviolet (UV) et d'indice de réfraction (RI). La distribution en poids moléculaire a ainsi pu être comparée avec la distribution obtenue en spectrométrie de masse FTICR afin de déterminer ce qui est réellement observé.

Puis, la chromatographie sur couche mince haute performance (HPTLC) a été utilisée pour identifier et quantifier les principaux sucres observés par spectrométrie de masse FTICR.

Enfin, la chromatographie flash a été utilisée comme moyen de fractionnement de la bio-huile afin de mieux comprendre les différences entre les échantillons. Elle a permis de séparer la bio-huile en quatre fractions. La première fraction contenait principalement les molécules insaturées, la seconde les composés phénoliques, la troisième les dérivés de cellulose et d'hémicellulose et la dernière fraction regroupait les composés les plus polaires. Chacune de ces fractions a été analysée par spectrométrie de masse FTICR *via* l'utilisation des sources ESI et APCI, et par HPTLC-UV.

La chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC×GC) a été appliquée sur la première fraction, la plus volatile, assurant une identification et une quantification des espèces volatiles. Ainsi, une caractérisation plus approfondie des bio-huiles a été obtenue.

La complémentarité des techniques est indispensable pour une caractérisation complète des huiles de pyrolyse de bois. Cette étude a fait l'objet d'une publication intitulée « Comparison of lignocellulosic-based biomass pyrolysis processes by multi-scale molecular characterization » publiée dans le journal *Journal of analytical and applied pyrolysis* en 2024.

3.2. Résumé de la publication « Comparison of lignocellulosic-based biomass pyrolysis processes by multi-scale molecular characterization »

Trois huiles de pyrolyse de bois ont donc été analysées. Une première bio-huile est issue de la pyrolyse rapide (FP) de résidus de pellets de pin. La seconde est issue de la pyrolyse rapide et catalytique (CFP) de débris de sapin de douglas avec un catalyseur à base de gamma-alumine. Enfin, la troisième bio-huile est issue de la pyrolyse rapide, catalytique et réactive (RCFP) de pin loblolly sous 80 % d'hydrogène avec un catalyseur au molybdène. Le but est de comparer ces huiles de pyrolyse produites afin d'évaluer le meilleur processus de pyrolyse capable de produire de bio-huiles de faible O/C et contenant moins de composés indésirables. Pour cela, une caractérisation approfondie à différentes échelles utilisant plusieurs méthodes analytiques est réalisée.

Cet article est séparé en trois grandes parties correspondant au niveau de caractérisation donné. La première partie correspond à l'analyse sommaire de l'échantillon en utilisant l'analyse élémentaire et la GPC. L'analyse au niveau moléculaire est obtenue par spectrométrie de masse FTICR en utilisant les sources d'ionisation ESI et APCI et par HPTLC-UV. Enfin, la dernière partie est consacrée à la méthode de fractionnement par chromatographie flash. Les fractions obtenues ont ensuite été analysées par GC×GC, spectrométrie de masse FTICR et HPTLC-UV.

La première partie de cet article reprend donc les résultats de l'analyse élémentaire et la GPC. Les résultats de l'analyse élémentaire sont regroupés dans un tableau. Des teneurs similaires en carbone, hydrogène, azote et oxygène sont obtenus entre les huiles issues de la FP et de la CFP. L'huile issue de la RCFP montre une teneur en oxygène beaucoup plus faible, traduisant une meilleure performance de désoxygénation. Concernant les autres éléments et métaux, l'huile de la RCFP présente une teneur élevée en molybdène due à la présence du catalyseur au molybdène. Des teneurs élevées en fer et en aluminium sont obtenues respectivement pour les huiles de pyrolyse issue de la FP et de la CFP.

La présence de ces espèces a été attribuée à des contaminants du réacteur de pyrolyse ou des installations périphériques. Enfin, des teneurs importantes en calcium et en sodium sont également mises en évidence dans les trois huiles de pyrolyse.

Les résultats de la GPC sont présentés dans la première figure de l'article. Cette figure présente les chromatogrammes obtenus pour l'analyse des trois bio-huiles et de molécules étalons avec les détections UV et RI. Les bio-huiles issues de CFP et de FP présentent des profils chromatographiques similaires. Avec la détection UV, le levoglucosan a été identifié dans les bio-huiles issues de CFP et FP ainsi que la présence de cellobiosan dans les trois bio-huiles. La comparaison en poids moléculaire a été déterminée avec la détection RI. La distribution a été représentée avec des diagrammes en barre entre 0 et 5000 Da. De la même façon, les distributions obtenues sont similaires pour les bio-huiles issues de FP et CFP. La bio-huile issue de RCFP montre une distribution vers les poids plus légers traduisant une efficacité du processus de RCFP pour casser les molécules vers des plus petites.

Afin d'explorer les différences au niveau moléculaire, les trois bio-huiles ont été analysées par spectrométrie de masse FTICR en utilisant les sources d'ionisation APCI en mode positif et ESI en mode positif et négatif. Les résultats obtenus avec les trois conditions d'ionisation sont présentés dans l'article. Sur les spectres de masse et les agrandissements montrés dans la seconde figure de l'article, il est mis en évidence que chaque source d'ionisation donne des informations différentes sur les espèces en présence. Les distributions en masses ont été données de la même façon qu'en GPC dans un souci de comparaison. Même si la spectrométrie de masse tend à une sélectivité d'ionisation, ne permettant pas l'analyse des composés légers, les résultats montrent la même tendance qu'en GPC à savoir que la bio-huile issue de la RCFP présente une distribution plus faible en masse. Pour aller plus loin dans la comparaison moléculaire, les distributions de classes pour les trois sources d'ionisation sont données dans la troisième figure de l'article. De la même façon, des différences sont observées entre la bio-huile issue de la RCFP et des deux autres bio-huiles. Même si dans chaque cas, la classe oxygénée est la classe la plus représentée. La bio-huile issue de la RCFP présente une distribution en nombre d'atomes d'oxygène beaucoup plus faible comme observé dans l'analyse élémentaire. Par ailleurs, la source APCI permet de mettre en évidence la classe CH que l'on ne peut observer avec la source ESI. La bio-huile issue de la RCFP en présente une proportion non négligeable de plus de 20 %. Ces observations sont confirmées avec les diagrammes de van Krevelen qui sont donnés dans la quatrième figure de l'article. Les distributions obtenues pour la RCFP sont plus décalées vers la gauche traduisant des espèces moins oxygénées.

L'analyse par HPTLC a ensuite été utilisée pour identifier les sucres dans les trois bio-huiles. Les chromatogrammes obtenus pour les trois bio-huiles sont présentés dans une cinquième figure de l'article avec les chromatogrammes obtenus pour différents étalons. Ainsi, une identification et une quantification des principaux sucres ont pu être réalisées. Les résultats sont reportés dans un tableau. De manière générale, la bio-huile issue de la RCFP contient une quantité moins importante de sucres comparé aux bio-huiles issues de la CFP et la FP.

Le levoglucosan représente par exemple 3 % en masse pour les bio-huiles issues de la CFP et de la FP contre seulement 1 % pour la bio-huile issue de la RCFP. L'arabinose, quant à lui, n'est pas observé dans la bio-huile issue de la RCFP.

Dans la troisième partie de l'article, un fractionnement par chromatographie flash a été utilisé. Ce fractionnement a conduit à la séparation des bio-huiles en 4 fractions permettant un tri des espèces en fonction de leur polarité. De cette façon, la première fraction contient les molécules insaturées, la seconde fraction les molécules phénoliques, la troisième fraction les carbohydrates et dans la dernière fraction les composés les plus polaires. La proportion de bio-huile obtenue pour chaque fraction est donnée dans la première partie de la sixième figure de l'article. Contrairement aux analyses préalablement réalisées, les trois bio-huiles présentent des répartitions différentes. Par exemple, la bio-huile issue de la RCFP présente une partie non négligeable d'espèces insaturées avec un taux de plus de 60 % alors que ce sont les molécules phénoliques qui prédominent dans la bio-huile issue de la CFP et les carbohydrates pour la bio-huile issue de la FP. Afin d'aller plus loin dans la description de ces différences, les quatre fractions obtenues ont été analysées par spectrométrie de masse FTICR et HPTLC. Une analyse supplémentaire par GC×GC a été conduite sur la fraction 1 pour la description des composés les plus volatils. En spectrométrie de masse FTICR, les sources d'ionisation ESI et APCI en mode positif ont été utilisées. Les résultats obtenus avec la source ESI ont été présentés sous forme de diagrammes de van Krevelen dans la seconde partie de la sixième figure de l'article. Les distributions obtenues suivent le fractionnement. Ainsi les molécules présentant un faible rapport O/C sont obtenues dans les premières fractions et les espèces avec un rapport O/C plus élevés dans les dernières fractions. Les différences entre les échantillons résident dans les espèces obtenues dans chaque fraction. Par exemple, la bio-huile issue de la RCFP présente des espèces avec un nombre d'atomes d'oxygène beaucoup plus faible. Entre les bio-huiles issues de la FP et de la CFP, les espèces hautement oxygénées ne sont pas les mêmes avec une distribution légèrement plus décalée vers les rapports O/C plus hauts. Par HPTLC, les sucres ont été identifiés uniquement dans les fractions 3 et 4, avec respectivement la détection des sucres présentant un cycle ou deux cycles.

De manière générale, la quantification des sucres est la même que celle obtenue avant le fractionnement traduisant que les espèces ne sont pas retenues dans la cartouche. Enfin, la première fraction a été analysée par GC×GC utilisant une phase normale. Cette analyse a permis l'identification des principales molécules de la fraction 1 principalement aromatiques. Les chromatogrammes et les structures identifiées sont présentés dans la septième figure de l'article. La quantification par fonction chimique et par composés a également été réalisée. Les résultats sont rassemblés dans la figure 8. Une réelle différence entre les trois bio-huiles qui présentent des répartitions très différentes est mise en évidence.

3.3. Publication complète

Comparison of lignocellulosic-based biomass pyrolysis processes by multi-scale molecular characterization

Charlotte Mase[abc], Rémi Moulian[ac], Eliane Lazzari[ce], Carole Garnier[bc], Marco Piparo[bc], Caroline Barrère-Mangote[bc*], Marie Hubert-Roux[ac], Carlos Afonso[ac], David C. Dayton[d*] and Pierre Giusti[abc]

[a] Normandie Université, COBRA, UMR 6014, FR 3038, Université de Rouen, INSA de Rouen, CNRS, IRCOF, Mont Saint Aignan Cedex, France

[b] TotalEnergies One Tech – R&D – Downstream Processes & Polymers, Total Research & Technology Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France

[c] International Joint Laboratory – iC2MC : Complex Matrices Molecular Characterization, TRTG, BP 27, 76700 Harfleur, France

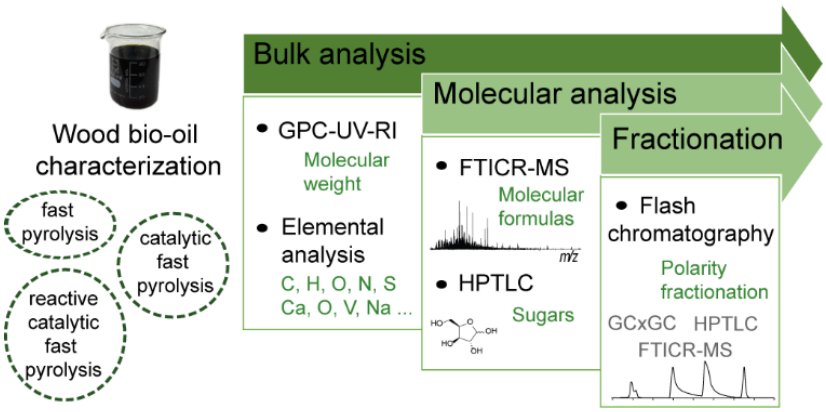
[d] RTI International, Technology Advancement and Commercialization, 3040 E. Cornwallis Road, Research Triangle Park, NC 27709, USA

[e] Organic and Biological Analytical Chemistry Group, MolSys Research Unit, University of Liège, Belgium

3.3.1. Abstract

Nowadays, biomass is considered one of the key solutions for the energy transition as a renewable energy source. It can be converted by pyrolysis into bio-oil, which can be used for producing biofuels or valuable chemicals.

However, bio-oils produced from pyrolysis contain present high oxygen content and it is necessary to use advanced pyrolysis processes to improve the quality of the bio-oils. In this study, three bio-oils produced by different pyrolysis processes: fast pyrolysis (FP), catalytic fast pyrolysis (CFP), and reactive catalytic fast pyrolysis (RCFP) were analyzed using different analytical techniques. A first bulk analysis was performed using proximate and ultimate analysis and gel permeation chromatography with refractive index and UV detection (GPC-UV-RI), which provided crucial information on the elemental composition and mass distribution of the bio-oil components. A deeper investigation at the molecular level was performed using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FTICR MS) and High-Performance Thin Layer Chromatography (HPTLC) to determine detailed molecular classification of the bio-oil components. Finally, a fractionation method using flash chromatography (FC) was used to provide a more accurate chemical description. The obtained fractions were analyzed by two-dimensional "comprehensive" gas chromatography (GC×GC) coupled with mass spectrometry (MS) and flame ionization detector (FID), HPTLC, and FTICR MS. The results show that the bio-oils produced from FP and CFP are very similar chemically spoken. The bio-oil from RCFP has less oxygenated products and more unsaturated hydrocarbon species. Therefore, the bio-oil produced by the RCFP process was found to be the best process for producing oils with a low O/C ratio.



3.3.2. Introduction

With the depletion of fossil resources and their obvious role in climate change, the rational and controlled exploitation of lignocellulosic resources offers an alternative to produce energy, materials, and molecules for the chemical sector [1]. Indeed, lignocellulosic biomass is renewable, low-cost, and widely available on Earth.

Biomass combustion has long been used as a source of renewable heat and power, but the development of other thermochemical biomass conversion processes such as gasification and pyrolysis is accelerating the valorization of biomass for energy purposes as the desire to promote renewable energy increases [2]. Pyrolysis is the thermal decomposition of biomass in the absence of added oxygen to produce solid biochar, pyrolytic gases, and liquid bio-oil. Biomass pyrolysis processes are often optimized to maximize liquid bio-oil yields; however, direct use of pyrolysis liquid bio-oils is greatly limited because of their high oxygen and water content, acidity, and thermal instability. Consequently, advanced pyrolysis technologies have been developed to optimize and improve the physical and chemical properties of bio-oils [3]. Improving the quality of bio-oil often involves the removal and substitution of oxygen and oxygen-containing functionalities and increasing the hydrogen-to-carbon ratio of the final products [4].

The goal of adding catalysts in a biomass pyrolysis process is to improve the quality of the bio-oil product by enhancing the cracking, decarbonylation, decarboxylation, hydrocracking, hydrodeoxygenation, and hydrogenation reactions as described by Dickerson *et al*. [5] Various catalysts including zeolites, metal oxides, inorganic salts, and carbon-based catalysts have been mentioned [6]. Metal oxides are widely used because of their redox properties. Xu *et al*. have shown that acidic metal oxides promote dehydration reactions, whereas basic metal oxides promote decarboxylation reactions, decreasing oxygen content [6]. However, excessive coke formation during the catalytic pyrolysis process leads to low carbon efficiency. Catalytic pyrolysis can be performed in excess hydrogen at low or high pressure to reduce coke formation and improve carbon efficiency. Biomass hydropyrolysis is typically performed at high pressure in excess hydrogen with hydroprocessing catalysts. A low hydro-pyrolysis process referred to reactive catalytic pyrolysis process is also under development [7-9]. Wang *et al*. have shown that molybdenum-based catalysts are promising catalysts for this process with which a drastic reduction in oxygen content being achieved, resulting in a high-quality bio-crude [7].

Many analytical methods have been employed to chemically characterize the bio-oils produced from these different biomass pyrolysis processes. Table 1 reports the main analytical methods used to describe lignocellulosic-based bio-oils from fast pyrolysis (FP), catalytic fast pyrolysis (CFP), and reactive catalytic fast pyrolysis (RCFP). As observed, bio-oil from FP has been characterized by a wide variety of complementarity analytical methods. The least documented is the bio-oil from RCFP, especially because it is a newer process.

Table 1. Analytical methods reported in the literature to describe lignocellulosic-based bio-oils from fast pyrolysis (FP), catalytic fast pyrolysis (CFP), and reactive catalytic fast pyrolysis (RCFP)

Analytical methods	**Bio-oil from FP**	**Bio-oil from CFP**	**Bio-oil from RCFP**
Elemental analysis	[10-12]	[10,11,13]	[7,14-16]
FT-IR	[12,17-23]		
GC-FID	[10,24,25]	[10]	[15]
GC-MS	[10,11,18,23,26-28]	[10,11,13,27,29]	[7,8,15,16]
GC×GC FID	[28,30,31]		
GC×GC MS	[12,27,30-33]	[27,32,33]	
LC-MS	[11,25,34,35]	[11,35]	[36]
IC	[25]		
NMR	[17,24,27,31,37-41]	[27]	
GPC	[11,18,25,42-44]	[11]	
HPTLC	[45]		
Flash Chromatography	[46]		
MS	[11,12,24,27,35,47]	[11,27,35]	

The most common analysis of these bio-oils was performed by gas chromatography (GC) coupled with mass spectrometry. This method provided both qualitative and quantitative information. It is often used as a first approach to characterize bio-oils leaving the reactor. It allows comparisons to be made between bio-oils and also with the gaseous fraction produced during pyrolysis. However, it is limited to volatile compounds. Direct infusion mass spectrometry is used to overcome this limitation, as it enables the detection of compounds covering a wide range of mass and polarity. This technique has made it possible to follow the molecular evolution of processes. However, the quantification of the compounds is limited. More specific methods can therefore be used to identify and quantify bio-oil compounds. For example, high performance thin layer chromatography (HPTLC) can be used for the characterization of sugar compounds and their evolution during thermal aging or transformation. This method is easy to use but requires some specific coupling for the identification. Table 2 reports the analytical methods used in this study, the information they provide, their limitations and examples of their application. As can be seen, each method provides crucial information for the characterization of bio-oils but each method has its own limitations. This is why several analytical methods have to be used because no single analysis can fully characterize a complex mixture of chemical components such as bio-oils.

In this work, three bio-oils produced from different pyrolysis processes were studied. The first one was produced from a FP, the second one from a CFP with gamma alumina as catalyst, and the third one from a RCFP with a molybdenum catalyst. The bulk analysis was realized using elemental analysis and gel permeation chromatography with refractive index and UV detector (GPC-RI and GPC-UV). Molecular analysis was then carried out using high-performance thin-layer chromatography (HPTLC) for the identification and quantification of sugars and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FTICR MS) for global molecular assignment. An electrospray ionization (ESI) source was used to ionize polar to mid-polar species [48]. An atmospheric pressure chemical ionization (APCI) source was used to ionize non-polar molecules, especially aliphatic molecules [49]. A fractionation method by flash chromatography was finally used to fractionate the bio-oils according to their polarity. After separation, the fractions obtained were analyzed by comprehensive bidimensional gas chromatography (GC×GC) coupled with mass spectrometry (MS) and flame ionization detector (FID), HPTLC, and FTICR MS. The objective is to perform an in-depth characterization at different levels and use the complementarity of analytical methods to differentiate bio-oils and thus conclude on the best pyrolysis process able to produce low O/C compounds with less undesirable compounds. It is the first time that all these techniques were performed together to characterize three different pyrolysis processes.

Table 2. Analytical methods used in this study, their provided information, their limitation and their application example

Analysis	Provided information	Limitation	Application example	Samples analyzed in this study
Elemental analysis	Quantitative elemental content		First bulk view of the sample through the processes [15] Comparison of bio-oils [14]	FP, CFP, and RCFP bio-oils
GPC-RI and GPC-UV	Mass distribution Highlighting high molecular weights Quantitative information with RI detection	No identification	Study of bio-oil aging [44,50] Comparison of bio-oils [11]	FP, CFP, and RCFP bio-oils
Direct infusion FTICR MS	Molecular information with assignments of thousands of molecular formulas	Mass range limitation (volatile compounds and higher compounds) No quantitative analysis	Molecular evolution through processes [51] Comparison of bio-oils [12,47]	FP, CFP, and RCFP bio-oils Four fractions obtained by flash chromatography
HPTLC-UV	Quantitative analysis of the main sugars	Need for standards Specific coupling for identification UV detection selectivity	Study of sugar evolution (thermal aging or transformation of sugars) Comparison of bio-oils [45]	FP, CFP, and RCFP bio-oils Four fractions obtained by flash chromatography
Flash chromatography with ELSD detection	Reduction of the complexity of the sample Separation in 4 fractions by molecular families	Loss of highly volatile species	Comparison of bio-oils [46]	FP, CFP, and RCFP bio-oils
GC×GC MS and GC×GC FID	Identification and quantification of molecules	Focus on volatile species Injector discrimination for non-hydrocarbon compounds	First molecular view of the sample through the processes [7] Molecular characterization of the volatile fraction for the effluents [30] Comparison of bio-oils [33]	First fraction obtained by flash chromatography

3.3.3. Material and methods

3.3.3.1. Samples and chemicals

3.3.3.1.1. Samples

Fast pyrolysis (FP) was performed on pinewood residue pellets. It was supplied by TotalEnergies Research and Technology (Gonfreville, France). Catalytic fast pyrolysis (CFP) was performed on Douglas Fir Crumbles over gamma-alumina at an average temperature of 464°C with a biomass feed rate of 49.5 kg/hour in a 1TPD catalytic biomass pyrolysis pilot plant [52]. Reactive catalytic fast pyrolysis (RCFP) was performed on loblolly pine under 80 % (volume) hydrogen in the lab-scale pyrolysis reactor with molybdenum catalyst at an average temperature of 500°C and biomass feed rate of about 4-5 grams per minute [7]. Bio-crudes from CFP and RCFP were supplied by RTI International technology (Research Triangle Park, USA). Details about the pyrolysis processes and bio-crude production can be found in the literature.

3.3.3.1.2. Standards

Levoglucosan (1,6-anhydro β-D-glucopyranose), D-(+)-cellobiose, L-(+)-arabinose, D-(+)-xylose, D-(+)-glucose, cellobiosan (1,6-anhydro-β-cellobiose), aniline, diphenylamine, di-potassium phosphate anhydro and orthophosphoric acid (85 %), formic acid (98 % - 100 %), m-cresol, pyrocatechol, and pyrogallol were all obtained from Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA). Polystyrene standard, 162-764-1420-4730-8900 Da was purchased from Agilent (Santa Clara, CA, USA), and acetic acid from VWR (Radnor, PA, USA). Sulfuric acid (98 %), furfural, and phenol were obtained from Merck (Frankfurter Strasse 250 Darmstadt, 64293, Germany).

3.3.3.1.3. Solvents

For FTICR MS experiments, methanol (MeOH, analytical grade with purity higher than 99.7 %) and sodium acetate (optima LC grade) were purchased from Fisher Chemical (Pittsburgh Pennsylvania, USA). For other analysis, acetonitrile ACN (HPLC grade) from Merck (Frankfurter Strasse 250 Darmstadt, 64293, Germany), toluene (HPLC grade), MeOH (HPLC and LC-MS grade) from Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) and tetrahydrofuran (THF) stabilized (HPLC grade) from Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) were used. Deionized water (18 mΩ) was produced with a water purification system Millipore Milli-Q (Bedford, MA, USA).

3.3.3.2. Elemental analysis

The three bio-oils were analyzed for their elemental compositions. The ultimate analysis was conducted with a FLASH SMART analyzer from Thermo (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Oxygen measurements require correction of the contribution from water by measuring its content in weight % (%wt) using the traditional Karl Fisher technique. The molecular weight of water is 18.015 Da, in which oxygen accounts for 15.999 Da (88.8%). Both water and oxygen contents are measured in %wt, thus, 88.8% of the water content is subtracted from the measured oxygen content by elemental analysis in order to obtain water-free oxygen. The inorganic elements were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with an ICAP 6500 spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

3.3.3.3. Gel permeation chromatography with refractive index and UV detector (GPC-RI and GPC-UV)

The chromatographic system was composed of an Isocratic Solvent Manager (ISM) Acquity system, a Sample Manager (SM) pFTn Acquity, a Column Manager (CM)-S-Acquity, a tunable UV detector (TUV) Acquity and a RI detector Acquity all from Waters (Waters Corporation, Milford, MA, USA). Unstabilized THF (HPLC grade) was used as a solvent for sample preparation and mobile phase. Chromatographic separation was performed by four GPC columns (HR2, and 3 HR 0.5 styragel columns) connected in series. A Styragel guard column (4.6 mm inner diameter, 30 mm length, 10000 Da exclusion limit) was used before the columns. Samples were diluted 100 times before analysis. 20 µL of samples were injected and eluted isocratically at 1 mL min^{-1} of THF for 46 min. The acquisition was done with an RI and a UV detector at 280 nm. Software Empower (version 3, Waters Corporation, Milford, MA, USA) was used to control all the systems. In addition, a calibration curve was done with polystyrene standards, prepared at 1 mg mL^{-1} in THF, from 162 to 8,900 Da to obtain an average molecular weight for the 3 samples. The calibration curve is given in Figure S1. Furthermore, m-cresol, isopropyl phenol, phenol, pyrocatechol, pyrogallol, levoglucosan, xylose, cellobiosan, and glucose were used as phenol and sugars reference compounds and prepared with a concentration at 1mg mL^{-1} in THF. For sugars, 100 µL of water was added to help with the solubilization. Deionized water, furfural, and acetic acid were used as very low molecular weight standards.

3.3.3.4. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

3.3.3.4.1. Acquisition

FTICR MS experiments were performed using a 12 T SolariX XR mass spectrometer (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). ESI and APCI ionization sources were used to investigate the molecular composition of these bio-oils. Only the positive-ion mode was operated for APCI and both positive and negative-ion modes were used for ESI experiments. Stock solution at 5 mg mL^{-1} in methanol was prepared. This solution was diluted at 0.2 mg mL^{-1} in methanol for ESI experiments. Sodium acetate was added at 0.04 mg mL^{-1} for the positive-ion mode. For the APCI experiment, a solution at 0.5 mg mL^{-1} was prepared in methanol. Solutions were then infused into the mass spectrometer using a flow rate of 120 µL h^{-1} and 400 µl h^{-1} for ESI and APCI respectively. Mass spectra were acquired over the *m/z* 92-1000 with a 1.2 transient length. The accumulation time was set to 0.1 seconds and 200 scans were accumulated for each analysis. A blank was registered between each sample. Three replicates were acquired. Parameters were controlled via software FTMS-Control (version 2.2, Bruker Daltonics, Bremen, Germany) and were reported in Table 3.

Table 3. Ionization and transmission parameters used in ESI and APCI in positive and negative ion modes

Parameters	ESI (+)	ESI (−)	APCI (+)
Ionization parameters			
Capillary voltage	-4500 V	3900 V	-4500 V
Endplate offset	-500 V	-500 V	-500 V
Nebulizing gas pressure	0.8 bar	1 bar	2 bar
Dry gas temperature	180 °C	200 °C	200 °C
Drying gas flow	3 L min^{-1}	4 L min^{-1}	2.5 L min^{-1}
Vaporizer temperature	-	-	300 °C
Corona	-	-	4500 nA
Transmission parameters			
Quadrupole lower cutoff	*m/z* 150	*m/z* 150	*m/z* 150
Time of flight	0.7 s	0.7 s	0.7 s

3.3.3.4.2. Data treatment

DataAnalysis (version 5.1, Bruker Daltonics, Bremen, Germany) was used to process the data. Mass spectra were internally calibrated using a list of known bio-oil compounds over the whole mass range with a standard deviation of mass error < 0.3 ppm. *m/z* values were assigned with a signal-to-noise ratio > 6. Molecular formulas were assigned considering C, H, N, and O elements and the limitation of N_{0-4} and O_{0-18}, hydrogen to carbon ratio of 3, and the double bond equivalent value of 30, with a 0.5 ppm error tolerance window.

Only even electron configuration ions were considered in ESI and both even and odd electron configurations were considered in APCI.

OriginPro 2016 (OriginLab) and PyC2MC viewer [53] were used to visualize the large dataset generated. Oxygen number distribution, van Krevelen diagrams, and DBE versus carbon number diagrams were plotted. Van Krevelen diagrams representing hydrogen to carbon (H/C) ratio versus oxygen to carbon (O/C) ratio facilitate identification of highly oxygenated compounds such as sugars, or the compounds resulting from the lignin. DBE versus carbon number plots represents the aromatic or aliphatic character of the product distribution. The DBE could be calculated using Equation 1 where n_C is the number of carbon atoms, n_H is the number of hydrogen atoms, and n_N is the number of nitrogen atoms.

Equation 1. $DBE = n_c - \frac{n_H}{2} + \frac{n_N}{2} + 1$

3.3.3.5. High-performance thin-layer chromatography (HPTLC)

Silica 60 HPTLC glass plates, thickness 0.15 - 0.2 mm, (Merck, Frankfurter Strasse 250 Darmstadt, 64293, Germany) that were 20 cm × 10 cm in size. The HPTLC procedure was carried out with the following instrumentation protocol from CAMAG. Sample application and sample development were performed using automatic TLC Sampler 4 (ATS4) and automated multiple developments 2 (AMD2) equipment. A TLC immersion device was used to impregnate and reveal the plate. Ultraviolet-visible (UV-visible) absorbance chromatograms were acquired at a wavelength of 520 nm with a D2 & W lamp TLC scanner. Finally, a TLC visualizer was used to obtain images of the silica plate under white light after development. Peak area data were determined using WinCATS software.

The procedure of Tessini *et al*. was adapted and used [45]. Briefly, HPTLC plates were dried at 120 °C for 20 min before and after impregnation. Impregnation was made with a solution of water/MeOH (50/50, v/v) with dibasic potassium phosphate at 0.1 mol L^{-1}. Immersion was made using the TLC immersion device with a dipping speed of 2 cm s^{-1} and a dipping time of 8 seconds. All the samples were deposited 10 mm from the bottom of the plate. Bio-oils from FP, CFP, and RCFP were solubilized in MeOH at a concentration of 50 mg mL^{-1}. Deposition of 2 µL for bio-oils from FP and CFP and 4 µL for bio-oil from RCFP were made. Calibration on the same plate with a solution of 1 mg mL^{-1} of cellobiose, cellobiosan, arabinose, xylose, and levoglucosan in 20 mL MeOH and 10 mL of water were made. The deposition range of the calibration was between 0.1 µL and 3 µL. ACN/Water (80/20, v/v) was used as the mobile phase. The plate was developed to 70 mm 6 times. The revelation was made with a solution of 3 g of aniline, 3 g of diphenylamine, 25 mL of ortho-phosphoric acid, and 250 mL of MeOH. To apply the revelation solution, the immersion device was used under the same conditions as before.

The plates were dried once more at 120°C for 20 min and then analyzed with UV-visible absorption at 520 nm. This procedure was performed in triplicate.

Furthermore, each bio-oil was separated between water soluble and insoluble. For that, 3 g of each sample was weighed and solubilized into 3 mL of MeOH. Then 30 mL was added, and the samples were sonicated for 30 min. An emulsion was formed. To break it, the samples were centrifugated at 4000 rpm for 30 min. After breaking the emulsion, 10 mL of the upper part was taken. Then acid hydrolysis [54] was done to convert the sugars into xylose and glucose [55]. To do this, 0.6 mL of sulfuric acid (H_2SO_4) with 98 % purity was added and the solution was put in the ventilated oven for 1 hour and 30 min at 120°C. After a cooling step at ambient temperature, the samples were analyzed following the previous HPTLC analysis procedure except that calibration was done with glucose and xylose.

3.3.3.6. Flash chromatography

A puriFlash430 with an evaporative light scattering detector (ELSD) from Interchim (Montluçon, France) was used to carry out the analysis. Interchim cartridges of 30 µm -25 g SI HP were used. For pyrolysis samples, 0.5 g were diluted in 16 g of toluene/MeOH (75/25, m/m). Then 2 g of this solution was used for the analysis. The elution was done in 4 steps at 20 mL min^{-1}, giving 4 fractions every 10 min (Table 4). The ELSD system was monitored at 40°C throughout the analysis. Flash chromatography conditions were inspired by Hertzog *et al*. [46].

Table 4. Elution conditions of flash chromatography

Elution	Time (min)	Solvents
1	0 – 10 min	Toluene
2	10 – 20 min	Toluene/Methanol (90/10, v/v)
3	20 – 30 min	Toluene/Methanol (75/25, v/v)
4	30 – 40 min	Methanol/Water/Formic acid (90/9/1, v/v/v)

3.3.3.7. Gas chromatography bidimensional "comprehensive" (GC×GC) coupled with mass spectrometry (MS) and flame ionization detector (FID)

Qualitative and quantitative approaches were used. The experimental information are given in Table 5. Qualitative screening of the samples was made by mass spectra (obtained at 70 eV) comparison with the NIST standard library, elution order, and by the exact mass which was measured thanks to the high-resolution mass spectrometer system. For confirmation of the exact molecular masses, samples have been also analyzed using a lower ionization energy (10 eV).

The semi-quantitative approach was performed using the relative area (%) of each compound with the results obtained by a GC×GC with flame ionization detector (FID) system. This is not a complete quantitative analysis but can indicate a comparative distribution of the amount of each compound in the samples. Such an approach has been done considering the total area of all peaks present in the chromatograms. All acquired 2D data were treated using GC Image version 2.5b2 (Zoex Lincoln, Nebraska).

Table 5. Chromatography conditions used for GC×GC FID and MS experiments

Feature	JMS-T200GC "AccuTOF GC-plus", JEOL Ltd., Tokyo, Japan	7890B Agilent (Forward Fill Flush flow modulator)
	GC×GC-EI-QTOF MS	GC×GC-FID
1st column	TG-5HT Thermo Fisher Scientific (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 µm df)	DB-1ms (100 % Dimethylpolysiloxane, Agilent) 10 m x 0,18 mm x 0,18 µm
2nd column	DB-17HT (Agilent J & W technology) (1.5 m x 0.10 mm i.d. x 0.10 µm df)	DB-17HT 10 m x 0,25mm x 0, 15µm
Modulation loop	Deactivated silica column (1.5 m × 0.25 mm i.d.)	-
Oven program	40 °C - 5 min (3 °C/min) to 350 °C – 2 min	40°C – 5 min (1,9 °C/min) to 350 °C
Carrier gas flow	Helium (1 mL.min^{-1})	Helium (0,15 mL/min first dimension and 20 mL/min second dimension)
Modulation period	10 s (hot jet 0.6 s)	11 s (fill 10,5 s flush 0,5 s)
Detector temperature	Interface 250°C Ion source 300°C	350°C
Injector conditions	The programmed temperature vaporizer injector (PTV) program was used as previously optimized [56].	0,2 µL split 400 T° 300°C

3.3.4. Results and discussion

3.3.4.1. Bulk analysis

3.3.4.1.1. Elemental composition

The elemental composition of the three studied bio-oils is given in Table 6. Bio-oils are rich in carbon and oxygen, with traces of nitrogen and sulfur. Similar organic contents were observed between the bio-oils from FP and CFP. The bio-oil from RCFP presented higher carbon content and lower oxygen content compared to the two other bio-oils. Indeed, the oxygen-to-carbon ratio (O/C) goes from 0.2 for RCFP to 0.7 for FP. The RCFP process presents a better deoxygenation performance [7]. This point is of particular importance because oxygen-containing molecules can cause corrosion.

The ICP-AES analysis indicated that other elements and metals were present in the three bio-oils. High levels of molybdenum was obtained in the bio-oil from RCFP. This is due to the catalyst used during the pyrolysis process. Concerning the high levels of iron and aluminum observed in bio-oils from CFP and RCFP respectively, these metals were most probably leached from the catalyst (gamma-alumina used for the CFP and Mo/Al_2O_3 for the RCFP), the pyrolysis reactor or peripheral installations [57]. These elements were only found in the mineral or organic form. The three bio-oils also present a great content of calcium and sodium. Both elements have already been found in this type of sample [58].

Table 6. Elemental composition of the three bio-oils

Element	**Bio-oil from FP**	**Bio-oil from CFP**	**Bio-oil from RCFP**
Ultimate analysis (wt. %)			
Carbon	47.2	55.5	72.4
Hydrogen	6.9	6.3	6.7
Nitrogen	< 0.4	< 0.3	< 0.3
Sulfur	< 0.6	< 0.5	< 0.5
Oxygen	44.6	36.9	15.2
Water content	22.3	15.6	6.9
Oxygen corrected	24.2	24.0	9.1
O/C	0.7	0.5	0.2
H/C	1.8	1.3	1.1
ICP-AES analysis (mg kg^{-1})			
Aluminum	2.7	53.7	343.1
Bore	< 1	5.9	< 1
Calcium	31.4	64.1	33.6
Chrome	< 1	1.1	< 1
Cupper	< 1	< 1	< 1
Iron	< 1	1642	38.7
Potassium	11	< 5	< 5
Magnesium	< 1	6	13
Manganese	< 1	6.9	7
Molybdenum	< 1	< 1	244.1
Sodium	9.5	68.2	13.1
Nickel	< 1	< 1	< 1
Phosphorus	2.2	< 1	2.1
Silicon	1.4	2.4	8.1
Zinc	< 1	1.3	< 1

3.3.4.1.2. Gel permeation chromatography (GPC)

GPC is used to separate different molecules according to their hydrodynamic volume. Figures 1a and 1c present the GPC chromatograms with RI and UV-280 nm detections, respectively for the three bio-oils. Both RI and UV detections are required to provide complementary information for the description of the bio-oils. UV detection is used to selectively detect compounds with UV-active chromophores such as phenolic compounds. Cresol, pyrogallol, phenol, isopropyl phenol, and pyrocatechol were therefore chosen as standards for UV detection in agreement with the molecules already reported in the literature [59]. The RI detector is less selective but, some sugars not detected by UV could be detected. Levoglucosan, xylose, cellobiosan, and glucose were chosen as sugar standards, as well as water and acetic acid. Like the phenolic standards, the compounds were chosen based on results found in the literature [45]. The results obtained for all the selected standards are given in Figures 1b and 1d respectively for RI and UV detections. It can be seen that the composition of the three bio-oils is different.

With the RI detector, the negative signal observed in the three bio-oils at 35 min corresponds to water. Table 6 show that the three samples contain between 6.9 and 22.0 % of water. For the sugar standards, two main observations could be made. At 31 min, levoglucosan was detected in both the FP and CFP bio-oils, but not in the RCFP bio-oil. The high signal attributed to levoglucosan means that there was at least a few percent of levoglucosan in the bio-oils from FP and CFP. The three bio-oils, however, showed a signal at 27.3 min corresponding to cellobiosan. Another peak was detected at 28.5 min with the same retention time as glucose, but the peak is also visible with the UV detector at 280 nm, which means that it cannot be attributed to glucose. These two sugars are the only ones detected by GPC-RI. Another significant difference between the three bio-oils was observed with UV detection. In the UV 280 nm detection, sugars were not detected. The phenol and m-cresol standards observed at 33.5 and 32.8 min, respectively, are found in the three bio-oils but with different abundances. The higher concentration of these simple phenols detected in the RCFP bio-oil compared to bio-oil from FP and CFP results from the fact that the multifunctional phenols, which are more abundant in FP and CFP oils were converted to simple phenols during the RCFP process. Conversely, isopropyl phenol standards were mainly observed in the bio-oil from CFP.

Molecular weight (Mw) was determined from the signals detected between 21 and 38 min using RI detection. To illustrate it, the distribution in Mw for each bio-oil using RI detection is given in Figure 1e. The bio-oil from RCFP eluted mainly in the low Mw part with 74 % of the total signal detected < 200 Da, in contrast to the two other bio-oils from FP and CFP, which only around 50 % of the RI signal < 200 Da. This suggests that the RCFP process is more efficient for depolymerizing the biomass thermal decomposition products. As can be observed for the three bio-oils, part of the signal is observed between 21 and 24 min, corresponding to an Mw of 1,000 and 5,000 Da. However, despite the fact they represented 10 % of the total molecules, these kinds of species were not reported in GC and MS, that means that this analysis misses a part of the information [55]. Further analysis at the molecular level is required to highlight the differences between these bio-oils.

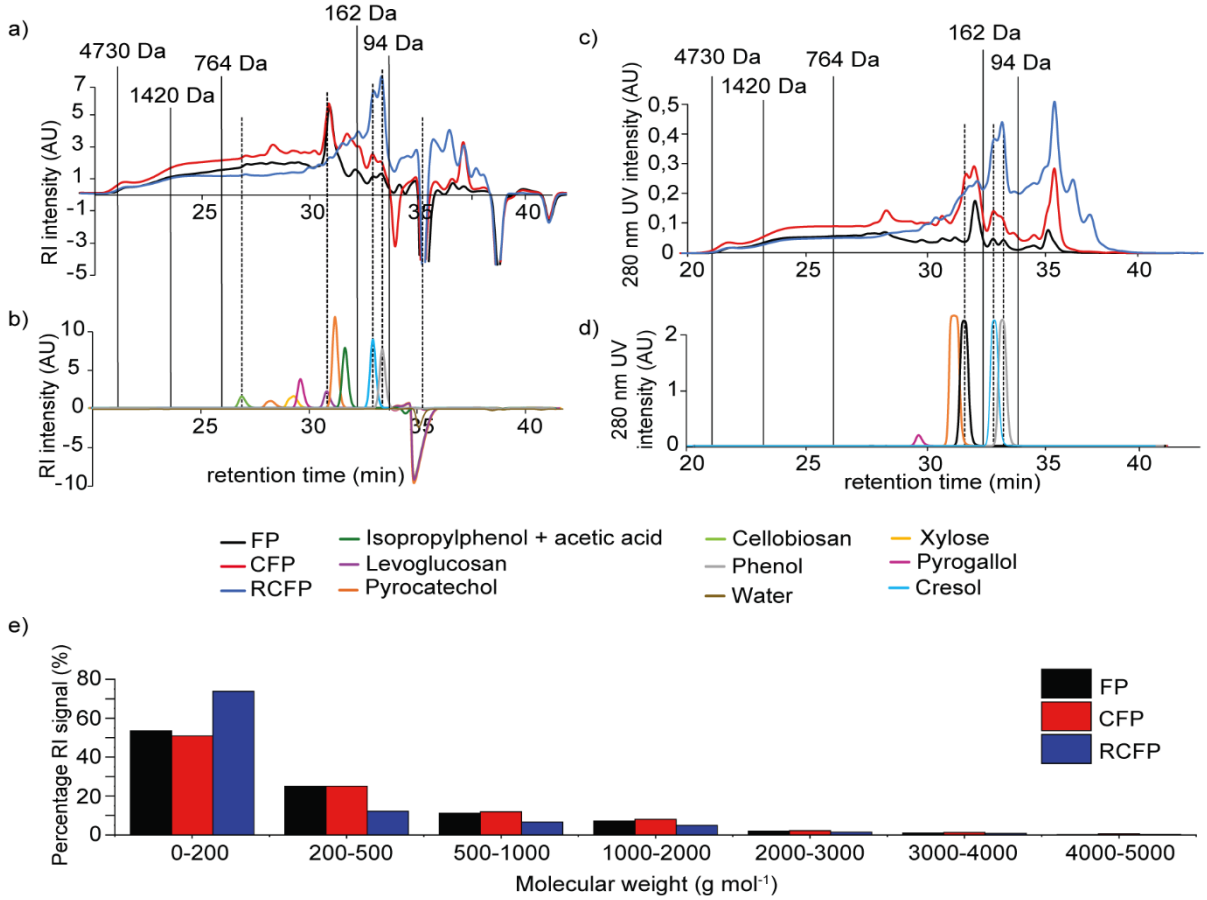


Figure 1. (a) GPC-RI chromatogram of the three bio-oils from FP, CFP, and RCFP, (b) GPC-RI chromatogram for water, acetic acid, and four sugar standards (levoglucosan, xylose, cellobiosan, and glucose). (c) GPC-UV (at 280 nm) chromatograms of the three bio-oils from FP, CFP, and RCFP, (d) GPC-UV chromatogram for five standards (furfural, cresol, pyrogallol, phenol, and pyrocatechol). (e) The corresponding diagram in molecular weight for the GPC-RI results.

3.3.4.2. Molecular analysis

3.3.4.2.1. Molecular distribution by FTICR MS

To explore differences at the molecular level observed by elemental analysis and GPC, the three bio-oils were analyzed by FTICR MS using ESI and APCI ionization sources. ESI is particularly suitable for the study of polar to mid-polar species with selective ionization of acidic and basic bio-oil species with negative and positive ion modes, respectively [60]. As these bio-oils are highly complex organic mixtures, other ionization sources must be employed to detect the less polar species. In a previous study from our group, it was shown that APCI can ionize non-polar molecules present in lignocellulose-based bio-oils [49].

APCI is a gas-phase ionization method that affords the detection of aliphatic molecules through either charge or proton transfer reactions in addition to lignin-derived molecules also observed with ESI or APPI sources. All mass spectra obtained in positive and negative ion mode ESI and positive ion mode APCI are shown in Figures 2a, 2b, and 2c, respectively. Whatever the ionization method used, the mass range and intensity ratio of the peaks measured are significantly different for the three bio-oils. In the mass range distribution determined from the FTICR MS results are consistent with the GPC-RI results. The lowest mass range distribution was measured for the RCFP bio-oil compared to the two bio-oils from FP and CFP. The specific nominal masses shown in the insets highlight the different chemical species in the bio-oils. The most intense ion peaks of the selected nominal masses in the FR bio-oil have a higher number of oxygen atoms compared to the selected nominal masses in the RCFP bio-oil. Moreover, in APCI (+), the mass spectrum of the RCFP bio-oil contained peaks uniquely associated with hydrocarbon ions (CH family), such as the $C_{20}H_{21}^+$ at *m/z* 261, which are not detected in the FP and CFP bio-oils. Figures 2d, 2e, and 2f present the molecular weight distributions obtained from the FTICR MS results. It is interesting to note that the maximum in the molecular weight distribution determined by FTICR was between *m/z* 200 and 500, but this is due largely to improved ionization of species between *m/z* 200-400 (more than 60 % whatever the ionization source used), whereas the GPC results indicate only 25 % in the same molecular weight range. The GPC results, on the other hand, indicate that the maximum (more than 50 %) in the molecular weight distribution is between 0 and 200 g mol^{-1} but the FTICR results indicate species below *m/z* 200, account for less thant 20 % of the molecular weight distribution. This can easily be explained by the fact that FTICR MS does not detect molecules below *m/z* 100 and a large fraction of the samples is water (9-24 wt% as shown in Table 3). Therefore, FTICR MS is well well suited for the molecular characterization of medium molecular weight molecules as described below but fractionation methods were subsequently developped to characterize the low molecular weight molecules to provide a more in-depth characterization of the samples.

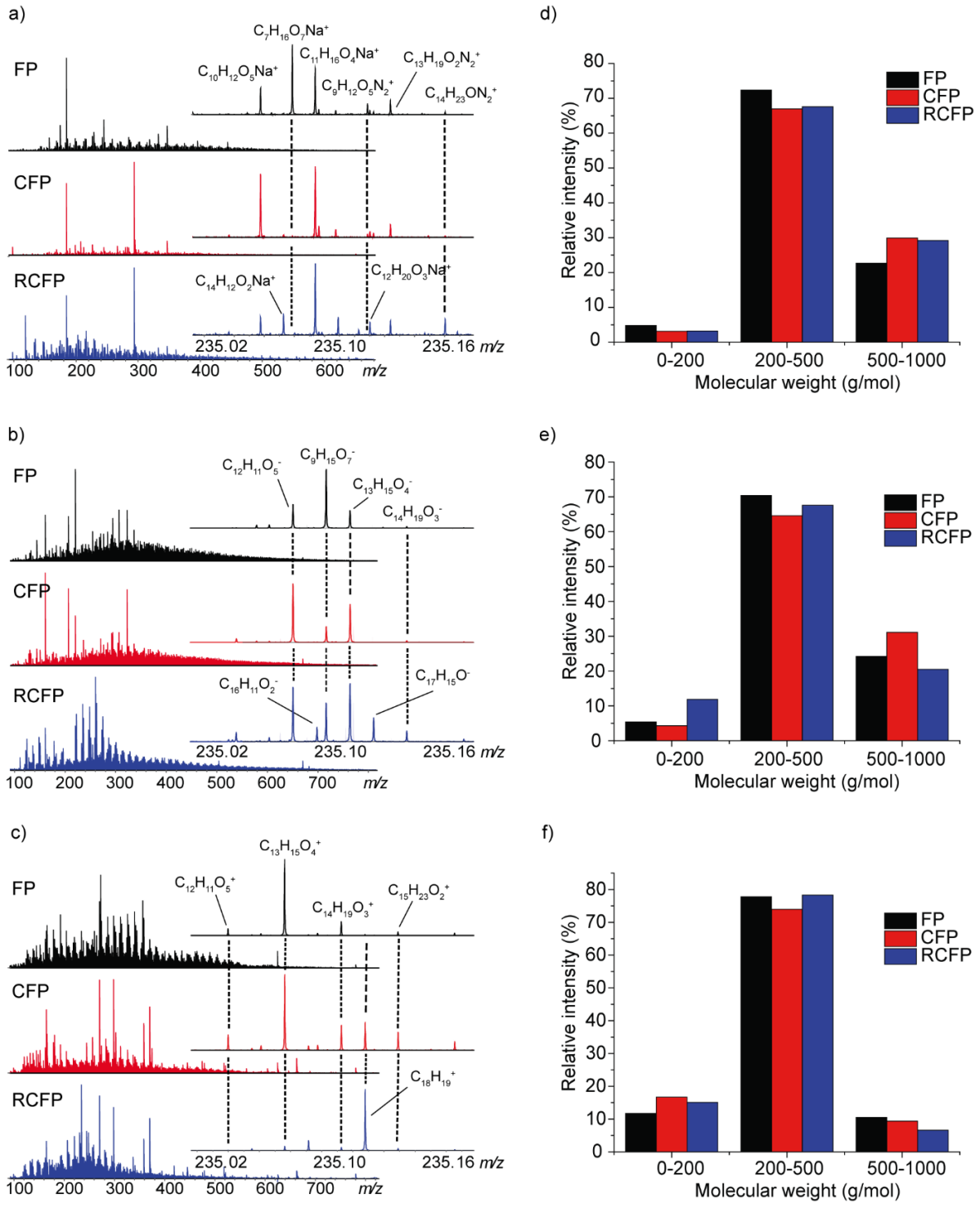


Figure 2. Mass spectra obtained in (a) ESI in positive ion mode, (b) ESI in negative ion mode, and (c) APCI in positive ion mode for fast pyrolysis (FP) in black, catalytic fast pyrolysis (CFP) in red, and reactive catalytic fast pyrolysis (RCFP) in blue. For each, enlargement of *m/z* 235. Corresponding molecular weight distribution obtained in (d) ESI in positive ion mode, (e) ESI in negative ion mode, and (f) APCI in positive ion mode for fast pyrolysis (FP) in black, catalytic fast pyrolysis (CFP) in red, and reactive catalytic fast pyrolysis (RCFP) in blue.

Figure 3a presents the molecular classes relative abundance observed for each bio-oils under each ionization condition. As expected, oxygenated classes are the most abundant. The first crucial difference is that APCI in positive ion mode shows the presence of hydrocarbon class ($C_{0-100}H_{0-300}$) molecules in the case of bio-oil from RCFP. The DBE versus carbon number plot for this class is reported in Figure S2. The plot shows a continuous distribution with DBE values between 0 and 25 and carbon numbers between 7 and 40. This class is of particular interest for the future use of bio-oils as biofuels. The second crucial difference is observed under the O_{1-16} class (corresponding to all molecules presenting C_xH_y and a number of oxygen atoms between 1 and 16). Figure 3b presents the oxygen number distribution in relative intensity for these three bio-oils under each ionization condition. Bio-oils from FP and CFP presented a similar oxygen number distribution centered on O_5, O_9, and O_3 for ESI in positive ion mode, ESI in negative ion mode, and APCI in positive ion mode respectively. In each case, bio-oil from RCFP presents a lower oxygen distribution centered on O_3, O_4, and O_2 for ESI in positive ion mode, ESI in negative ion mode, and APCI in positive ion mode respectively.

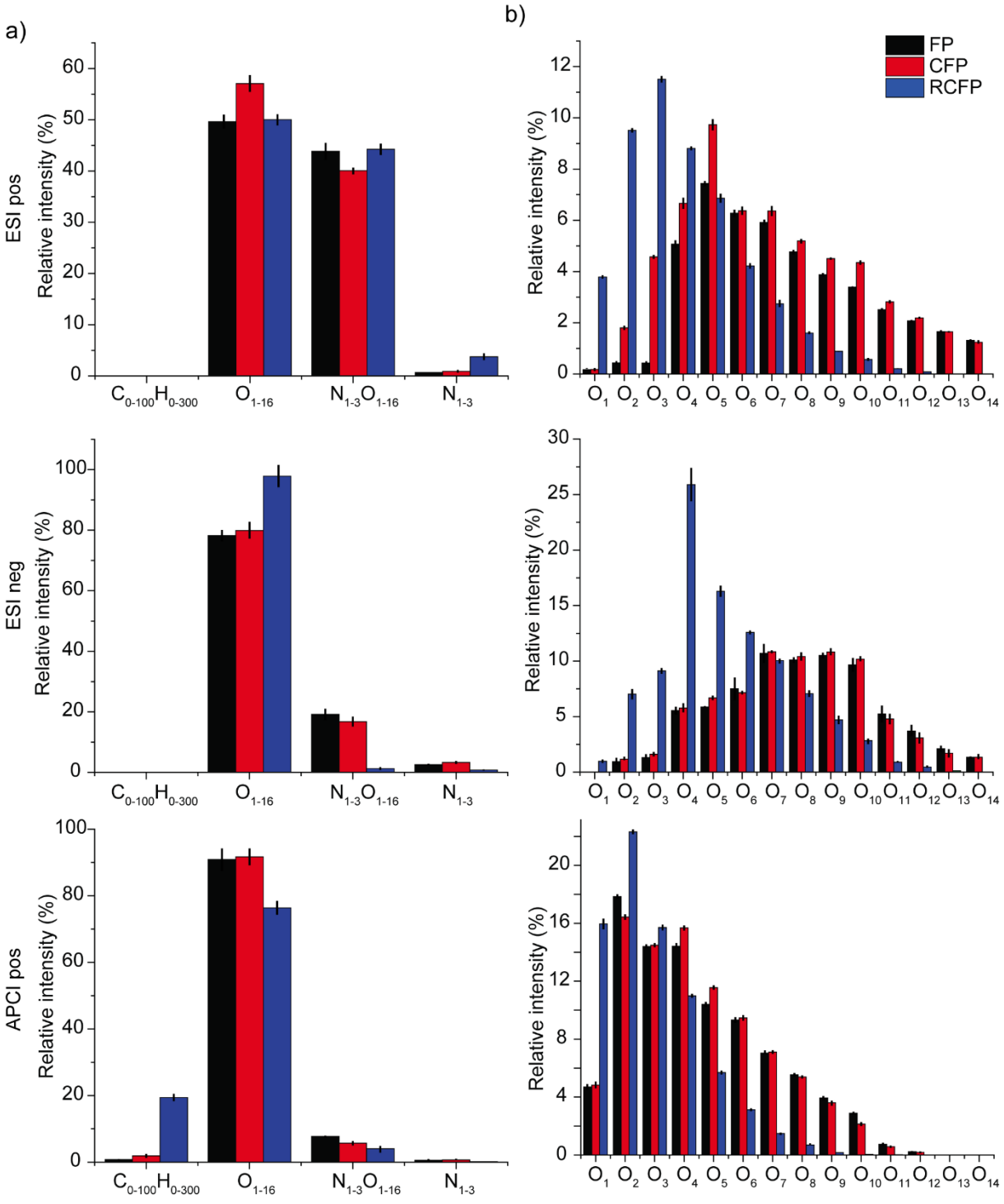


Figure 3. (a) Stacked classes in relative intensity and (b) oxygen number distribution in relative intensity for the three bio-oils from FP (in black), CFP (in red), and RCFP (in blue) obtained in ESI in positive ion mode, ESI in negative ion mode, and APCI in positive ion mode

Figure 4 presents the van Krevelen diagrams for bio-oils from FP, CFP, and RCFP with the three ionization conditions. As introduced in the experimental section, van Krevelen diagrams can be useful for identifying the different components in the bio-oils. Each attributed ion is represented by its hydrogen-to-carbon (H/C) and oxygen-to-carbon (O/C) ratios [35,51]. Cellulose and hemicellulose derivatives (carbohydrate molecules) are expected in area 3 (see chart FP in Figure 4a) with H/C > 1.5 and 0.7 < O/C < 1.2. Lipid derivatives were observed in area 1 with H/C > 1.5 and O/C < 0.3. Lignin derivatives were observed in area 5, the center of the distribution, with 0.5 < H/C < 1.5 and 0.2 < O/C < 0.8. Hydrocarbons with H/C < 1.5 are classified as unsaturated in area 4 when O/C < 0.3 and condensed hydrocarbons in area 6 when O/C > 0.3. These areas are represented by dotted lines on each graph, while the average O/C and H/C values are reported by a cross on each graph. A black cross indicates the elemental analysis results while the purple cross corresponds to the FTICR MS results.

The van Krevelen diagrams for the FP and CFP bio-oils were very similar with all ionization conditions. Ionization of species with high O/C and H/C values in area 3 correspond to sugar derivatives are detected by ESI in both positive and negative ion mode [61,62]. Compounds with a lower O/C and a higher H/C in area 1 detected with APCI were assigned to the lipid derivatives. For each ionization method, a narrower distribution with a lower O/C ratio was consistently observed for the RCFP bio-oil. The midpoints of the ion distributions in the ESI (+) and ESI (−) mass spectra were in area 5, which was attributed to lignin derivatives. The identification of the lignin derivative molecules was strongly dependent on the pyrolysis process. The distribution measured with APCI (+) shows mainly saturated (high H/C) and condensed aromatic (low H/C) molecules. The APCI source is particularly sensitive to the most abundant hydrocarbon species present in RCFP bio-oil, which are not efficiently ionized by ESI.

The high relative abundance of low O/C compounds suggests that the RCFP process is more efficient for breaking down hemicellulose, cellulose, and lignin into lowest oxygenated products, which is consistent with the GPC results. The molecular formulas for the three most abundant species detected with each ionization source, their O/C and H/C values, and the corresponding molecular family are given in Table S1.

In Figure 4, the black and purple crosses indicate the H/C *vs* O/C values obtained by elemental analysis and FTICR analysis respectively. For FP bio-oil, the results obtained by FTICR at the molecular level and elemental analysis were not consistent. Indeed, O/C and H/C values were higher for elemental analysis compared to FTICR analysis regardless of the ionization source used. Despite the ability of ESI to promote the ionization of sugar derivatives, it does not allow a representative distribution of higher oxygenated compounds in the case of FP bio-oil.

That is why other analytical methods such as HPTLC or fractionation by flash chromatography were used afterward to characterize these species. For CFP and RCFP bio-oils, results between elemental analysis and FTICR analysis were more consistent. The differences between ionization sources are mainly due to differences in ionization efficiency depending on the ionization sources towards different molecule families and due to signal suppression effects [57,58]. In this work, as the objective is to evidence the best pyrolysis process able to produce low O/C compounds, APCI results are particularly valuable.

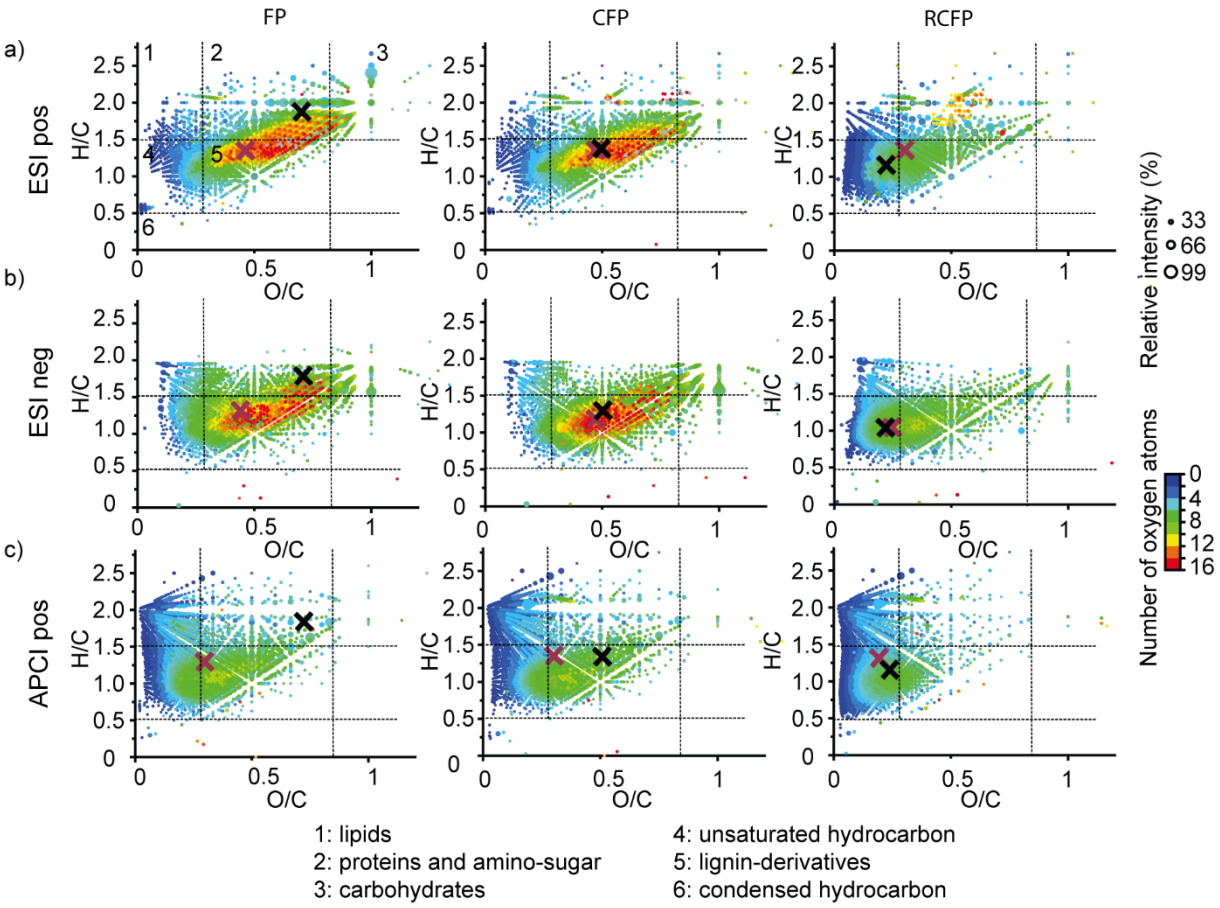


Figure 4. van Krevelen diagrams for FP, CFP, and RCFP obtained with (a) ESI in positive ion mode, (b) ESI in negative ion mode, and (c) APCI in positive ion mode. Crosses correspond to average H/C and O/C values obtained by ultimate analysis (in black) and FTICR analysis (in purple).

3.3.4.2.2. Sugar identification by HPTLC

Sugar molecules presenting a high O/C ratio are certainly the most important to identify and quantify. Sugars are well known for their reactivity and sticking tendency in refining processes [65]. In this work, HPTLC was used to measure the percentage of sugars in the three different bio-oils.

Figure 5 presents the results obtained at 520 nm after the migration and revelation along the whole plate from 0 mm to 70 mm. Table 7 presents the results of the quantification using a calibration curve plotted on the sample plate. As expected, bio-oil from RCFP contained less of all the simple sugars identified by this technique. FP and CFP bio-oils contained a more sugars, with up to 3 % of levoglucosan, the primary simple anhydrosugar identified in these 3 samples, but less than 1 % of xylose, cellobiose, and arabinose. The amount of levoglucosan is similar for bio-oils from FP and RCP, but significantly more of the three other identified sugars measured in the FP bio-oil. Total sugars were also analyzed after acid hydrolysis and the results are given in Table 7 and Figure S3. The results for FP and CFP bio-oils were similar with about 13 % total sugars (mainly xylose and glucose) while RCFP bio-oil contained only 4 % total sugars. The total sugars measured after acid hydrolysis were higher than the sum of the different simple sugars identified by HPTLC. This is certainly due to the presence of other sugars still not yet identified by this HPTLC method.

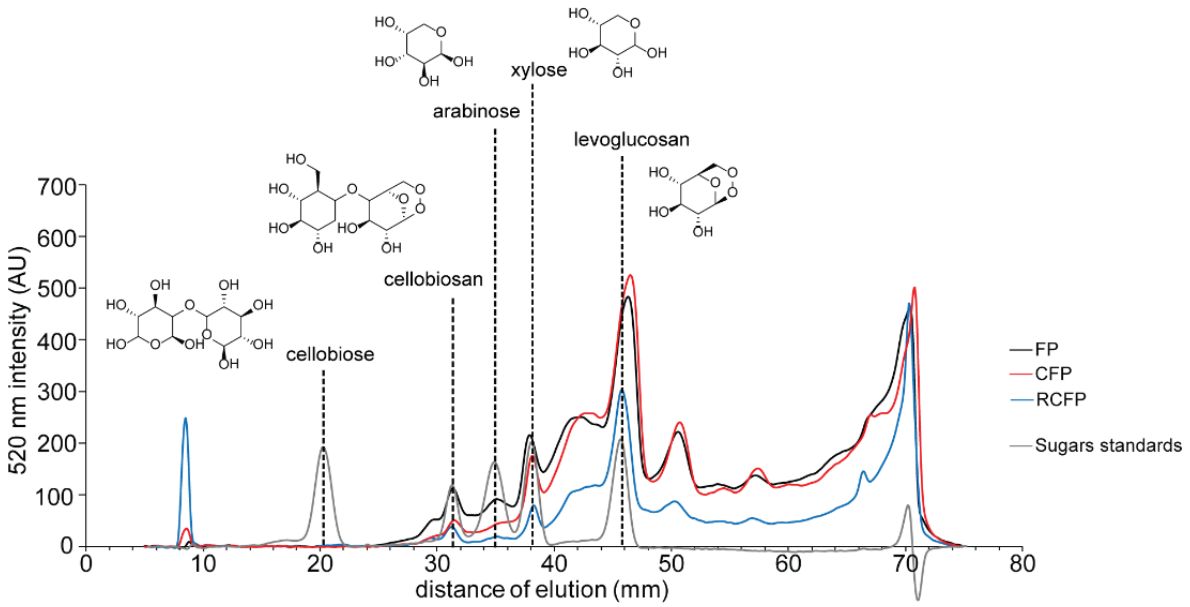


Figure 5. HPTLC-UV chromatograms were obtained at 520 nm after migration and revelation all along the elution for FP (black), CFP (red), RCFP (blue), and five different sugar standards (grey).

Table 7. Percentage of sugars obtained by UV-visible at 520 nm using a calibration curve done on the same chromatographic plate for speciation and after acidic hydrolysis for the three samples

Percentage (wt. %)	**FP**	**CFP**	**RCFP**
Cellobiose	-	-	-
Cellobiosan	0.46 ± 0.03	0.17 ± 0.01	0.04 ± 0.01
Arabinose	0.38 ± 0.02	0.12 ± 0.01	-
Xylose	0.87 ± 0.07	0.57 ± 0.05	0.02 ± 0.01
Levoglucosan	3.10 ± 0.25	3.30 ± 0.28	0.80 ± 0.07
Total	4.81 ± 0.37	4.16 ± 0.35	0.86 ± 0.09
		After acidic hydrolysis	
Glucose	10.63	11.76	3.45
Xylose	2.66	2.13	0.61
Total	13.29	13.89	4.06

3.3.4.3. Fractionation of bio-oils by flash chromatography

3.3.4.3.1. Flash chromatography separation

In this work, flash chromatography allowed us to separate each sample into 4 fractions, reducing the complexity of the sample to the point where it is easier to interpret the results from the 4 fractions as opposed to the single whole sample. According to the elution sequence described in the experimental section, the first toluene-soluble fraction contains mostly unsaturated molecules, the second fraction contains polyphenolic compounds, the third fraction isolates the cellulose/hemicellulose derivatives and other sugars, and the last fraction contains the most polar compounds. Representative structural formulas related to the molecules present in each fraction are proposed in Figure 6a. The ELSD chromatograms obtained for each bio-oil are given in Figure S4. The normalized weights obtained for each fraction from the chromatograms of bio-oils from FP, CFP, and RCFP are given in Figure 6a. Fraction 1 from the RCFP bio-oil contained a high concentration of unsaturated carbon (62 % F1), but less unsaturated hydrocarbons in other fractions with higher oxygen content. In contrast, bio-oils from FP and CFP presented a similar distribution with less unsaturated carbon, only 25 % and 13 % of F1, respectively. The four fractions were analyzed by FTICR MS using the APCI and the ESI sources in positive ion mode and by HPTLC-UV. FTICR MS allowed us to perform a first overview of the molecules obtained in each fraction. HPTLC-UV was used to identify the sugar repartition. GC×GC analysis was performed on the first flash chromatography fraction. It allowed the detailed composition obtained for the more volatile fraction. As observed in the chromatograms in Figure S4, the first fraction of bio-oils from CFP and RCFP presents two distributions. This fraction was therefore divided into two fractions, F1' and F1'', to improve the identification of the compounds.

3.3.4.3.2. Molecular characterization of the four fractions by FTICR MS

FTICR MS experiments were conducted using both ESI and APCI ionization sources in positive mode. Van Krevelen diagrams are given in Figure 6b for ESI in the positive mode experiment. The oxygen atom number as a color map was used. The results obtained in APCI were given in Figure S5. As expected, the first fraction showed the tightest distribution with lower O/C values. Lignin pyrolysis products were effectively recovered in the second fraction with a distribution centered around an O/C value of 0.3 consistent with lignin derivatives. The broadest distribution was observed for the last fraction with molecules presenting high O/C and H/C values. These molecules correspond to sugar derivatives. In addition to similar trends observed in the ELSD chromatograms, the distributions from the FTICR MS analysis of FP and CFP were similar but very different compared to the RCFP bio-oil. The molecular distributions for FP and CFP bio-oils measured by FTICR contain species with higher O/C and up to 16 oxygen atoms compared to the RCFP bio-oil with a molecular distribution of species with up to 12 oxygen atoms. An important difference between the three bio-oils was the concentration of sugar-derivatives in fractions 3 and 4. A large molecular distribution with species with a higher number of oxygen atoms number was measured for the FP and CFP bio-oils, but not for the RCFP bio-oil. The molecular formula of the three main molecules identified in fractions 2, 3, and 4 was directly noted on the graph.

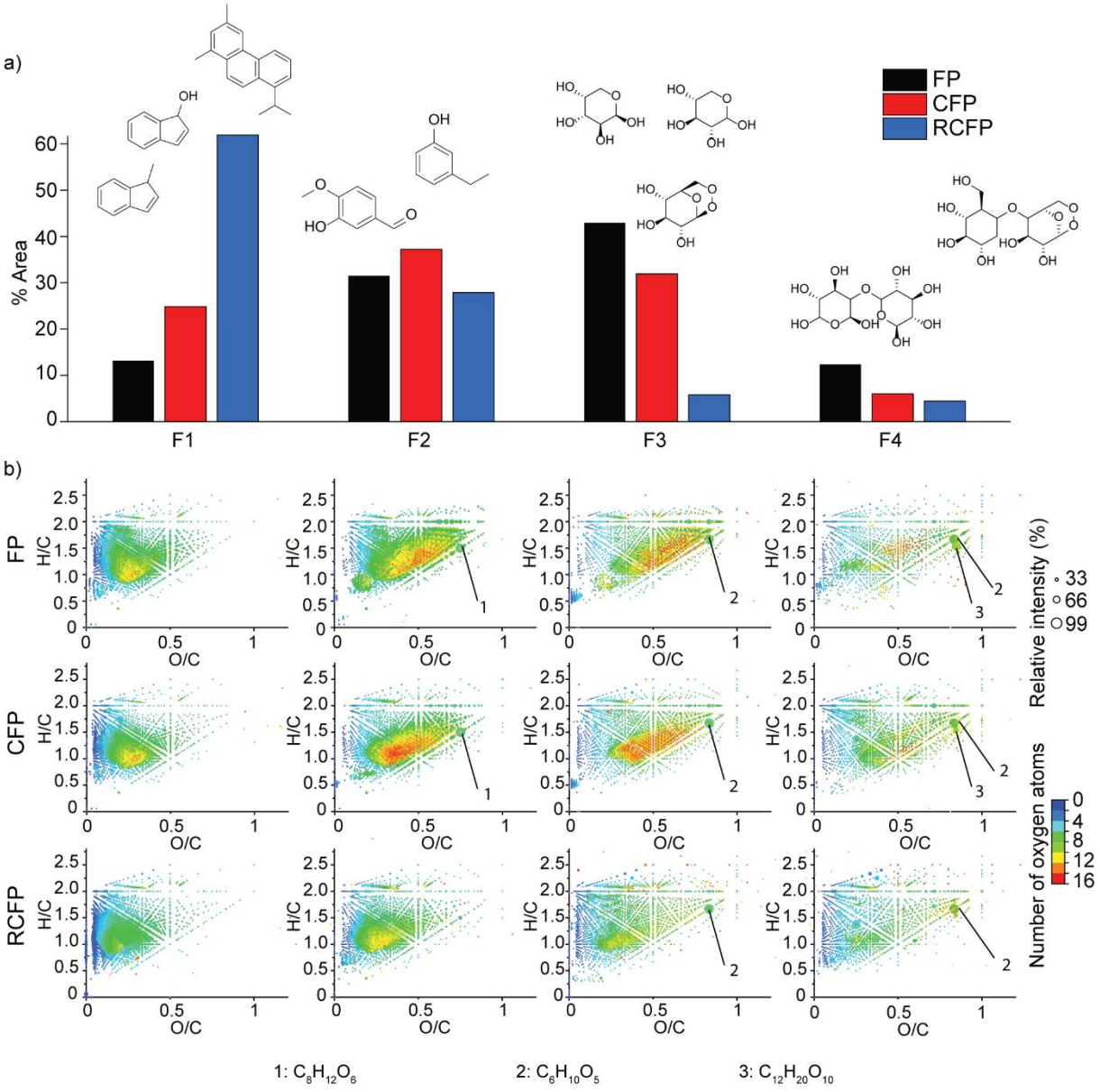


Figure 6. (a) Distribution in the percentage of the four fractions obtained in bio-oils from FP (black), CFP (red), and RCFP (blue) and (b) corresponding van Krevelen diagrams obtained in ESI-FTICR MS in positive ion mode.

3.3.4.3.3. Sugar identification of the four fractions by HPTLC

To identify these higher O/C molecules, HPTLC-UV visible analysis was performed on the same flash chromatography fractions. The results are given in Table S2. As expected, sugars were only measured in fractions 3 and 4. Cellobiosan, xylose, and levoglucosan were identified in all three bio-oils but arabinose was only detected in the FP and CFP bio-oils. Based on the molecular distributions, only cellobiosan, which is a dimeric sugar-containing species, was detected in the fourth fraction.

Other monomeric sugars were detected in the third fraction. The larger dimeric sugars are likely to be more retained in the cartridge. This repartition in both fractions 3 and 4 was also shown by Hertzog *et al.* [41]. As observed with other analytical methods, the results obtained from HPTLC-UV-visible after flash chromatography show the similarity between the FP and CFP bio-oils and not the RCFP bio-oil, which presents a lower sugar content. The amount of sugars presented in Table S2 after flash chromatography can be compared with the amount found for the complete samples (Table 5). Except for the cellobiosan in fraction 4, where only half of the sugars were found, all the other three sugars are recovered after flash chromatography.

3.3.4.3.4. Identification and quantification of volatile compounds of the first fraction by GC×GC

The first fraction obtained by flash chromatography contains the most volatile components, allowing a full chemical analysis by GC×GC is possible, and the resolving power of the method is greatly improved as the larger, less volatile components are separated in the other fractions. Consequently, the excellent separation in the GC×GC chromatograms for F1' can be seen in Figure 7. This Figure is showed the resulting GC×GC color plots and tentatively identified compounds for the RCFP bio-oil (F1' and F1'' fractions), using a normal phase setup. As already mentioned, the first fraction from flash chromatography was obtained using 100% toluene as an elution solvent. Nonetheless, from two of the three pyrolysis oils (RCFP and CFP), two peaks were detected in the first fraction (called F1' and F1''). GC×GC color plots obtained for the CFP and FP samples are given in Figure S6.

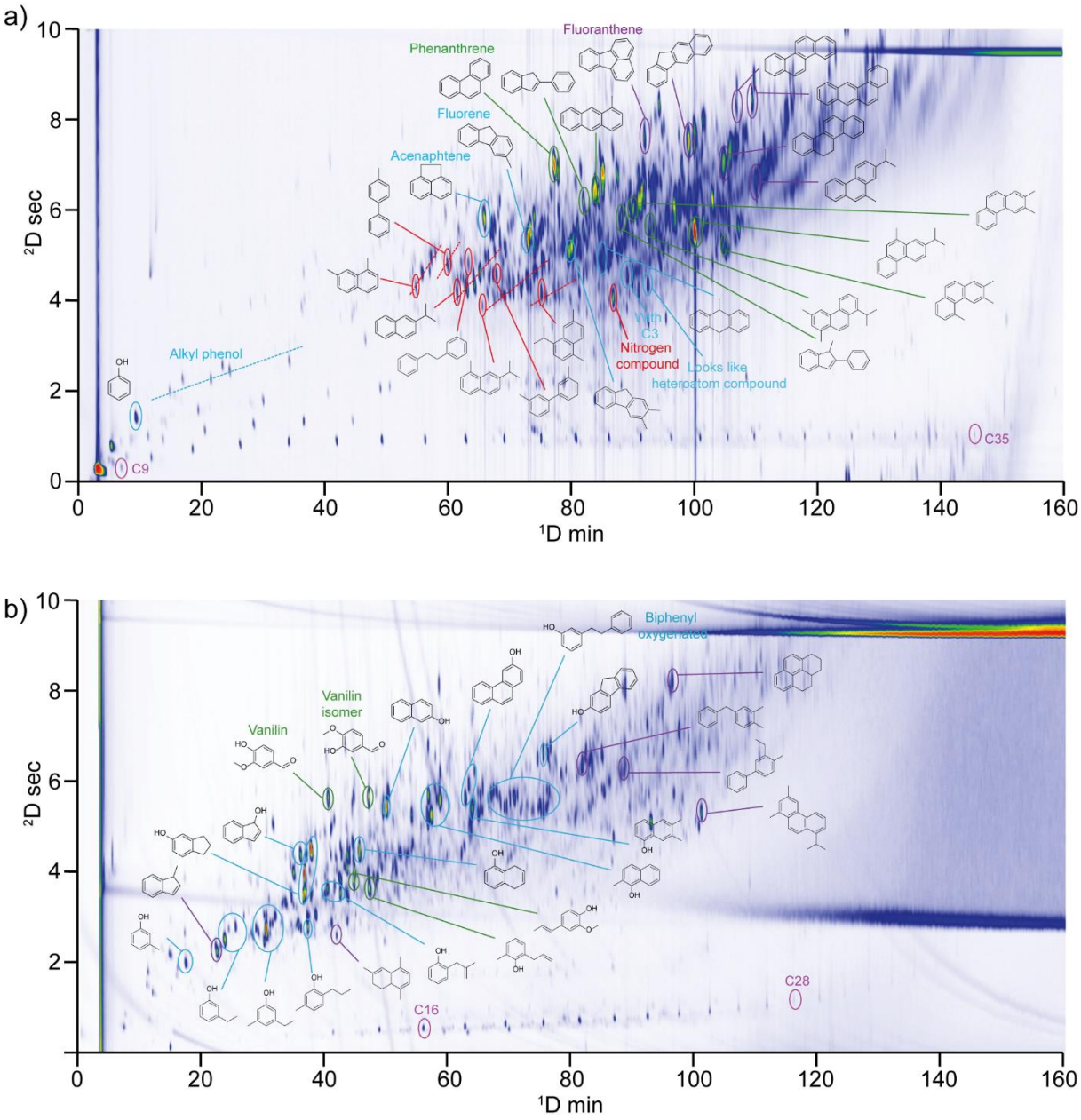


Figure 7. GC×GC-HRTOFMS ^{2}D chromatogram for RCFP in a conventional setup (a) for F1' and (b) for F1. The chemical structure of the identified peaks is also shown.

By using an orthogonal combination of a non-polar in 1D and a mid-polar in 2D, an entire view of the volatile fractions was achieved, with peaks being well distributed over the 2D space, and a group-tile structure was found for those samples where the hydrocarbon is the majority (see Figure 7a).

Regarding the qualitative approach, by combining all the information provided by the HRTOFMS, the main peaks were identified, and the sample compounds grouped into the different chemical categories, for which the semi-quantitative results (% area) were obtained using the GC×GC-FID results. Figure 8 shows the distribution (area %) in terms of (a) main chemical classes and (b) main compounds identified, in the three different bio-oils. Even though different instruments were used for MS and FID detection with different methods, the conventional setup used in both instruments allowed reliable comparison of results from the two different systems. The results from the GC×GC-TOFMS (cryogenic) and GC×GC-FID (flow modulator) systems are shown in Figure S7.

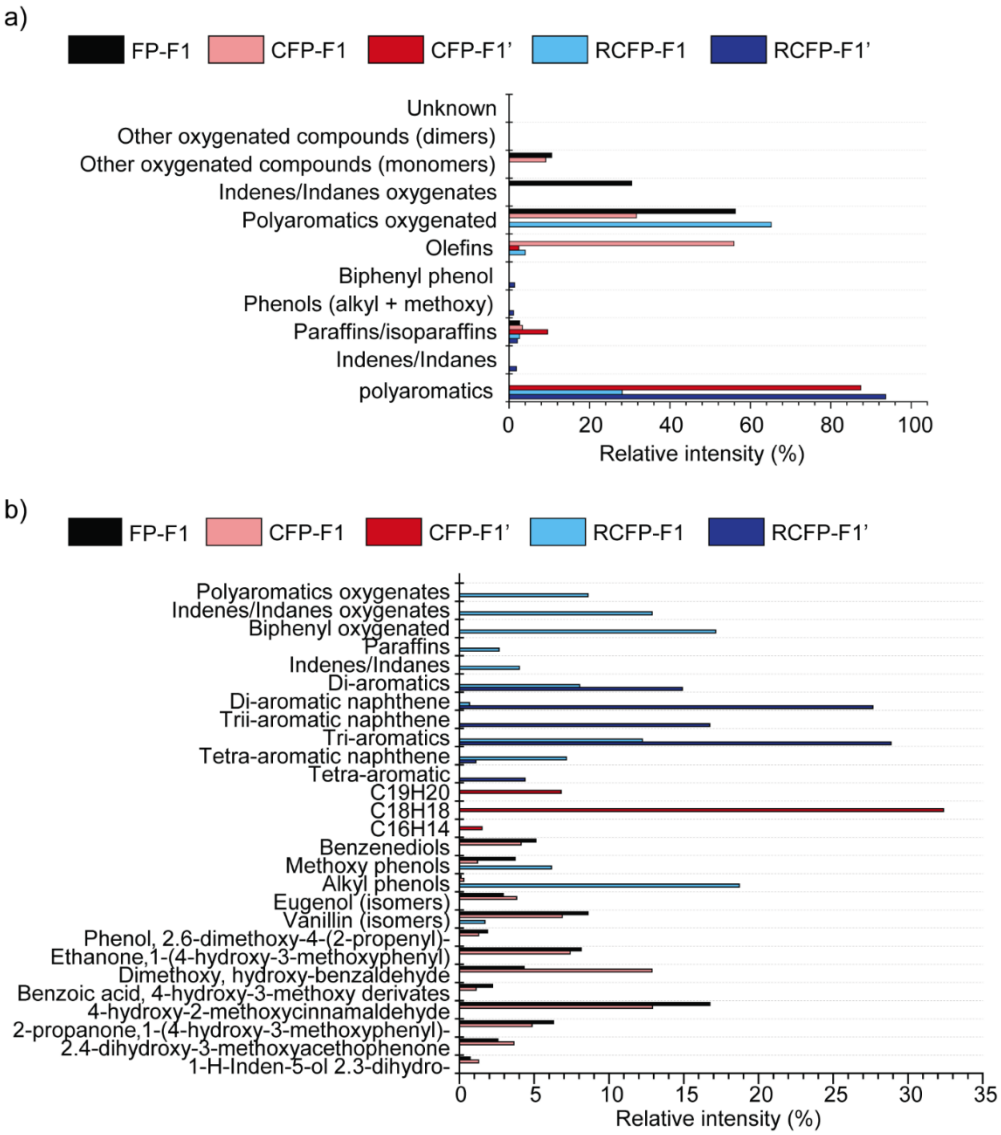


Figure 8. Comparison among the three pyrolysis oils (F1' and F1) in terms of (a) chemical classes and (b) major identified compounds/classes.

Based on the results shown in Figure 8, FP and CFP bio-oils have similar compositions and relative proportions in the different chemical classes. These fractions are mainly composed of oxygenated compounds, around 87 % of the sample was classified as monomers and dimers. On the other hand, hydrocarbons are the main chemical class in RCFP-F1' and CFP-F1' with polyaromatics representing around 90 % of the samples; the group-tile structure of these compounds is easily recognized in Figure 8a for RCFP-F1'. The RCFP bio-oil contains monomeric oxygenated compounds, and hydrocarbons, 28 % of which were classified as polyaromatics. In the Figure 8b, benzaldehyde derivatives are most of the monomers tentatively identified in the FP and CFP bio-oils and a similar percentage of the area of the primary monomers identified in the RCFP bio-oils are alkylphenols and oxygenated polyaromatics. Phenols, including vanillin, are the only oxygenated compound tentatively identified in the RCFP bio-oil. As already mentioned, RCFP-F1' and CFP-F1' are samples containing mostly hydrocarbons, with triaromatics like $C_{18}H_{18}$ being the most abundant species. The DBE versus carbon number plots of the CH class detected in the first fraction by FTICR MS is given in Figure S8 and confirm the results obtained by GC×GC and are consistent with the HPTLC results.

Finally, in order to have the best overview of the sample composition, the semi-quantitative results obtained by GC×GC were linked to the recovery obtained by flash chromatography of the first fraction. This proportion was 25 %, 13 %, and 61 % for FP, CFP, and RCFP, respectively, as already reported in item 3.3.1 A summary of the results is shown in Table 8.

Table 8. Summed up of the GC×GC results regarding the flash chromatography recovery

	Semi-quantitative analysis (%)		
Chemical classes	**FP**	**CFP**	**RCFP**
Monomers	14.1	7.3	20.24
Dimers	7.6	4.0	
Hydrocarbons	0.7	0.4	40.3
Unknown	2.6	1.3	

As shown in Table 8, the RCFP sample is composed of 40 % hydrocarbons and 20 % oxygenated compounds (monomers). For the FP sample 21.7 % monomers and dimers and only 0.7 % hydrocarbons were found and for the CFP sample 0.4 % hydrocarbons and 11.4 % monomers and dimers were found. It is worth noting that these results just give an overview of the GC×GC amenable fraction regarding the entire sample composition and it is not related to the exact sample mass amount.

3.3.5. Conclusion

This study demonstrated the interest of using several advanced analytical techniques to provide a detailed understanding of the chemical properties of bio-oil. An initial overview of the samples was obtained by bulk analysis, which provides crucial information on the nature of the elements present and their mass distribution. In particular, the FP and CFP bio-oils showed a higher O/C value and more multifunctional phenols, compared to the RCFP bio-oil, which showed a lower O/C and a higher concentration of simple phenols. These results were confirmed by molecular characterization using FTICR MS and HPTLC-UV. These analytical techniques showed that bio-oils from FP and CFP are quite similar with a high amount of oxygen compounds between O_2 and O_{14} including simple sugars. In contrast, bio-oil from RCFP showed a lower oxygen content and average molecular weight. Furthermore, the bio-oil from RCFP contained a high amount of aliphatic and aromatic hydrocarbon compounds. Finally, flash chromatography was carried out to allow a further fractionation step to better understand the difference between the samples. This fractionation allowed the separation according to molecular families. The difference between the three samples was clearly visible. The RCFP showed a higher content for the first fraction corresponding to unsaturated molecules and a lower content for the species in the third fraction corresponding to more polar compounds. This trend was reversed for the FP bio-oil. CFP bio-oil showed an intermediate distribution. Detailed molecular characterization by FTICR MS showed that the FP and CFP bio-oils contained species with higher O/C and up to 16 oxygen atoms compared to the RCFP bio-oil, which showed a distribution of species with up to 12 oxygen atoms. The main difference was in the composition of highly oxygenated molecules such as sugars. HPTLC analysis showed that RCFP bio-oil contained far less sugar than FP and CFP oils. This observation was confirmed by comprehensive gas chromatography analysis. FP and CFP bio-oils have similar compositions and relative proportions in the different chemical classes. In conclusion, these different techniques were used in a complementary way to highlight the differences between the samples and finally showed that the RCFP process was the most efficient to produce low oxygen content bio-oils. This set of techniques can be used for in depth characterization of all bio-oil samples.

3.3.6. Acknowledgments

This work has been partially supported by the University of Rouen Normandy, the European Regional Development Fund (ERDF, HN0001343), Labex SynOrg (Grant ANR-11- LABX-0029), Carnot Institute I2C, the Graduate School for Research XL-Chem (Grant ANR-18EURE-0020), the European Union's Horizon 2020 Research Infrastructures program (Grant Agreement 731077), région Normandie. Access to the CNRS research infrastructure Infranalytics (FR2054) is gratefully acknowledged.

3.3.7. Supplementary information

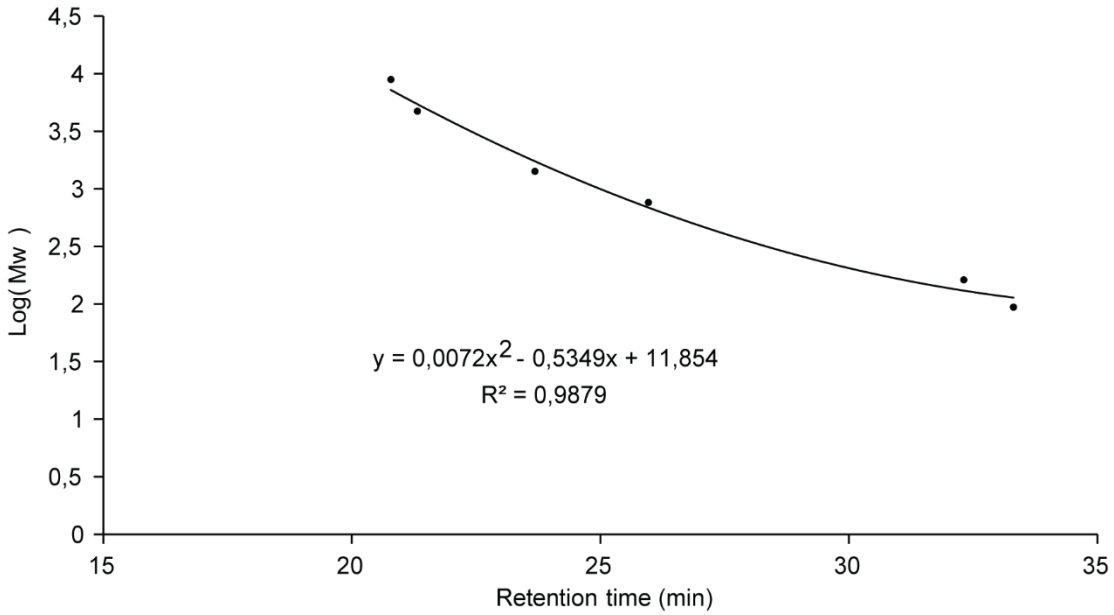


Figure S1. Calibration curve for PS standards in GPC-RI

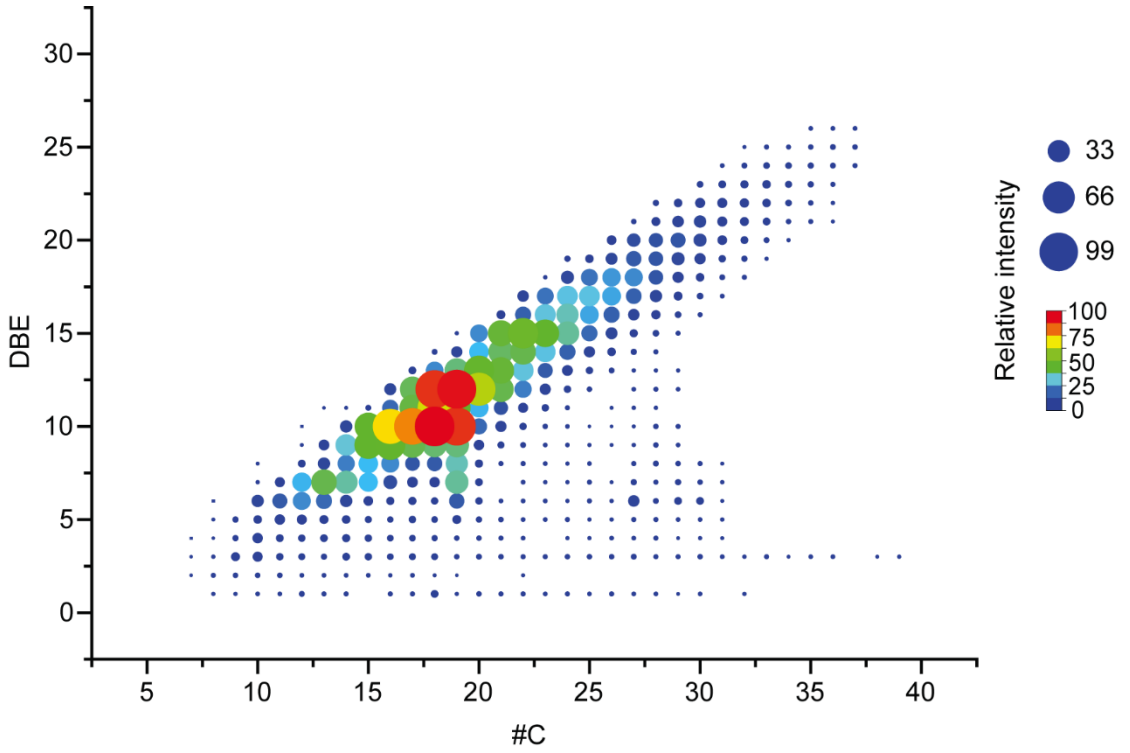


Figure S2. DBE versus carbon number plot for the CH class observed in APCI in positive ion mode for bio-oil from RCFP

Table S1. The main molecular formula for each bio-oils under each ionization source with their both O/C and H/C values and corresponding molecular family

ESI pos	Sample	Molecular formula	O/C	H/C	Molecular family
	FP	$C_6H_{10}O_5$	0.50	1.67	Sugar derivatives
		$C_{12}H_{20}O_{10}$	0.83	1.67	Sugar derivatives
		$C_{11}H_{18}O_7$	0.64	1.67	Protein and amino sugar
	CFP	$C_6H_{10}O_5$	0.83	1.67	Sugar derivatives
		$C_{16}H_{18}O_4$	0.25	1.12	Lignin derivatives
		$C_{17}H_{20}O_4$	0.20	0.85	Lignin derivatives
	RCFP	$C_6H_{10}O_5$	0.83	1.67	Sugar derivatives
		$C_{16}H_{18}O_4$	0.25	1.13	Unsaturated hydrocarbon
		$C_{17}H_{20}O_4$	0.23	1.18	Unsaturated hydrocarbon
ESI neg	FP	$C_6H_{10}O_5$	0.83	1.67	Sugar derivatives
		$C_7H_{12}O_7$	1.00	1.71	Sugar derivatives
		$C_8H_{14}O_7$	0.88	1.75	Sugar derivatives
	CFP	$C_6H_{10}O_5$	0.83	1.67	Sugar derivatives
		$C_8H_{14}O_7$	0.88	0.50	Sugar derivatives
		$C_{15}H_{18}O_8$	0.53	1.20	Lignin derivatives
	RCFP	$C_6H_{10}O_5$	0.83	1.67	Sugar derivatives
		$C_{18}H_{36}O_2$	0.11	2.00	Lipid derivatives
		$C_{16}H_{32}O_2$	0.13	2.00	Lipid derivatives

APCI pos	FP	$C_{16}H_{16}O_4$	0.25	1.00	Unsaturated hydrocarbon
		$C_{17}H_{34}O_2$	0.12	2.00	Lipid derivatives
		$C_{20}H_{20}O_6$	0.30	1.00	Lignin derivatives
	CFP	$C_{17}H_{34}O_2$	0.12	2.00	Lipid derivatives
		$C_{19}H_{38}O_2$	0.11	2.00	Lipid derivatives
		$C_{10}H_{12}O_2$	0.20	1.20	Unsaturated hydrocarbon
	RCFP	$C_{18}H_{18}$	0	1.00	Unsaturated hydrocarbon
		$C_{17}H_{34}O_2$	0.12	2.00	Lipid derivatives
		$C_{19}H_{38}O_2$	0.11	2.00	Lipid derivatives

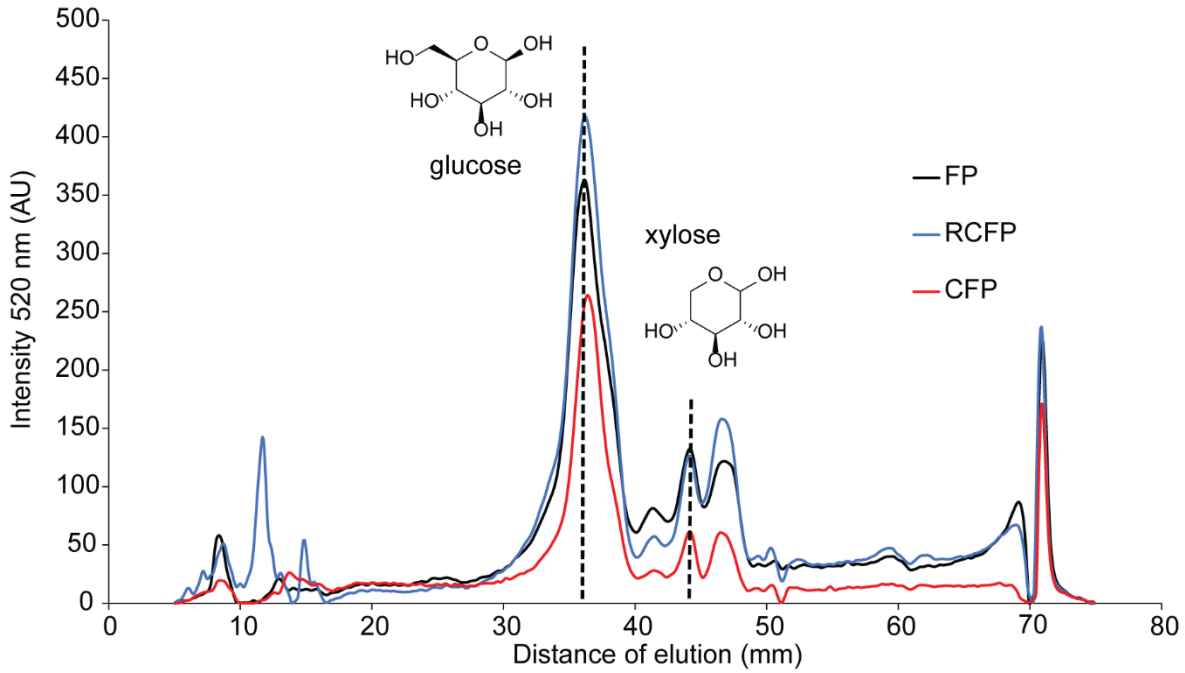


Figure S3. Chromatograms of bio-oils from FP (black), CFP (red), RCFP (blue) after acid hydrolysis obtained HPTLC.

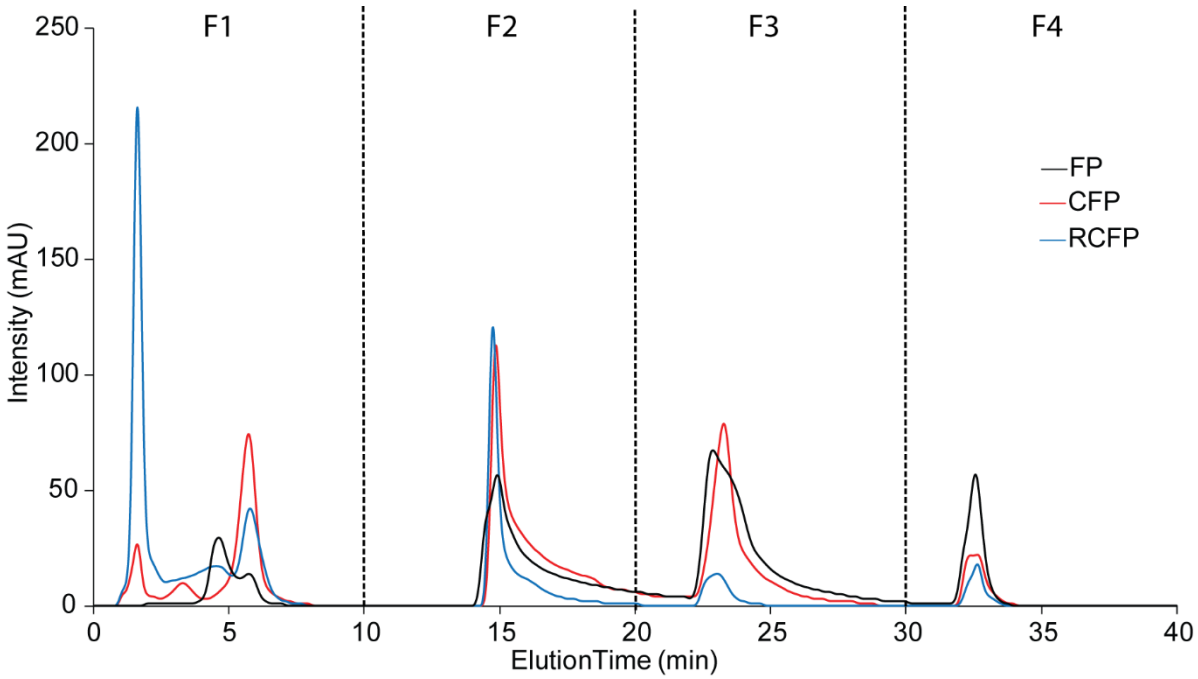


Figure S4. Chromatograms of bio-oils from FP (black), CFP (red), RCFP (blue) with the different fractions (dotted line) obtained by flash chromatography-ELSD.

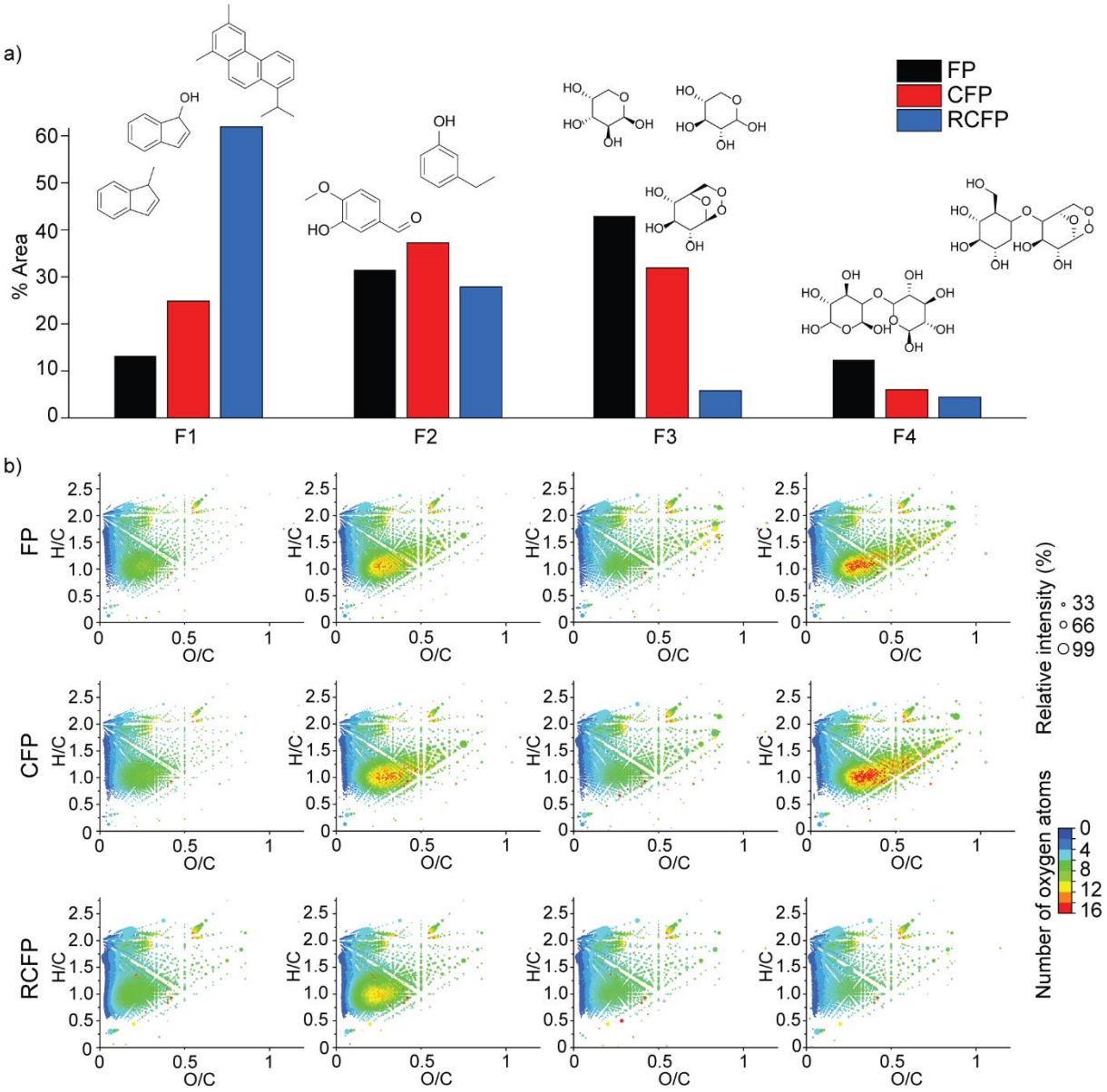


Figure S5. (a) Distribution in the percentage of the four fractions obtained in bio-oils from FP (black), CFP (red), and RCFP (blue) and (b) corresponding van Krevelen diagrams obtained in APCI-FTICR-MS in positive ion mode.

Table S2. Quantity of sugars obtained by UV at 520 nm on the flash chromatography fractions in the percentage of the total sample				
Percentage (wt %)	F1	F2	F3	F4
FP				
Cellobiosan				0.24
Arabinose			0.34	
Xylose			0.97	
Levoglucosan			4.31	
CFP				
Cellobiosan				0.05
Arabinose			0.10	
Xylose			0.48	
Levoglucosan			3.63	
RCFP				
Cellobiosan				0.03
Arabinose				
Xylose			0.03	
Levoglucosan			0.74	

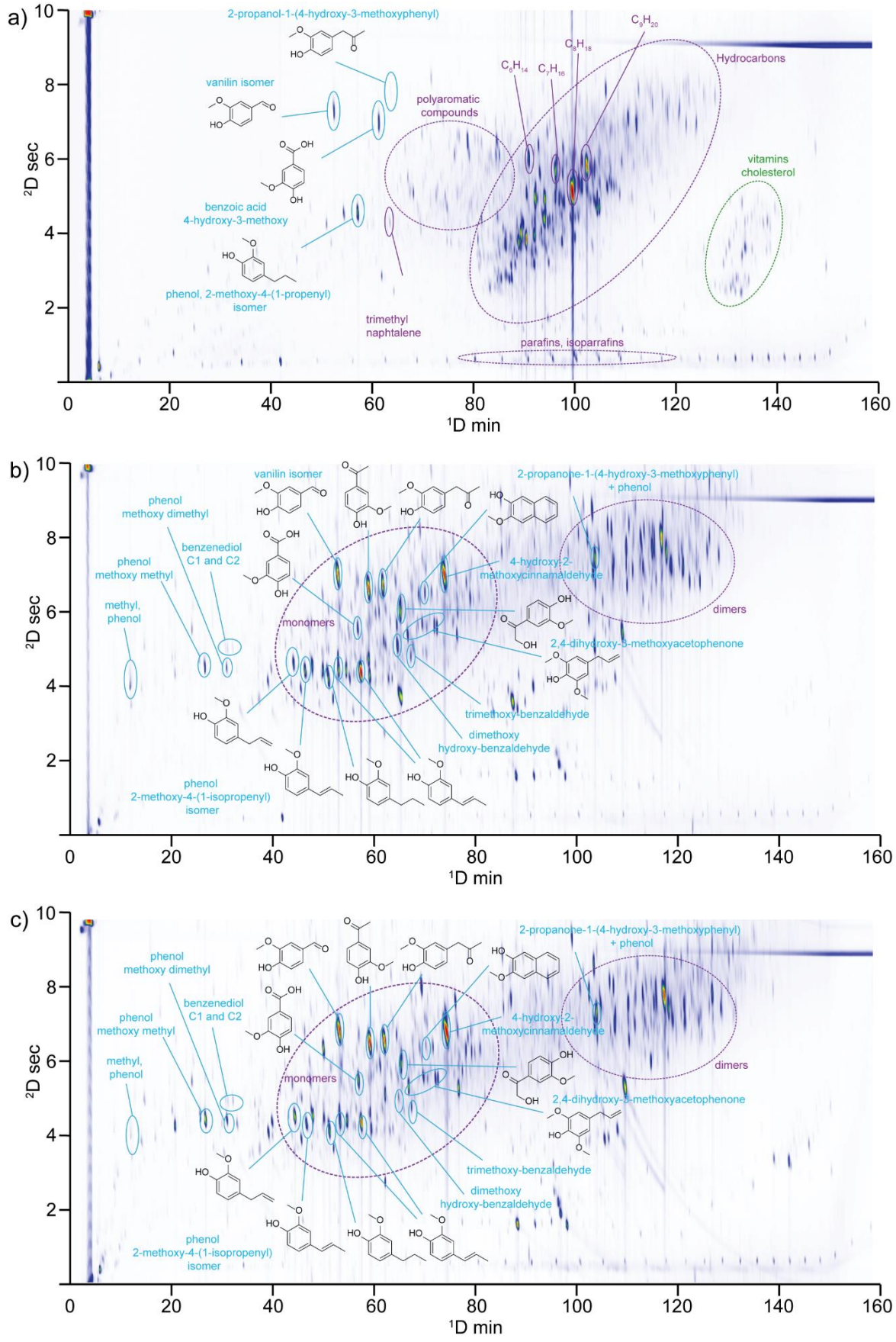


Figure S6. GC×GC color plot using a conventional column set up for (a) CFP-F1'; (b) CFP-F1 and (c) FP.

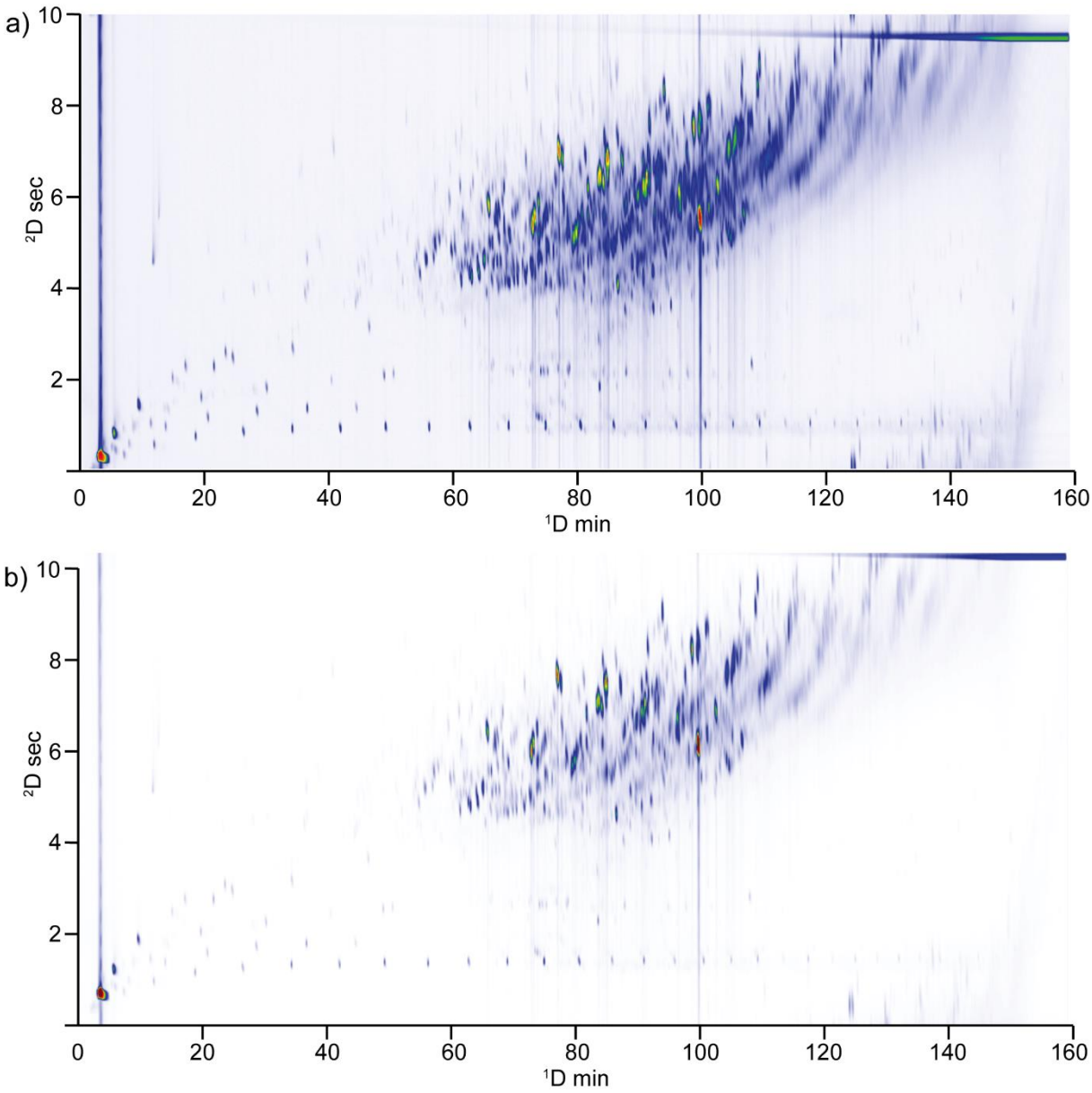


Figure S7. Comparison between the ^{2}D color plot obtained by (a) GC×GC-FID (flow modulator) and by (b) GC×GC-HRTOFMS (cryogenic system) for FCFP-F1' sample. The separation acquired in both systems could be well combined.

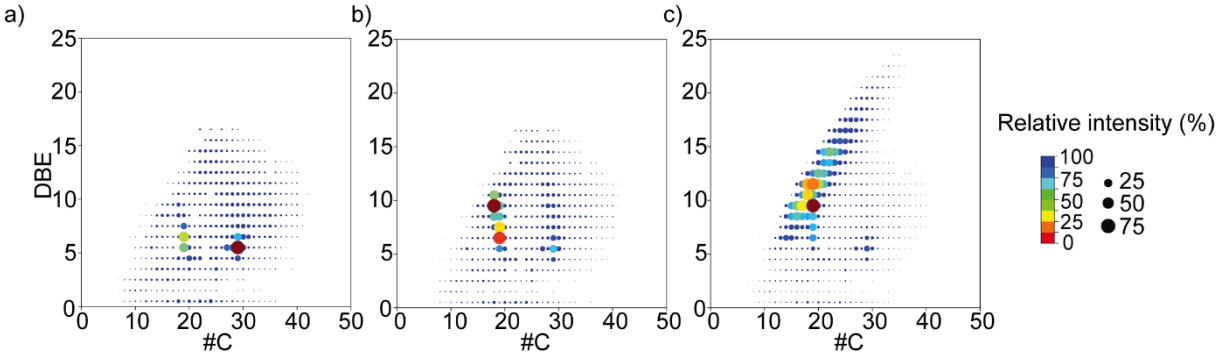


Figure S8. DBE versus carbon number plots of CH class observed in the first fraction of flash chromatography for bio-oils obtained from (a) FP, (b) CFP, and (c) RCFP

2.3.8. References

[1] R.A. Sheldon, *Green Chem.*, 16, (2014) 950. https://doi.org/10.1039/c3gc41935e

[2] T. Kan, V. Strezov and T.J. Evans, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, (2016) 1126. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185

[3] D. Vamvuka, *International Journal of Energy Research*, 35, (2011) 835. https://doi.org/10.1002/er.1804

[4] G. Wang, Y. Dai, H. Yang, Q. Xiong, K. Wang, J. Zhou, Y. Li and S. Wang, *Energy & Fuels*, 34, (2020) 15557. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107

[5] T. Dickerson and J. Soria, *Energies*, 6, (2013) 514. https://doi.org/10.3390/en6010514

[6] X. Chen, Q. Che, S. Li, Z. Liu, H. Yang, Y. Chen, X. Wang, J. Shao and H. Chen, *Fuel Processing Technology*, 196, (2019). https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180

[7] K. Wang, D.C. Dayton, J.E. Peters and O.D. Mante, *Green Chemistry*, 19, (2017) 3243. https://doi.org/10.1039/c7gc01088e

[8] P. Cross, K. Wang, J. Weiner, E. Reid, J. Peters, O. Mante and D.C. Dayton, *Energy & Fuels*, 34, (2020) 4678. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00320

[9] D.C. Dayton, O.D. Mante, J. Weiner, C. Komnaris, S. Verdier and J. Gabrielsen, *Energy & Fuels*, 36, (2022) 9147. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01753

[10] H. Zhang, R. Xiao, H. Huang and G. Xiao, *Bioresour Technol*, 100, (2009) 1428. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.031

[11] B.A. Black, W.E. Michener, K.J. Ramirez, M.J. Biddy, B.C. Knott, M.W. Jarvis, J. Olstad, O.D. Mante, D.C. Dayton and G.T. Beckham, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, (2016) 6815. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01766

[12] R.L. Ware, S.M. Rowland, R.P. Rodgers and A.G. Marshall, *Energy & Fuels*, 31, (2017) 8210. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00865

[13] T.R. Carlson, G.A. Tompsett, W.C. Conner and G.W. Huber, *Topics in Catalysis*, 52, (2009) 241. https://doi.org/10.1007/s11244-008-9160-6

[14] T.L. Marker, L.G. Felix, M.B. Linck, M.J. Roberts, P. Ortiz-Toral and J. Wangerow, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, (2014) 762. https://doi.org/10.1002/ep.11906

[15] D.C. Dayton, J. Carpenter, J. Farmer, B. Turk, R.J.E. Gupta and fuels, 27, (2013) 3778.

[16] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari and R.B. Gupta, *Energy & Fuels*, 26, (2012) 5300. https://doi.org/10.1021/ef3008213

[17] Y. Elkasabi, C.A. Mullen, M.A. Jackson and A.A. Boateng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, (2015) 179. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.018

[18] B.M. Hassan el, P.H. Steele and L. Ingram, *Appl Biochem Biotechnol*, 154, (2009) 3. https://doi.org/10.1007/s12010-008-8445-3
[19] E. Lazzari, T. Schena, M.C.A. Marcelo, C.T. Primaz, A.N. Silva, M.F. Ferrão, T. Bjerk and E.B. Caramão, *Industrial Crops and Products*, 111, (2018) 856. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.005
[20] C. Lievens, D. Mourant, M. He, R. Gunawan, X. Li and C.-Z. Li, *Fuel*, 90, (2011) 3417. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.001
[21] A.K. Varma, L.S. Thakur, R. Shankar and P. Mondal, *Waste Manag*, 89, (2019) 224. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.016
[22] F. Xu, Y. Xu, R. Lu, G.P. Sheng and H.Q. Yu, *J Agric Food Chem*, 59, (2011) 9243. https://doi.org/10.1021/jf202198u
[23] M.H. Tahir, X. Cheng, R.M. Irfan, R. Ashraf and Y. Zhang, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 150, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104890
[24] D.C. Palacio Lozano, C.X. Ramírez, J.A. Sarmiento Chaparro, M.J. Thomas, R. Gavard, H.E. Jones, R. Cabanzo Hernández, E. Mejia-Ospino and M.P. Barrow, *Fuel*, 259, (2020). https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116085
[25] Y.S. Choi, P.A. Johnston, R.C. Brown, B.H. Shanks and K.-H. Lee, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, (2014) 147. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.016
[26] L. Moens, S.K. Black, M.D. Myers and S. Czernik, *Energy & Fuels*, 23, (2009) 2695. https://doi.org/10.1021/ef8009266
[27] N.S. Tessarolo, R.V.S. Silva, G. Vanini, A. Casilli, V.L. Ximenes, F.L. Mendes, A. de Rezende Pinho, W. Romão, E.V.R. de Castro, C.R. Kaiser and D.A. Azevedo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, (2016) 257. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.007
[28] J.H. Marsman, J. Wildschut, F. Mahfud and H.J. Heeres, *J Chromatogr A*, 1150, (2007) 21. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.047
[29] T.R. Carlson, T.P. Vispute and G.W. Huber, *ChemSusChem*, 1, (2008) 397. https://doi.org/10.1002/cssc.200800018
[30] M.R. Djokic, T. Dijkmans, G. Yildiz, W. Prins and K.M. Van Geem, *J Chromatogr A*, 1257, (2012) 131. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.035
[31] L. Negahdar, A. Gonzalez-Quiroga, D. Otyuskaya, H.E. Toraman, L. Liu, J.T. Jastrzebski, K.M. Van Geem, G.B. Marin, J.W. Thybaut and B.M. Weckhuysen, *ACS Sustain Chem Eng*, 4, (2016) 4974. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01329
[32] R.V.S. Silva, N.S. Tessarolo, V.B. Pereira, V.L. Ximenes, F.L. Mendes, M.B.B. de Almeida and D.A. Azevedo, *Talanta*, 164, (2017) 626. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.11.005
[33] I.D. Torri, V. Paasikallio, C.S. Faccini, R. Huff, E.B. Caramao, V. Sacon, A. Oasmaa and C.A. Zini, *Bioresour Technol*, 200, (2016) 680. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.086
[34] A. Dubuis, A. Le Masle, L. Chahen, E. Destandau and N. Charon, *J Chromatogr A*, 1597, (2019) 159. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.03.031
[35] J. Hertzog, C. Mase, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti and C. Barrère-Mangote, *Energy & Fuels*, (2021). https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02098
[36] V.K. Venkatakrishnan, J.C. Degenstein, A.D. Smeltz, W.N. Delgass, R. Agrawal and F.H. Ribeiro, *Green Chemistry*, 16, (2014). https://doi.org/10.1039/c3gc41558a
[37] H. Ben and J.R. Ferrell Iii, *RSC Advances*, 6, (2016) 17567. https://doi.org/10.1039/c5ra23939g
[38] H. Ben and A.J. Ragauskas, *Bioresour Technol*, 147, (2013) 577. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.151
[39] K. David, M. Kosa, A. Williams, R. Mayor, M. Realff, J. Muzzy and A. Ragauskas, *Biofuels*, 1, (2014) 839. https://doi.org/10.4155/bfs.10.57
[40] C.A. Mullen, G.D. Strahan and A.A. Boateng, *Energy & Fuels*, 23, (2009) 2707. https://doi.org/10.1021/ef801048b
[41] Y. Pu, S. Cao and A.J. Ragauskas, *Energy & Environmental Science*, 4, (2011). https://doi.org/10.1039/c1ee01201k

[42] M. Castellví Barnés, J.P. Lange, G. van Rossum and S.R.A. Kersten, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, (2015) 444. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.005
[43] A. Dubuis, A. Le Masle, L. Chahen, E. Destandau and N. Charon, *J Chromatogr A*, 1609, (2020) 460505. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460505
[44] J. Joseph, M.J. Rasmussen, J.P. Fecteau, S. Kim, H. Lee, K.A. Tracy, B.L. Jensen, B.G. Frederick and E.A. Stemmler, *Energy & Fuels*, 30, (2016) 4825. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00238
[45] C. Tessini, M. Vega, N. Muller, L. Bustamante, D. von Baer, A. Berg and C. Mardones, *J Chromatogr A*, 1218, (2011) 3811. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.037
[46] J. Hertzog, C. Garnier, C. Mase, S. Mariette, O. Serve, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti and C. Barrère-Mangote, *SSRN Electronic Journal*, (2022). https://doi.org/10.2139/ssrn.4093040
[47] P.V. Abdelnur, B.G. Vaz, J.D. Rocha, M.B.B. de Almeida, M.A.G. Teixeira and R.C.L. Pereira, *Energy & Fuels*, 27, (2013) 6646. https://doi.org/10.1021/ef400788v
[48] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong and C.M. Whitehouse, *Mass Spectrometry Reviews*, 9, (1990) 37. https://doi.org/10.1002/mas.1280090103
[49] C. Mase, M. Hubert-Roux, C. Afonso and P. Giusti, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 167, (2022). https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105694
[50] R. Fahmi, A.V. Bridgwater, I. Donnison, N. Yates and J.M. Jones, *Fuel*, 87, (2008) 1230. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.026
[51] M. Staš, J. Chudoba, D. Kubička, J. Blažek and M. Pospíšil, *Energy & Fuels*, 31, (2017) 10283. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00826
[52] D.C. Dayton, O.D. Mante and J. Weiner, *Energy & Fuels*, 35, (2021) 13181. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01685
[53] M. Sueur, J.F. Maillard, O. Lacroix-Andrivet, C.P. Rüger, P. Giusti, H. Lavanant and C. Afonso, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, (2022). https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jasms.2c00323
[54] P.A. Johnston and R.C. Brown, *J Agric Food Chem*, 62, (2014) 8129. https://doi.org/10.1021/jf502250n
[55] Y. Yu, Y.W. Chua and H. Wu, *Energy & Fuels*, 30, (2016) 4145. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00464
[56] M. Piparo, L. Flamant, G. Jousset, P. Cardinael and P. Giusti, *Energy & Fuels*, 34, (2020) 12010. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01314
[57] H. Darmstadt, M. Garcia-Perez, A. Adnot, A. Chaala, D. Kretschmer and C. Roy, *Energy & Fuels*, 18, (2004) 1291. https://doi.org/10.1021/ef0340920
[58] C.A. Mullen, A.A. Boateng, N.M. Goldberg, I.M. Lima, D.A. Laird and K.B. Hicks, *Biomass and Bioenergy*, 34, (2010) 67. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012
[59] S.J. Kim, S.H. Jung and J.S. Kim, *Bioresour Technol*, 101, (2010) 9294. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.110
[60] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong and C.M. Whitehouse, *Science*, 246, (1989) 64. https://doi.org/10.1126/science.2675315
[61] I. Perdivara, E. Sisu, I. Sisu, N. Dinca, K.B. Tomer, M. Przybylski and A.D. Zamfir, *Rapid Commun Mass Spectrom*, 22, (2008) 773. https://doi.org/10.1002/rcm.3435
[62] J. Hertzog, V. Carre, A. Dufour and F. Aubriet, *J Am Soc Mass Spectrom*, 29, (2018) 543. https://doi.org/10.1007/s13361-017-1865-y
[63] E.T. Gangl, M. Annan, N. Spooner and P. Vouros, *Analytical chemistry*, 73, (2001) 5635. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac010501i
[64] T.M. Annesley, *Clinical chemistry*, 49, (2003) 1041. https://doi.org/https://doi.org/10.1373/49.7.1041
[65] N.K. Kochetkov, D.V. Yashunsky, A.F. Sviridov and M.S. Ermolenko, *Carbohydr Res*, 200, (1990) 209. https://doi.org/10.1016/0008-6215(90)84192-w

4. Conclusion

De la même façon que pour les huiles de pyrolyse de plastiques, la spectrométrie de masse FTICR s'est avérée être un outil indispensable pour la caractérisation moléculaire des huiles de pyrolyse de bois. Riches en oxygène, ces huiles de pyrolyse de bois étaient classiquement analysées par les sources ESI et APPI. Cependant, les travaux présentés dans ce chapitre ont permis de montrer que d'autres sources d'ionisation pouvaient fournir des informations riches sur ces mélanges organiques très complexes. En particulier, la source APCI permet l'ionisation de molécules plus aliphatiques qui n'étaient pas mises en évidence avec les sources APPI et ESI, en plus de l'ionisation des molécules aromatiques, notamment les dérivées de la lignine, bien détectées avec ces deux sources d'ionisation. Elle permet également l'ionisation des espèces hydrocarbonées. La mise en avant de ces molécules aliphatiques et espèces hydrocarbonées est particulièrement intéressante pour la caractérisation d'effluents hydrotraités de bio-huiles contenant une part importante d'espèces hydrocarbonées.

De la même façon, l'utilisation de matrices *via* la source d'ionisation LDI s'est montrée efficace pour la caractérisation des huiles de pyrolyse de biomasse lignocellulosique. Toutes les matrices étudiées ont permis, au moins, l'ionisation des molécules issues de la lignine comme observé avec le LDI. Certaines, ont mis en évidence de manière sélective d'autres familles de composés tels que les hydrates de carbone, les aminosucres ou les composés hydrocarbonés. D'autres ont permis une exhaustivité telles que le dithranol, l'acétosyringone et l'oxyde de graphène, qui assuraient l'ionisation d'une large gamme de molécules couvrant de vastes domaines de polarité, d'aromaticité et de masse avec une répartition homogène en termes d'intensité relative.

L'utilisation de ces sources d'ionisation a permis d'acquérir une meilleure connaissance dans la composition moléculaire d'une bio-huile issue de la pyrolyse rapide de biomasse lignocellulosique.

Dans une seconde partie de ce chapitre, il a été montré que la complémentarité de la spectrométrie de masse FTICR avec d'autres méthodes analytiques de pointe permettait d'enrichir la description des huiles de pyrolyse de bois. L'analyse élémentaire et la GPC ont permis d'apporter des informations cruciales sur la nature des éléments présents et leur distribution en masse. L'HPTLC a permis l'identification et la quantification des sucres. Enfin, le fractionnement par chromatographie flash a été réalisée pour permettre de mieux comprendre les différences entre les échantillons. La caractérisation de chacune des fractions par chromatographie gazeuse, FTICR et HPTLC a permis d'aller encore plus loin dans la caractérisation. La combinaison de ces méthodes analytiques a mis en évidence les différences entre trois processus de pyrolyse.

En particulier, il a été montré que le processus de pyrolyse réactive et catalytique était le plus performant pour la production de bio-huile de faible O/C.

Ces connaissances permettront, ainsi, l'amélioration des processus de pyrolyse et des traitements de valorisation ultérieurs.

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse étaient de développer des approches analytiques basées sur la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation d'huiles de pyrolyse et de nouvelles sources d'énergie. La technique analytique de spectrométrie de masse FTICR a été choisie car elle présente les meilleures performances en termes de résolution, de précision de mesure et de gamme dynamique, assurant une attribution unique sans ambiguïté des formules moléculaires d'un mélange organique complexe.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'identification et la caractérisation des différentes familles moléculaires présentes dans une huile de pyrolyse de plastique. Pour cela, une huile de pyrolyse issue de la pyrolyse rapide de déchets réels de plastiques municipaux a été analysée par spectrométrie de masse FTICR. Les expériences ont été réalisées *via* trois sources d'ionisation à pression atmosphérique : l'ESI, l'APPI et l'APCI en mode d'ionisation positif et en mode d'ionisation négatif pour l'ESI. Chacune présentant des sélectivités différentes, il a pu être mis en évidence la présence d'espèces hydrocarbonées, azotées, oxygénées et contenant de l'azote et de l'oxygène. Cela a conduit à une première publication parue en septembre 2021 dans *Energy and Fuels*. L'impact négatif des espèces azotées dans les processus de raffinage a conduit par la suite à la caractérisation plus en détails de ces espèces. Une identification par spectrométrie de masse en tandem a été réalisée et a mis en évidence le caractère aromatique des espèces azotées dans l'huile de pyrolyse. Une méthode de quantification basée sur la méthode des ajouts dosées a ensuite été développée. Ces travaux ont conduit à une seconde publication parue dans le journal *ACS Omega* en juin 2022. Afin d'aller plus loin dans la caractérisation, et notamment dans la sélectivité des informations que l'on peut tirer, un couplage entre la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse FTICR a, enfin, été réalisée. L'utilisation d'une source d'ionisation APCI modifiée en source d'ionisation APPI, en collaboration avec l'université de Rostock, et de dopants possédant des énergies d'ionisation variables, a mené à l'obtention d'une sélectivité structurale permettant d'adapter les conditions d'ionisation selon les informations recherchées. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication parue en septembre 2023 dans le journal *Analyst*. L'ensemble des méthodes développées peut être appliqué à d'autres mélanges organiques complexes dans le domaine de l'énergie ou l'environnement.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation d'huiles de pyrolyse de bois. Dans un premier temps, une huile de pyrolyse issue de la pyrolyse rapide de pins a été analysée par spectrométrie de masse FTICR. Les sources d'ionisation à pression atmosphérique (ESI, APPI et APCI) en mode d'ionisation positif ont d'abord été comparées afin d'évaluer la sélectivité de chacune d'elles.

Il a été mis en évidence que la source APCI permettait une caractérisation plus complète assurant l'ionisation des molécules détectées à la fois avec l'ESI et l'APPI. Cette mise en avant a été décrite dans une publication parue en octobre 2022 dans *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Cette même huile de pyrolyse a été utilisée pour évaluer la sélectivité de douze matrices utilisées avec la source d'ionisation MALDI. Ce passage au crible a permis de séparer celles qui assurent une ionisation sélective de certaines familles moléculaires et celles qui permettent une caractérisation plus complète de l'échantillon. Ces travaux ont conduit à une publication parue dans le journal *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* en juillet 2023. Dans un second temps, cette huile de pyrolyse issue de la pyrolyse rapide de biomasse lignocellulosique a été comparée à une huile issue de la pyrolyse rapide et catalytique ainsi qu'à une huile issue de la pyrolyse rapide, catalytique et réactive. Pour cela, une caractérisation à différente échelle par différentes méthodes analytiques a été réalisée. De cette façon, il a pu être mis en avant la complémentarité des différentes méthodes pour la génération de l'empreinte moléculaire d'échantillons. Cette caractérisation a également permis l'évaluation des différents procédés de pyrolyse et a fait l'objet d'une publication parue en janvier 2024 dans le journal *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*

Ces travaux de thèse, présentés sous forme de publications scientifiques, ont permis de caractériser à l'échelle moléculaire, des mélanges organiques complexes, que sont les huiles de pyrolyse de bois et de plastique, en utilisant la spectrométrie de masse FTICR. La sélectivité des différentes sources d'ionisation a été mise en avant et la comparaison de chacune d'entre elles a permis de mieux appréhender la composition moléculaire des huiles de pyrolyse. Il a également été montré que la complémentarité de cette technique de pointe avec d'autres techniques analytiques ainsi que le couplage en ligne avec la chromatographie gazeuse permettaient d'obtenir des informations à différentes échelles et/ou structurales assurant une description plus approfondie des échantillons.

L'étude de ces mélanges organiques complexes par de nouveaux couplages entre la chromatographie et la spectrométrie de masse FTICR, telles que la chromatographie liquide ou la chromatographie en fluide supercritique, et avec d'autres techniques séparatives comme la mobilité ionique serait un autre axe de caractérisation. L'analyse directe présente, en effet, certaines limites comme (i) la non accessibilité de l'information isomérique et (ii) la compétition à l'ionisation qui peut engendrer des pertes d'informations. Le couplage permettrait donc de pallier ces limites en permettant la séparation des isomères et en limitant l'effet de compétition à l'ionisation ayant pour effet l'extension de la gamme dynamique.

Cependant, ces couplages ne sont pas si faciles à mettre en œuvre et demandent des compromis en termes de performances pour chaque appareil : le FTICR demandant du temps pour acquérir de la haute résolution et une précision de mesure de masse alors que les méthodes de séparation doivent être rapides pour rester efficaces. Par ailleurs, les traitements de données liés à ces données lourdes générées ne sont pas encore répandus et normalisés. Ces couplages, permettraient, dans le futur, une meilleure compréhension des échantillons et, par conséquent, des procédés qu'ils ont subis.

Il serait également pertinent, à terme, de disposer d'un grand nombre d'échantillons pyrolytiques, que ce soit du bois ou du plastique, afin de créer des bases de données et utiliser ensuite des outils statistiques pour prédire leur comportement dans les procédés en aval. L'évaluation des performances des procédés de pyrolyse et des charges à traiter pourrait alors être réalisée de façon plus aisée.

Annexe 1. Productions scientifiques associées aux travaux de thèse

1. Communications orales

- SFSM (virtuel, congrès français : 24/06/21) : caractérisation moléculaire d'une huile de pyrolyse plastique issue d'une décharge municipale par FTICR-MS, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Farenc, C. Adam, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- PEFTEC (virtuel, congrès international : 24/10/21) : molecular characterization of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion Fourier transform ion cyclotron resonance, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Farenc, C. Adam, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti,

- Rencontre du club jeune SFSM (Lyon, congrès national, 14/03/22): Plastic pyrolysis oil characterization by ultra-high resolution mass spectrometry for circular economy application, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- PEFTEC (Rotterdam, congrès international, 08/06/22): Speciation and semi-quantification of nitrogen-containing species in complex mixtures: application to plastic pyrolysis oil, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- EU-FTICR-MS Advanced user school (Lisbonne, congrès international, 15/07/22): Speciation and semi-quantification of nitrogen-containing species in complex mixtures: application to plastic pyrolysis oil, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti → Prix de la meilleure présentation.

- Ecole thématique FT-MS (Ambleteuse, congrès national, 12/11/22): Contribution of atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the characterization of bio-oils from lignocellulosic biomass: comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization, **C. Mase**, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- SEP (Paris, national, 28/03/23): Hyphenated gas chromatography and Fourier transform ion cyclotron resonance for the characterization of plastic pyrolysis oil: Atmospheric pressure photoionization with dopant usage for molecular class selectivity, **C. Mase**, JF. Maillard, M. Piparo, L. Friederici, C. Rüger, S. Marceau, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso and P. Giusti

2. Posters

- JEDNC (Virtuel, 26/05/21): Molecular cartography of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion FTICR-MS, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Farenc, C. Adam, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- EU-FTICR (Prague, international, 26/09 – 01/10/21) : molecular characterization of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion Fourier transform ion cyclotron resonance, **C. Mase,** JF. Maillard, B. Paupy, M. Farenc, C. Adam, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- SEP (Paris, congrès français, 05 – 07/10/21) : molecular characterization of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion Fourier transform ion cyclotron resonance, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Farenc, C. Adam, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- Journées analytiques (Paris, national, 21/06/22) : Analyse qualitative de phospholipides dans les matrices biologiques, **C. Mase**, B. Paupy, A. Marsault, M. Hubert-Roux, C. Afonso, and P. Giusti

- Journées analytiques (Paris, national, 21/06/22) : Caractérisation d'une huile de pyrolyse plastique et semi-quantification des espèces azotées, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- JEDNC (Caen, national, 23/06/22) : Speciation and semi-quantification of nitrogen-containing species in complex mixtures: application to plastic pyrolysis oil, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- Analytics (Nantes, congrès national, 05/09/22) : Speciation and semi-quantification of nitrogen-containing species in complex mixtures: application to plastic pyrolysis oil, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti

- ASMS (Houston, international, 05/06/23) : Contribution of APCI-FTICR-MS for the molecular characterization of bio-oil from lignocellulosic biomass, **C. Mase**, M. Hubert-Roux, C. Afonso, and P. Giusti

3. Publications

- Molecular characterization of a mixed plastic pyrolysis oil from municipal wastes by direct infusion Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Farenc, C. Adam, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti, Energy and Fuels, 2021

- Characterization of heavy products from lignocellulosic biomass pyrolysis by chromatography and Fourier transform mass spectrometry: a review, J. Hertzog, **C. Mase**, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti, C. Barrère-Mangote, Energy and Fuels, 2021

- Extraction of crude oil endogeneous surfactants by an optimum three-phase microemulsion system: relation between interfacial behavior and a molecular fingerprint obtained by ultrahigh-Resolution mass spectrometry, G. Lemahieu, J. Le Maitre, **C. Mase**, J. Maillard, J. F. Ontiveros, L. Ligiero, M. Loriau, P. Giusti, C. Afonso, J-M. Aubry, V. Molinier, Energy and Fuels, 2021

- Speciation and semi-quantification of nitrogen-containing species in complex mixtures: application to plastic pyrolysis oil, **C. Mase**, JF. Maillard, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti, ACS Omega, 2022

- Fractionation by flash chromatography and molecular characterization of bio-oil by ultra-high-resolution mass spectrometry and NMR spectroscopy, J. Hertzog, C. Garnier, **C. Mase**, S. Mariette, O. Serve, M. Hubert- Roux, C. Afonso, P. Giusti, C. Barrère-Mangote, JAAP, 2022

- Contribution of atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the characterization of bio-oils from lignocellulosic biomass: Comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization, **C. Mase**, M. Hubert-Roux, C. Afonso, P. Giusti, JAAP, 2022

- Characterization of copper-containing porphyrins in an insoluble fraction of a bio-crude obtained from hydrothermal liquefaction of wild microalgae, JF. Maillard, **C. Mase**, O. Serve, H. Vezin, C.Afonso, P. Giusti, and C. Mangote, Algal research, 2023

- Contribution of LDI and MALDI for the characterization of a lignocellulosic-based pyrolysis bio-oil, **C. Mase**, JF. Maillard, S. Marcuz, M. Hubert-Roux, C. Afonso and P. Giusti, JASMS, 2023

- GC-FTICR mass spectrometry with dopant-assisted atmospheric pressure photoionization: application to the characterization of plastic pyrolysis oil, **C. Mase**, JF. Maillard, M. Piparo, L. Friederici, CP. Rüger, S. Marceau, B. Paupy, M. Hubert-Roux, C. Afonso and P. Giusti, Analyst, 2023

- Unambiguous molecular characterization of solid electrolyte interphase species on graphite negative electrodes, J. Maillard, J. Demeaux, **C. Mase**, A. Gajan, C. Tessier, P. Bernard, C. Afonso and P. Giusti, Journal of power resources, 2023

- Petroleomics Approach to Investigate the Composition of Upgrading Products from Pyrolysis Bio-Oils as Determined by High-Field FT-ICR MS, M. Chaon-Patino, C**. Mase**, JF. Maillard, C. Barrère-Mangote, DC. Dayton, C. Afonso, P. Giusti, RP. Rodgers, Energy and Fuels, 2023

- Chemical elucidation of recycled plastic pyrolysis oils by means of GC× GC-PI-TOF-MS and GC-VUV, E. Lazzari, M. Piparo, **C. Mase**, L. Levacher, P. Stefanuto, G. Purcaro, J. Focant, P. Giusti, JAAP, 2023

- Comparison of lignocellulosic-based biomass pyrolysis processes by multi-scale molecular characterization, **C. Mase**, R. Moulian, E. Lazzari, C. Garnier, M. Piparo, C. Barrère-Mangote, M. Hubert-Roux, C. Afonso, D. Dayton and P. Giusti, JAAP, 2024

4. Autres articles scientifiques

- Plastic pyrolysis oil characterization for circular economy application, **C. Mase**, C. Afonso, P. Giusti, Petro-online, 2022

- A methodology of semi-quantification in complex mixture using direct infusion FTICR-MS, **C. Mase**, C. Afonso, P. Giusti, Petro-online, 2023

- Comprehensive molecular characterization of pyrolysis bio-oil by MALDI-MRMS, **C. Mase**, JF. Maillard, S. Marcuz, M. Hubert-Roux, C. Afonso and P. Giusti, Application note Bruker, 2024

Annexe 2. Bilan des formations réalisées

1. Formations transversales

- Protéger, valoriser et diffuser les résultats et produits de la recherche, EDNC : 3h

- Prévenir le harcèlement, EDNC : 6h

- EUR XL Chem propriété intellectuelle, valorisation et entreprenariat, EDNC : 6h

- Financement et management des projets de recherche, EDNC : 6h

- Comment gérer son projet : principes clés et cas pratiques, CIFRE : 7h

- Comment rédiger une publication, MOOC : 6h

- Intégrité scientifique, MOOC : 15h

- Economie circulaire, TotalEnergies : 3h

- Biomasse et chimie verte, MOOC : 15h

- Sanctions économiques et contrôle des exportations, TotalEnergies : 1h

- Prévention et lutte contre la fraude, TotalEnergies : 1h

- Prévention de la corruption, TotalEnergies : 1h

- Gestion de l'éthique, TotalEnergies : 1h

- Les objectifs du développement durable, TotalEnergies : 2h

- Feux réels formation pratique, TotalEnergies : 2h

- VISA électricité OneTech, TotalEnergies : 15h

- Droits humains au travail, TotalEnergies : 1h

- Lutte contre la corruption : enjeux et bonnes pratiques, TotalEnergies : 1h

- Sensibilisation au droit de la concurrence, TotalEnergies : 1h

- Les enjeux de l'éthique, TotalEnergies : 1h

2. Formations scientifiques

- Tri des déchets chimiques, Université de Rouen : 2h

- Couplage SFC-MS, Waters : 9h

- Chromatographie, EDNC : 3h

- Sécurité laser, COBRA : 3h

- XXVèmes rencontre du club jeune de la société française de spectrométrie de masse : 14h

- XXVIèmes rencontre du club jeune de la société française de spectrométrie de masse : 30h

- XXVIIèmes rencontre du club jeune de la société française de spectrométrie de masse : 30h

- EU FTICR MS user school Prague 2021, European Network FTICR-MS : 30h

- EU FTICR MS user school Lisbonne 2022, European Network FTICR-MS : 30h

- EU FTICR MS user school Ambleteuse 2023, European Network FTICR-MS : 30h

- Plan d'expérience, TotalEnergies : 7h

Annexe 3. Bilan des encadrements réalisés

1. Encadrement de stagiaires

- **Jason DEVAUX et Benjamin CAUX** / L3 Chimie / projet tuteuré

Sujet : apport de la source à désorption/ionisation pour la caractérisation de matrices pétrolières

- **Simon MARCUZ** / M2 Chimie / 6 mois

Sujet : caractérisation des bio-huiles par spectrométrie de masse à haute résolution

- **Hugo MORISSE** / M1 XLChem / alternance

Sujet : cartographie moléculaire par spectrométrie de masse à haute résolution de nouvelles sources d'énergie

- **Sarah SAHIRI** / L3 Chimie / 8 semaines

Sujet : apport de la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse pour la caractérisation d'huiles de pyrolyse de bois

- **Estelle AVERTY** / M2 Chimie / 6 mois

Sujet : analyse des composants de batteries lithium-ion par spectrométrie de masse ultra-haute résolution

2. Encadrement de travaux pratiques

- Travaux pratiques de spectrométrie de masse / L3 Chimie / 6 x 1h

Apport de la spectrométrie de masse à très haute résolution pour la caractérisation des huiles de pyrolyse et autres sources d'énergie

La transition énergétique consiste à favoriser les énergies renouvelables comme celles issues de la biomasse. Par ailleurs, la gestion de la fin de vie des plastiques est une autre préoccupation majeure. Différentes méthodes existent aujourd'hui pour transformer la biomasse ou les déchets plastiques. Parmi elles, la pyrolyse, reposant sur la dégradation thermique en l'absence d'oxygène, est une méthode de choix permettant la transformation des matières solides en liquide, pouvant être utilisé comme biocarburants ou comme matière première pour la fabrication de nouveaux plastiques. Cependant, que ce soit à partir du plastique ou de la biomasse, les huiles produites par pyrolyse sont des mélanges organiques très complexes. Ils contiennent de nombreux hétéroéléments et métaux qui compliquent leur caractérisation. Le besoin de connaitre leur composition moléculaire est, pourtant, nécessaire, afin d'adapter les processus de transformation et/ou les traitements ultérieurs que devront subir ces nouvelles charges. La caractérisation à l'échelle moléculaire de mélanges organiques complexes nécessite l'utilisation de spectromètres de masse à ultra-haute résolution tels que le spectromètre de masse à transformée de Fourier par résonance cyclotronique des ions (FTICR). Cet appareil possède les meilleures performances en termes de résolution, gamme dynamique et précision de mesure. Il permet l'attribution sans ambiguïté de formules moléculaires uniques à l'ensemble des composés de l'échantillon. Dans cette optique, ce travail de thèse est basé sur le développement d'outils analytiques utilisant la spectrométrie de masse FTICR pour la caractérisation d'huiles de pyrolyse et de nouvelles sources d'énergie. Les techniques analytiques, anciennement mises en place pour les ressources fossiles, ont été adaptées pour appréhender ces nouvelles problématiques. Cela a nécessité l'évaluation de la sélectivité des différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique (ESI, APPI et APCI) et la source à désorption et ionisation laser (LDI), et la mise en place de couplage en ligne avec la chromatographie permettant la séparation en familles moléculaires et l'obtention d'informations supplémentaires. Les représentations graphiques telles que les diagrammes du nombre d'insaturation (DBE) en fonction du nombre d'atomes de carbone et les diagrammes de van Krevelen ont été utilisées afin de mettre en avant les informations d'intérêt obtenues sur la composition moléculaire des huiles. L'ensemble de ce travail de thèse a permis d'augmenter la connaissance moléculaire de ces nouvelles charges, assurant ainsi l'évaluation et l'adaptation des procédés de valorisation.

Mots clés : spectrométrie de masse, FTICR, sources d'ionisation, biomasse, recyclage du plastique, pyrolyse, mélanges organiques complexes, énergie, décarbonation.

Contribution of ultra-high resolution mass spectrometry to the characterization of pyrolysis oils and other energy sources

The energy transition includes the promotion of renewable energies such as those derived from biomass. Another important issue is the end-of-life of plastics management. Several methods are now available to convert biomass or plastic waste. Among them, pyrolysis, based on thermal degradation in the absence of oxygen, is the method of choice for converting solids into liquids that can be used as biofuels or as feedstocks to produce new plastics. However, the oils produced by pyrolysis, whether from plastics or biomass, are highly complex organic mixtures. They contain many heteroelements and metals, which make them difficult to characterize. However, the knowledge of their molecular composition is required to adapt the pyrolysis processes and/or subsequent treatments that these new feedstocks will have to undergo. Molecular-scale characterization of complex organic mixtures requires the use of ultra-high resolution mass spectrometers such as the Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR) mass spectrometer. This instrument offers the best performance in terms of resolution, dynamic range, and mass accuracy. It allows unique molecular formula to be unambiguously assigned to all compounds in the sample. This work is, therefore, based on the development of analytical tools using FTICR mass spectrometry for the characterization of pyrolysis oils and new energy sources. To address these new issues, analytical techniques previously used for fossil fuels have been adapted. The selectivity of the different atmospheric pressure ionization sources (ESI, APPI, and APCI) and the laser desorption and ionization (LDI) source were evaluated and online coupling with chromatography was established to separate into molecular families and provide additional information. Graphical representations such as double bond equivalent (DBE) versus carbon number and van Krevelen plots were used to highlight interesting information about the molecular composition of the oils. This work has increased the molecular knowledge of these new feedstocks, enabling to evaluate and adapt recovery processes.

Keywords: mass spectrometry, FTICR, ionization sources, biomass, plastic recycling, pyrolysis, complex organic mixtures, energy, decarbonization.