DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **3 avril 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **CREPIER Julien**

Titre de la thèse : « La chromatographie en phase supercritique couplée à une détection UV et spectrométrie de masse haute résolution: application aux bio huiles ».

Résumé

Dans le contexte actuel de transition énergétique, la transformation de la biomasse lignocellulosique en biocarburants et en molécules plateformes biosourcées représente l'enjeu de recherches et d'innovations d'envergure à l'échelle française et internationale. La pyrolyse rapide s'inscrit dans les procédés de liquéfaction directe de la biomasse et conduisent à la production d'huiles de pyrolyse (ou bio-huile). La description détaillée de la composition de ce type de liquéfiat est nécessaire pour en permettre la valorisation. Pour cela, il faut cependant résoudre la problématique d'analyser des composés polaires et/ou de hautes masses moléculaires aux fonctions chimiques oxygénées très diversifiées.

Ces travaux de thèse ont porté sur l'analyse de bio-huiles par chromatographie en phase supercritique (SFC) en couplage avec un détecteur UV et un spectromètre de de masse haute résolution (HRMS). Encore méconnue, cette technique est à ce jour peu répandue en comparaison avec la chromatographie gazeuse. Cette thèse a donc visé à développer une méthodologie d'analyse, depuis la mise au point de conditions optimales de séparation chromatographique, l'optimisation de conditions de détection par spectrométrie de masse jusqu'au retraitement des données et la comparaison de résultats obtenus entre différents modes d'ionisation.

En premier lieu, une optimisation basée sur la maximisation de la capacité de pics lors de l'analyse de la bio-huile a été mise en place. Pression, température, phases stationnaires et phases mobiles ont ainsi été sélectionnés pour parvenir à séparer un maximum de pics (soit plus d'une centaine de pics) sur la plus large fenêtre de rétention possible. Pour cela, trois critères ont été définis afin de quantifier l'effet de chacun de ces paramètres sur la qualité de la séparation. Lorsque la séparation a été jugée maitrisée et optimisée, un travail expérimental de couplage de cette technique chromatographique avec la spectrométrie de masse a été conduit tout d'abord sur un détecteur à simple quadripôle puis sur un détecteur à temps de vol avec un piège linéaire (IT-ToF/MS). Plusieurs paramètres instrumentaux ont été identifiés comme étant critiques et ont été optimisés à l'aide d'un mélange modèle de composés oxygénés. Différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique ont été investiguées : ESI et APCI toutes deux utilisées avec des polarités d'ionisation négative et positive. La complémentarité des informations apportées par ces quatre modes de détection a été mis en avant à la fois sur molécules modèles et sur bio-huiles. Des expérimentations en fragmentation MS/MS ont ensuite été réalisées pour proposer une identification des espèces détectées.

Suite à cette phase de mise au point instrumentale, ces travaux de thèse ont abordé la question clef du retraitement des données. En effet, les analyses SFC-UV/HRMS pratiquées dans différentes conditions d'ionisation sur des mélanges chimiques complexes génère un grand nombre de données qui nécessite de développer une stratégie de retraitement adaptée. En conséquence, un

outil de retraitement des données a été mis au point en collaboration avec la Direction Mathématiques Appliqués de IFP Energies nouvelles. Ce logiciel a pour double objectif de fournir 1) l'identification de formules brutes avec précision à partir de données expérimentales et 2) la proposition de structures développées à l'aide des spectres de fragmentation et d'outils de comparaison ouverts, en libre accès sur Internet. Une étude a ainsi été menée pour identifier des espèces contenues dans une huile de pyrolyse rapide. La proposition de structures dimériques a permis d'aller plus loin que la chromatographie en phase gazeuse dans la caractérisation de composés oxygénés présents dans ces matrices complexes.

La dernière partie de ces travaux a été consacrée à la comparaison des résultats obtenus sur une bio-huile par SFC-UV/HMRS et ceux issus d'analyses par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GCxGC-FI/MS) ou par spectrométrie de masse à résonnance ionique cyclotronique (FT-ICR/MS). L'ensemble de ces travaux à vocation méthodologique a permis d'améliorer notre connaissance de ce type de couplage SFC-UV/HRM au travers d'exemples d'application liés à la caractérisation de matrices complexes ex-biomasse.