

PROPOSITION DE THESE 2019

PROGRAMME RESEX

DEVELOPPEMENT METHODOLOGIQUE EN FT ICR-MS POUR L'ETUDE DE BIO-HUILES ISSUES DE LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE

Laboratoire : LCP-A2MC

Responsables : Frédéric AUBRIET et Vincent CARRE

Courriel : frederic.aubriet@univ-lorraine.fr, vincent.carre@univ-lorraine.fr

DESCRIPTION DU SUJET

Contexte

L'utilisation de combustibles fossiles tels que le gaz et le pétrole n'est pas durable. En réalité, les réserves diminuent alors que la population mondiale augmente ainsi que la demande en énergie. Pour surmonter ce problème, des technologies alternatives et plus durables doivent être développées.

Parmi les voies renouvelables existantes, la biomasse ligno-cellulosique est une ressource prometteuse. Ce matériau est principalement composé de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. La biomasse peut être convertie en une bio-huile qui peut ensuite être transformée en un biocarburant ou en produits chimiques pour les industries pétrochimiques. Cette ressource est principalement basée sur les sous-produits de l'industrie du bois ou de l'agriculture et n'a donc pas d'impact sur les denrées alimentaires, tant pour l'homme que pour le bétail, ni d'influence sur les surfaces de culture. Avant d'être considéré au niveau industriel, le procédé de pyrolyse doit être parfaitement compris et optimisé afin de produire des composés valorisables avec une bonne sélectivité. En effet, leur utilisation directe est réduite par la complexité importante des mélanges obtenus et la teneur élevée en oxygène des constituants. En conséquence, il est nécessaire de faire subir à ces bio-huiles des traitements catalytiques de désoxygénation et/ou de craquage. Afin de déterminer quels sont les traitements catalytiques les mieux adaptés, la connaissance aussi précise que possible de la composition de ces bio-huiles est requise. L'approche non ciblée de type pétrochimique est parfaitement adaptée et a montré, notamment dans le cadre de la thèse de Jasmine Hertzog, tout son potentiel en combinant l'utilisation de la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FT ICR-

MS) en association avec les sources d'ionisation par électro-nébulisation (ESI), désorption/ionisation laser (LDI) et photo-ionisation à pression atmosphérique (APPI) pour permettre la détection sensible de composés polaires, aromatiques et apolaires. Cette approche assure une analyse exhaustive de la composition chimique d'un mélange complexe mais souffre néanmoins de certaines faiblesses. Il n'est en effet pas possible d'obtenir d'informations quantitatives ou semi-quantitatives ni d'éléments de structure. Ces informations sont importantes pour pouvoir adapter finement les traitements catalytiques des bio-huiles brutes afin d'en accroître l'efficacité mais également pour déterminer les espèces réfractaires et en améliorer la conversion. Les obtenir par l'emploi de méthodes de spectrométrie de masse avancées constituent les objectifs principaux de ce projet doctoral.

Objectifs

Afin d'obtenir des informations sur la structure des quelques 4 500 espèces qui ont été mises en évidence jusqu'alors dans les bio-huiles étudiées, deux stratégies seront mises en place. La première portera sur la dérivation spécifique et sélective de certaines fonctions chimiques et leur détection par FT ICR-MS et la seconde consistera en l'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem 2D FTMS.

Il a récemment été montré dans notre groupe qu'il était possible de dériver dans une source d'ionisation de type ESI des composés carbonylés par des amines et de former ainsi des imines. On aboutit ainsi à une analyse non-ciblée mais dirigée. La spécificité et l'originalité de cette méthode est qu'aucune étape d'activation préalable (chauffage ou emploi de catalyseur) n'est nécessaire. La première partie du travail de thèse consistera donc à optimiser les conditions opératoires de manière à accroître la sensibilité et d'étendre cette approche à d'autres familles de composés.

La seconde partie de ce projet doctoral portera sur l'emploi et l'optimisation de la 2D FTMS pour l'analyse structurale approfondie des constituants des bio-huiles. La spectrométrie de masse en tandem de type 2D FTMS assure, l'obtention de cartes bidimensionnelles ions parents – ions fragments produits après activation par absorption de photons infra-rouges ou capture ou transfert d'électrons. Cette technique récente, appliquée actuellement à l'étude de peptides ionisés par ESI, a la particularité de ne pas devoir recourir à une sélection classique de l'ion parent. Il est ainsi possible de réaliser dans des temps raisonnables, de l'ordre de quelques dizaines de minutes à quelques heures, l'ensemble des spectres de fragmentation des ions présents sur le spectre de masse de milieux complexes.

La combinaison de l'emploi de l'approche 2D FTMS et de l'approche non-ciblée dirigée (dérivation dans la source d'ionisation) pourra permettre d'obtenir *in fine* des informations structurales pertinentes.

De manière ultime, l'ensemble des méthodologies mises en place sera appliquée à l'étude de bio-huiles brutes et traitées par des catalyseurs de désoxygénation pour déterminer l'efficacité du traitement catalytique et la nature des composés réfractaires.

Cette thèse s'inscrit dans le programme RESEX financé par l'Europe (FEDER), la Région Grand Est, le département de la Moselle, Metz Métropole et l'Université de Lorraine.

Articles associés

Selectivity of Bio-oils Catalytic Hydrotreatment Assessed by Petroleomic and GC*GC/MS-FID Analysis, R. OLCESE, V. CARRÉ, F. AUBRIET, A. DUFOUR, *Energy Fuels* **27** 2135-2145 (2013).

Aromatic Chemicals by Iron-Catalyzed Hydrotreatment of Lignin Pyrolysis Vapor, R. OLCESE, G. LARDIER, M. BETTAHAR, J. GHANBAJA, S. FONTANA, V. CARRÉ, F. AUBRIET, D. PETITJEAN, A. DUFOUR, *ChemSusChem* **6** 1490-1499 (2013).

Toward Controlled Ionization Conditions for ESI-FT-ICR-MS Analysis of Bio-Oils from Lignocellulosic Material, J. HERTZOG, V. CARRÉ, Y. LE BRECHT, A. DUFOUR, F. AUBRIET, *Energy Fuels* **30** 5729-5739 (2016).

Two-Dimensional Mass Spectrometry for Proteomics, a Comparative Study with Cytochrome c, M. VAN AGTHOVEN, C. WOOTTON, L. CHIRON, M.A. COUTOULY, A. SOULBY, J. WEI, M.P. BARROW, M.A. DELSUC, C. ROLANDO, P.B. O'CONNOR, *Anal. Chem.* **88** 4409-4417 (2016).

Combination of electrospray ionization, atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for the investigation of complex mixtures – Application to the petroleomic analysis, J. HERTZOG, V. CARRÉ, Y. LE BRECHT, C.L. MACKAY, A. DUFOUR, O. MASEK, F. AUBRIET, *Anal. Chim. Acta* **969** 26-34 (2017).

A Multitechnique Characterization of Lignin Softening and Pyrolysis, B. SHRESTHA, Y. LE BRECHT, T. GHISLAIN, S. LECLERC, V. CARRÉ, F. AUBRIET, S. HOPPE, P. MARCHAL, S. PONTVIANNE, N. BROUSSE, A. DUFOUR, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **5** 6940-6949 (2017).

Semi-Targeted Analysis of Complex Matrices by ESI FT-ICR MS or How an Experimental Bias may be Used as an Analytical Tool, J. HERTZOG, V. CARRÉ, A. DUFOUR, F. AUBRIET, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **29** 543-557 (2018).

Catalytic fast pyrolysis of biomass over microporous and hierarchical zeolites: characterization of heavy products, J. HERTZOG, V. CARRÉ, L. JIA, C.L. MACKAY, L. PINARD, A. DUFOUR, O. MASEK, F. AUBRIET, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **6** 4717-4728 (2018).

Characterization of biomass and biochar by LDI-FTICRMS–Effect of the laser wavelength and biomass material, F. AUBRIET, T. GHISLAIN, J. HERTZOG, A. SONNETTE, A. DUFOUR, G. MAUVIEL, V. CARRÉ, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **29** 1951-1962 (2018).

UNITÉ DE RECHERCHE

Equipe Chimie Durable et Environnement (CDE)

Laboratoire de Chimie et de Physique - Approches Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP–A2MC)

1 boulevard Arago, 57070 METZ

<http://lcp-a2mc.univ-lorraine.fr/>

Le laboratoire dispose d'une plateforme de spectrométrie de masse de très haute résolution équipée de deux instruments FT ICR–MS (9,4T IonSpec et 7T 2XR Bruker), différentes sources d'ionisation (ESI, APCI, APPI, DART), différents couplages avec des techniques séparatives (GC, LC et EC) et différents modes de fragmentation (CID, IRMPD, ECD).

ENCADREMENT ET COLLABORATIONS

La thèse est portée et co-dirigée par deux enseignants-chercheurs de l'unité qui travaillent sur cette thématique : Pr. F. Aubriet et Dr. V. Carré

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration active entre le LCP–A2MC et le LRGP (8 articles publiés et 7 présentations dans des conférences internationales depuis 2013). Si l'essentiel du travail doctoral sera réalisé au LCP–A2MC, il s'enrichira également de l'expertise du LRGP qui assurera une part d'encadrement.

Il est également envisagé que le (la) candidate puisse bénéficier de l'expertise de nos collaborateurs internationaux.

Au niveau local, le support technique est assuré par deux ingénieurs de recherche, G. Krier et L. Vernex-Loiset et le développement 2D FTMS sera réalisé en partenariat avec M.-A. Delsuc de l'IGBMC de Strasbourg.

RENSEIGNEMENTS - CANDIDATURE

De formation Master2 ou école d'ingénieur, les candidats devront posséder de solides connaissances en spectrométrie de masse et plus généralement en chimie analytique ainsi qu'une bonne maîtrise de l'anglais scientifique. Rigueur et motivation seront attendues, ainsi que de bonnes capacités de communication nécessaires au travail en équipe. Ce travail nécessitera également des connaissances des outils de traitement de données nécessaires à la comparaison de grandes quantités de données MS.

Les dossiers de candidature sont à adresser par courriel aux contacts ci-dessous et doivent être constitués d'un CV, d'une lettre de motivation et d'une copie des notes obtenues en master 1 et 2 (1^{er} semestre).

Date limite de réception du dossier de candidature : 12 juillet 2019.

Audition des candidats sélectionnés : entre le 15 et le 18 juillet 2019.

Le candidat(e) retenu(e) à l'issue des auditions sera financé(e) pendant 3 ans sur le programme RESEX et s'inscrira à l'École Doctorale C2MP (Université de Lorraine) (Contrat Doctoral – environ 1768€ brut/mois), des vacances voire des contrats d'enseignements sont également envisageables.

Date de début de thèse : Octobre 2019

Date de soutenance : Automne 2022

CONTACTS

Nom, prénom	AUBRIET Frédéric
Fonction	Professeur des Universités, responsable de l'Equipe Chimie Durable et Environnement, co-responsable du programme RESEX
Courriel	frederic.aubriet@univ-lorraine.fr
Téléphone	03 72 74 91 34

Nom, prénom	CARRE Vincent
Fonction	Maitre de conférences
Courriel	vincent.carre@univ-lorraine.fr
Téléphone	03 72 74 91 33